

# VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

## FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

## ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

# VYUŽITÍ MAGNETICKY UPRAVENÉHO LOŽOVÉHO POPELA Z FLUIDNÍHO SPALOVÁNÍ UHLÍ V CEMENTOVÝCH POJIVECH

UTILIZATION OF MAGNETICALLY TREATED FLUIDIZED BED ASH FROM COAL COMBUSTION IN  
CEMENT BINDERS

## BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

## AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Markéta Hrbáčová

## VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Radoslav Novotný, Ph.D.

BRNO 2020

## Zadání bakalářské práce

Číslo práce: FCH-BAK1469/2019 Akademický rok: 2019/20  
Ústav: Ústav chemie materiálů  
Studentka: **Markéta Hrbáčová**  
Studijní program: Chemie a chemické technologie  
Studijní obor: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů  
Vedoucí práce: **Ing. Radoslav Novotný, Ph.D.**

### Název bakalářské práce:

Využití magneticky upraveného ložového popela z fluidního spalování uhlí v cementových pojivech

### Zadání bakalářské práce:

- 1) Charakterizace surovin
- 2) Příprava směsného pojiva
- 3) Studium hydratace pojiva izotermickou kalorimetrií
- 4) Testování vlastností připraveného pojiva

### Termín odevzdání bakalářské práce: 31.7.2020:

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

-----  
Markéta Hrbáčová  
student(ka)

-----  
Ing. Radoslav Novotný, Ph.D.  
vedoucí práce

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

-----  
prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.

V Brně dne 31.1.2020

děkan

## **ABSTRAKT**

Tato bakalářská práce se zabývá vlastnostmi cementové pasty obohacené o magnetický separát z fluidního ložového popela. Po úpravě magnetického separátu byl v různých hmotnostních poměrech přidán do cementových past. K zjištění vlastností vzorku byly využity některé analytické metody. K stanovení pevnosti vzorku byla využita zkouška tlakem. Pomocí kalorimetrického měření byla vytvořena hydratační křivka pro jednotlivé vzorky, z které se následně určila aktivační energie dané cementové pasty. K určení zastoupení jednotlivých prvků v magnetickém separátu a v určitých cementových pastách, byl vyžít rastrovací elektronový mikroskop. Celková doba tuhnutí cementových past se zjistila prostřednictvím Vicatova přístroje. Závislost magnetické síly vzorku na procentuálním obsahu magnetického separátu byla stanovena pomocí tahové zkoušky. Se zvyšováním obsahu magnetického separátu se snižovaly pevnostní charakteristiky cementových past, a také se snižovala aktivační energie vzorku. Magnetická síla testovacího tělesa se úměrně zvyšovala s procentuálním obsahem magnetického separátu.

## **ABSTRACT**

This bachelor thesis deals with the properties of cement paste enriched with a magnetic separate from fluidized bed ash. After treatment of the magnetic separate, it was added to the cement pastes in various weight ratios. Some analytical methods were used to determine the properties of the sample. A pressure test was used to determine the strength of the sample. Using calorimetric measurements, a hydration curve was created for individual samples, from which the activation energy of a given cement paste was subsequently determined. A scanning electron microscope was used to determine the proportion of individual elements in the magnetic separation and in certain cement pastes. The total setting time of the cement pastes was determined by means of a Vicat apparatus. The dependence of the magnetic force of the sample on the percentage of magnetic separation was determined by means of a tensile test. As the content of the magnetic separator increased, the strength characteristics of the cement pastes decreased and also the activation energy of the sample decreased. The magnetic force of the test body increased proportionally with the percentage of magnetic separate.

## KLÍČOVÁ SLOVA

Magnetický separát, cement, hydratace, kalorimetrie, SEM

## KEYWORDS

Magnetic separation, cement, hydration, calorimetry, SEM

HRBÁČOVÁ, Markéta. *Využití magneticky upraveného ložového popela z fluidního spalování uhlí v cementových pojivech* [online]. Brno, 2020 [cit. 2020-07-31]. Dostupné z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/119214>. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav chemie materiálů. Vedoucí práce Radoslav Novotný.

### **Prohlášení**

Prohlašuji, že bakalářskou práci jsem vypracovala samostatně pod vedením Ing. Radoslav Novotný, Ph.D. a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citovala. Bakalářská práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být použita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího bakalářské práce a děkana FCH VUT.

### **Poděkování**

Tímto bych chtěla velmi poděkovat mému vedoucímu Ing. Radoslavu Novotnému, Ph.D za jeho čas, ochotu a cenné rady, které mi poskytl při vypracování bakalářské práce.

# Obsah

ÚVOD.....	8
1 TEORETICKÁ ČÁST .....	9
1.1 Fluidní spalování uhlí .....	9
1.2 Tuhé zbytky fluidního spalován .....	9
1.3 Separace magnetického podílu .....	10
1.3.1 Typy magnetických separací .....	10
1.4 Portlandský cement.....	14
1.4.1 Výroba cementu.....	14
1.5 Mineralogické složení slínku .....	15
1.5.1 Trikalcium silikát.....	15
1.5.2 Dikalcium silikát .....	15
1.5.3 Trikalcium aluminát .....	16
1.5.4 Tetrakalciumaluminát ferit .....	17
1.5.5 Skelná fáze.....	17
1.6 Hydratace cementu .....	18
1.6.1 Pre-indukční perioda.....	19
1.6.2 Indukční perioda.....	20
1.6.3 Akcelerační perioda.....	20
1.6.4 Post-akcelerační perioda .....	20
1.6.5 Zpomalení hydratace .....	20
2 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST .....	21
2.1 Materiály .....	21
2.1.1 Magnetický separát.....	21
2.1.2 Cement.....	24

2.2	Příprava testovacích vzorků.....	25
2.3	Analytické metody.....	26
2.3.1	Pevnostní zkoušky.....	26
2.3.2	Kalorimetrická měření.....	26
2.3.3	Rastrovací elektronový mikroskop.....	26
2.3.4	Stanovení doby tuhnutí.....	27
2.3.5	Stanovení magnetické síly.....	27
2.3.6	Rozlivy.....	27
2.3.7	Termogravimetrie.....	28
3	Výsledky a diskuse.....	29
3.1	Mechanické vlastnosti.....	29
3.2	Zbarvení.....	30
3.3	Izotermická kalorimetrie.....	31
3.3.1	Aktivační energie.....	35
3.4	Skenovací elektronová mikroskopie.....	36
3.5	Doba tuhnutí.....	43
3.6	Magnetická síla.....	44
3.7	Rozlivy.....	45
3.8	Objemová hmotnost.....	46
3.9	Rentgenová difrakční analýza.....	46
3.10	Termogravimetrie.....	47
	ZÁVĚR.....	49
	CITACE.....	50

## ÚVOD

V této bakalářské práci byly zkoumány možnosti využití magneticky upravovaného ložového popela z fluidního spalování uhlí v cementových pojivech.

Fluidní popílky vznikají při fluidním spalování, ke kterému se přidávají různá aditiva, a proto jsou fluidní popílky bohaté na sírany vápenaté. Díky obsahu těchto dvou látek je uplatnění ložového popela jako odpadního produktu mizivé, ale pokud ho upravíme například magnetickou separací můžeme jeho separát dále využívat.

Vzniklý separát má díky vysokému obsahu hematitu hnědé zbarvení. Naskytla se myšlenka využít separát jako levné barvivo do cementových pojiv. Další využití by díky obsahu magnetitu, mohlo být v těžkých betonech nebo při samotné výrobě cementu jako železitá korekční surovina.

K zjištění možnosti využití je potřeba sledovat hydratační procesy, určit pevnosti a mineralogické složení cementových past s přídavkem separátu.



# 1 TEORETICKÁ ČÁST

## 1.1 Fluidní spalování uhlí

Spalování je proces, při kterém dochází k oxidaci s následným uvolněním tepla. Spalované uhlí obsahuje jak hořlavé, tak i nehořlavé složky. Hořlavé složky jsou C, S, H, které podporují chemický proces spalování. Mezi nehořlavé složky patří N, O<sub>2</sub>, popelovina a voda. Obsah těchto složek má každé uhlí jiné, proto se získána energie liší. [1]

Fluidní spalování je proces probíhající na fluidní vrstvě. Toto spalování probíhá při nízkých teplotách okolo 850 °C. Ve fluidních kotlích dochází k procesu známém jako fluidizace. Což je děj, při kterém se pevné částice paliva vznášejí v proudu přehřátého vzduchu. Zde dochází k vzniku fluidní vrstvy. Vrstva se skládá z paliva, vápence, který je přidán jako odsiřovací aditivu a inertního materiálu, který udržuje stabilitu fluidní vrstvy. [2]

## 1.2 Tuhé zbytky fluidního spalování

Tuhé zbytky se mohou rozdělit na dvě skupiny. Hrubý ložový popel a úletový popílek, který je zachycován na filtrech. Ložový popel má velké (0,3–5,6 mm), těžké částice a vzniká pod roštem u fluidního spalování. Má velmi dobré hydraulické vlastnosti, protože obsahuje velký podíl měkce páleného vápna a anhydritu. Díky tomu tuhne a tvrdne už při smísení s vodou. Po smísení s vodou spolu složky reagují a vzniká ettringit C<sub>6</sub>A $\bar{3}$ H<sub>32</sub> a sádrovec CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O. Úletový popílek je lehčí a menší (1–300 μm). Obsah CaO je menší než u ložového popela a spolu s anhydritem se podílí na hydraulických vlastnostech. [2]

Jak fyzikální, tak chemické vlastnosti těchto popílků jsou odlišné podle vlastností daného uhlí, ze kterého popílek vznikl. Např.: vlastnosti týkající se velikosti částic, měrného povrchu částic atd. U chemických vlastností to závisí ještě na typu chemické reakce, která proběhne při spalování uhlí. Zde se jedná o množství kyslíku přítomného při spalování uhlí, dále vodních par a samozřejmě to závisí i na typu spalování. Obecně je složení popílku asi 50 % SiO<sub>2</sub>, 19–30 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 5–16 % Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 5–30 % CaO, 0,3–3 % MgO, 0,1–5,9 % SO<sub>3</sub>. [3], [5]

Z mineralogického hlediska obsahují popílků hlavně silikáty, aluminosilikáty a pro nás hlavní minerály železa jako wüstit FeO, hematit Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a magnetit Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Dále obsahuje sloučeniny spadající do karbonátové skupiny kalcit CaCO<sub>3</sub> nebo siderit FeCO<sub>3</sub>. Právě tyto minerály Fe mají magnetické vlastnosti, díky kterým se dají oddělit různými metodami. Popílek také obsahuje stopové množství křemene nebo kristobalitu SiO<sub>2</sub>. Oproti ložovému popelu má úletový popílek

daleko menší částice, a proto je daleko obtížnější jeho separace magnetického podílu. Odseparované produkty často obsahují i nečistoty. [3], [5]

### **1.3 Separace magnetického podílu**

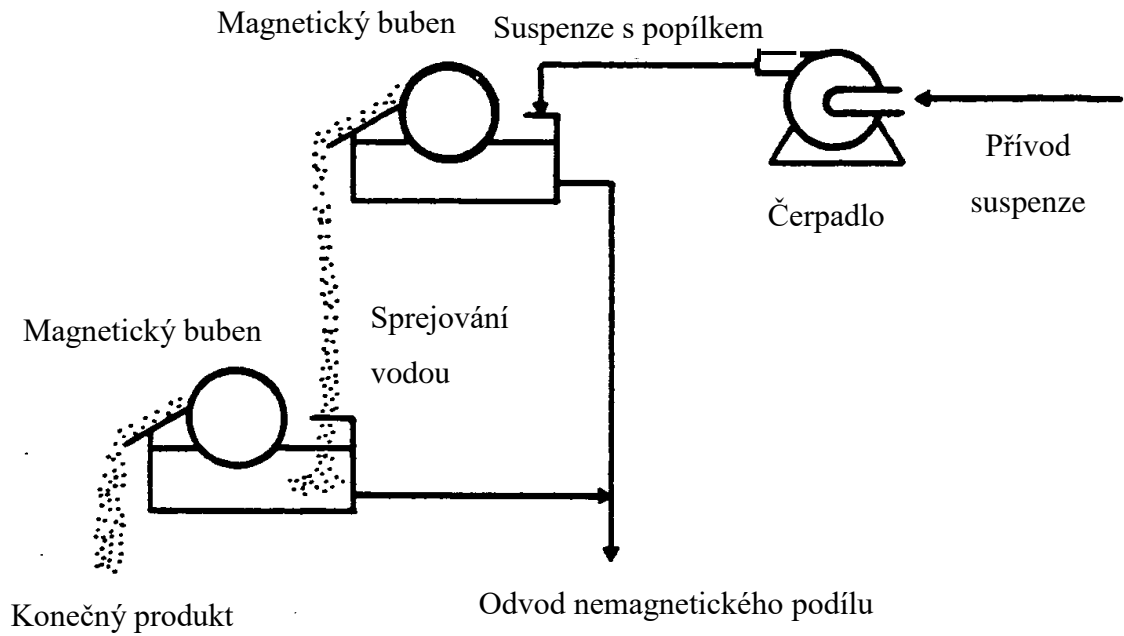
Magnetická separace je proces, kdy se z produktu odstraní obsažené magnetické látky. Tyto látky se mohou rozdělit do tří skupin, a to diamagnetické, paramagnetické a feromagnetické. Do těchto skupin jsou rozděleny na základě jejich magnetické susceptibility. Ta vyjadřuje reaktivitu tělesa s magnetickým polem. Pokud mají tuto hodnotu zápornou řadí se mezi diamagnetické látky (diamant, Bi, Cu nebo NaCl), pokud je hodnota menší než 1, tak se jedná o látky paramagnetické (FeCO<sub>3</sub>, FeSO<sub>4</sub> nebo MnS). O feromagnetické látky se jedná v případě, že hodnota magnetické susceptibility je daleko větší než 1 (Fe, Co nebo Ti). Abychom docílili dobrých výsledků u separace musí být hodnoty susceptibility diametrálně odlišné. Dále je separace závislá na velikosti částic. Díky těmto ovlivňujícím parametrům se nemůže stanovit pouze jedna univerzální metoda, ale musí se vybrat pro každou směs určitý typ separace, který dané směsi bude nejlépe vyhovovat. [4]

#### **1.3.1 Typy magnetických separací**

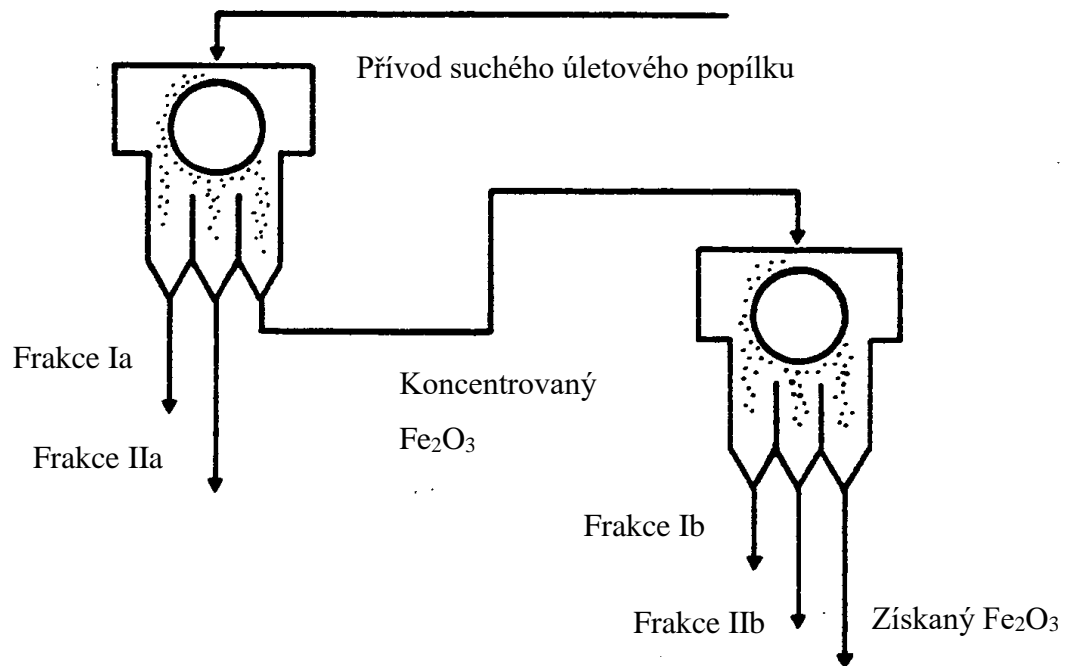
Magnetická separace může probíhat dvěma způsoby. Mokrou nebo suchou cestou.

Magnetická separace za mokra (*Obr. 1*) probíhá tak, že popílek je převeden na suspenzi a je čerpán přes pumpu k magnetickému bubnu. Zde dochází k prvnímu třídění magnetického materiálu tedy k magnetické separaci. Uvnitř bubnu je připevněn magnet, který vytváří magnetické pole potřebné pro separaci. Magnetický podíl s částečným znečištěním se přichytí k bubnu a putuje dále. Cestou k druhému magnetickému bubnu je materiál skrácen vodou. Částice, které nevykazují magnetické vlastnosti, tedy neinteragují s magnetem v bubnu jsou odváděny pryč. (určeny k likvidaci) Naopak materiál přichycený na bubnu je konečný produkt mokré magnetické separace, který je připravený k dalšímu použití. [5]

Druhým typem magnetické separace je separace za sucha (*Obr. 2*). U této metody se opět využívá buben s magnetem jako separační jednotka. Tentokrát suchý popílek je přiveden k první separační jednotce. Zde se rozdělí na 3 frakce, kde ty částice, které interagují s magnetem nejdéle jsou považovány za nejvíce magnetické a jsou převedeny k další separaci. [5]



*Obr. 1 Mokrý metoda magnetické separace [5]*



*Obr. 2 Suchá metoda magnetické separace [5]*

V rámci práce Demir a kol. zjistili, že složení popílku je následující mulit, křemen, kalcit, hematit, magnetit, anhydrit. Pro magnetickou separaci jsou důležité sloučeniny jako hematit a magnetit. Popílek obsahoval i stopové prvky Co a Ni. Pokud se zamyslíme nad složením uhlí, sloučeniny jako magnetit nebo hematit tam nenalezneme. Tyto sloučeniny vznikají až následnou přeměnou z pyritu. Následným zvýšením teploty nad 1000 °C získáme amorfní Fe oxidy, které se připojují ke skelné fázi. Fluidní spalování probíhá za nižších teplot a nevzniká při spalování takové množství taveniny, proto mají magnetické podíly větší čistotu. [6]

Ohledně separace magnetitu bylo uděleno mnoho patentů. Američané vydali v roce 1983 patent, který předvedl separaci Fe z popílku pomocí tří částí. Nejprve se vyseparuje magnetická část popílku pomocí slabého magnetického pole. Tato část je zastoupena v 10–15% celkového obsahu popílku a je značně znečištěná různými oxidy ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  nebo  $\text{CaO}$ ). Jako druhá část následuje loužení ve vysoce alkalickém roztoku při teplotě 150–175 °C, kde se tyto oxidy rozpouštějí. Tímto způsobem se sice odstraní asi 90 %  $\text{SiO}_2$  a 70 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , ale současně se tyto sloučeniny přeměňují na A–S–H. A jeho odstranění je poslední částí, kdy je tato sloučenina ponořena do 0,5–1 M HCl. Tímto způsobem se získá separát s obsahem 90 %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . V návaznosti na tento patent byl vydán článek, který říká, že se zde vyskytuje vedle magnetitu i magchetit. Je méně magnetický a jeho složení se blíží více  $\text{MgFe}_2\text{O}_3$  než  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . [7]

Russell a Zawadski vedli práci na téma faktory ovlivňující separaci magnetitu z popílku. Vycházeli z patentů o mokré a suché separační metodě. Snažili různě pozměnit možnosti úpravy daného popílku. Postupovali následovně. Vyseparovaný  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  z popílku byl rozdrcen tak, aby 90 % obsahu bylo možné prosítovat přes 44 mikronové síto. Tento materiál byl několikrát promýván. Po každém promytí byla provedena dekantace a světlejší část byla odstraněna. Tento proces nezpůsobil žádný nárůst, jak Fe podílu, tak Si podílu, ale obsah  $\text{Al}_2\text{O}_3$  se tímto způsobem snížil jen o 2,3 %. Další metoda postupovala obdobně. Popílek musí z 98 % propadnout sítem o velikosti 44 mikronů a magnetický podíl je odseparován suchou metodou. Následně byla využita specifická separace pomocí gravitace. Zde byla ztráta  $\text{Al}_2\text{O}_3$  daleko vyšší, obsah klesl až na 0,3 %. Opět se obsah  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  a  $\text{SiO}_2$  nemění. Výsledkem je zjištění, že Fe fáze spolu s Si jsou smíchány v takové míře, která neumožňuje separaci po promytí vzorku. Díky tomu získáváme směs oxidu železitého a křemičitého, který má poměr Fe : Si fází 4,6 : 1. Poslední metoda upravila popílek stejným způsobem jako předešlá. Nicméně výsledný materiál při magnetické

separaci nevykazoval žádný obsah  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Magnetické vlastnosti tohoto oxidu se zřejmě díky jemnosti frakce vytratily. [5]

Další způsob publikoval Chávez Alcalá a kol. Ten nejprve popílek separoval pomocí Davisova magnetického separátoru, který využívá silného magnetického pole. Tímto způsobem získal z celkového podílu magnetické složky 91 %. Dále použil slabé magnetické pole na zbytek po separaci, který ještě obsahoval 2,9 %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . tímto způsobem získal jen 46,9 %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Ale proto, že popílek obsahuje jak vysoce magnetickou, tak i méně magnetickou složku (magnetit, hematit, wüstit), stává se z něj snáze použitelná surovina k separaci  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . [8]

Ram a kol separovali popílek pomocí elektromagnetického separátoru „STEARNS Magnetic“. Bohužel po tomto procesu nebyla koncentrace separátu dostatečná, tak byl ještě pročištěn ručním magnetem. Poté vařili popílek 4 h v 6 M HCl. Aby se z iontu utvořily hydroxidy, byl roztok zalkalizován amoniakem. Roztok byl dekantován a následně byly hydroxidy odfiltrvány. Poté byly převedeny do muflové pece, kde byly na 45 min vystaveny teplotě 1100 °C. Zde se tvoří  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  a  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Následně se vznikly  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  oddělí magnetickou separací. [9]

Hower vedl studii o ovlivnění obsahu magnetického podílu na velikosti částic popílku. Ve své práci uvedl, že popílek se skládá z magnetitu, hematitu, goethitu, směs  $\text{Fe}^{2+}$  a  $\text{Fe}^{3+}$  spinelů,  $\text{Fe}^{3+}$  vázaný v mullitu a  $\text{Fe}^{2+}$  a  $\text{Fe}^{3+}$  vázané v silikátech. Sledovaný magnetický separát byl nejprve navlhčen a přesítován na různé velikostní frakce. Poté pomocí rentgenové difrakční analýzy sledoval obsah magnetitu a hematitu v separátu. Výsledkem bylo, čím menší velikost částic frakce měla, tím v sobě obsahovala více magnetického podílu. [10]

Výsledek separace čili odseparovaný magnetický podíl se dále využívá nejčastěji ve stavebnictví. A to jako příměs do těžkých betonů nebo do cementu jako korekční surovina. Dále se používá jako surovina vysokých pecí nebo jako zdroj lithia a jiných prvků. [11]

## 1.4 Portlandský cement

Portlandský cement patří mezi hydraulická pojiva. Po smísení s vodou tuhne a tvrdne. Po zatvrdnutí si uchovává své pevnosti ve vodě i na vzduchu. Patří mezi nejvíce využívaná pojiva. Hlavní složky tohoto cementu je slínek, ke kterému je přidáván pomletý sádrovec.

K portlandskému cementu lze přidávat další surovin, čímž může dosáhnout lepších vlastností. Obecně je portlandský cement označován jako jednosložkový cement. Pokud k němu přidáme další příměsi vznikne cement dvousložkový. V dnešní době se k cementu hodně přidává vysokopeční struska nebo popílky z vysokoteplotního spalování uhlí. Fluidní popílek se používá méně, protože má velice proměnlivé složení (v závislosti na průběhu spalování).

### 1.4.1 Výroba cementu

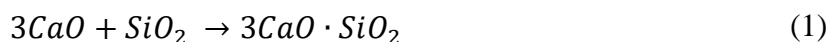
Cement se vyrábí z vápence. Ten se postupně rozdrť až na velikost 4 cm. Než se vápenec pomele na kulových mlýnech musí proběhnout homogenizace materiálu, která probíhá v homogenizačních silech. Kulové mlýny obsahují ocelové koule, které pomelou vápenec na surovinovou moučku. Následně je moučka uskladněna v silu, kde probíhá její homogenizace. Zhomogenizovaná moučka postupuje ze spodní části sila do horní části výměníků tepla. Využívají se kaskádovitě uspořádaná cyklónové výměníky. Tyto výměníky slouží k sušení a dále předehřívání (200–800 °C) Před pecí může být zaveden kalcinátor, ve kterém se surovina předehřívá na 900 °C a je zhruba z 90 % dekarbonatizovaná (rozklad  $\text{CaCO}_3$ ). Předehřátá surovina dále pokračuje do pece. Nejpoužívanější je rotační pec, což jsou rotační válce s žáruvzdornou vyzdívkou. Pec má na délku 60–100 m a šířku 3–7 m. Rotační pec je v mírném sklonu a otáčí se kolem své osy. Frekvence otáčení je 1–2 otáčky za minutu. [12]

Při výpalu suroviny procházejí různými teplotními pásmy: exotermickým (1300 °C), slínovacím (1400–1450 °C) zde se tvoří slínek. Pokud nemá cementárna kalcinátor, je v peci ještě pásmo kalcinační (800–1200 °C). Vypálený slínek se ochlazuje v chladiči a skladuje v krytých halách nebo ve velkoprostorových zásobnících. Vzniklý slínek se smíchá se sádrovcem a vzniká cement. [12], [13]

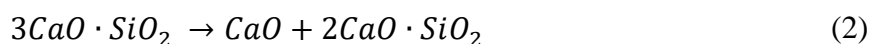
## 1.5 Mineralogické složení slínku

### 1.5.1 Trikalcium silikát

Jedná se o hlavní minerál portlandského slínku. Trikalcium silikátem ( $C_3S$ ) je označována čistá fáze, ale v cementu se vyskytuje ve formě tuhého roztoku, který obsahuje až 4 %  $C_3A$  a označuje se jako alit. Při výrobě slínku dochází ke vzniku  $C_3S$  při 1350 °C: [14]



Čistý  $C_3S$  je stálý v rozmezí 1250–2070 °C. Pokud snížíme teplotu pod 1250 °C dojde k rozkladu na  $C_2S$  a  $CaO$ :



Při rychlém ochlazení je možné získat metastabilní fázi, protože rozklad na dané složky nestihne proběhnout. V případě slínku portlandského cementu se  $C_3S$  vyskytuje v nestabilním podchlazeném stavu. Celkově se vyskytuje v sedmi modifikacích. Alit se při výrobě slínku zpravidla objevuje ve formě monoklinické.

Právě  $C_3S$  má za následek velké počáteční pevnosti cementu. Hydratace tohoto minerálu je doprovázena značným vývinem tepla. Zároveň alit je daleko reaktivnější než čistý  $C_3S$ , tudíž nabývá větších počátečních pevností. [15]

### 1.5.2 Dikalcium silikát

Dikalcium silikát zkráceně  $C_2S$  je v pevném roztoku označován jako belit. Ten může mít daleko více příměsí než alit. Belit spolu s alitem tvoří 80 % portlandského slínku. Z čehož zastupuje právě 20 %. Belit patří mezi druhou základní složku portlandského slínku.

Dikalcium silikát je nejzastoupenější ve formě tetragonální  $\beta$ - $C_2S$ , který obsahuje další složky (např  $Fe_2O_3$ ). Ale může se vyskytovat v dalších 3 modifikacích:

- $\alpha$  – hexagonální modifikace
- $\alpha'$  – monoklinická modifikace
- $\gamma$  – rhombická modifikace

Modifikace  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  patří mezi stabilní a  $\alpha'$  se řadí mezi metastabilní modifikace. Při ochlazení  $\alpha$ - $C_2S$  vznikají  $\alpha'$ - $C_2S$  a  $\beta$ - $C_2S$ . Při teplotě 725 °C vzniká modifikace  $\gamma$ - $C_2S$ . Tomuto vzniku se snažíme zamezit, protože obsah této modifikace způsobuje rozklad slínku a nemá hydraulické

vlastnosti. Tento jev se označuje jako belitické sněžení a je spojen se změnou objemu až o 10 %. Reakce s vodou u modifikací  $\alpha$ ,  $\beta$  je rychlejší než u  $\gamma$ -C<sub>2</sub>S, ale v porovnání s C<sub>3</sub>S jsou to stále pomalé reakce. [15], [16]

Pokud porovnáme spotřebovaná tepla po 3 dnech u C<sub>2</sub>S a C<sub>3</sub>S, zjistíme, že C<sub>2</sub>S nabývá hodnoty 30 J/g a C<sub>3</sub>S 175 J/g. Tímto lze dokázat daleko rychlejší průběh reakce C<sub>3</sub>S. [17], [18]

Čistý C<sub>2</sub>S má malou reaktivitu. Proto je pomocí různých iontů stabilizován. Oproti trikalciem silikátu je schopen pojmout velké množství cizích iontů do své krystalické mřížky. Nejvíce cizích iontů může absorbovat právě  $\beta$  modifikace. Od množství a druhu těchto iontů navázaných v struktuře C<sub>2</sub>S jsou odvozeny hydraulické vlastnosti minerálu. Tohoto je využíváno u belitických cementů, kdy se do směsi záměrně přidávají různé stabilizátory. Nejčastěji se jedná o S, Li nebo SO<sub>3</sub>. Tyto příměsi sice snižují reaktivitu belitu v prvotních stádiích hydratace, ale z dlouhodobého hlediska se podílejí na zlepšení mechanických vlastností. Díky přítomnosti trikalciem aluminátu hydratuje belit rychleji. Výhoda belitických cementu je také v úspoře energie a snížení emise CO<sub>2</sub> při výrobě. Což také znamená menší spotřebu paliva a samotného vápence, který je potřebný pro výrobu. [14], [19]

### 1.5.3 Trikalciem aluminát

Spolu s tetraalkaliemaluminátferitem tvoří celit. Binární systém pro C<sub>3</sub>A je CaO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Trikalciem aluminát je fáze s největším podílem CaO. Vyskytuje v různých polymorfních modifikacích v závislosti na obsahu nečistot. Nejčastěji se jedná o modifikaci kubickou nebo ortorombickou, popřípadě o směs těchto modifikací. Během hydratace ovlivňuje obsah této fáze cementové pasty a zároveň ovlivňuje reologii. Pokud se jedná o C<sub>3</sub>A v kubické formě je výrazně reaktivnější než ve formě orthorombické. V případě přidání sádrovce se hydratace C<sub>3</sub>A v kubické modifikaci prakticky zastaví, ale v orthorombické pokračuje bez omezení. Trikalciem aluminát velmi rychle reaguje s vodou a zároveň velmi rychle tvrdne a tuhne. Tuhnutí po smísení s vodou nastává téměř okamžitě. Díky této vlastnosti napomáhá růstu pevnosti portlandského cementu hlavně v prvních dnech. [15], [16], [20]

C<sub>3</sub>A má nízkou odolnost vůči působení agresivních vod, zejména proti vlivu síranových vod. Dále může vyvolat objemové změny, pokud je ve slínku přítomno velké množství tohoto minerálu. Tyto jevy jsou zapříčiněny tvorbou sekundárního ettringitu. [15]



#### 1.5.4 Tetrakalciumaluminát ferit

Tento minerál nese označení  $C_4AF$ , ale vlastně se jedná o skupinu tuhých roztoků. Tato část portlandského slínku má tmavou barvu a je zodpovědná za šedé zbarvení cementu. Z tohoto důvodu není obsažen v bílých cementech. Ve slínku tvoří prizmatické krystalky, popřípadě až dentritické útvary, které se vyznačují velkými indexy lomu. Tato fáze reaguje extrémně rychle s vodou, proto je nutné dodat regulátor tuhnutí – sádrovec. Stejně jako  $C_3A$  se podílí na počátečních pevnostech portlandského cementu, ale hydratační teplo má nižší. Pokud porovnáme růst pevnosti s ostatními minerály, zjistíme, že je velmi pomalejší a v pozdějších fázích procesu se už neprojevuje. [15], [21]

Ve speciálních druzích cementu se obsah této složky liší. V bílých cementech se nevyskytuje vůbec. V síranovzdorných cementech je obsah této složky snížen na méně než 25 %, díky čemuž zamezuje v tvorbě síranových solí, a proto se snižuje možnost znehodnocení betonu síranem. [22]

Vývoj pevností čistých minerálů portlandského slínku je zobrazen na obrázku (*Obr. 4*).

#### 1.5.5 Skelná fáze

Zde se řadí amorfnní fáze slínku. Může se skládat z mnoha složek (např.  $MgO$ ,  $CaO$ ,  $SO_3$ ,  $P_2O_5$ , atd.). Obsah této fáze se pohybuje od 2 do 25 %, ve výjimečných případech může být až 50 %. Tyto hodnoty se liší podle typu slínku. Velkou úlohu na tomto obsahu má také výroba slínku. Zejména pak na podmínkách při jeho chlazení. [23]

Skelná fáze je pro výrobu portlandského slínku velice důležitá. Díky ní vzniká při výrobě tavenina, ve které se suroviny rozpustí a následně vykrytalizují základní slínkové fáze. Tavenina je také potřebná z hlediska snížení teploty výpalu samotného slínku, na teplotu, která je únosná pro konstrukční materiály. Také snižuje celkové náklady na tuto výrobu. Zásady a sírany se také podílejí na snížení teploty výpalu. Sírany alkalických kovů se taví při nízkých teplotách, ale nemísí se s taveninou. Naopak zásady netvořící sírany alkalických kovů se mohou mísit s taveninou a následně zpomalit vytváření alitu. [24]

Např.: výpal portlandského slínku probíhá při  $1450\text{ }^{\circ}\text{C}$  a trvá 30 minut, velikost částic je v desítkách  $\mu\text{m}$ . V porovnání se syntézou čistého  $C_3S$  z amorfnního  $SiO_2$ , která probíhá 5 hodin při  $1550\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Velikost částic při syntéze byla uvedena v jednotkách  $\mu\text{m}$ . Se zvyšující se teplotou a časem se snižuje obsah nezreagovaného vápna, a naopak obsah  $C_3S$  se zvyšuje. [25]

## 1.6 Hydratace cementu

Za hydrataci se považují reakce s vodou. Hydratace u cementu je zkoumána už stovky let. Při tomto bádání vznikla řada teorií ohledně toho, jak cement tuhne a tvrdne. Mezi nejznámější patří Le Chatelierova a Michaelisova teorie. První z těchto teorií se říká, že v momentu smíchání cementu s vodou se cement rozpouští a časem vzniká přesycený roztok. Pevnost zatuhlého výrobku je dána soudržností krystalů hydratačních produktů a vzájemnou adhezí vzniklých krystalků. Druhá teorie, též známá jako gelově koloidní teorie, vypovídá o vzniku gelu. Z počátku jsou gely měkké (vysoký obsah vody) a tvoří se pouze na povrchu zrna cementu. Zrna pak vstřebávají vodu z okolních gelů a tyto gely, kterým byla voda odebrána, se stávají pevnějšími a nepropustnějšími. [26]

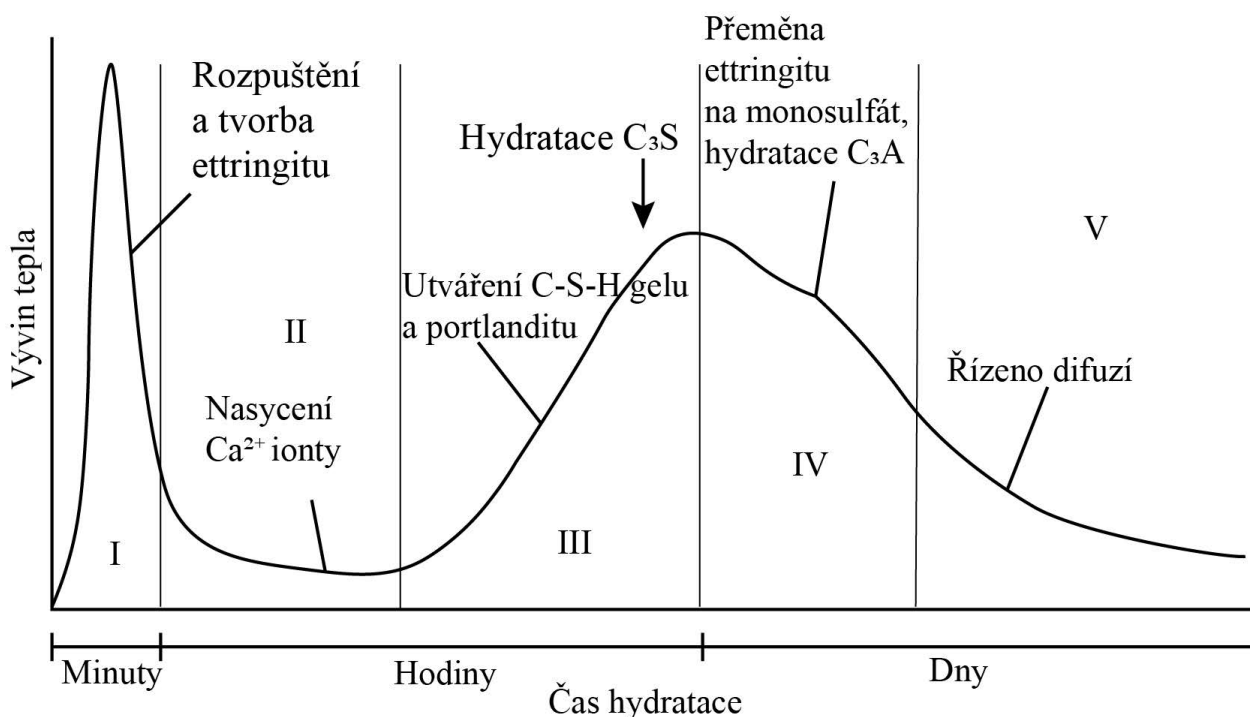
V současnosti se přezkoumává mechanismus hydratace. Stále se objevují nejasnosti v mechanickém původu začátku zrychlení hydratace, jakým způsobem se mikroskopické růstové procesy přemění na charakteristickou morfologii produktů hydratace nebo objasnění role difúze v době zpomalení hydratace. [27]

Zásadní procesy při hydrataci cementu čili tuhnutí a tvrdnutí jsou spojeny s hydratací hlavních kalciumsilikátových sloučenin. Tyto sloučeniny jsou obsaženy v slínku a jejich obsah se pohybuje okolo 80 %. Každá z těchto dvou sloučenin hydratuje odlišně, ale i navzdory rozdílnému průběhu se předpokládá stejný výsledek. Za tento výsledek se považuje koloidní kalciumsilikahydrát C–S–H gel. Složení a struktura tohoto produktu je málo známá. C–S–H gel tvoří asi 70 % hydratovaného materiálu. Tím, že je tento gel rozptýlen mezi cementovými zrny představuje jakousi spojovací hmotu těchto zrn a dalších produktů, které vznikají při hydrataci. Mezi tyto produkty patří z velké části hydroxid vápenatý a v malém množství jsou zde zastoupené různé komplexní aluminohydráty atd. [15]

Jednotlivé kalciumsilikáty reagují s vodou závisle na sobě. Při těchto reakcích může docházet k řetězovým reakcím a synergickým efektům. Pokud budeme sledovat hydrataci  $C_3S$  spolu s  $C_3A$  zjistíme, že u past bez obsahu  $CaSO_4$  se zpomaluje hydratace  $C_3S$ , pokud je přítomný  $C_3A$ . Toto přispívá k vniknutí aluminátových iontů do první vrstvy hydrátu a také ke změně koncentrace  $Ca^{2+}$  a  $OH^-$ . I velmi zanedbatelné množství  $C_3S$  urychluje přeměnu z  $C_4H_{19}$  na  $C_3AH_6$ , oproti tomu se zvyšujícím se přídatkem  $C_3S$  se tato přeměna zpomaluje. Pokud budeme sledovat hydrataci při 20 °C, můžeme předpokládat, že  $C_3S$  bude zodpovědný

za tuhnutí v počátečních fázích reakce (hodiny, dny, týdny) naproti tomu  $C_2S$  má pomalejší nástup, ale dlouhodobý průběh (měsíce, roky). [15] [28]

Informace ohledně hydratačního procesu se získávají díky vodivostní kalorimetrii. Tyto výsledky jsou kvantitativní, kdežto kvalitativní informace se získávají pomocí elektronové mikroskopie, která určuje morfologii vytvořených produktů hydratace.



*Obr. 3 Kalorimetrická křivka průběhu hydratace PC, indukční perioda (I + II), druhá perioda (III), třetí perioda (IV + V) [13]*

### 1.6.1 Pre-indukční perioda

Jedná se o velice krátký časový úsek trvající několik minut. Nastává silně exotermická reakce. V této periodě dochází ke smáčení cementu a probíhají první reakce slínekových minerálů. Trikalcium silikát hydratuje a tvoří malinkou vrstvu C-S-H gelu na povrchu cementových zrn. V důsledku tohoto procesu vznikají v kapalně fázi  $Ca^{2+}$  a  $OH^-$  ionty. Zároveň se pokrývají vrstvou ettringitu vzniklého z  $Ca^{2+}$ ,  $[Al(OH)_4]^-$ ,  $SO_4^{2-}$  a  $OH^-$  iontů. Těmito ionty přispěla do reakce intersticiální fáze a také různé typy  $CaSO_4$ . Vzniklý ettringit zpomaluje účinek  $C_3A$  (rychlá hydratace). [29]

### 1.6.2 Indukční perioda

Indukční perioda se projevuje pomalou hydratací a pojivo se stává viskóznějším – začátek tuhnutí. Roztok se stává přesyceným, snižuje se obsah silikátů a vytváří se krystalky C–S–H gelu a také se tvoří portlandit (CH). Stále se tvoří ettringit a voda se dostává k zrnům cementu a následně vytváří další produkty. Tato perioda trvá několik hodin od smíchání pojiva. [29]

### 1.6.3 Akcelerační perioda

Na konci indukční periody je roztok ochuzen o  $\text{Ca}^{2+}$  ionty. Díky tomu, že je v roztoku nedostatek těchto iontů se znovu začínají rozpouštět jednotlivé fáze portlandského cementu. U akcelerační periody se průběh reakce opět zrychluje. Začíná se objevovat další fáze tvorby C–S–H gelu, které mezi sebou vytváří vazby – cement tuhne. [29]

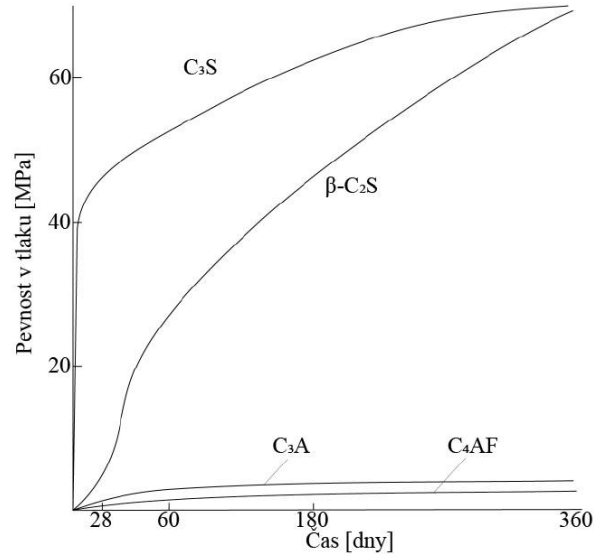
### 1.6.4 Post–akcelerační perioda

Zde se uvolňuje největší množství tepla. Portlandský cement nemá dostatek  $\text{SO}_4^{2-}$  iontů, které by stačily na reakci s  $\text{C}_3\text{A}$ . Proto se vzniklý ettringit rekrystalizuje a vzniká monosulfát. Následkem této rekrystalizace se uvolňuje další teplo a hydratuje se nezhydratovaná  $\text{C}_3\text{A}$  fáze. Zároveň je urychlená hydratace zbylých silikátových fází ( $\text{C}_3\text{S}$  a  $\text{C}_2\text{S}$ ). [29]

### 1.6.5 Zpomalení hydratace

Nyní jsou zrna cementu obalena vzniklým C–S–H gelem. Tyto hydráty jsou čím dál více propojeny, proto se voda dostává hůře k nezhydratovanému slínku. Následná hydratace je řízena difuzí. Během 28 dnů začínají růst pevnosti, díky silikátovým fázím  $\text{C}_3\text{S}$  a  $\text{C}_2\text{S}$ . Postupem času se tento intenzivní nárůst pevností zpomaluje. [29]

Celkový průběh hydratace je vyobrazen na obrázku (*Obr. 3*).



Obr. 4 Růst pevností při tuhnutí čistých minerálů portlandského slínku [2]

## 2 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

### 2.1 Materiály

- Magnetický separát fluidního ložového popela
- Cement Prachovice CEM I 42,5 R
- Písky dle normy
- Demineralizovaná voda

#### 2.1.1 Magnetický separát

Magnetická separace ložového popela Tisová (magnetický separát) byla provedena pomocí laboratorního magnetického separátoru s permanentním NdFeB magnetem. Nastavení magnetického separátoru bylo zvoleno pro vysokou čistotu separátu. [30]

Získaný separát z vizuálního hlediska obsahoval dvě odlišné frakce (Obr. 5). První byla tmavá o velikosti zrn ve stovkách mikrometrů, druhá byla světlejší o zrnitosti mezi 1-2 mm. Magnetický separát byl téměř zbaven prachového podílu, který ložový popel standardně obsahuje. Pro použití v cementovém pojivu byl magnetický separát pomlet (Obr. 6) pomocí laboratorního vibračního mlýnu s ocelovou miskou. Mletí bylo prováděno opakovaně do získání střední velikosti částic odpovídající přibližně cementu třídy CEMI42,5R.



*Obr. 5 Magnetický separát fluidního ložového popela*



*Obr. 6 Pomletý magnetický separát ložového popela*

Rentgenovou fluorescenční analýzou bylo pomocí přístroje VANDA VCR stanoveno prvkové složení, které je uvedené v tabulce (*Tab. 2*). Magnetický separát obsahuje přibližně třetinu Fe dále Si a Al, ostatní prvky jsou zastoupeny minoritně. Jelikož se jedná o oxidický materiál, kyslík je obsažen v buňce LE (Low elements), do které patří prvky lehčí než Mg (z fyzikální podstaty je přístroj nedetekuje) a halogeny, které nejsou zahrnuty v databázi.

Mineralogické složení bylo stanoveno rentgenovou difrakční analýzou pomocí přístroje Empyrean (PanAnalytical) metodou vnitřního standardu ( $\text{CaF}_2$ ) pro stanovení amorfního podílu. Výsledky jsou uvedeny v tabulce (*Tab. 1*). Separát z magnetických fází obsahuje Magnetit a hematit. Dále obsahuje výraznější množství křemene a draselného živce. Z možných základních reaktivních fází obsažených v cementu je síran vápenatý. Zajímavé je, že separát obsahuje téměř 65 % amorfního podílu bez CaO, který je v ložovém popelu standardně obsažen.

**Tab. 1: Mineralogické složení**

Sloučenina	Vzorec	Podíl [%]
Magnetit	$\text{Fe}_3\text{O}_4$	17,60
Hematit	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	3,68
Křemen	$\text{SiO}_2$	6,00
Síran vápenatý	$\text{CaSO}_4$	1,77
Anatas	$\text{TiO}_2$	0,95
Ortoklas	$\text{KAlSi}_3\text{O}_8$	5,18
Amorfni část	–	64,94

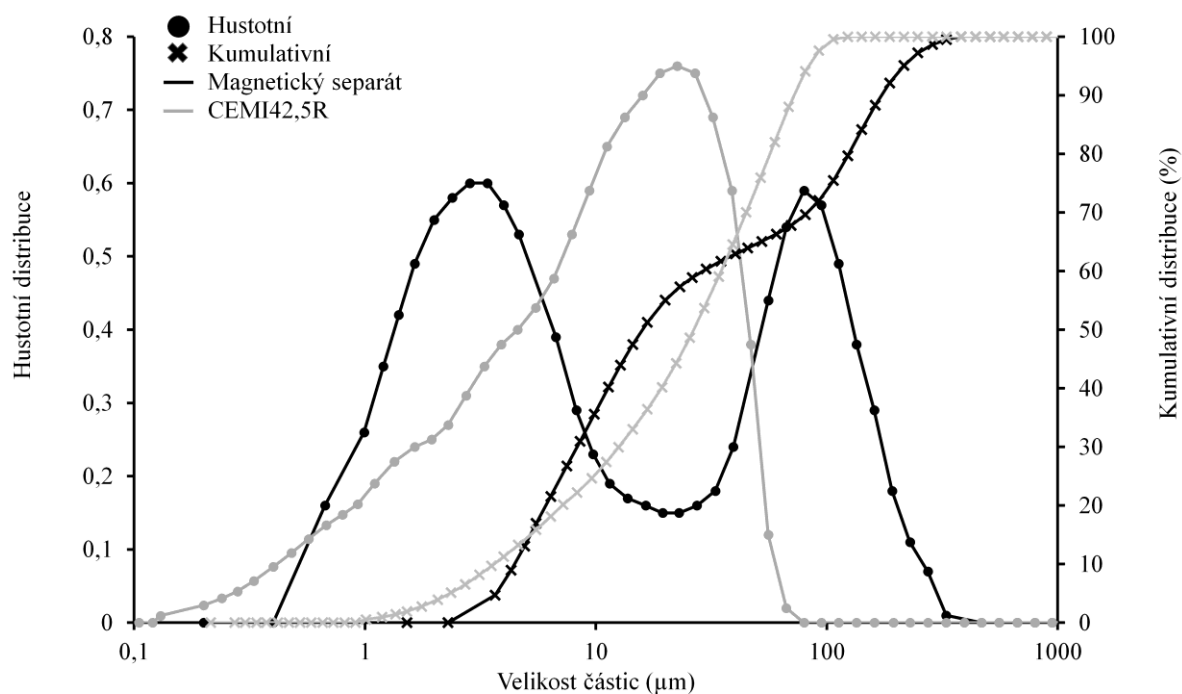
**Tab. 2: Prvkové složení magnetického separátu**

Prvek	Hmotnostní koncentrace [%]
LE	33,908
Fe	29,782
Si	15,532
Al	11,873
Ca	3,077
Ti	1,998
Mg	1,149
S	0,982
Mn	0,665
K	0,524

Pro stanovení distribuce velikosti částic byl použit laserový analyzátor SYMPATETIC HELOS KR metodou suché cesty. Výsledky jsou uvedeny na *Obr. 7*.

### 2.1.2 Cement

Jako referenční vzorek byl použitý cement Prachovice CEM I 42,5 R. Byl použit w/b – 0,5.



**Obr. 7 Granulometrické složení magnetického separátu**

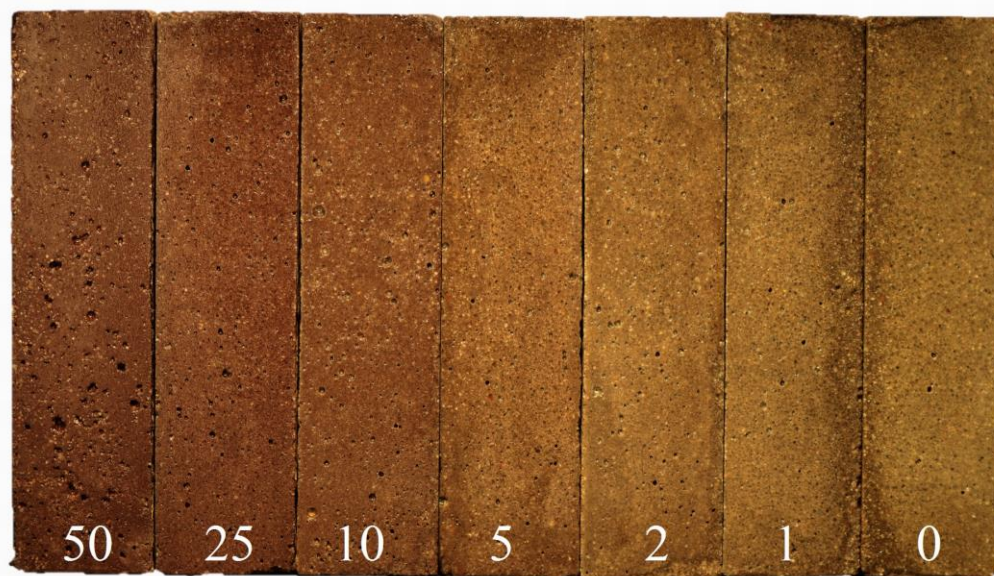


## 2.2 Příprava testovacích vzorků

Vzorky testovacích těles byly připraveny smísením cementu s náhradou 0, 1, 2, 5, 10, 25 a 50 % magnetického separátu. Směsi byly zamíchány na planetové míchačce KitchenAid Artisan. Složení jednotlivých vzorků je uvedeno v (Tab. 3). Z každého vzorku bylo připraveno 9 testovacích těles o rozměrech 4×4×16 cm. Vzorky byly po zaformování uloženy po 24 hodin v laboratoři při teplotě cca 23 °C. Po těchto 24 hodinách byly testovací tělesa odformována a zrála ve vodním uložení při laboratorní teplotě cca 21–23 °C. Pevnostní zkoušky byly provedeny po 1, 7 a 28 dnech.

Tab. 3: Složení testovacích těles

Podíl separátu [%]	Množství separátu [g]	Množství cementu [g]	Množství vody [g]	Množství písku z každé frakce [g]
0	0	1350	675	1350
1	13,5	1336,5	675	1350
2	27,0	1323	675	1350
5	67,5	1282,5	675	1350
10	135	1215	675	1350
25	337,5	1012,5	675	1350
50	675	675	675	1350



Obr. 8 Vzhled testovacích těles s obsahem magnetického separátu 0, 1, 2, 5, 10, 25, 50 %

## **2.3 Analytické metody**

### **2.3.1 Pevnostní zkoušky**

Pevnostní zkoušky byly provedeny po 1, 7 a 28 dnech. K měření byl použit hydraulický lis DESTTEST 3310 od společnosti Beton Systém.

#### **2.3.1.1 Přístroje a postup měření**

DESTTEST 3310 má možnosti měření pro betonové směsi lis BS-3000 a lamačku BS-100 a pro cementové směsi lis BS-300 a lamačku BS-10. Pro mé měření byl využit lis BS-300 pro měření pevnosti v tlaku a lamačka BS-10 pro měření pevnosti v tahu za ohybu. Byl využit trojbodový ohyb.

V každém časovém intervalu (1, 7 a 28 dní) byly změřeny 3 testovací tělesa od každé směsi. Nejprve byly tělesa zlomeny, na poloviny, na lamačce BS-10. Poté byly postupně změřeny pevnosti v tlaku na jednotlivých polovinách. K tomuto měření byl používán BS-300.

### **2.3.2 Kalorimetrická měření**

Izotermickým kalorimetrem TAM AIR (TA Instruments) bylo sledováno tuhnutí pojiva v závislosti na přísadách. [31] Měření při laboratorní teplotě probíhalo v plastových ampulích o objemu 15 ml. Měření při zvýšené teplotě bylo prováděno pomocí nástavce AdMix [32] Nástavec umožňuje odděleně natemperovat suchou složku, záměsovou vodu a následně je smíchat přímo uvnitř kalorimetru. Pomocí tohoto postupu měření, neobsahuje počátek kalorimetrické křivky temperační teplo, které zkresluje výsledky v prvních 20 min měření a může částečně ovlivnit i polohu ostatních hydratačních píků. [33] Navážky vzorků klesaly s rostoucí teplotou měření (25 °C – 4 g, 35 °C – 3 g, 50 °C – 2 g), aby byla vlivem urychlení vývoje tepla zajištěna izotermicita vzorku [34]. Měření vždy probíhalo proti referenčnímu materiálu, kterým byla demineralizovaná voda o množství, které odpovídalo tepelné kapacitě daného vzorku. [35]

### **2.3.3 Rastrovací elektronový mikroskop**

Struktura pojiva byla zobrazena pomocí elektronového mikroskopu ZEIS EVO LS 10 (SEM). Vzorky po kalorimetrii byly vyjmuty z lahviček a zbrušena na kvádr o rozměrech přibližně 5 × 5 × 10 mm. Takto připravený vzorek byl zalit do pryskyřice, ze kterého byl leštěním

připraven výbrus. Pro zvýraznění chemického složení byly snímky pořízeny pomocí zpětně odražených elektronů.

K měření byly vybrány vzorky s 0, 1 a 50 % separátu. Dále byl změřen i čistý magnetický separát.

#### **2.3.4 Stanovení doby tuhnutí**

Ke stanovení doby tuhnutí byl použit Vicatův přístroj dle normy ČSN EN 196-3. Vzorky byly připraveny pastách o množství 300 g a vodním součiniteli w/b - 0,4 stejným postupem jako v kapitole 2.3.1. Pro zamezení vysychání probíhalo měření pod vodou při teplotě 22 °C a v momentu, kdy byla penetrace menší než  $6 \pm 3$  mm nad skelnou podložkou, byla zaznamenána doba od zamíchání směsi. Tato doba byla považována za počátek tuhnutí.

Po otočení prstence byla na Vicatově přístroji vyměněna za jehlu s detekčním kroužkem pro penetraci 0,5 mm. Za konec tuhnutí se považovala doba, kdy jehla do směsi neotlačila kroužek na konci jehly čili průnik nebyl větší nebo rovno 0,5 mm.

#### **2.3.5 Stanovení magnetické síly**

K tomuto stanovení byl využit universální zkušební stroj INSTRON 5985. Byla měřena síla potřebná k odtrhnutí magnetu od testovacího tělesa. Toto těleso bylo přichyceno do svorky a ta byla umístěna do spodních čelistí přístroje. Pro větší citlivost měření byla využita měřící hlava, která měřila sílu do 10 kN. Magnet byl nastaven do polohy, kdy se těsně dotýkal měřeného tělesa a tato poloha byla vynulována. Následně byl magnet odtažen do takové vzdálenosti od tělesa, aby jej už těleso nemohlo přitahovat. Tato vzdálenost byla nastavená jako nulová hodnota. Opět byl magnet nastaven tak, by se těsně dotýkal povrchu tělesa a bylo spuštěno měření. Přístroj zaznamenal hodnoty síly a vynesl data do grafu. Pík na grafu znázorňoval největší potřebnou sílu k odtažení magnetu. Tato hodnota byla zaznamenána jako magnetická síla testovaného tělesa. Každé těleso bylo proměřeno ze 3 stran.

#### **2.3.6 Rozlivy**

K stanovení konzistence cementových past bylo využito střešacího stolku. Měření proběhlo pro všechny vzorky od čisté cementové pasty až po 50% obsah magnetického separátu. Vodní součinitel byl použit w/b – 0,45. Na čistý povrch střešacího stolku byl do středu položen kovový kužel. Tento kužel byl naplněn vzorkem cementové pasty. Po naplnění se kužel kolmo zvedl a pasta se roztekla po povrchu střešacího stolku. Po 30 vteřinách byla zaznamenána hodnota

rozlivu dané pasty. Následně pomocí 15–ti otřesu s konstantní frekvencí jeden úder za sekundu, byla pasta ještě více rozprostřena na povrchu stolku. Hodnoty rozlivů byly měřeny ve dvou na sobě kolmých směrech. Tyto hodnoty se průměrovaly.

### **2.3.7 Termogravimetrie**

Charakterizace amorfních a krystalických hydratačních produktů v závislosti na obsahu magnetického separátu byla analyzována termogravimetrií a diferenční kalorimetrií na přístroji SETSYS Evolution (SETARAM). [31], [36]

Při vlastním stanovení byla navážka vzorku, která podle jeho povahy experimentu činila 10 až 50 mg. Analýza byla prováděna ohřevem vzorku  $20\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  do teploty  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Hydratace pojiva byla před analýzou v rozdrceném vzorku zastavena pomocí acetonu, který byl následně při laboratorní teplotě za vakua odpařen. [37], [38], [39]

### 3 Výsledky a diskuse

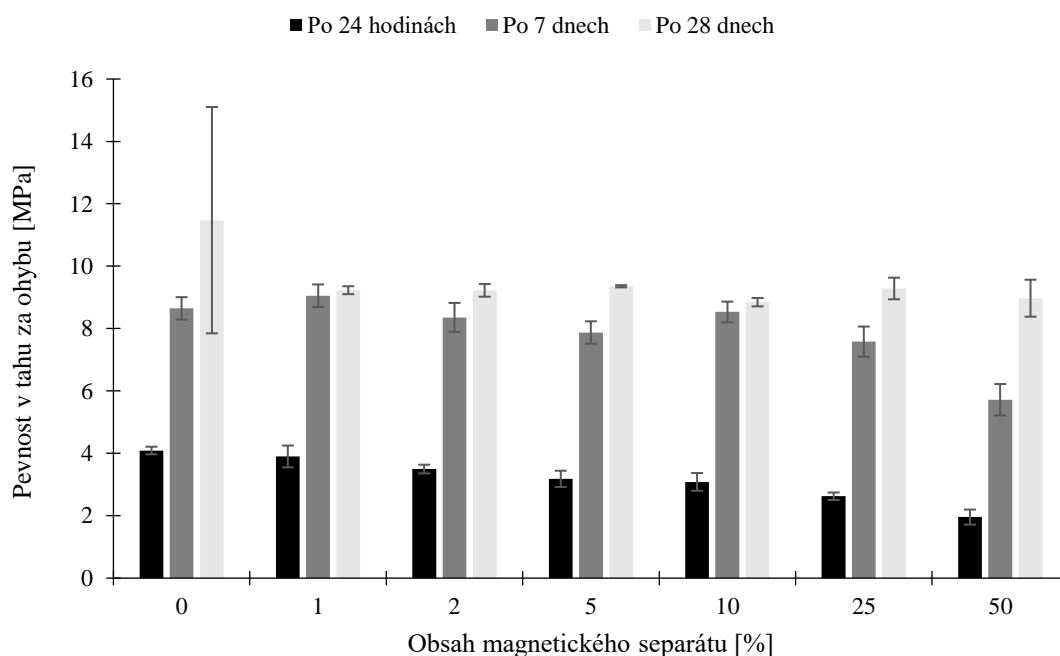
#### 3.1 Mechanické vlastnosti

V této kapitole jsou uvedeny jednotlivé pevnosti vzorků za ohybu a v tlaku. Pevnosti byly měřeny na vzorcích, ve kterých byla vždy část cementu nahrazena podílem magnetického separátu popele z elektrárny Tisová. Výsledky jsou uvedeny v tabulce (Tab. 4) a na obrázcích (Obr. 9, Obr. 10).

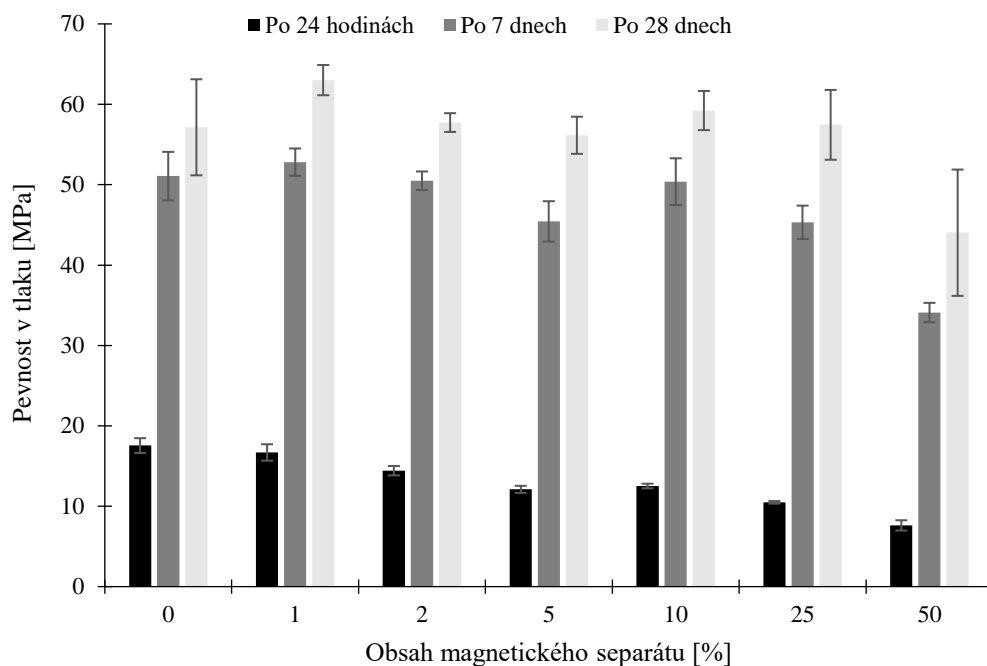
Tab. 4: Mechanické vlastnosti

Obsah separátu [%]	Po 24 hod		Po 7 dnech		Po 28 dnech	
	v ohybu [MPa]	v tlaku [MPa]	v ohybu [MPa]	v tlaku [MPa]	v ohybu [MPa]	v tlaku [MPa]
0	4,09	17,55	8,65	51,07	11,48	57,14
1	3,90	16,69	9,05	52,81	9,23	63,00
2	3,50	14,42	8,36	50,49	9,23	57,73
5	3,18	12,10	7,87	45,44	9,36	56,15
10	3,08	12,52	8,53	50,38	8,85	59,22
25	2,62	10,48	7,58	45,32	9,29	57,45
50	1,96	7,62	5,72	34,10	8,97	44,03

V grafech jsou vyneseny chybové úsečky získané ze směrodatných odchylek.



Obr. 9 Pevnost v tahu ohybem



**Obr. 10 Pevnost v tlaku**

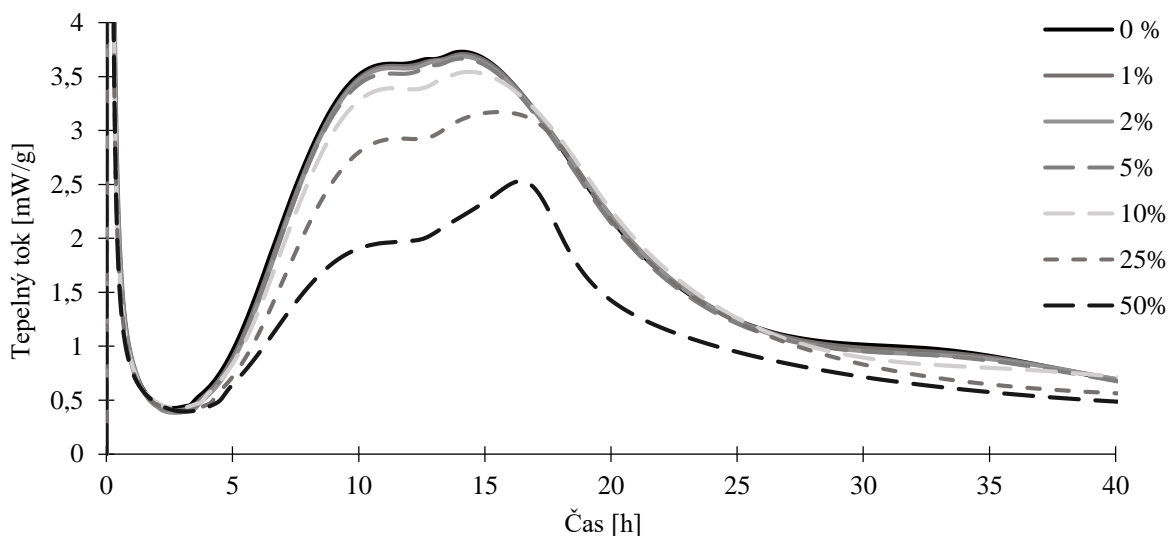
Pro pevnost v ohybu po 24 h hydratace jde vidět, že pojivo z čistého portlandského cementu má vyšší pevnosti než pojivo, kde je cement nahrazen magnetickým separátem. Pevnosti po 7 dnech vykazují pokles pouze pro vzorky s obsahem separátu 25 a 50 %. Po 28 dnech hydratace nabývají pevnosti všech vzorků pojiv stejných hodnot.

U pevností v tlaku jsou výsledky obdobné. Po jednom dni pevnosti klesají s přidáním separátem. Toto může být způsobeno pomalým průběhem pucolánové reakce z amorfního podílu, který je obsažen v magnetickém separátu. Po 7 dnech trend pevností v tlaku shodný s pevnostmi v tahu za ohybu. Po 28 dnech hydratace se pevnosti v tlaku do obsahu magnetického separátu 25 % téměř vyrovnali, jen v případě posledního vzorku s obsahem magnetického separátu 50 % došlo pevnostnímu poklesu. Při srovnání výsledků s mletým ložovým popelem bez magnetické separace je patrné, že mletý magnetický separát v cementových pojivech způsobuje nižší pokles pevností v rozsahu náhrady 0–50 %. [40]

### 3.2 Zbarvení

Změna zbarvení nebyla příliš výrazná, jak můžeme vidět na obrázku (Obr. 8). Magnetický separát zbarvoval výrazně pojivo hnědou barvou až od podílu 10 % a více. Při malé náhradě cementu magnetickým separátem se zbarvení nemění.

### 3.3 Izotermická kalorimetrie

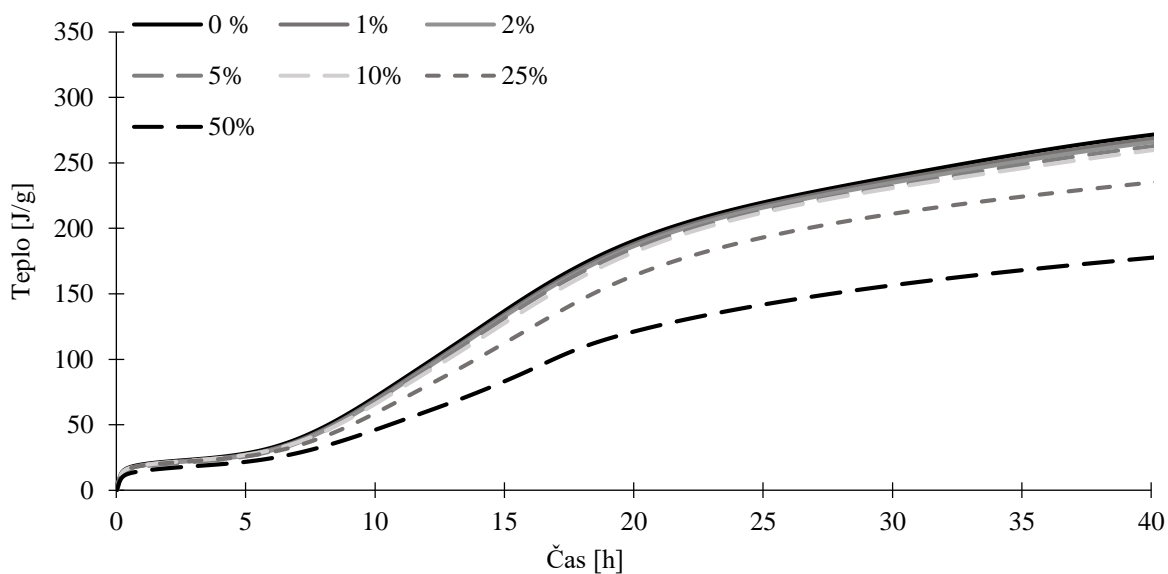


*Obr. 11 Hydratační křivka pojiv při teplotě 25 °C*

Kalorimetrie provedena při 25 °C je uvedena na obrázku (Obr. 11). Magnetický separát má minimální vliv na průběh hydratace v pre-indukční a indukční periodě hydratace cementu, který je známkou minimálního obsahu oxidu vápenatého. [40], [41] Precipitace portlanditu, která se projevuje na kalorimetrické křivce zubem na začátku akcelerační periody kalorimetrické křivky cementu je téměř bez změny a lze tedy očekávat, že se s magnetickým separátem do cementového pojiva nezanášá vysoce reaktivní hlinitanové fáze. [42] Tepelný tok v maximu hlavního hydratačního píku klesá s rostoucím obsahem magnetického separátu. Nicméně pokles je vždy přibližně o 10 % nižší, než kdyby se jednalo o pouhý zředovací efekt. Ovšem nemusí to nutně znamenat, že se jedná o pucolánovou reakci, která se projevuje v pozdější době, ale spíše o takzvaný efekt plniva, který způsobuje urychlení hydratace cementu. [43], [44], [45] Mezi hlavním hydratačním píkem a píkem vyčerpání síranů se objevuje nový pík (zub) na křivce. Hydratace za vyšších teplot potvrdily, že se jedná o samostatný hydratační pík, který se s obsahem magnetického separátu postupně ztrácí. Zajímavé je, že se nejedná o charakteristiku použitého cementu, ale podobný pík lze pozorovat i na kalorimetrických křivkách publikovaných v odborné literatuře, ovšem nezabývají se jím. [34], [46] S rostoucím obsahem magnetického separátu dochází k postupnému zvýrazňování píku vyčerpání síranů s mírným trendem jeho zpoždování, které je nejspíše spojeno s obsahem anhydritu (zdroj síranů pro tvorbu ettringitu) v magnetickém separátu. [47], [48] Zvýrazňování vyčerpání síranů je podobné

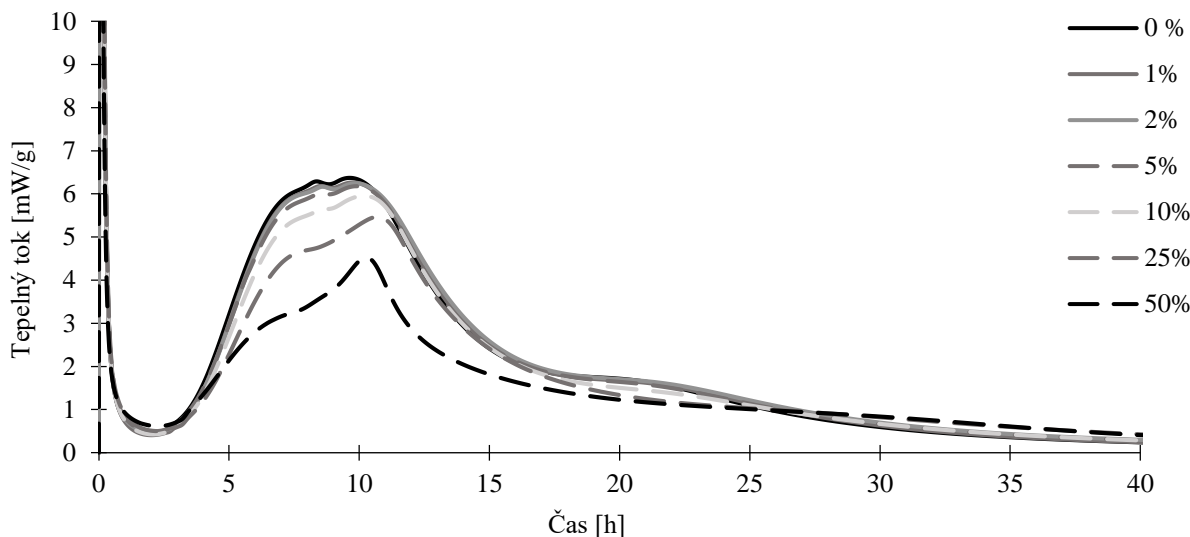
hydrataci cementu s obsahem metakaolinu, který do pojiva vnáší amorfni hlinitokřemičitany, které se svým obsahem výrazně zvyšují intenzitu píku vyčerpání síranů. [49], [50], [51] Koleno hlavního hydratačního píku v oblasti 35 h hydratace je dle literatury spojováno s přeměnou ettringitu na monosulfát a s rostoucím obsahem magnetického separátu dochází k jeho posunu čase až na 70 h hydratace pro vzorek s obsahem separátu 50 %. [52]

Celkové teplo, které se uvolnilo během hydratace je největší opět u čistého portlandského cementu 270 J/g po 40h hydratace. Obsah separátu v množství 1–10 % moc neovlivňuje uvolněné teplo a křivky se moc neliší. Naopak vzorek s 25 % separátu má ze začátku menší množství uvolněného tepla, ale po 152 hodinách se opět toto množství blíží ostatním vzorkům. U vzorku s 50 % separátu je množství uvolněného tepla nejmenší. Můžeme shrnout, že uvolněné celkové hydratační teplo klesá během prvního týdne hydratace s množstvím separátu, ale později dochází k jeho vyrovnání s čistým portlandským cementem, což je známka probíhající pucolánové reakce. [53]



*Obr. 12 Integrální křivka-25 °C*

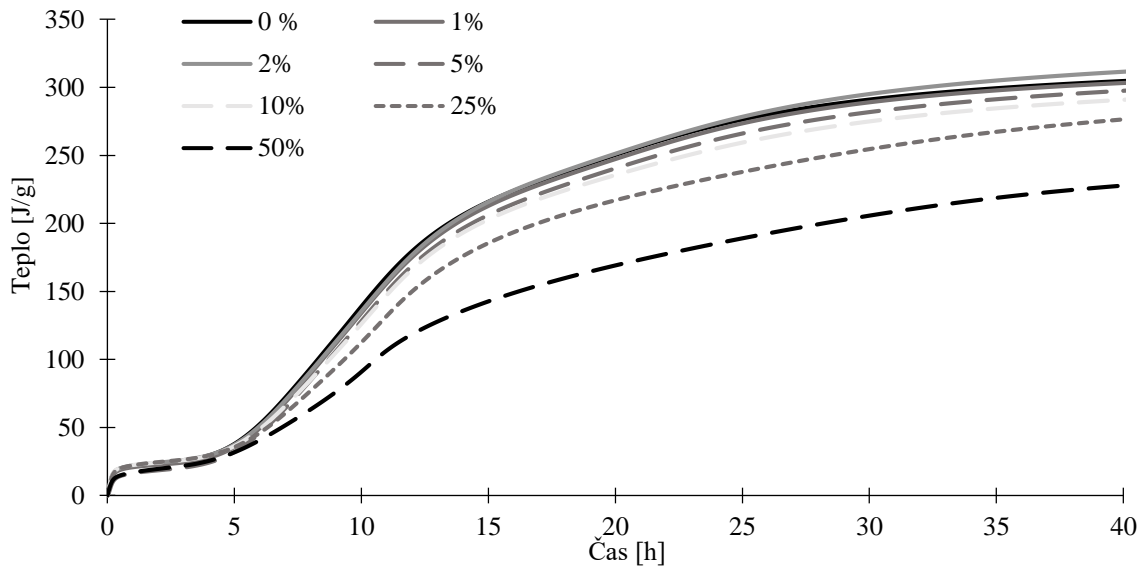




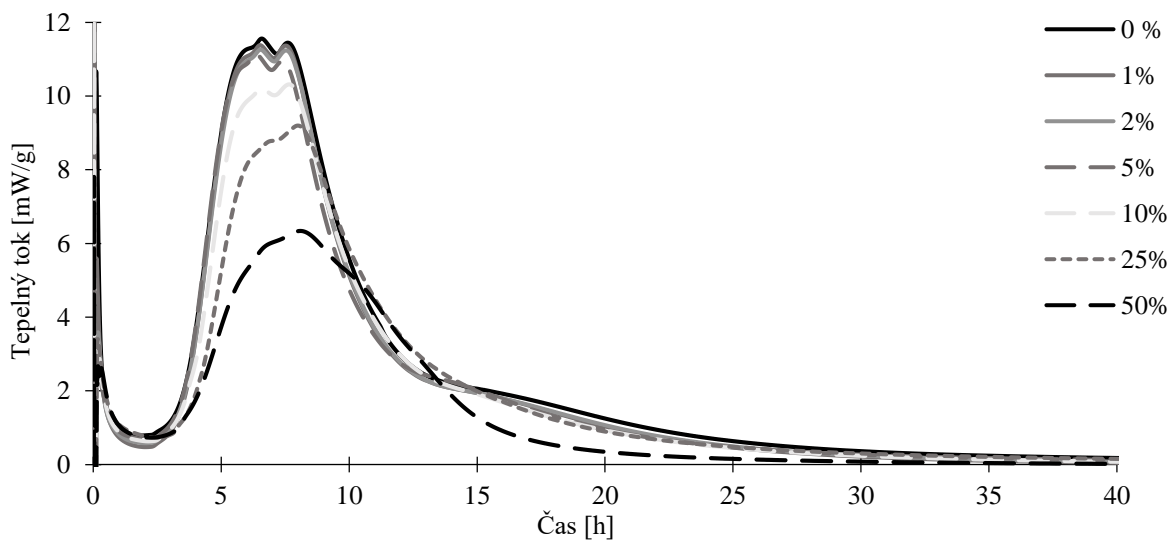
**Obr. 13 Hydratační křivka-35 °C**

Při teplotě hydratace 35 °C (Obr. 13) dochází k urychlení hydratace v čase za současně vyšší dosahované hodnoty tepelného toku v maximech hlavních hydratačních píků. Nepatrnou změnu lze pozorovat ve vyšším tepelném toku během indukční periody pro vzorek s obsahem magnetického separátu 50 %. Tento efekt podporuje přítomnost pucolánové reakce metakaolinového typu, protože cement typu CEMI nebo CEMII/B-S téměř nevykazuje nárůst tepelného toku v indukční periodě proti pojivu s obsahem metakaolinu. [54] Celkové hydratační teplo (Obr. 14) bylo pro vzorek bez magnetického separátu 302 J/g po 40 h hydratace. Trend byl zde podobný jako v případě 25 °C hydratace. Vyšší hodnota celkového hydratačního tepla o 8 J/g pro vzorek s 2 % magnetického separátu proti referenci je v rámci chyby stanovení, tedy shodná.

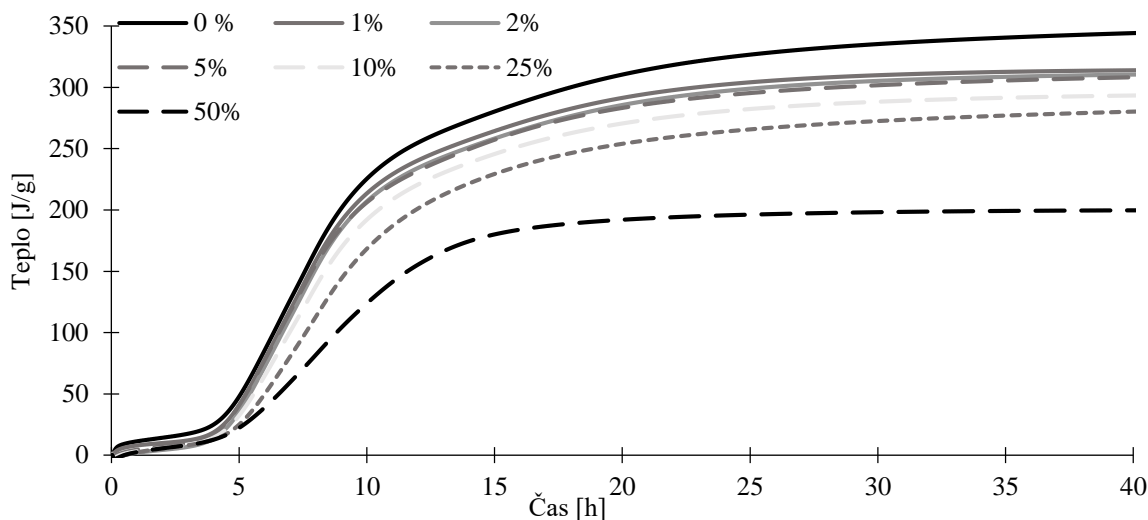
Hydratace při teplotě 50 °C (Obr. 15) je podobná v indukční periodě s hydratací při 35 °C, ale zase se liší v oblasti vyčerpání síranů. Při této teplotě hydratace je na kalorimetrických křivkách jasně patrný nový hydratační pík, který je od obsahu magnetického separátu 25 % velmi nevýrazný. Je zajímavé, že s rostoucí teplotou hydratace dochází k utlumování procesu vyčerpání síranů, na rozdíl od pucolánů metakaolinového typu. [54], [50] To není pozorováno ani v případě vysokopecní strusky a vysokoteplotního úletového popílku. Ovšem zejména v případě vysokopecní strusky, ale také i popílku je pozorován výrazný pokles tepelného toku po hlavní hydrataci pro vysoké náhrady cementu, který je v našem případě pozorován pro vzorek s obsahem magnetického separátu 50 % v čase 15–20 h. [55]



*Obr. 14 Integrální křivka-35 °C*



*Obr. 15 Hydratační křivka-50 °C*



Obr. 16 Integrální křivka-50 °C

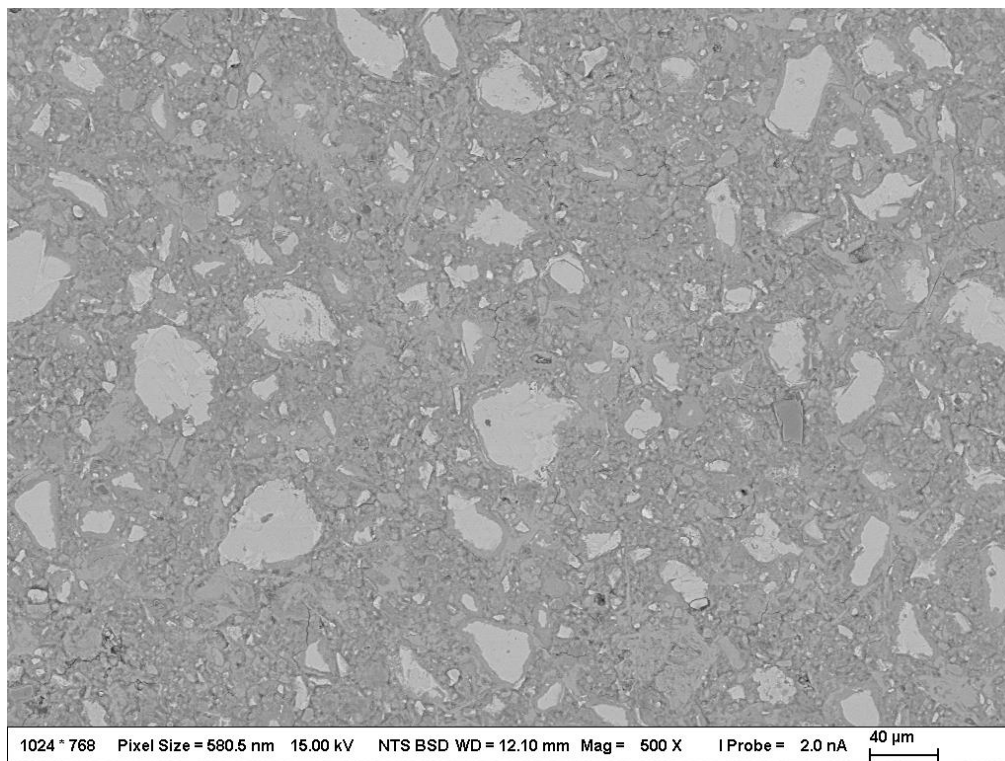
Vývoj celkového hydratačního tepla je odlišný proti předchozím teplotám hydratace. I přes použití admix ampulí neměl vzorek a záměsová voda shodnou teplotu v okamžiku zamíchání a je vliv negativního tepelného toku na počátku křivek. Ovšem i přes to je patrné, že hydratační teplo v čase neroste v případě vzorků s magnetickým separátem tak rychle jako v případě čistého cementu. Podobný trend byl pozorován v případě hydratace metakaolinu. [54]

### 3.3.1 Aktivační energie

Aktivační energie jsou vypočteny z grafů hydratačních křivek cementů. Pro výpočet  $E_a$  jsou dvě metody buď pomocí hydratačního stupně  $\alpha$  [56] nebo pomocí tepelného toku charakteristických procesů. [57], [58] Pro mé výpočty byla použita druhá metoda. Z tabulky (Tab. 5) si lze povšimnout klesajícího trendu aktivační energie na vzrůstajícím obsahu magnetického separátu. Píky I, II a III představují hlavní hydratační pík, neznámý pík a pík vyčerpání síranů.

Tab. 5: Aktivační energie [kJ/mol]

Obsah mag. separátu [%]	Píky		
	I	II	III
0	-36,7176	-36,6306	-35,7161
1	-36,0669	-36,2659	-35,7024
2	-35,9075	-35,9748	-35,5373
5	-36,0085	-36,0145	-34,7817
10	-34,6414	-34,3266	-34,0424
25	-34,327	-35,3025	-33,8152
50	-32,6897	-33,5493	-29,0929



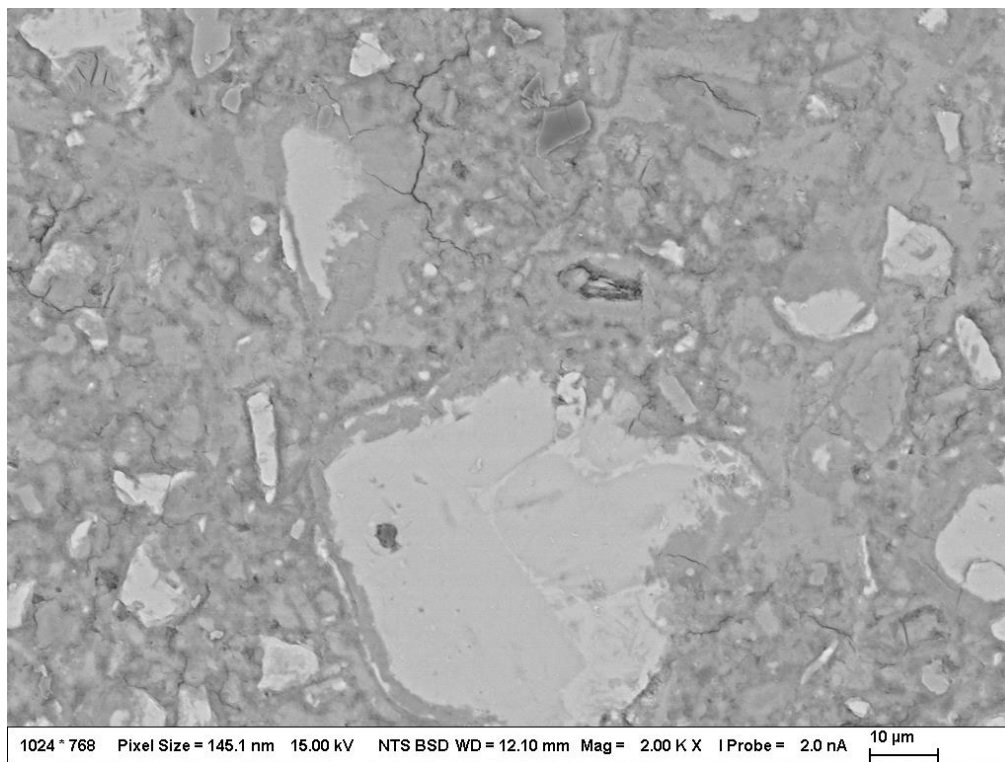
*Obr. 17 Zobrazení struktury cementového pojiva bez magnetického separátu po 168 h při 25 °C*

### **3.4 Skenovací elektronová mikroskopie**

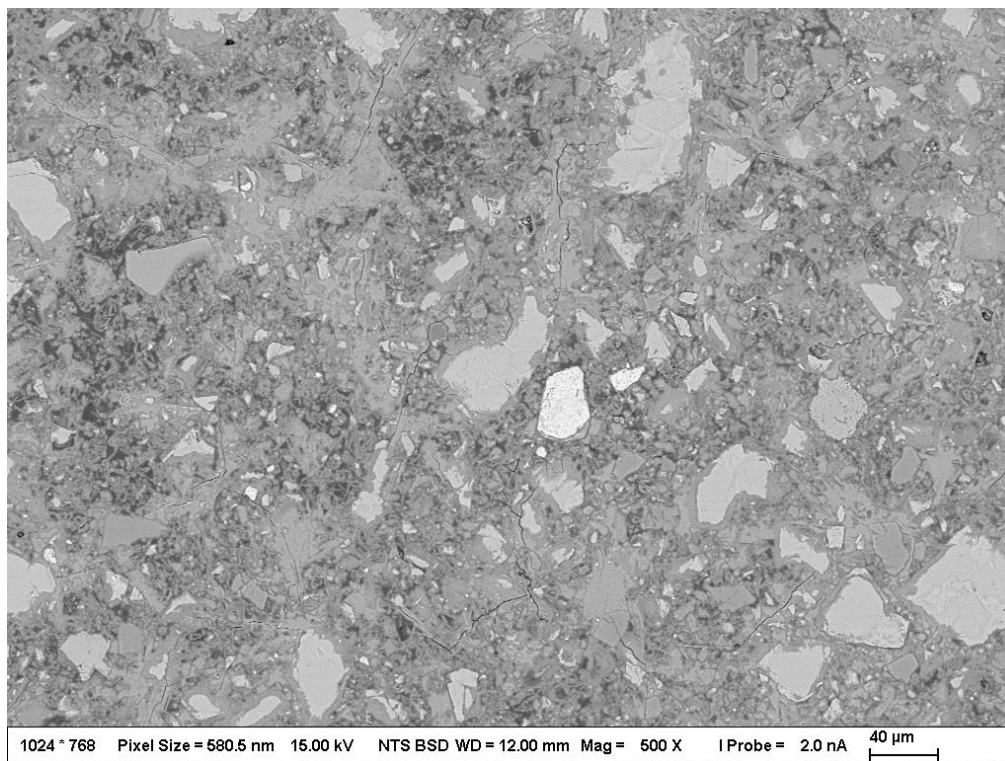
Na obrázku (*Obr. 17*) je zobrazeno pojivo bez obsahu magnetického separátu. Po týdnu hydratace zůstávají nezdyhatovaná pouze největší zrna cementu. Pojivo je kompaktní bez výrazného množství trhlin i přes vysoký vodní součinitel použitý na kalorimetrickou analýzu. V detailu na obrázku (*Obr. 18*) je patrná několik mikrometrů silná vrstva hydrátů kolem zrn cementu.

Na obrázku (*Obr. 19*) je zobrazen vzorek s 1% obsahem magnetického separátu. Struktura vzorku je méně kompaktní a lze pozorovat několik světlých částic, které jsou součástí magnetického separátu. Z detailu na obrázku (*Obr. 20*) lze pozorovat přibližně stejně velké zrno cementu a zrno magnetického separátu s vysokým obsahem železa. Kolem tohoto zrna magnetického separátu není pozorován obal tvořený hydratačními produkty, jako tomu je v případě cementu. Je tedy pravděpodobné, že částice magnetického separátu s vysokým obsahem železa jsou pouze plnivem. Výčet bodové analýzy prvkového zastoupení v místě měření je vyčteno v tabulce (*Tab. 6*) **Chyba! Nenalezen zdroj odkazů.**, ze kterého je zřejmé,

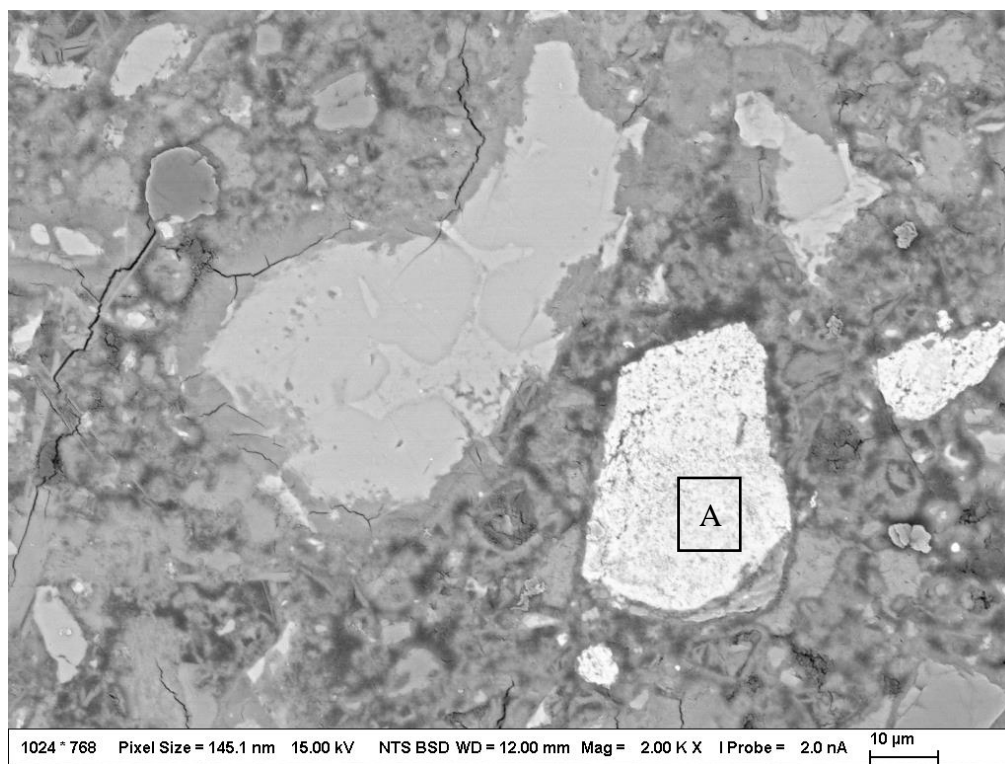
že je tato částice magnetického tvořena téměř pouze z oxidů železa. Bod analýzy je uveden na obrázku (*Obr. 20*) značkou A.



***Obr. 18 Detail hydratačních produktů kolem zrna cementu pojiva bez magnetického separátu***



*Obr. 19 Zobrazení struktury cementového pojiva s 1 % magnetického separátu po 168 h při 25 °C*

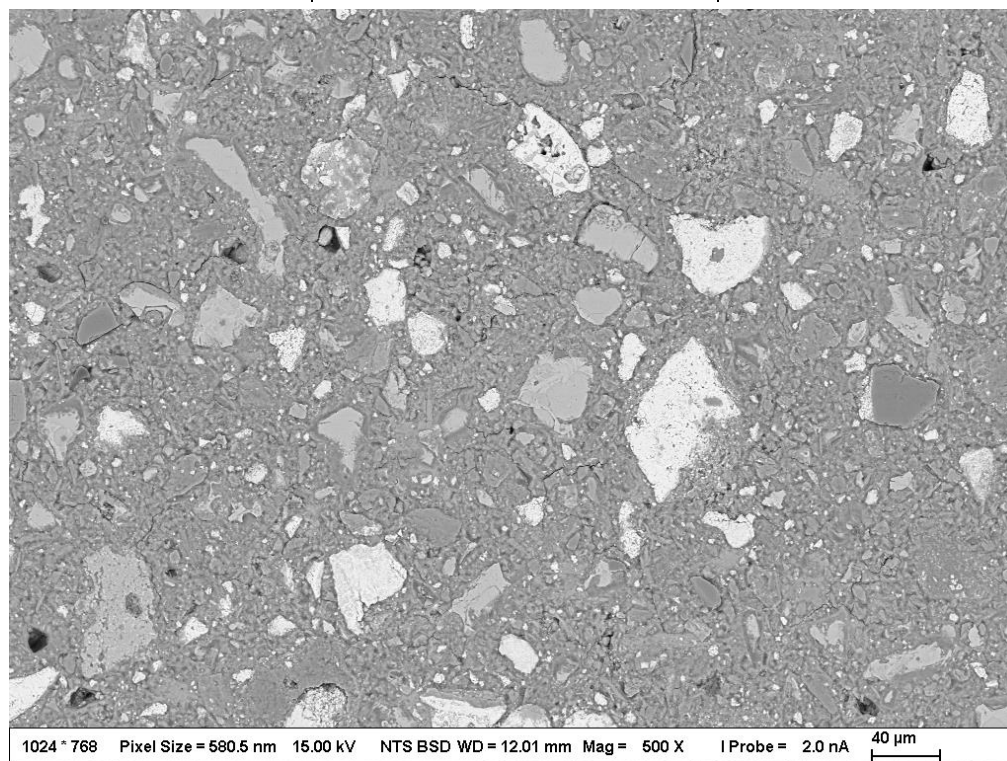


*Obr. 20 Detail hydratačních produktů kolem zrna cementu a magnetického separátu (1%)*

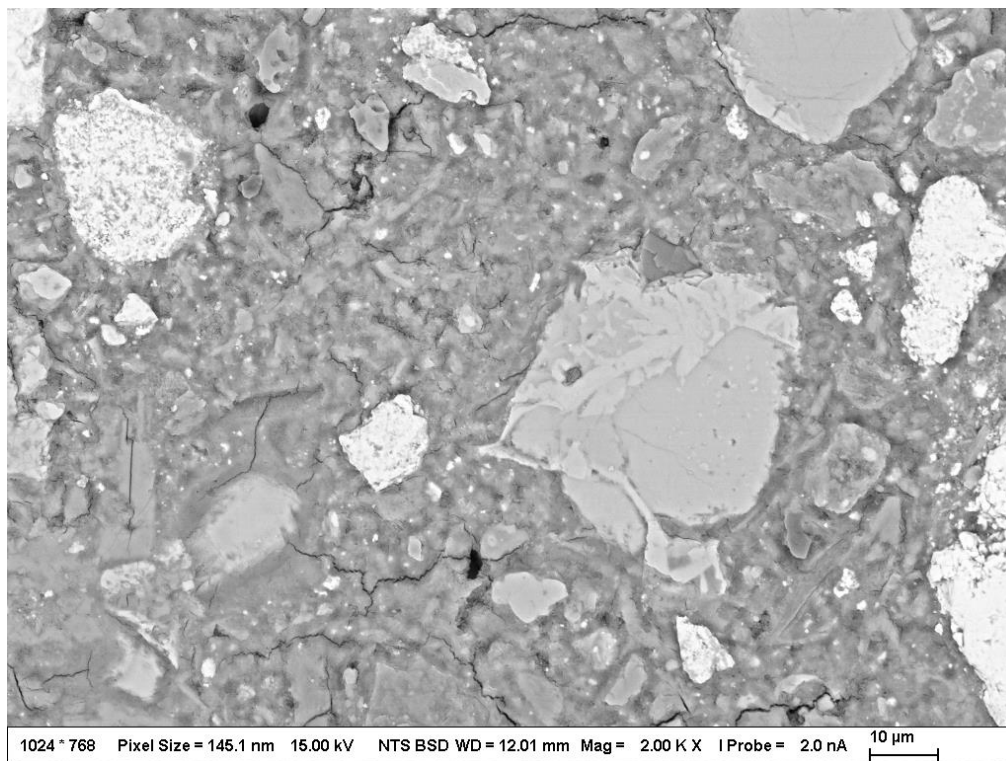
Na obrázku (*Obr. 21*) je vyobrazen snímek se vzorkem, který obsahuje 50 % magnetického separátu. Struktura pojiva se nejvíce podobá vzorku bez magnetického separátu. Na snímku lze pozorovat hrubé částice o velikosti desítek mikrometrů, pak částice o jednotkách mikrometrů magnetického separátu. To odpovídá naměřené bimodální křivce distribuce velikosti částic uvedené v kapitole 2.1.1. Nicméně ani v detailu (*Obr. 22*) nejsou jasně patrné hydratační produkty kolem velkých zrn magnetického separátu, které by byly spojeny s pucolánovou reakcí. Nejspíše nositelem pucolánové reakce budou částice malé, popřípadě s nízkým obsahem železa.

**Tab. 6 Složení vzorku na Obr. 20**

Prvek	Hmotnostní [%]	Atomová [%]
O	30,15	59,00
Al	0,73	0,85
Si	0,93	1,04
Ca	3,69	2,88
Ti	0,37	0,24
Mn	3,55	2,02
Fe	60,57	33,96

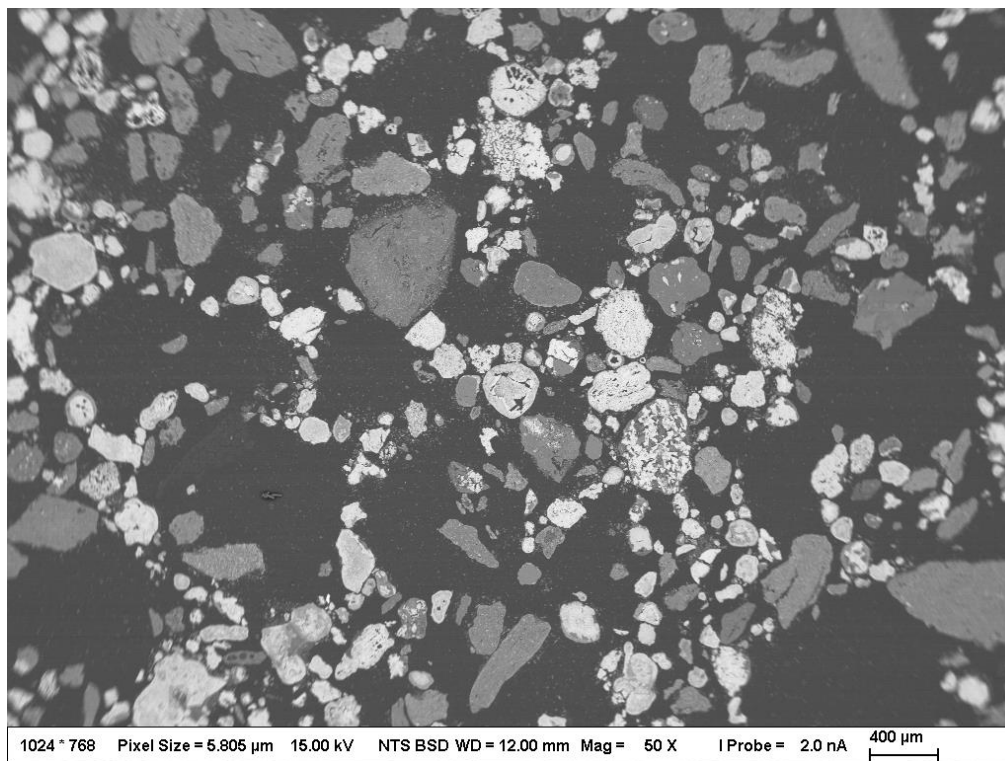


**Obr. 21 Snímek vzorku s 50% obsahem magnetického separátu**



*Obr. 22 Detail vzorku s 50% obsahem magnetického separátu*

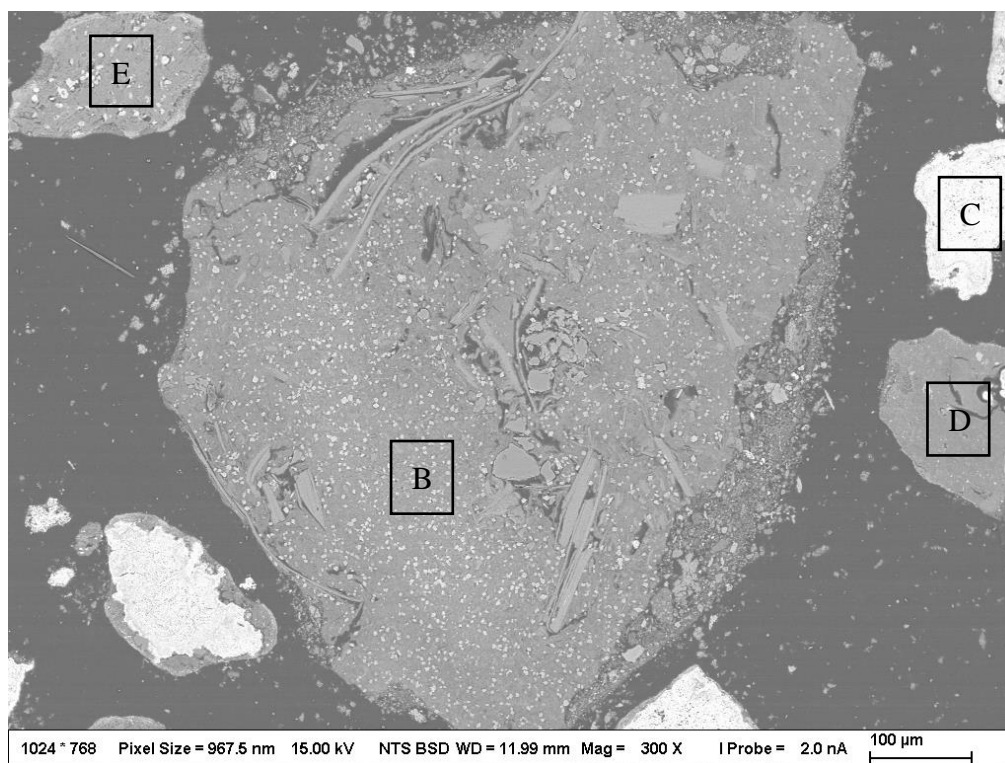




***Obr. 23 Struktura nemletého magnetického separátu***

Snímek nemletého magnetického separátu je zobrazený na obrázku (*Obr. 23*). Ze snímku je patrné, že magnetický separát obsahuje zpravidla částice kulovitého tvaru s vysokým obsahem a téměř bez železa. Nicméně v detailu na obrázku (*Obr. 24*) lze vidět, že velká tmavá zrna separátu. Obsahují rozptýlené malé částice železa, proto byly přitahovány magnetickým polem během separace. Na několika typech částic byly provedeny bodové analýzy na prvkové složení, která jsou shrnuta v tabulce (*Tab. 7*). Světlé částice obsahují převážně sloučeniny železa, na rozdíl od tmavých, které železa obsahují přibližně o řád méně a jsou majoritně složeny z hlinito-křemičitanů. Tyto částice, díky poměru  $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$  2 : 1, mohly vzniknout výpalem jílu obsažených v uhlí. Hlavní složkou jílu jsou jílové minerály, které samy o sobě jsou v cementových pojivech, protože snižují adhezi mezi cementem a kamenivem v betonech. [59], [60] Ovšem pokud jsou jíly vystaveny vysoké teplotě, dochází k jejich dehydroxylaci a vymizí negativní jílový efekt. [61] Jíly obecně obsahují více typů jílových minerálů, z nichž hlavní jsou kaolinit, montmorillonit a illit. Kalcinací získává pucolánové vlastnosti zejména kaolinit. [62] Montmorillonit má optimální teplotu kalcinace 850 °C a illit 900 °C, tedy vyšší než v případě kaolinitu, kterému při těchto teplotách výpalu se reaktivita rychle snižuje. [63], [64] Při teplotě hoření uhlí 850 °C během fluidním spalování, je teplota příliš vysoká aby, vypálený kaolinitický

jíl měl vysokou reaktivitu nebo vznikají ideální podmínky pro výpal illiticko-montmorilionického jílu, který má i tak sám o sobě nízkou reaktivitu. S ohledem na to, že popílek pochází z uhlí těženého v sokolovské pánvi, kolem které jsou ložiska vysoce čistých kaolinů, je pravděpodobnější, že se jedná o kaolinit, který ztratil vysokou kalcinační teplotou svoji reaktivitu, protože při teplotách 800 °C a vyšších dochází ke zmenšování měrného povrchu, vzniku krystalických fází. Nejvyšší reaktivity dosahují kaoliny kalcinované při teplotě 700 °C. [65], [66]



**Obr. 24** Detail struktury částic nemletého magnetického separátu

**Tab. 7** složení vzorku na Obr. 24

B		
Prvek	Hmotnostní [%]	Atomová [%]
O	44,49	61,12
Mg	2,15	1,94
Al	16,09	13,11
Si	22,13	17,32
K	1,71	0,96
Ca	1,09	0,6
Ti	1,46	0,67
Fe	10,89	4,29

C		
O	27,00	55,63
Mg	1,10	1,49
Si	0,16	0,19
Ca	1,80	1,48
Mn	2,12	1,27
Fe	67,31	39,73
Br	0,52	0,21
D		
O	47,56	62,64
Mg	0,23	0,20
Al	20,78	16,23
Si	23,09	17,32
K	0,38	0,2
Ca	0,26	0,14
Ti	5,80	2,55
Fe	1,90	0,72
E		
O	45,75	62,43
Na	0,54	0,51
Mg	1,31	1,18
Al	15,14	12,25
Si	22,09	17,17
K	0,95	0,53
Ca	1,20	0,65
Ti	2,66	1,21
Fe	10,35	4,05

### 3.5 Doba tuhnutí

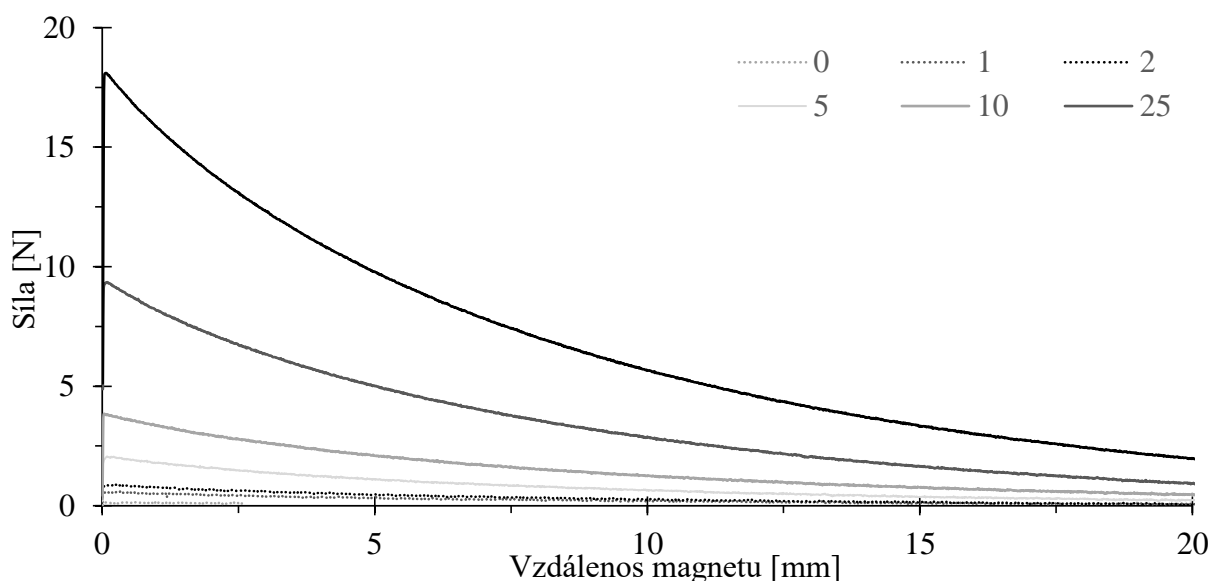
V následující tabulce (*Tab. 8*) jsou uvedeny časy počátku a konce tuhnutí u všech vzorků. S rostoucím obsahem magnetického separátu dochází k rychlejšímu dosažení počátku i konce tuhnutí. Podobný trend lze pozorovat i v případě mletého ložového popela. [40] Stejný trend urychlování počátku i konce tuhnutí lze pozorovat i u pojiv s kalcinovanými jíly, jako jsou metakaoliny, čímž další metoda potvrzuje, že právě kalcinovaný jíl je pucolánem obsaženým v magnetickém separátu. [67], [68] Ostatní příměsi jako je vysokopecní struska a úletový popílek zpravidla počátek i konec tuhnutí s jejich rostoucím obsahem prodlužují. [69]

**Tab. 8: Doba tuhnutí**

m [%]	$t_p$ [min]	$t_k$ [min]	h [mm]
0	267	348	7
1	280	324	9
2	267	309	9
5	267	313	13
10	255	309	15
25	244	318	22
50	216	307	25

### 3.6 Magnetická síla

Na následujícím obrázku (Obr. 25) je vyobrazena závislost působící síly na vzdálenosti magnetu. Z grafu vyplývá, že vzorek s největším množstvím magnetického separátu potřeboval největší odtrhovou sílu. Toto je způsobeno největším množstvím magnetických sloučenin (hematit a magnetit) ve vzorku. Také zde lze pozorovat lineární zmenšení působící síly ku klesajícímu množství separátu ve vzorku. I čistý portlandský cement vykazoval slabé působení síly. Tato síla vznikla díky přirozenému obsahu železa v portlandském slínku. Cement typu CEMI vykazuje paramagnetické chování a pokud se k němu přidává úletový popílek z vysokoteplotního spalování uhlí dochází k nárůstu magnetické susceptibility. V průběhu hydratace dochází k jejímu mírnému poklesu. [70] Např.: metakaolin, který obsahuje mnohem méně železa než úletové popílký, zvyšuje hodnotu magnetické susceptibility jen minimálně. [71]



**Obr. 25 Velikost magnetické síly v závislosti na vzdálenosti magnetu**

### 3.7 Rozlivy

V následující tabulce (*Tab. 9*) je zaznamenána schopnost pasty se rozlít na ploše. V tabulce si lze všimnout klesajícího trendu rozlivu s přibývajícím obsahem separátu. Nicméně při obsahu magnetického separátu 1 a 2 % došlo k mírnému zvýšení jak rozlivu, tak setřesu. To může být způsobeno bimodální distribucí velikostí části magnetického separátu. Cement má střední velikost částic v minimu mezi jednotlivými maximy na distribuční křivce magnetického separátu a mohlo dojít pro tok k vhodnějšímu rozložení distribuce velikosti částic a vzniku tzv. mazacího efektu. [72] Vyšší obsahy magnetického separátu již rozlivy částečně i setřesy snižují. To může být způsobeno zhoršující se schopností toku vlivem rozpustného anhydritu, který je obsažen v magnetickém separátu. [73] Také efektem kalcinovaného jílu, který výrazně zhoršuje reologické vlastnosti cementových směsí a je zpravidla nutné tento problém kompenzovat superplastifikátory. [74], [75] Z výsledků je dále patrné, že s rostoucím obsahem magnetického separátu, se zvyšuje rozdíl mezi rozlivem a setřesem (tedy mezi toku a viskozitou). Toto chování je charakteristické pro kalcinované jíly v cementových pojivech. [76]

**Tab. 9 Stanovení rozlivů**

Obsah mag. separátu [%]	Po 30 s [mm]	Po 15—ti setřesech [mm]
0	200	250
1	215	255
2	210	255
5	165	265
10	165	230
25	160	220
50	140	200

**Tab. 10 Změny objemové hmotnosti**

Obsah mag. separátu [%]	m [g]	Objemová hmotnost [kg·m <sup>3</sup> ]
0	570	2227
1	569	2222
2	566	2211
5	572	2234
10	560	2188
25	569	2222
50	570	2227

### 3.8 Objemová hmotnost

Pro možnosti využití magnetického separátu jako přísady zvyšující objemovou hmotnost pojiva byla sledována hmotnost připravených testovacích těles. Výsledky jsou uvedeny v tabulce (Tab. 10). Z výsledků je patrné, že magnetický separát objemovou hmotnost nezvyšuje, ale ani výrazně nesnižuje. Zřejmě v magnetickém separátu budou z hlediska objemové hmotnosti hrát značnou roli částice s vysokým obsahem železa magnetitu, které objemovou hmotnost zvyšují, [77] ale naopak částice s nízkým obsahem železa budou zřejmě objemovou hmotnost snižovat, což způsobují i kalcinované jíly jako je metakaolin a výsledkem bude objemová hmotnost odpovídající čistému cementu. [78]

### 3.9 Rentgenová difrakční analýza

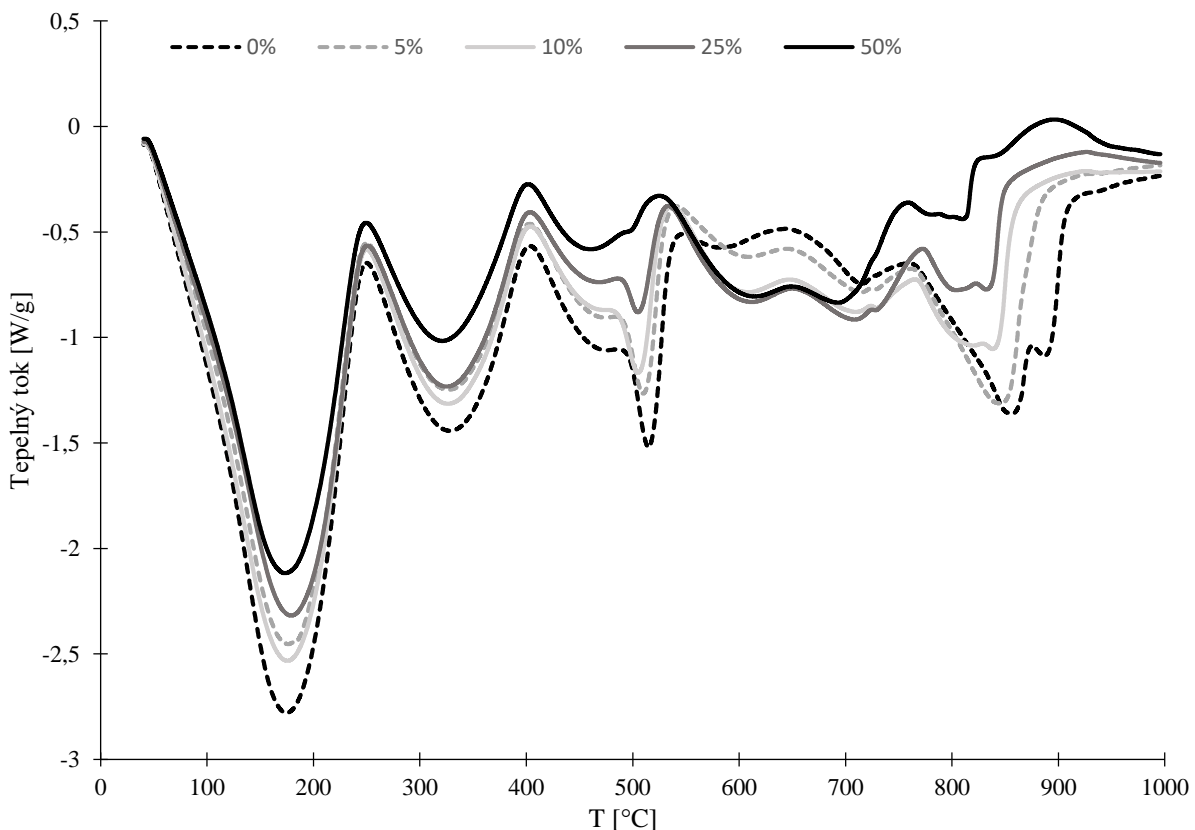
Z výsledků mineralogického složení (Tab. 11) je patrné, že mimo portlandit nedošlo k žádné výrazné změně. Většinou se jednalo o 50% pokles vlivem zředování magnetickým separátem. Ovšem absence portlanditu při 50% obsahu magnetického separátu značí jeho spotřebování na pucolánovou reakci z pravděpodobných kalcinovaných jíků, která může zároveň způsobovat detekované větší množství amorfního podílu. [79]

**Tab. 11 Mineralogické složení vzorku**

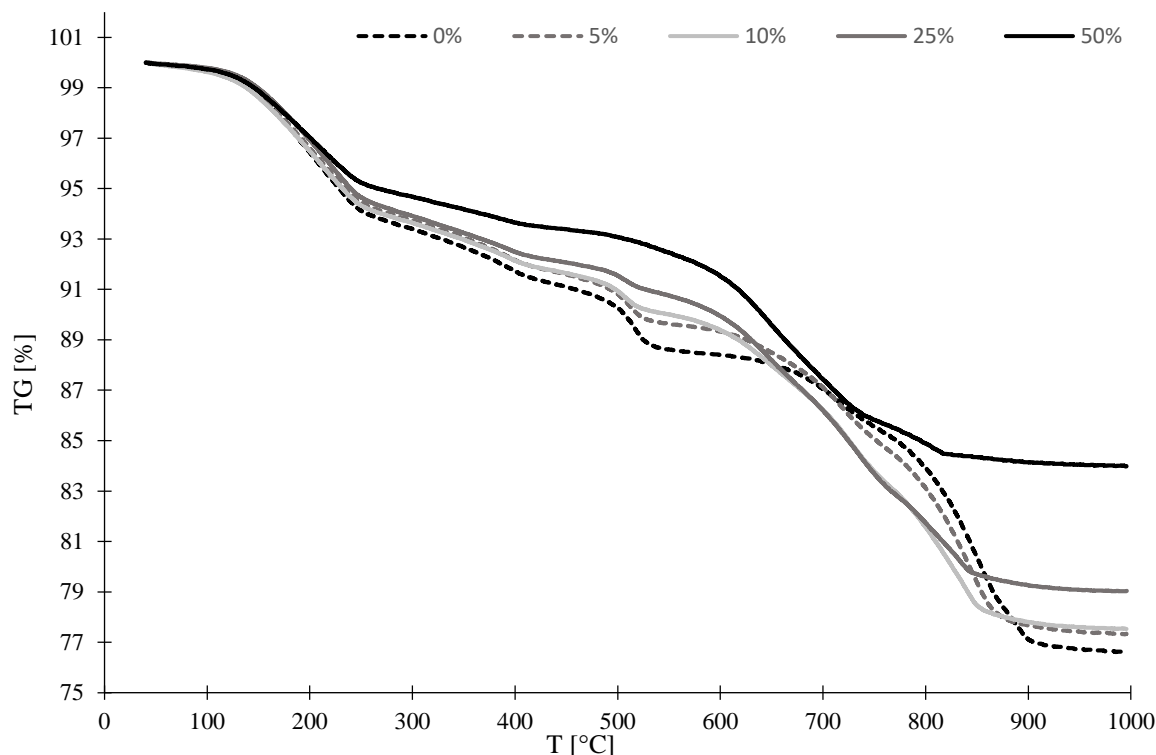
Sloučenina	Vzorec	Podíl pro 0% [%]	Podíl pro 50% [%]
Kalcit	CaCO <sub>3</sub>	10,05	4,37
Portlandit	Ca(OH) <sub>2</sub>	10,70	–
Křemen	SiO <sub>2</sub>	0,77	1,70
Brownmillerit	CaSO <sub>4</sub>	0,26	0,49
Larnite	TiO <sub>2</sub>	4,12	2,06
Hatrurite	Ca <sub>3</sub> (SiO <sub>4</sub> )O	3,35	2,31
Trikalciumaluminát	C <sub>3</sub> A	1,80	3,52
Magnetit	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	–	6,92
Hematit	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	–	2,06
Ortoklas	KAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	–	0,85
Amorfni část	–	68,94	75,73

### 3.10 Termogravimetrie

Na křivce diferenční termické analýzy (*Obr. 26*) se nachází pouze endotermické procesy. Prvním endoterm začíná přibližně od 50 °C s maximem při 180 °C a přísluší komplexním procesům, při kterém dochází k vysoušení volné a fyzikálně vázané vody, rozkladu ettringitu a amorfních hydratačních produktů jako je CSH a C<sub>2</sub>ASH<sub>8</sub>. [54], [80] Další endoterm se nachází s maximem kolem 350 °C, v literatuře není standardně detekovaný, nicméně nedochází k výraznému úbytku hmotnosti a nachází se jak pro čistý cement, tak pro 50 % magnetického separátu. Rozkladný proces v oblasti 500 °C přísluší hydroxidu vápenatému a je patrné, jak s rostoucím obsahem magnetického separátu dochází k jeho postupnému spotřebovávání na pucolánovou reakci. [54], [58], [81] Posun tohoto píku do nižších teplot s rostoucím obsahem magnetického separátu spočívá ve zmenšující se velikosti krystalů rozkládající se fáze. [82] Endotermické píky v oblasti 700–900 °C přísluší rozkladu uhličitanu vápenatého. [83]



*Obr. 26 Diferenční termická křivka*



**Obr. 27** křivka Závislost úbytku hmotnosti na teplotě vzorků po hydrataci při 25 °C

Z termogravimetrické křivky (Obr. 27) je patrné, jak s rostoucím obsahem magnetického separátu klesá hmotnostní úbytek uhličitanu vápenatého, postupně vymizí hmotnostní úbytek pro hydroxid vápenatý, ale zároveň nedochází k výraznému úbytku hydrátů do 250 °C přibližně 6 % pro čistý cement a 5 % pro 50 % magnetického separátu. To jasně potvrzuje spotřebování hydroxidu vápenatého na pucolánovou reakci za vzniku nové pojivové fáze. Výrazný pokles obsahu uhličitanu vápenatého nemusí být nutně spojen pouze se zředovacím efektem, ale může se účastnit reakcí spolu s kalcinovaným jílem z magnetického separátu za vzniku uhličitanových fází a tím minimalizovat pokles pevností. [49], [84], [85]



## ZÁVĚR

Bakalářská práce se zabývala možnostmi využití magnetického separátu z ložového popela v cementových pojivech. Výsledky prokázaly, že možnost využití separátu jako levného barviva by byla možná, ale až od větších náhrad cementu. Pokud pojivo obsahuje malé množství magnetického separátu byla změna šedého zbarvení na hnědé minimální.

S rostoucím obsahem magnetického separátu nedocházelo ke zvyšování objemové hmotnosti pojiva. Proto je jeho použití na zvyšování objemové hmotnosti pojiva v těžkých betonech nepravděpodobné. Mohl by se použít pouze v případě odstranění částic s minimálním obsahem železa.

Magnetický separát obsahuje mimo částic s vysokým obsahem sloučenin železa také částice téměř bez železa. Tyto částice, ale obsahují oxid křemičitý a hlinitý v poměru 2:1, které vznikly kalcinací jílových minerálů obsažených v uhlí a dávají po pomletí magnetickému separátu pucolánové vlastnosti. Proto by magnetický separát mohl najít využití při přípravě betonů stínících před ionizujícím zářením v jaderných elektrárnách nebo rentgenovým zářením v ordinacích. Díky pucolánové aktivitě separátu by mohl v tomto typu betonů nahrazovat část cementu a tím zvyšovat míru pohlcování ionizujícího záření betonu jako celku.

Mimo pojiva by se dal v tomto odvětví využít jako surovina při výrobě cementu, která by díky obsahu kalcinovaných jíků byla zdrojem křemíku, hliníku a železa, čímž by se snížilo množství jíků, okují, aj., které se při výrobě cementu přidávají jako korekční suroviny zvyšující jeho hydraulický modul. Obsažený anhydrid by zároveň sloužil jako mineralizátor, který standardně při výrobě cementu také přidává.

## CITACE

- [1] NOSKIEVIČ, Pavel. *Spalování uhlí*. 2. vyd. Ostrava: VŠB-Technická univerzita, 2002. ISBN 80-248-0204-X.
- [2] HAVELKA, J. *Možnosti využití vysoce jemných podílů popílků z klasického spalování uhlí*. Brno, 2015.. Bakalářská práce. Vysoké učení v Brně, Fakulta chemická. Vedoucí práce Ing. Tomáš Opravil, Ph.D.
- [3] ŠIČÁKOVÁ, Alena. *Stavebné materiály*. ŠIČÁKOVÁ, Alena. *Stavebné materiály*. 1. Košice: Technická univerzita, 2010, s. 3. ISBN 978-80-553-0492-2.
- [4] DRZYMALA, Jan. *Magnetic separation*. DRZYMALA, Jan. *Mineral Processing: Foundations of theory and practice of minerallurgy*. 1. Wroclaw: University of Technology, 2007, s. 236-248. ISBN 978-83-7493-362-9.
- [5] RUSSEL, H.H. a E.A. ZAWADZKI. Factors affecting the upgrading of iron oxide derived from fly ash. *Bituminous Coal Research*. s. 47-54.
- [6] DEMIR, Ilham, Randall HUGHES a Philip DEMARIS. Formation and use of coal combustion residues from three types of power plants burning Illinois coals. *Fuel* [online]. 2001, **80**(11), 1659-1673 [cit. 2020-07-15]. DOI: 10.1016/S0016-2361(01)00028-X. ISSN 00162361. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S001623610100028X>
- [7] GOMES, S., M. FRANÇOIS, M. ABDELMOULA, Ph. REFAIT, C. PELLISSIER a O. EVRARD. Characterization of magnetite in silico-aluminous fly ash by SEM, TEM, XRD, magnetic susceptibility, and Mössbauer spectroscopy. *Cement and Concrete Research* [online]. 1999, **29**(11), 1705-1711 [cit. 2020-07-15]. DOI: 10.1016/S0008-8846(99)00133-7. ISSN 00088846. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008884699001337>
- [8] ALCALÁ, J., R. DÁVILA a R. QUINTERO. Recovery of Cenospheres and magnetite from coal burning power plant fly ash. *Transactions of the Iron and Steel Institute of Japan* [online]. 1987, **27**(7), 531-538 [cit. 2020-07-15]. DOI:

10.2355/isijinternational1966.27.531. ISSN 0021-1583. Dostupné z:  
<http://joi.jlc.jst.go.jp/JST.Journalarchive/isijinternational1966/27.531?from=CrossRef>

- [9] SINGH, Ram, Laxman SINGH a Satya SINGH. Beneficiation of iron and aluminium oxides from fly ash at lab scale. *International Journal of Mineral Processing* [online]. 2015, **145**, 32-37 [cit. 2020-07-15]. DOI: 10.1016/j.minpro.2015.08.001. ISSN 03017516. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0301751615300089>
- [10] HOWER, James, Robert RATHBONE, J.David ROBERTSON, Gilman PETERSON a Alan TRIMBLE. Petrology, mineralogy, and chemistry of magnetically-separated sized fly ash. *Fuel* [online]. 1999, **78**(2), 197-203 [cit. 2020-07-15]. DOI: 10.1016/S0016-2361(98)00132-X. ISSN 00162361. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S001623619800132X>
- [11] WANG, Shulei, Shili ZHENG, Zheming WANG, Wenwen CUI, Hailin ZHANG, Liangrong YANG, Yi ZHANG a Ping LI. Superior lithium adsorption and required magnetic separation behavior of iron-doped lithium ion-sieves. *Chemical Engineering Journal* [online]. 2018, **332**, 160-168 [cit. 2020-07-18]. DOI: 10.1016/j.cej.2017.09.055. ISSN 13858947. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1385894717315541>
- [12] JIRÁSEK, J. a M VÁVRO. *Nerostné suroviny a jejich využití*. 1. Ostrava: Ministerstvo školství, mládeže a tělovýchovy ČR & Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava, 2008. ISBN 978-80-248-1378-3.
- [13] Výroba cementu. *HEIDELBERGCEMENT* [online]. Mokrý-Horákov [cit. 2020-03-03]. Dostupné z: <https://www.heidelbergcement.cz/cs/cement/vyroba>
- [14] HLAVÁČ, Jan. *Základy technologie silikátů*. 2. uprav. vyd. Praha: SNTL, 1988.
- [15] LANG, Karel. *Studium vlastností cementů s vysokými počátečními pevnostmi*. Brno, 1987.. Kandidátská disertační práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební.

- [16] BARÁČEK, J. *Aplikace metody sol-gel na syntézu dikalciumsilikátu a jeho tuhých roztoků*. Brno, 2014.. Disertační. Vysoké učení v Brně, Fakulta chemická. Vedoucí práce Prof. Ing. Martin T. Palou, Ph.D.
- [17] ZUNINO, Franco a Karen SCRIVENER. Factors influencing the sulfate balance in pure phase C3S/C3A systems. *Cement and Concrete Research* [online]. 2020, **133** [cit. 2020-07-21]. DOI: 10.1016/j.cemconres.2020.106085. ISSN 00088846. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008884620301162>
- [18] EL FAMI, Nisrine, Hassan EZ-ZAKI, Abdeljebbar DIOURI, Omar SASSI a Ali BOUKHARI. Improvement of hydraulic and mechanical properties of dicalcium silicate by alkaline activation. *Construction and Building Materials* [online]. 2020, **247** [cit. 2020-07-21]. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2020.118589. ISSN 09500618. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0950061820305948>
- [19] BOHÁČ, M., T. STANĚK, A. RYBOVÁ, A. ZEZULOVÁ, F. BELLMANN a H.-M. LUDWIG. Early hydration of C2S doped with combination of S and Li. *SN Applied Sciences* [online]. 2020, **2**(3) [cit. 2020-07-22]. DOI: 10.1007/s42452-020-2188-3. ISSN 2523-3963. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s42452-020-2188-3>
- [20] MYERS, Rupert, Guoqing GENG, Erich RODRIGUEZ, Priscila DA ROSA, Ana KIRCHHEIM a Paulo MONTEIRO. Solution chemistry of cubic and orthorhombic tricalcium aluminate hydration. *Cement and Concrete Research* [online]. 2017, **100**, 176-185 [cit. 2020-07-21]. DOI: 10.1016/j.cemconres.2017.06.008. ISSN 00088846. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008884617301345>
- [21] GREGEROVÁ, Miroslava. *TECHNOLITOLOGIE* [online]. In: . Brno: Ústav geologických věd, Přírodovědecká fakulta MU v Brně, 2005 [cit. 2020-03-01].
- [22] RAHMAN, Fasi Ur, ed. Sulphate Resistant Cement: Composition, Properties, Uses and Advantages. *The Constructor: Civil Engineering Home* [online]. Karnataka: The Constructor, 2009 [cit. 2020-07-22]. Dostupné z: <https://theconstructor.org/concrete/sulphate-resistant-cement/23428/>

- [23] MAGRLA, Radek. *MODIFIKACE VLASTNOSTÍ PORTLANDSKÝCH CEMENTŮ ORIENTO VANÁ NA SNÍŽENÍ EMISÍ CO<sub>2</sub>*. Brno, 2013.. Diplomová práce. VUT.
- [24] Calculation of clinker liquid phase. CHATTERJEE, Anjan. *Cement production technology: principles and practice*. 1. Boca Raton: CRC Press, 2018, s. 46. ISBN 978-1-138-57066-5.
- [25] LI, Xuerun, Alexandre OUZIA a Karen SCRIVENER. Laboratory synthesis of C3S on the kilogram scale. *Cement and Concrete Research* [online]. 2018, **108**, 201-207 [cit. 2020-07-21]. DOI: 10.1016/j.cemconres.2018.03.019. ISSN 00088846. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S000888461730981X>
- [26] KOPLÍK, Petr. Tuhnutí a tvrdnutí cementu. *Stavební materiály historických objektů: materiály, koroze, sanace*. 1 vyd. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 1999, s. 30. ISBN 80-708-0347-9.
- [27] BULLARD, Jeffrey, Hamlin JENNINGS, Richard LIVINGSTON, Andre NONAT, George SCHERER, Jeffrey SCHWEITZER, Karen SCRIVENER a Jeffrey THOMAS. Mechanisms of cement hydration. *Cement and Concrete Research* [online]. 2011, **41**(12), 1208-1223 [cit. 2020-07-15]. DOI: 10.1016/j.cemconres.2010.09.011. ISSN 00088846. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008884610002152>
- [28] SCRIVENER, Karen L. *The development of microstructure during the hydration of Portland cement*. London, 1984.. Doktorská. Imperial College London (University of London).
- [29] AİTCIN, Pierre-Claude. *Vysokohodnotný beton*. Praha: Pro Českou komoru autorizovaných inženýrů a techniků činných ve výstavbě (ČKAIT) a Českou betonářskou společnost vydalo Informační centrum ČKAIT, 2005. Betonové stavitelství. ISBN 80-867-6939-9.
- [30] ČERVENÝ, Ľ. *Magnetické třídění popílku a aplikace produktů*. Brno, 2019.. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav chemie materiálů. Vedoucí práce Doc. Ing. František Šoukal, PhD.

- [31] SEDAGHAT, Ahmadreza, A. ZAYED a Paul SANDBERG. Measurement and Prediction of Heat of Hydration of Portland Cement Using Isothermal Conduction Calorimetry. *Journal of Testing and Evaluation* [online]. 2013, **41**(6) [cit. 2020-07-27]. DOI: 10.1520/JTE20120272. ISSN 00903973. Dostupné z: <http://www.astm.org/doiLink.cgi?JTE20120272>
- [32] NOVOTNÝ, R., J. MÁSilKO a F. ŠOUKAL. *AdMix ampule: AdMix ampule izotermického kalorimetru TAMAir*. Fakulta chemická VUT v Brně: Purkyňova 118, 612 00 Brno. (funkční vzorek).
- [33] WADSO, L. Study of cement hydration by isothermal calorimetry. *Building materials*. 2007, s. 1-3.
- [34] WADSÖ, Lars. Operational issues in isothermal calorimetry. *Cement and Concrete Research* [online]. 2010, **40**(7), 1129-1137 [cit. 2020-07-18]. DOI: 10.1016/j.cemconres.2010.03.017. ISSN 00088846. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008884610000864>
- [35] WADSÖ, L. Isothermal calorimetry for the study of cement hydration. *Report TVBM (Intern 7000-rapport)*. Division of Building Materials, LTH, Lund University, 2001, **2001**(7166), 34. ISSN 0348-7911.
- [36] KLANČNIK, G., J. MEDVED a P. MRVAR. Differential thermal analysis (DTA) and differential scanning calorimetry (DSC) as a method of material investigation. *RMZ-Materials and Geoenvironment*. 2010, **57**(1), 127-142. ISSN 1408-7073.
- [37] MACIEL, Marcel, Gabriela SOARES, Roberto ROMANO a Maria CINCOTTO. Monitoring of Portland cement chemical reaction and quantification of the hydrated products by XRD and TG in function of the stoppage hydration technique. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* [online]. 2019, **136**(3), 1269-1284 [cit. 2020-07-27]. DOI: 10.1007/s10973-018-7734-5. ISSN 1388-6150. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s10973-018-7734-5>
- [38] MITCHELL, L. a J. MARGESON. The effects of solvents on C–S–H as determined by thermal analysis. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* [online]. 2006, **86**(3),

591-594 [cit. 2020-07-27]. DOI: 10.1007/s10973-006-7712-1. ISSN 1388-6150.  
Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s10973-006-7712-1>

- [39] LUZ, A.P. a V.C. PANDOLFELLI. Halting the calcium aluminate cement hydration process. *Ceramics International* [online]. 2011, **37**(8), 3789-3793 [cit. 2020-07-27]. DOI: 10.1016/j.ceramint.2011.06.034. ISSN 02728842. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0272884211005761>
- [40] NEHYBKA, Josef. *Možnosti ovlivnění hydratace portlandského cementu přidávkem fluidních popílků*. Brno, 2017.. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav chemie materiálů. Vedoucí práce Ing. Tomáš Opravil, Ph.D.
- [41] NOVOTNÝ, R, E BARTONÍČKOVÁ a J KOTRLA. The effect of burnt lime addition on hydration of Ultra-high performance cementitious composites. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* [online]. 2019, **583** [cit. 2020-07-27]. DOI: 10.1088/1757-899X/583/1/012004. ISSN 1757-899X. Dostupné z: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1757-899X/583/1/012004>
- [42] NOVOTNÝ, Radoslav, Eva BARTONÍČKOVÁ, Jiří ŠVEC a Miroslava MONČEKOVÁ. Influence of Active Alumina on the Hydration Process of Portland Cement. *Procedia Engineering* [online]. 2016, **151**, 80-86 [cit. 2020-07-27]. DOI: 10.1016/j.proeng.2016.07.383. ISSN 18777058. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1877705816317714>
- [43] OEY, Tandré, Aditya KUMAR, Jeffrey BULLARD, Narayanan NEITHALATH, Gaurav SANT a G. SCHERER. The Filler Effect: The Influence of Filler Content and Surface Area on Cementitious Reaction Rates. *Journal of the American Ceramic Society* [online]. 2013, **96**(6), 1978-1990 [cit. 2020-07-27]. DOI: 10.1111/jace.12264. ISSN 00027820. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1111/jace.12264>
- [44] PUERTA-FALLA, Guillermo, Aditya KUMAR, Lauren GOMEZ-ZAMORANO, Mathieu BAUCHY, Narayanan NEITHALATH a Gaurav SANT. The influence of filler type and surface area on the hydration rates of calcium aluminate cement. *Construction and Building Materials* [online]. 2015, **96**, 657-665 [cit. 2020-07-27]. DOI:

10.1016/j.conbuildmat.2015.08.094. ISSN 09500618. Dostupné z:  
<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0950061815303135>

- [45] MOHAMED, Ashraf, Mona ELSALAMAWY a Marwa RAGAB. Modeling the influence of limestone addition on cement hydration. *Alexandria Engineering Journal* [online]. 2015, **54**(1), 1-5 [cit. 2020-07-27]. DOI: 10.1016/j.aej.2014.11.004. ISSN 11100168. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1110016814001185>
- [46] ZAJAC, Maciej, Anne ROSSBERG, Gwenn LE SAOUT a Barbara LOTHENBACH. Influence of limestone and anhydrite on the hydration of Portland cements. *Cement and Concrete Composites* [online]. 2014, **46**, 99-108 [cit. 2020-07-27]. DOI: 10.1016/j.cemconcomp.2013.11.007. ISSN 09589465. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0958946513001923>
- [47] JURKO, Michal. *Štúdium vyčerpania síranov v cementových spojivách*. Brno, 2018.. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav chemie materiálů. Vedoucí práce Ing. Radoslav Novotný, Ph.D.
- [48] HAN, Jianguo, Kejin WANG, Yue WANG a Jiyao SHI. Study of aluminum sulfate and anhydrite on cement hydration process. *Materials and Structures* [online]. 2016, **49**(4), 1105-1114 [cit. 2020-07-27]. DOI: 10.1617/s11527-015-0561-2. ISSN 1359-5997. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1617/s11527-015-0561-2>
- [49] ANTONI, M., J. ROSSEN, F. MARTIRENA a K. SCRIVENER. Cement substitution by a combination of metakaolin and limestone. *Cement and Concrete Research* [online]. 2012, **42**(12), 1579-1589 [cit. 2020-07-27]. DOI: 10.1016/j.cemconres.2012.09.006. ISSN 00088846. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008884612002074>
- [50] BOHÁČ, Martin, Martin PALOU, Radoslav NOVOTNÝ, Jiří MÁŠILKO, František ŠOUKAL a Tomáš OPRAVIL. Influence of temperature on early hydration of Portland cement–metakaolin–slag system. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* [online]. 2017, **127**(1), 309-318 [cit. 2020-07-27]. DOI: 10.1007/s10973-016-5592-6. ISSN 1388-6150. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s10973-016-5592-6>



- [51] LAGIER, Fabien a Kimberly KURTIS. Influence of Portland cement composition on early age reactions with metakaolin. *Cement and Concrete Research* [online]. 2007, **37**(10), 1411-1417 [cit. 2020-07-27]. DOI: 10.1016/j.cemconres.2007.07.002. ISSN 00088846. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008884607001536>
- [52] TAYLOR, H. F. W. *Cement chemistry*. 2. London: Thomas Telford Publishing, 1997. ISBN 978-0727725929.
- [53] PANE, Ivindra a Will HANSEN. Investigation of blended cement hydration by isothermal calorimetry and thermal analysis. *Cement and Concrete Research* [online]. 2005, **35**(6), 1155-1164 [cit. 2020-07-27]. DOI: 10.1016/j.cemconres.2004.10.027. ISSN 00088846. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008884604004818>
- [54] PALOU, Martin, Eva KUZIELOVÁ, Matúš ŽEMLIČKA, Martin BOHÁČ a Radoslav NOVOTNÝ. *The effect of curing temperature on the hydration of binary Portland cement* [online]. [cit. 2020-07-27]. DOI: 10.1007/s10973-016-5395-9. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s10973-016-5395-9>
- [55] HAN, Fanghui, Rengguang LIU, Dongmin WANG a Peiyu YAN. Characteristics of the hydration heat evolution of composite binder at different hydrating temperature. *Thermochimica Acta* [online]. 2014, **586**, 52-57 [cit. 2020-07-27]. DOI: 10.1016/j.tca.2014.04.010. ISSN 00406031. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0040603114001567>
- [56] KADA-BENAMEUR, H., E. WIRQUIN a B. DUTHOIT. Determination of apparent activation energy of concrete by isothermal calorimetry. *Cement and Concrete Research* [online]. 2000, **30**(2), 301-305 [cit. 2020-06-05]. DOI: 10.1016/S0008-8846(99)00250-1. ISSN 00088846. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008884699002501>
- [57] THOMAS, Jeffrey a G. SCHERER. The Instantaneous Apparent Activation Energy of Cement Hydration Measured Using a Novel Calorimetry-Based Method. *Journal of the American Ceramic Society* [online]. 2012, **95**(10), 3291-3296 [cit. 2020-07-27]. DOI:

10.1111/j.1551-2916.2012.05396.x. ISSN 00027820. Dostupné z:  
<http://doi.wiley.com/10.1111/j.1551-2916.2012.05396.x>

- [58] PALOU, Martin, Eva KUZIELOVÁ, Matúš ŽEMLIČKA, Radoslav NOVOTNÝ a Jiří MÁSILKO. The effect of metakaolin upon the formation of ettringite in metakaolin–lime–gypsum ternary systems. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* [online]. 2018, **133**(1), 77-86 [cit. 2020-07-27]. DOI: 10.1007/s10973-017-6885-0. ISSN 1388-6150. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s10973-017-6885-0>
- [59] NORVELL, Justin, Jane STEWART, Maria JUENGER a David FOWLER. Influence of Clays and Clay-Sized Particles on Concrete Performance. *Journal of Materials in Civil Engineering* [online]. 2007, **19**(12), 1053-1059 [cit. 2020-07-28]. DOI: 10.1061/(ASCE)0899-1561(2007)19:12(1053). ISSN 0899-1561. Dostupné z: [http://ascelibrary.org/doi/10.1061/\(ASCE\)0899-1561\(2007\)19:12\(1053\)](http://ascelibrary.org/doi/10.1061/(ASCE)0899-1561(2007)19:12(1053))
- [60] MBEREYAHU, Léopold a Joseph TWUBAHIMANA. Impact of clay particles on concrete compressivestrength. *International Research Journal on Engineering*. 2013, (1), 051-053.
- [61] SPERINCK, Shani, Paolo RAITERI, Nigel MARKS a Kate WRIGHT. Dehydroxylation of kaolinite to metakaolin—a molecular dynamics study. *J. Mater. Chem* [online]. 2011, **21**(7), 2118-2125 [cit. 2020-07-28]. DOI: 10.1039/C0JM01748E. ISSN 0959-9428. Dostupné z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C0JM01748E>
- [62] CHATTERJEE, Anjan K. Pozzolanicity of Calcined Clay. *Calcined Clays for Sustainable Concrete* [online]. Dordrecht: Springer Netherlands, 2015, , 83-89 [cit. 2020-07-28]. RILEM Bookseries. DOI: 10.1007/978-94-017-9939-3\_11. ISBN 978-94-017-9938-6. Dostupné z: [http://link.springer.com/10.1007/978-94-017-9939-3\\_11](http://link.springer.com/10.1007/978-94-017-9939-3_11)
- [63] MSINJILI, Nsesheye, Gregor GLUTH, Patrick STURM, Nico VOGLER a Hans-Carsten KÜHNE. Comparison of calcined illitic clays (brick clays) and low-grade kaolinitic clays as supplementary cementitious materials. *Materials and Structures* [online]. 2019, **52**(5) [cit. 2020-07-28]. DOI: 10.1617/s11527-019-1393-2. ISSN 1359-5997. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1617/s11527-019-1393-2>

- [64] FERNANDEZ, Rodrigo, Fernando MARTIRENA a Karen SCRIVENER. The origin of the pozzolanic activity of calcined clay minerals: A comparison between kaolinite, illite and montmorillonite. *Cement and Concrete Research* [online]. 2011, **41**(1), 113-122 [cit. 2020-07-28]. DOI: 10.1016/j.cemconres.2010.09.013. ISSN 00088846. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008884610002176>
- [65] SALVADOR, S. Pozzolanic properties of flash-calcined kaolinite: A comparative study with soak-calcined products. *Cement and Concrete Research* [online]. 1995, **25**(1), 102-112 [cit. 2020-07-28]. DOI: 10.1016/0008-8846(94)00118-I. ISSN 00088846. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/000888469400118I>
- [66] PTÁČEK, Petr, Františka FRAJKOROVÁ, František ŠOUKAL a Tomáš OPRAVIL. Kinetics and mechanism of three stages of thermal transformation of kaolinite to metakaolinite. *Powder Technology* [online]. 2014, **264**, 439-445 [cit. 2020-07-28]. DOI: 10.1016/j.powtec.2014.05.047. ISSN 00325910. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0032591014005142>
- [67] BADOGIANNIS, E., G. KAKALI, G. DIMOPOULOU, E. CHANIOTAKIS a S. TSIVILIS. Metakaolin as a main cement constituent. Exploitation of poor Greek kaolins. *Cement and Concrete Composites* [online]. 2005, **27**(2), 197-203 [cit. 2020-07-28]. DOI: 10.1016/j.cemconcomp.2004.02.007. ISSN 09589465. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0958946504000228>
- [68] AMBROISE, Jean, Sandrine MAXIMILIEN a Jean PERA. Properties of Metakaolin blended cements. *Advanced Cement Based Materials* [online]. 1994, **1**(4), 161-168 [cit. 2020-07-28]. DOI: 10.1016/1065-7355(94)90007-8. ISSN 10657355. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/1065735594900078>
- [69] HWANG, Chao-Lung a Der-Hsien SHEN. The effects of blast-furnace slag and fly ash on the hydration of portland cement. *Cement and Concrete Research* [online]. 1991, **21**(4), 410-425 [cit. 2020-07-28]. DOI: 10.1016/0008-8846(91)90090-5. ISSN 00088846. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0008884691900905>

- [70] GOPALAKRISHNAN, R., S. BARATHAN a D. GOVINDARAJAN. Magnetic Susceptibility Measurements on Fly Ash Admixture Cement Hydrated with Groundwater and Seawater. *American Journal of Materials Science* [online]. 2012, **2**(1), 32-36 [cit. 2020-07-28]. DOI: 10.5923/j.materials.20120201.06. ISSN 2162-9382. Dostupné z: <http://article.sapub.org/10.5923.j.materials.20120201.06.html>
- [71] GOVINDARAJAN, D. a R. GOPALAKRISHNAN. Magnetic susceptibility measurements on metakaolin admixture cement hydrated with ground water and sea water. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials* [online]. 2009, **16**(3), 349-354 [cit. 2020-07-28]. DOI: 10.1016/S1674-4799(09)60063-7. ISSN 16744799. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1674479909600637>
- [72] HAWKINS, Peter, Paul TENNIS a Rachel DETWILER. *The Use of Limestone in Portland Cement: A State-of-the-Art Review*. 1. USA: Portland Cement Association, 2005. ISBN 0-89312-229-7.
- [73] GREENBERG, S. a L. MEYER. RHEOLOGY OF FRESH PORTLAND CEMENT PASTES-INFLUENCE OF CALCIUM SULFATES. *Highway Research Record*. Highway Research Board, 1963, (3), 9-29.
- [74] MIKANOVIC, Nikola a Carmel JOLICOEUR. Influence of superplasticizers on the rheology and stability of limestone and cement pastes. *Cement and Concrete Research* [online]. 2008, **38**(7), 907-919 [cit. 2020-07-28]. DOI: 10.1016/j.cemconres.2008.01.015. ISSN 00088846. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008884608000276>
- [75] NAZÁRIO SANTOS, Fabiano, Sara RAQUEL GOMES DE SOUSA, Antonio JOSÉ FARIA BOMBARD a Sheila LOPES VIEIRA. Rheological study of cement paste with metakaolin and/or limestone filler using Mixture Design of Experiments. *Construction and Building Materials* [online]. 2017, **143**, 92-103 [cit. 2020-07-28]. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2017.03.001. ISSN 09500618. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0950061817303653>

- [76] MUZENDA, Tafadzwa, Pengkun HOU, Shiho KAWASHIMA, Tongbo SUI a Xin CHENG. The role of limestone and calcined clay on the rheological properties of LC3. *Cement and Concrete Composites* [online]. 2020, **107** [cit. 2020-07-28]. DOI: 10.1016/j.cemconcomp.2020.103516. ISSN 09589465. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S095894652030007X>
- [77] DRAGOMIROVÁ, Janette, Martin PALOU, Eva KUZIELOVÁ, Matúš ŽEMLIČKA, Radoslav NOVOTNÝ a Katalin GMÉLING. Optimization of cementitious composite for heavyweight concrete preparation using conduction calorimetry. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* [online]. [cit. 2020-07-28]. DOI: 10.1007/s10973-020-09530-0. ISSN 1388-6150. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s10973-020-09530-0>
- [78] EL-DIADAMONY, Hamdy, Ahmed AMER, Tarek SOKKARY a Samir EL-HOSENKY. Hydration and characteristics of metakaolin pozzolanic cement pastes. *HBRC Journal* [online]. 2019, **14**(2), 150-158 [cit. 2020-07-28]. DOI: 10.1016/j.hbrcj.2015.05.005. ISSN 1687-4048. Dostupné z: <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1016/j.hbrcj.2015.05.005>
- [79] WILD, S. a J.M. KHATIB. Portlandite consumption in metakaolin cement pastes and mortars. *Cement and Concrete Research* [online]. 1997, **27**(1), 137-146 [cit. 2020-07-28]. DOI: 10.1016/S0008-8846(96)00187-1. ISSN 00088846. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008884696001871>
- [80] OKORONKWO, M. a F. GLASSER. Stability of strätlingite in the CASH system. *Materials and Structures* [online]. 2016, **49**(10), 4305-4318 [cit. 2020-07-28]. DOI: 10.1617/s11527-015-0789-x. ISSN 1359-5997. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1617/s11527-015-0789-x>
- [81] KUZIELOVÁ, Eva, Matúš ŽEMLIČKA, Martin JANČA, Pavel ŠILER a Martin PALOU. Later stages of Portland cement hydration influenced by different portions of silica fume, metakaolin and ground granulated blast-furnace slag. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* [online]. [cit. 2020-07-28]. DOI: 10.1007/s10973-020-09520-2. ISSN 1388-6150. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s10973-020-09520-2>

- [82] FOLDVARI, M. *Handbook of thermogravimetric system of minerals and its use in geological practice*. Budapešť: Geol. inst. of Hungary, 2011. ISBN 978-963-671-288-4.
- [83] GABROVŠEK, Roman, Tomaž VUK a Venčeslav KAUČIČ. Evaluation of the Hydration of Portland Cement Containing Various Carbonates by Means of Thermal Analysis. *Acta Chimica Slovenica* [online]. (53), 159-165 [cit. 2020-07-28]. Dostupné z: [https://www.researchgate.net/publication/266013230\\_Evaluation\\_of\\_the\\_Hydration\\_of\\_Portland\\_Cement\\_Containing\\_Various\\_Carbonates\\_by\\_Means\\_of\\_Thermal\\_Analysis/citation/download](https://www.researchgate.net/publication/266013230_Evaluation_of_the_Hydration_of_Portland_Cement_Containing_Various_Carbonates_by_Means_of_Thermal_Analysis/citation/download)
- [84] PÉRA, Jean, Sophie HUSSON a Bernard GUILHOT. Influence of finely ground limestone on cement hydration. *Cement and Concrete Composites* [online]. 1999, **21**(2), 99-105 [cit. 2020-07-28]. DOI: 10.1016/S0958-9465(98)00020-1. ISSN 09589465. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0958946598000201>
- [85] BONAVETTI, V.L, V.F RAHHAL a E.F IRASSAR. Studies on the carboaluminate formation in limestone filler-blended cements. *Cement and Concrete Research* [online]. 2001, **31**(6), 853-859 [cit. 2020-07-28]. DOI: 10.1016/S0008-8846(01)00491-4. ISSN 00088846. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008884601004914>