



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

**MOŽNOSTI OVLIVNĚNÍ HYDRATACE
PORTLANDSKÉHO CEMENTU PŘÍDAVKEM
FLUIDNÍCH POPÍLKŮ**

POSSIBILITIES OF AFFECTING THE PORTLAND CEMENT HYDRATION BY THE ADDITION OF
FLUIDIZED ASH

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Josef Nehybka

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Tomáš Opravil, Ph.D.

BRNO 2017

Zadání bakalářské práce

Číslo práce: FCH-BAK1072/2016
Ústav: Ústav chemie materiálů
Student: **Josef Nehybka**
Studijní program: Chemie a chemické technologie
Studijní obor: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů
Vedoucí práce: **Ing. Tomáš Opravil, Ph.D.**
Akademický rok: 2016/17

Název bakalářské práce:

Možnosti ovlivnění hydratace portlandského cementu přidavkem fluidních popílků

Zadání bakalářské práce:

Fluidní popílků jsou jedním z energetických produktů, který zatím nenašel své odpovídající uplatnění. V současnosti jsou používány k vyplňování vytěžených prostor nebo bez užitku skládkovány. Tato bakalářská práce bude studovat, do jaké míry jsou fluidní popílků schopny ovlivnit rychlost hydratace portlandského cementu. Dále se bude práce zabývat vlastnostmi a použitelností takto upravených p– cementů.

Termín odevzdání bakalářské práce: 29.5.2017

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

Josef Nehybka

student(ka)

Ing. Tomáš Opravil, Ph.D.

vedoucí práce

prof. RNDr. Josef Jančář, CSc.

vedoucí ústavu

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.

děkan

V Brně dne 31.1.2017

ABSTRAKT

Tato práce si klade za cíl prostudovat možnosti ovlivňování hydratace portlandského cementu přidavkem fluidních popílků. Práce se zabývá testy s fluidními filtrovými popílků a mletými ložovými popílků. Ke studiu je použito převážně kalorimetrického měření. Dále jsou na připravených vzorcích zjišťovány mechanické parametry, jako jsou pevnost v tahu za ohybu a pevnost v tlaku. Pro stanovení fázového složení surovin, ale i připravených vzorků po hydrataci bylo použito metody RTG práškové difrakce.

ABSTRACT

This work is focused on study of possibilities of influence of hydration of Portland cement with an admixture of fluid ashes. The work deals with the tests with fluid filter ashes and milled fluid bed combustion ashes. Predominantly, a calorimetric measurement is used for study of admixtures. The prepared samples were found out on their mechanical parameters as the tensile bending strength and compressive stress. X-ray powder diffraction was used to determine of phase composition of the raw materials and created samples after hydration.

KLÍČOVÁ SLOVA

Portlandský cement, hydratace p-cementu, fluidní spalování, fluidní popílků.

KEYWORDS

Portland cement, hydratation of p-cement, fluidized bed combustion, fluid ashes.

NEHYBKA, J. *Možnosti ovlivnění hydratace portlandského cementu přidavkem fluidních popílků*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, ústav chemie materiálů, 2017. 45 s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Tomáš Opravil, Ph.D.

PROHLÁŠENÍ

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

.....
podpis studenta

PODĚKOVÁNÍ

Chtěl bych poděkovat vedoucímu práce Ing. Tomáši Opravilovi, Ph.D. za vedení, pomoc, obětavost a trpělivost při tvorbě této práce, dále bych chtěl poděkovat Ing. Radoslavu Novotnému, Ph.D., Ing. Jiřímu Másilkovi, Ph.D. a Ing. Vlastimilu Bílkovi za pomoc při experimentální části práce a za odborné konzultace. Také bych chtěl poděkovat Jakubovi Fridichovi a Bc. Kláře Kročové za jejich morální a technickou výpomoc.

OBSAH

1	Úvod.....	6
2	Teoretická část	7
2.1	Portlandský cement.....	7
2.2	Složení a suroviny potřebné pro výrobu slínku	7
2.2.1	Procesy při výrobě portlandského cementu.....	8
2.2.2	Hydratace portlandského cementu	10
2.2.3	Rozdělení portlandského cementu.....	13
2.3	Fluidní popílek.....	14
2.3.1	Fluidní spalování	14
2.3.2	Vznik fluidního popílku	15
2.3.3	Složení fluidního popílku	16
2.3.4	Použití fluidního popílku do portlandského cementu	16
3	Experimentální část.....	18
3.1	Seznam použitých materiálů.....	18
3.2	Příprava portlandského cementu.....	18
3.3	Stanovení normální konzistence	19
3.4	Stanovení počátku doby tuhnutí a tvrdnutí.....	20
3.5	Měření pevností v tlaku a tahu za ohybu	21
3.6	Stanovení volného vápna sacharátovou metodou.....	23
3.7	Izotermická kalorimetrie.....	24
3.8	Izoperibolická kalorimetrie.....	24
3.9	Rentgenová prášková difrakce (XRD).....	25
4	Výsledky a diskuze	26
4.1	Vliv přídavku fluidního filtrového popílku na tuhnutí a vlastnosti portlandského cementu	26
4.2	Vliv přídavku fluidního mletého ložového popílku na tuhnutí a vlastnosti portlandského cementu	32
5	Závěr	37
6	Seznam použitých zdrojů	38
7	Seznam použitých zkratk a symbolů.....	40
8	Přílohy.....	41
8.1	Doplňek k pevnostním zkouškám.....	41
8.2	Doplňek k XRD	43

1 ÚVOD

V dnešní době má na výrobě elektřiny v České republice největší podíl spalování uhlí. Tento podíl dosahuje až poloviny celkově vyrobené elektřiny. Uhelny elektrárny u nás používají jako palivo převážně hnědé uhlí, které je sice méně efektivní, ale je u nás levnější a dostupnější surovinou. Hnědé uhlí je možné spalovat různými technologiemi spalování, a tak vznikají různé vedlejší energetické produkty. Ty jsou, vzhledem dominujícímu podílu uhelných elektráren u nás, jejich velkým producentem. Běžné je vysokoteplotní spalování, kde se spalovaný materiál spaluje na roštu. Nebo ve fluidních kotlích, kde se rozemleté uhlí společně s rozemletým vápencem spaluje ve vzhledu. Fluidní spalování je metoda, která dosahuje vyšší účinnosti při spalování a také má nízkou produkci oxidů síry a dusíku.

Fluidní popílek je produktem fluidního spalování a má odlišné chemické vlastnosti než popílek z klasického vysokoteplotního popílku. Z tohoto důvodu je nutné tyto dva produkty rozlišovat. Fluidní popílek se v současnosti využívá převážně pro rekultivace, či pro zasypávání vytěžených prostor. Ve většině případů je však bez užitku ukládán na deponiích. Vzhledem k tomu, že fluidní popílek obsahuje velké množství volného vápna a anhydritu, se jako přídavek do stavebních materiálů téměř nepoužívá. Doposud je využíván jako přídavek pouze pro cihlářské pálené výrobky a minerální vlákna (ČSN P 72 2081-14 a 15).

Složení fluidních popílků je variabilní, závislé na druhu spalovaného materiálu, spalovací technologii a následném zpracování. Pro další použití fluidních popílků je proto nutné jejich složení sledovat, neboť má vliv na výsledné vlastnosti zvoleného materiálu.

Cílem této práce je prozkoumat využití fluidních popílků jako aditivum do portlandského cementu. Vzhledem k tomu, že fluidní popílek není téměř takto využíván, může takto najít své nové uplatnění, protože portlandský cement je jedním z nejvíce používaných stavebních poživ, a to i v technologii např. pórobetonu, kde vysoký obsah vápna a anhydritu jsou spíše bonusem. Cement je definován normou ČSN EN 197-1, která však omezuje obsah anhydritu a volného vápna, a tím také limituje možné množství přidaného fluidního popílku. Z normativního hlediska, by bylo nutné do normy zavést další třídu cementu, aby mohly být fluidní popílků v cementech podle ČSN EN 197-1 používány. V současnosti, lze tyto materiály v kombinaci s portlandským cementem použít pouze v alternativních aplikacích, např. do pórobetonu.

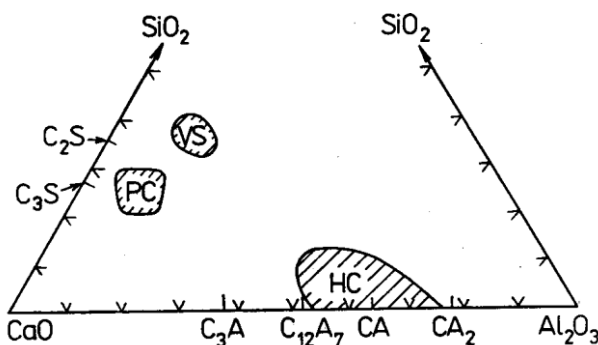
Z toho důvodu se tato bakalářská práce zabývá testováním vlivu fluidních popílků na rychlost tuhnutí portlandského cementu. Při výrobě pórobetonu je jedním z hlavních kritérií rychlost ztuhnutí do manipulační pevnosti, tak aby mohl být materiál vložen do autoklávu. Výhodou této výroby je, že vysoký obsah volného vápna a anhydritu není na závadu.

2 TEORETICKÁ ČÁST

Teoretická část se zabývá převážně charakterizací materiálů, na které se tato práce zaměřuje, tj. portlandský cement a fluidní popílek. Dále se pak věnuje určování vlastností připravených vzorků.

2.1 Portlandský cement

Portlandský cement je typ anorganického hydraulického pojiva. Z chemického pohledu jde o anorganický materiál s převážným obsahem CaO, s nižším obsahem SiO₂ a malým obsahem Al₂O₃. Z důvodu obsahu své druhotné složky je řazen k tzv. křemičitanovým cementům. Jeho složení vzhledem k ostatním pojivům zobrazuje „Obrázek 1“, ve kterém je zobrazen s ostatními typy pojiv. Navíc složení, které by systémy C-S-A dosahovaly mimo vyznačené oblasti, dosáhnou jen slabých či žádných pojivých vlastností (tzn. po smísení s vodou je nelze použít jako pojivo). Proto je nutné cement charakterizovat poměrovým složením základních složek pro daný interval [1].



Obr. 1: CaO-SiO₂-Al₂O₃ diagram anorganických pojiv, PC – portlandský cement, VS – vysokopecní struska, HC – hlinitanový cement [2]

Portlandský cement je anorganické hydraulické pojivo, které lze charakterizovat několika společnými znaky:

- výrobním postupem, kdy výpalem vstupních surovin na teplotu slinutí vzniká slínek, ze kterého se jemným mletím získá portlandský cement, který vznikne přimícháním anhydritu
- mineralogickým složením, který vznikl výpalem. [2]

2.2 Složení a suroviny potřebné pro výrobu slínku

Vstupními surovinami pro výrobu slínku jsou vápence společně s hlinami, resp. jíly (s obsahem kaolínu). [2] Do směsi je tak vložen uhličitan vápenatý, oxid křemičitý a hlinitý. Výsledný slínek pak obsahuje zmíněné oxidy ze vstupních surovin. Pro přehlednost je v tabulce 1 uveden základní přehled minerálů obsažených v portlandském cementu:

Tabulka 1: Přehled hlavních složek portlandského cementu [1, 3]

Složka	Chemický vzorec	Poznámka
trikalcium silikát	3 CaO . SiO ₂	ve slínku
dikalcium silikát	2 CaO . SiO ₂	ve slínku
trikalcium aluminát	3 CaO . Al ₂ O ₃	ve slínku
tetrakalcium alumino-ferit	4 CaO . Al ₂ O ₃ . Fe ₂ O ₃	ve slínku
sádrovec	CaSO ₄ . 2 H ₂ O	popř.: anhydrit; přídavek
oxid vápenatý	CaO	nežádoucí; ve slínku
oxid hořečnatý	MgO	nežádoucí, periklas; ve slínku

Samotné složení směsi je pak definováno pomocí tzv. modulů, které určují interval, ve kterém dosahují cementové směsi nejlepšího možného složení, a dávají pokud možno nejlepší vlastnosti, při tom se hledí na základní charakteristiku, která se zaměřuje na průběh tuhnutí a tvrdnutí, pevností v tlaku a ohybu, spotřebu vody (vodní součinitel) apod.

Tyto vlastnosti jsou dány mineralogickým složením cementů, jejichž nejdůležitější složky jsou oxidy: CaO, SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃. Vlastnosti jsou pak dány jejich vzájemnými poměry, které jsou nazývány moduly, a jsou empiricky dané. Nejdůležitějším je tzv. hydraulický modul. Ten určuje poměr mezi nejdůležitějším oxidem vůči celému zbytku:

$$M_H = \frac{\text{CaO}}{\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3},$$

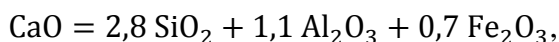
udávaný interval je 1,7 až 2,4. Hodnoty pod tímto intervalem dosahují malých pevností a hodnoty vyšší zase objemovou nestálost. Pro oxid křemičitý byl vytvořen silikátový modul M_S, který je poměrem vůči zbývajícím oxidům:

$$M_S = \frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3},$$

Jeho interval je 1,7 – 2,4. Platí, že s rostoucím číslem modulu roste i teplota výpalu. Cementová kaše však pomaleji tuhne:

$$M_A = \frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{\text{Fe}_2\text{O}_3},$$

kde je udávána hodnota 1,5 až 2,5. Z pohledu stechiometrie poměrů hlavních fází cementu a po empirické úpravě, která byla dána reálným chováním směsi, vyplývá vztah o jednotlivých poměrech složek:



kde vzorec udává ideální poměr mezi složkami, aby oxid vápenatý plně zreagoval. [2]

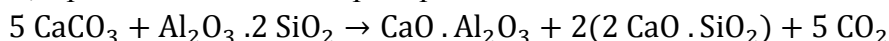
2.2.1 Procesy při výrobě portlandského cementu

Portlandský cement vzniká z portlandského slínku, který vznikl vypálením vápence na teplotu slinování, do kterého byl následně přimíchán anhydrit. Z pohledu mineralogického složení obsahuje převážně alit (s hlavní složkou trikalcium silikátem) a belit (dikalcium silikát s jeho analogiemi) s nižším množstvím celitu (alumináty a brownmillerit). Obsahuje málo aktivního vápna (a také periklasu), které snižuje kvalitu cementu. [4]

Základní surovinou pro výrobu portlandského slínku je vápenec, který je rozemlet suchou nebo mokrou cestou. Suchá cesta, která je dnes z ekonomických důvodů používaná, spočívá v rozemletí příchozí suroviny pomocí kulových mlýnů, kde je také homogenizována. Mokrý cesta je mletí

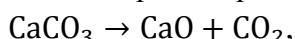
vápence za přítomnosti vody, tedy proces, kdy se nejprve vytváří suspenze, která usnadňuje následné mletí. Suspenze pomáhá zlepšit homogenizaci zpracovávaného materiálu, a navíc se z něj pomocí vody odplaví nečistoty. Nevýhodou je však mnohem vyšší množství použité vody, proto následné vysoušení vyžaduje mnohem více energie než při suchém mletí, neboť sušení je velmi energeticky náročný proces. [2]

Po vysušení je mletý slínek přehřát v rekuperátorech (či přehřívacích), kde se také materiál zbaví fyzikálně a chemicky vázané vody, poté dochází k dehydroxylaci kaolinitu. Následně vzniká kalcium aluminát, a poté dikalcium silikát při teplotě cca 700 °C:

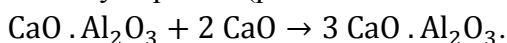


V rotační peci dochází k rozkladu pevných látek, vzájemným reakcím mezi složkami a také k tání a rozpouštění pevných fází v tavenině.

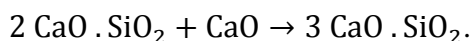
Při 800 °C nastává kalcinace, kdy dochází k rozpadu vápence (resp. dolomitu) na volné vápno:



při teplotě nad 900 °C vznikají hlinitany vápenaté (převážně trikalcium aluminát):



Hlavní složka portlandského cementu, trikalcium silikát, se začíná tvořit od teploty 1250 °C a začíná se objevovat kapalná fáze:



V této fázi výpalu samozřejmě probíhají souběžně i další reakce, takže vznikají všechny hlavní složky jako trikalcium aluminát, tertrakalcium aluminoforit a jiné. Teplota výpalu vzrůstá až na 1350 až 1450 °C, protože tato oblast výpalu určuje kvalitu výpalu, neboť vzniká hlavní složka portlandského cementu – trikalcium silikát, kterého bývá v cementu až kolem dvou třetin (viz tabulka 2). Kvalita výpalu se určuje podle obsahu volného vápna, které reaguje do ostatních fází. Obsah volného vápna se označuje jako tzv. nedopal.

Po výpalu následuje rychlé zchlazení, neboť trikalcium silikát je pod 1250 °C nestabilní a rozpadá se, pokud není rychle ochlazen. Slínek je skladován ve formě granulí, kde může odolávat vlhkosti a není tolik reaktivní, požadované vlastnosti získá až mletím a malým přidáním sádrovce či anhydritu v řádech procent. Tím vzniká běžný portlandský cement první třídy, jehož složení ukazuje tabulka 2. S dalšími přísadami (např.: vysokopecní struska, pucolán, popílek...), které se přidávají při konečném mletí, vznikají cementy dalších tříd, které se dělí dle obsahu přísadky. [2, 5]

Tabulka 2: Oxidické a mineralogické složení portlandského cementu (CEM I 42,5 R) [6]

Obsah oxidů		Mineralogické složení	
Oxid	[% hm.]	Fáze	[% hm.]
CaO	64	C ₃ S	67
SiO ₂	20	C ₂ S	11
Al ₂ O ₃	4	C ₃ A	7
Fe ₂ O ₃	4	C ₄ AF	11
MgO	1		
SO ₃	2,9		
K ₂ O	0,77		
Na ₂ O	1,17		
Na ₂ O ekvivalent	0,67		
Nerozpustný zbytek	0,6		
LOI	2,9		

2.2.2 Hydratace portlandského cementu

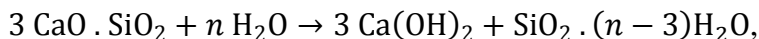
Po smíchání práškového cementu s vodou vznikne heterogenní směs – suspenze, nazývaná také kaše či pasta. Výsledná směs je specifická svými reologickými vlastnostmi, které jsou ovlivněny jednotlivými složkami této směsi – druh cementu (tedy samotným obsahem slínku, anhydritu a dalších složek jako např. vysokopecní struska, pucolán či v našem případě popílky), obsah vody (označovaný jako vodní součinitel) a také dalšími přísadami jako například plastifikátory. Nelze také opomenout celý proces zpracování, tedy délku a rychlost míchání a zhutňování.

Největší a hlavní vliv má právě již zmíněný vodní součinitel, který ovlivňuje veškerou hydrataci, zpracovatelnost i pevnost. Proto se určuje tzv. normální konzistence, která v daném intervalu odpovídá optimálním reologickým vlastnostem cementu po jeho smíchání s vodou. Snížení vodního součinitele má za následek zvýšení tuhosti směsi a projeví se v následných hydratačních reakcích.

Zatuhnutí cementu je dlouhý proces, který lze charakterizovat změnou reologických vlastností. První fáze je tzv. "plastické stádium", v tom je pasta volně tvarovatelná a nedochází při jejím formování ke vzniku trhlin, pasta je postupně tužší, většinou dojde po několika hodinách k "tuhnutí", které je charakteristické ztrátou plasticity. Při přeformování již dochází ke vzniku trhlin. Teprve po zatuhnutí, kdy se přemění suspenze zcela v tuhý roztok (viskozita vzroste do nekonečna) začíná vlastní tvrdnutí cementu, které je specifické nárůstem pevností. Tento stav trvá až do konečného stavu, kdy materiál dosahuje konečných pevností. Nelze však opomenout, že v případě cementů je nárůst pevností jevem v řádu let. Zde dochází pak i k negativním vlivům, ale jejich popis není náplní této práce. [1]

Dalším a nepostradatelným pohledem na hydrataci cementu je její chemická charakterizace, ta však vzhledem k heterogennímu systému není jednoduchá a ani jednotná. Lze však uvést běžný komplexní názor na tuto problematiku. Základem je smísení bezvodých slínekových minerálů (Tabulka 1), které po smísení s vodou vytváří hydratované produkty, které jsou již ve vodě nerozpustné. Mechanismus má svou chemickou a fyzikální část. Chemická je reakcí výše zmíněných slínekových materiálů s vodou na produkty jako hydrosilikáty, hydroalumináty. Fyzikální část se týká struktury, která se nově vytváří (tedy materiál tuhne), dále rozpouštění a srážení minerálů a difúze.

V cementové směsi probíhá mnoho reakcí zároveň. Nejrychlejší reakci s vodou má trikalcium aluminát, po něm následují fáze trikalcium silikát a β -C₂S. V počátku je dostatek vody a slínkové materiály reagují hydrolyzou:



Při poklesu množství vody pak již začíná vznikat jedna z hlavních složek, tzv. hydrosilikáty:

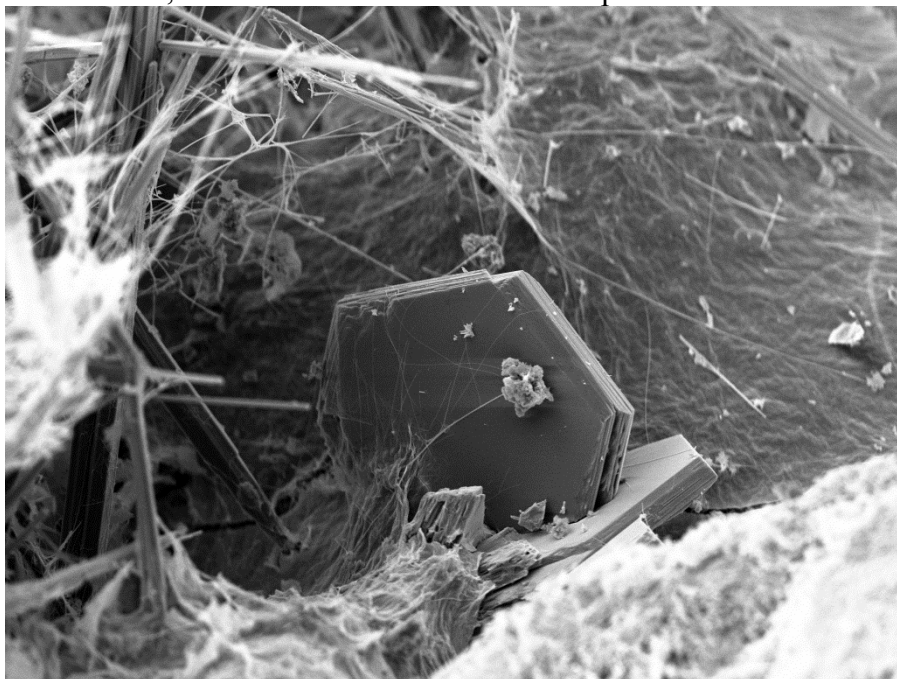


které jsou častěji označovány pojmem C-S-H gel, a které odpovídají obecnému vzorci:



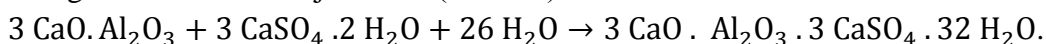
Vzhledem k velmi proměnnému složení nelze jednoznačně určit jejich složení ani strukturu. Běžně se uvádí alespoň přibližné sloučeniny, resp. minerály s nejpodobnější strukturou a složením jako například afwillit (3 CaO.2 SiO₂.3 H₂O). C-S-H gely se však dělí dále podle struktury na vnější a vnitřní. Vnější vznikají v dřívě (v ranné fázi hydratace) a jsou mnohem méně pevné. Vnitřní se utváří později a vyznačují se vyšší pevností. Charakteristické pro vznik hydrosilikátů je nižší poměr CaO/SiO₂ než v původních surovinách (C₃S, β -C₂S), protože dochází k odlučování Ca(OH)₂. Navíc je tento poměr časově proměnlivý, neboť je závislý na tvorbě portlanditu, stupni hydratace či aktuálních podmínkách reakce.

Zároveň se vznikem C-S-H gelů dochází k přesycení roztoku Ca(OH)₂ a vzniku krystalického hydroxidu – tento produkt (minerál) je nazýván portlandit. Portlandit má svou typickou strukturu ve tvaru plochých šestiúhelníků, které můžeme vidět na mikroskopickém snímku viz obr. 2.

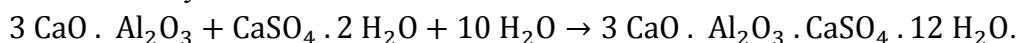


Obr. 2: Mikroskopický snímek portlanditu (hexagon) v portlandském cementu

Ettringit je jeden ze základních minerálů vzniklý při hydrataci portlandského cementu. Anhydrit, který přechází do roztoku přesyceného hydroxidem vápenatým, při větším množství síranu reaguje za vzniku ettringitu označovaného jako AFt (trisulfát):

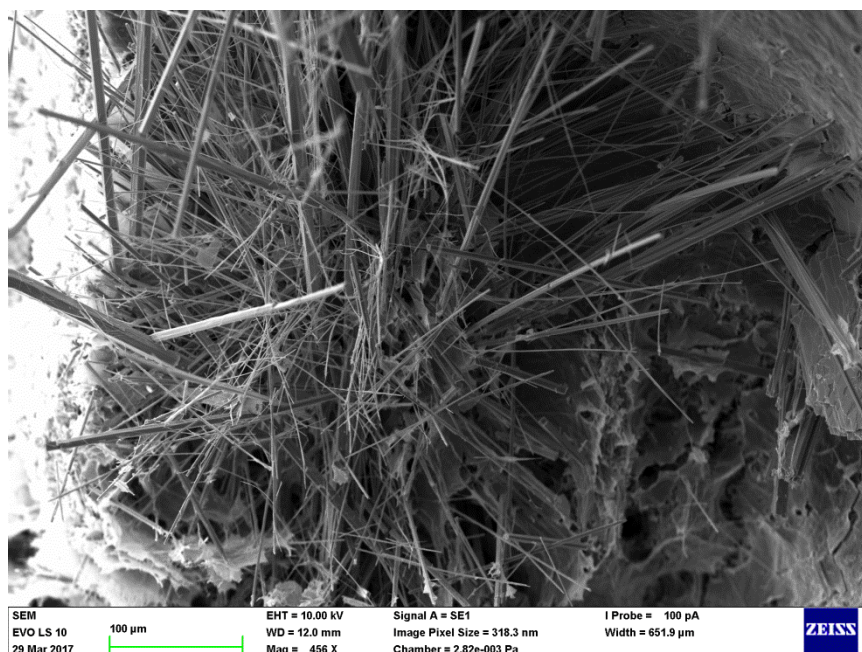


Při menším množství vody vzniká také monosulfát:



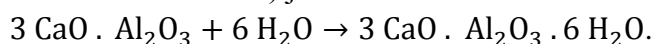
Monosulfát se poději přemění v dlouhodobé fázi z trisulfátu.

Ettringit je typický svou jehličkovitou strukturou, kterou můžeme vidět na Obr. 3.

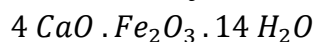


Obr. 3: Mikroskopický snímek ettringitu (jehličky) v portlandském cementu

Dalšími strukturami, tvořící se při hydratačních reakcích, jsou hydroalumináty vzniklé z kalcium aluminátových fází (nejčastěji C_3A). V těchto reakcích vzniká mnoho mezi produktů, ale jako výsledným produktem (z trikalciem aluminátu) je:



Fáze s obsahem feritů jako tetrakalcium ferit obsahují relativně stálý meziprodukt:



výslednými produkty těchto reakcí mohou být:



oxid hlinitý tedy vytěsni železo obsažené v meziprojektu, nebo v opačném případě přebytečný hlinitan utvoří amorfni hydroxid.

Na vysvětlení mechanismů tuhnutí a tvrdnutí cementu byly navrženy dvě teorie. Le Chatelierova teorie využívá vody jako rozpouštědla, kdy se výchozí slínkové materiály nejprve rozpouští do okolní vody. V roztoku vzniká hydratační reakce, kde je výsledný produkt méně rozpustný než rozpuštěný reaktant, dochází k vyrážení a krystalizaci. Krystaly, které dle teorie mají mít jehličkovitý (jako např. ettringit) nebo tabulkový (portlandit) charakter a vytváří síť, se postupně spojí. Tato teorie lépe hodí pro popis tuhnutí a tvrdnutí sádry než cementu. Michaelisnova teorie předpokládá vytvoření koloidního gelu na povrchu částic, vytvořený hydrogel obsahuje více vody, která je odebrána zpět do zrna, kde se vytváří další hydratace. Hydrogel s nižším množstvím vody se stává hutnějším a pevnějším. [2, 5]

2.2.3 Rozdělení portlandského cementu

Portlandský cement je normalizován do 6 kategorií s celkovým počtem 35 druhů (prEN 197-1:2014). Do slínku je vždy přimíchán s anhydrit nebo sádrovec (4-8%) a pomocné přísady. Ačkoliv samotný portlandský cement je nevhodnější, dnes hlavně z ekonomických důvodů je k cementu přidáváno jiných přísad jako vysokopecní struska, vápenec, popílek, pucolán. [4] Tabulka 3 ukazuje přehled prvních pěti tříd, jejich názvy, rozdělení a označení.

Dle české normy pak je portlandský vápenec označován např.: CEM I 42,5 R, kde “CEM” označuje portlandský cement, “I” třídu (I-VI), “42,5” je minimální dosažená pevnost po 28 dnech v MPa a “R” označuje vysokou počáteční pevnost (opakem, resp. nízkou počáteční pevností je písmeno “N”). [7]

Tabulka 3: Cementy pro obecné použití [7]

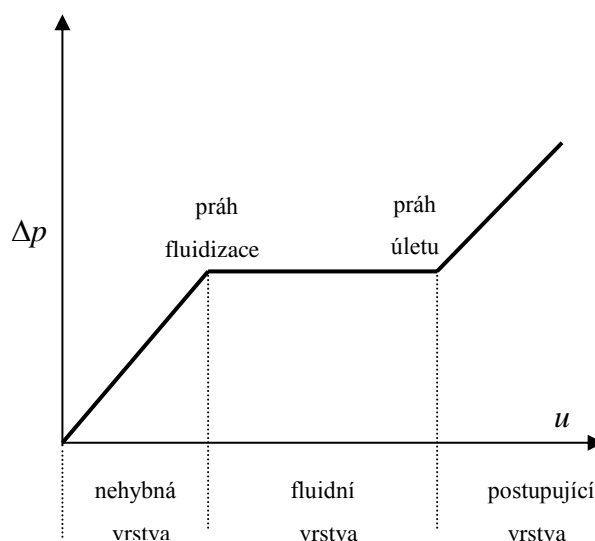
Kategorie	název	označení	přidavky
CEM I	Portlandský cement		
CEM II	Portlandský struskový cement	S	vysokopecní struska
	Portlandský cement s křemičitým úletem	D	křemičitý úlet
	Portlandský pucolánový cement	P; Q	pucolán; kalcinovaný pucolán
	Portlandský popílkový cement	V, W	křemičitý popílek, vápenatý popílek
	Portlandský cement s kalcinovanou břidlicí	T	kalcinovaná břidlice
	Portlandský cement s vápencem	L, LL	vápenec
	Portlandský směsný cement	M	různé podíly všech složek z kategorií CEM II
CEM III	Vysokopecní cement		vysokopecní struska
CEM IV	Pucolánový cement		pucolány, popílký
CEM V	Směsný cement		vysokopecní struska, pucolány, popílký

2.3 Fluidní popílek

Fluidní popílek je druh popílku, který vzniká tzv. fluidním spalováním neboli spalováním na fluidní vrstvě (anglicky fluidized bed ash).

2.3.1 Fluidní spalování

Fluidní spalování je proces, kdy se rozemleté uhlí a rozemletý vápenec spaluje při cca 850 °C ve fluidní vrstvě. Vzniklý fluidní filtrový popílek je odveden do elektrostatických odlučovačů a odfiltrován od spalin. Kromě filtrového vzniká také ložový popílek, ten propadá sítím v podobě těžkých hrubých částic.



Obr. 4: Vznik fluidní vrstvy a prahu úletu. u – rychlost vrstvy, Δp – tlaková ztráta [8]

Fluidní vrstva je tzv. expandovaná vrstva, která vzniká při průchodu tekutiny vrstvou zespodu. Při nulové a malé rychlosti není vytvořen takový tlak, aby vrstvu nějak ovlivnil – tato vrstva se nazývá nehybnou. Při zvyšování rychlosti toku tekutiny dochází k zvýšení mezerovitosti, kdy se částice uspořádají do poloh, které nejméně brání tekutině v průtoku, tím se zvyšuje pórovitost nehybné vrstvy. Při zvyšování rychlosti toku tekutiny se zvyšuje tlaková ztráta až do tzv. bodu fluidizace, kdy dochází k vytvoření expandované neboli fluidní vrstvy. V tomto bodě se již částice od sebe oddělí a vynesou se do takové výšky, která odpovídá aktuální rychlosti toku kapaliny vzhledem k vyrovnání gravitačních sil, ale ve fluidní vrstvě již nedochází ke změně tlakové ztráty. Částice jsou tedy ve styku úplně celou svou vnější plochou s tekutinou, takže je dosaženo maximálního povrchu v celém objemu, což na rozdíl od běžné pece, kdy se částice paliva navzájem dotýkají, není možné. Vytvořené podmínky jsou pak vhodné pro přenos tepla a hmoty mezi tekutinou a částicemi – v praxi lze zmínit kromě fluidního spalování také např. fluidní sušení. To platí až do prahu úletu, kdy dojde k další tlakové ztrátě a částice rychle vystoupí po směru kapaliny do úniku [8]. Toto chování popisuje obrázek 4.

Do fluidního kotle je vsypáno rozemleté uhlí společně s vápencem, který má za úkol absorbovat vznikající oxid siřičitý. Vápenec tak odsiřuje vzniklý oxid přímo ve fluidním kotli a není potřeba dalšího odsiřujícího zařízení. Vzniklým produktem pak je síran vápenatý a nezreagovaný vápenec se mění na reaktivní palené vápno, tzv. volné CaO. [8, 9, 10]

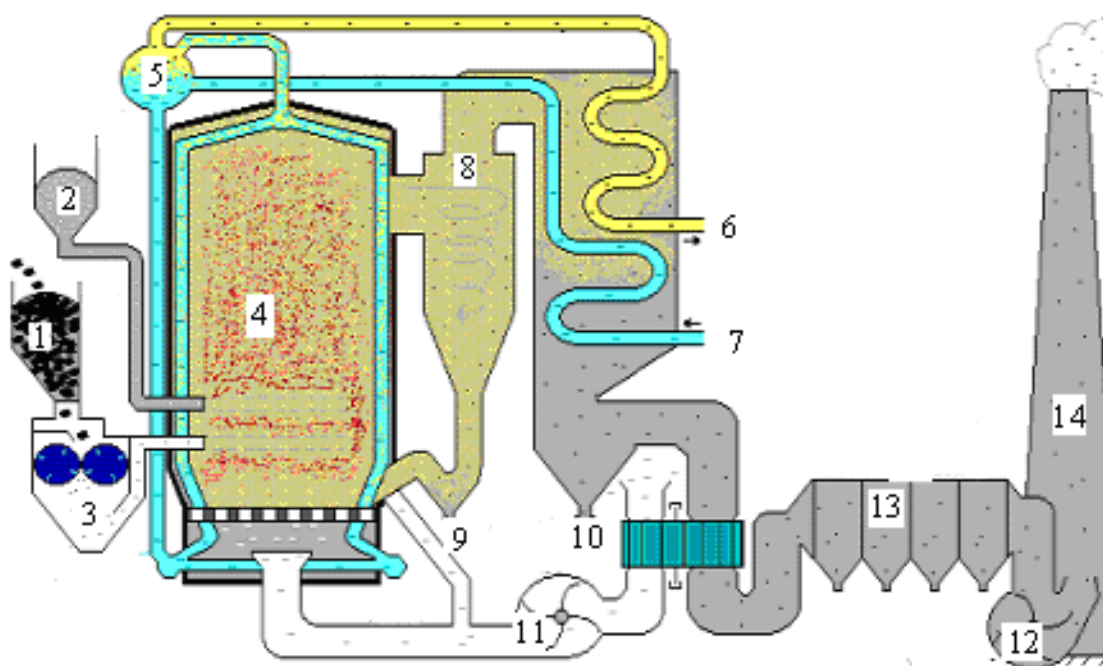
2.3.2 Vznik fluidního popílku

Spalované částice, které se vsypou do spalovacího kotle, jsou drženy ve fluidní vrstvě proudem vzduchu, kde jsou spalovány. Díky hoření částice ztrácí svoji hmotnost, a tak postupně zvyšují svou výšku ve fluidní vrstvě, až jsou odneseny z kotle společně s plyny. Vzniká tak jemný fluidní filtrový, resp. úletový, popílek, který je oddělený od vylétlých nespálených částic, které jsou opět navraceny do kotle. Popílek je pak odloučen na elektrostatických odlučovačích. Hmotnější částice vzniklého popílku padají dolů a propadávají fluidním prstencem. Celkové schéma procesu pak zachycuje obrázek 5. [10]

Fluidní popílek je tedy dělen na dva základní druhy: ložový (FBCA – fluidized bed combustion ash) a filtrový (FFA – fluidized filter ash), resp. úletový popílek. Jejich fyzikální vlastnosti jsou odlišné, proto je nutné ke každému přistupovat odlišným způsobem. [6]

Ložový fluidní popílek vzniká jako hrubá částice, která klesá a vzniklým spádem jde přes spodní část kotle. Částice jsou tedy hrubší a těžší, protože jdou proti fluidní vrstvě. Pro použití je však jej nutné nejprve pomlet.

Filtrový fluidní popílek je spálená částice, která opustila fluidní vrstvu z důvodu své nízké hmotnosti a poté byla odloučena na elektrostatických odlučovačích. Je tedy mnohem jemnější a liší se i svým chemickým složením např. nižším obsahem volného vápna. [10]



Obr. 5: Schéma atmosférického fluidního kotle; (1) zásobník uhlí, (2) zásobník vápence, (3) mlýn na uhlí, (4) fluidní lože, (5) parní buben, (6) vyrobená pára, (7) voda pro výrobu páry, (8) cyklon, (9) výpusť hrubé ložového popele, (10) výpusť jemného ložového popele, (11) ventilátor ke vhánění létavého popílku, (12) spalínový ventilátor, (13) textilní filtry nebo elektrostatické odlučovače, (14) komín [10]

2.3.3 Složení fluidního popílku

Výsledné složky jsou produkty spáleného uhlí a vápence, vzniká zde amorfni fáze, ve které je zastoupen aluminosilikát, anhydrit a volné vápno. Specifické chemické složení odpovídá spalování ve fluidní vrstvě, při kterém není potřeba až tak vysoké teploty jako při běžném spalování. Vzniká vysoce aktivní volné vápno. Dále je zde velké množství oxidu sírového, který se po reakci s mletým vápencem mění na anhydrit. Vzhledem k nižší teplotě spalování nevzniká vůbec mullit. [9, 10] Základní přehled a porovnání s vysokoteplotními popílky je znázorněno v tabulce 4.

Tabulka 4: Složení jednotlivých popílků. FAT a FAP představují vysokoteplotní, FBCA ložový popílek a FFA úletový popílek [6]

Fáze	FAT [%]	FAP [%]	FBCA [%]	FFA [%]
Hematit	4,1	2,0	7,5	1,5
Mullit	24,5	26,6	–	–
Magnetit	6,6	6,8	2,5	1,6
Křemen	9,8	12,4	12,0	21,0
Kristobalit	2,0	4,6	–	–
Albit	–	5,3	–	0,6
Anhydrit	–	–	31,5	33,6
Volné vápno	–	–	3,8	12,4
Kalcit	–	–	3,6	–
Muskovit	–	–	1,4	–
Gehlenit	–	–	–	7,8
Amorfni fáze	53,0	42,4	37,8	21,5
Síra	1,7	1,3	13,4	19,5
LOI	1,5	3,0	2,0	3,7

2.3.4 Použití fluidního popílku do portlandského cementu

Fluidní popílek se na rozdíl od běžného vysokoteplotního popílku jako příměs do cementu či jiných stavebních materiálů nepoužívá z důvodu vysokého obsahu volného vápna. To je totiž důvod, proč nesplňuje betonářskou normu ČSN 197-1 jako příměs druhu II s požadavky uvedenými v normě ČSN EN 450 Popílek do betonu. Avšak je snahou jako druhotnou surovinu jej do něj přidat, což má kromě fyzikálně-chemického pohledu důvod ekonomický.

Nejdůležitějším faktorem popílků je jejich složení. Tabulka 2 nám jasně ukazuje velký rozdíl mezi obsahem volného (aktivního) vápna v ložovém a úletovém popílku. Ve filtrovaném je ho nesporně více. Vzhledem k tomu, že volné vápno je nežádoucí složkou v portlandském slínku (z hlediska tvrdnutí tak i spotřeby vody), je pro využití lepší v tomto ohledu popílek ložový. Abychom zachovali co nejvíce vlastnosti původního cementu a neohrozili tak ceněné vlastnosti cementu, které může volné vápno ve větším množství anulovat, lze předpokládat praktické využití nahrazení portlandského cementu v řádu maximálně několika procent. Volné vápno tvoří portladit a tak dochází k expanzi v portlandském cementu, resp. směsném portlandském cementu [11]

Další složkou je síra a anhydrit. Anhydrit je běžnou složkou a působí jako zpomalovač tuhnutí, ale sírany obecně způsobují síranovou korozi, kdy při krystalizaci jejich solí dochází ke zvětšení objemu. Dojde k falešnému ztuhnutí a k následnému poklesu pevnosti.

Ložový popílek obsahuje navíc kalcit (CaCO_3), který je však ve vodě nerozpustný, proto lze předpokládat, že bude při hydrataci víceméně inertní.

Další složkou fluidních popílků je magnetit (Fe_3O_4) a hematit (Fe_2O_3). Vzhledem k tomu, že železo je v alkalickém prostředí, nemělo by se samotné reakce zúčastnit. V portlandském cementu se vyskytují fáze jako dikalcium ferit a tetrakalcium alumino-ferit, které se hydratace účastní. Vzhledem k teplotě $850\text{ }^\circ\text{C}$, při které fluidní spalování probíhá, mohou tyto fáze vzniknout (v malém množství). Mohou tedy mírně ovlivnit např. hlinitanový modul. Ale s největší pravděpodobností budou mít tyto složky minimální význam.

Křemen (SiO_2) samotný se vyskytuje jak v portlandském cementu, tak i v kamenivu při výrobě betonu. Zde se naskytne otázka, jaká část tvoří aktivní SiO_2 , který se bude následně podílet na hydratačních reakcích, a pasivní, který bude sloužit pouze jako výplň. [1, 4]

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1 Seznam použitých materiálů

- portlandský cement CEM I 42,5R
- fluidní ložový popílek Tisová (mletý)
- fluidní filtrový popílek Tisová
- zkušební kamenivo ČSN PG I, II, III

3.2 Příprava portlandského cementu

Jako cement byl vybrán nejběžněji používaný CEM I 42,5R, který byl postupně nahrazován filtrovým a mletým ložovým popínkem v hm. procentech: 1, 3, 5, 10, 20 a 50 %. Vyšší obsah popínku nebyl používán z důvodu vysoké spotřeby vody popínkem, která prakticky bránila ve stanovení normální konzistence. Místo normované míchačky byla použita kuchyňská míchačka KitchenAid Model 5KSM150.

Směs byla nejprve míchána na míchačce, poté byla dále zpracovávána dle konkrétních experimentů.



Obr. 6: Míchačka KitchenAid Model 5KSM150

3.3 Stanovení normální konzistence

Pro přípravu vzorků je nutné znát jejich výchozí konzistence, kterých by měly dosahovat všechny připravované vzorky, abychom získali výchozí standard směsí. Pro každou směs určíme vodní součinitel, který určuje tuhost směsi (viskozitu), která je v daném intervalu stejná u všech ostatních směsí, které mají různé vodní součinitele.

Postup je normovaný a je popsán v normě ČSN EN 196-3. Ke stanovení normální konzistence byla připravena cementová kaše s různým obsahem popílku, která byla následně přenesena do prstence, vyrovnána do roviny dle výšky prstence, a poté byla ihned přiložena do Vicatova přístroje s normově určeným penetračním válečkem. Váleček byl spuštěn tak, aby se dotýkal cementové kaše, a následně uvolněn, aby pronikl do prstence s kaší. Na závěr byla odečtena hodnota výšky konce penetračního válečku od podstavce prstence tam, kde se penetrační váleček zastavil. Norma udává hodnotu 6 ± 2 mm od podložky.

Vzhledem k mineralogickému složení popílků, které obsahují hydratovatelné minerály (volné vápno), tato hodnota narůstá. Výsledkem měření pak je vodní součinitel w/c, který udává poměr vody vůči pevné fázi.

3.4 Stanovení počátku doby tuhnutí a tvrdnutí

Doba tuhnutí a tvrdnutí směsi, tedy časy, kdy směs dosáhne nekonečné viskozity (zatuhne), byly měřeny mechanicky pomocí plně automatického Vicatova přístroje s děrnými štítky. Přístroj vytváří do děrného štítku hloubku zabodnutí každých 10 minut, přístroj se stále otáčí, a tak se vytváří automaticky stále nové (nepoužité) pozice na povrchu cementové směsi umístěné v prstenci.

Nejprve byly připraveny děrné štítky a směsi do prstenců, kdy byl s první míchanou směsí zaznamenán počáteční (absolutní) čas, s přípravou každé další směsi byl zaznamenán jeho posun vůči absolutnímu času. Po přípravě všech směsí a jejich umístění do prstenců bylo zahájeno měření přes noc. Další den se ukončilo měření a byly vyhodnoceny děrné štítky, kde každý záznam (díra) znamená 10 minut čistého času, a byly zaznamenány hodnoty na začátku a konci rostoucí křivky, která představuje tuhnutí cementové směsi. Tyto hodnoty byly zaznamenány a časy počátku doby tuhnutí a tvrdnutí byly počítány dle následujícího algoritmu:

$$T_{ZT} = t_0 - t_1 + P \frac{8}{10} + 10 \cdot B_{ZT} \text{ [min]},$$
$$T_{KT} = t_0 - t_1 + P \frac{8}{10} + 10 \cdot B_{KT} \text{ [min]},$$

kde t_0 je absolutní čas spuštění, t_1 absolutní čas počátku míchání směsi, P je pozice prstence na Vicatově prstenci a B je počet děr na děrném štítku.



Obr. 7: Automatický Vicatův přístroj

3.5 Měření pevností v tlaku a tahu za ohybu

Podle ČSN EN 196-1 byly připraveny směsi s obsahem 450 g cementové směsi a 1350 g směsi normového písku (PG I, II, III). Nejprve bylo zjištěno potřebné navýšení vody a poté byly míchány jednotlivé směsi.

Do míchačky byla nejprve přidána voda, poté cement s popílkem. Při kontaktu cementu s vodou bylo zahájeno míchání s nižší rychlostí a po 30 s od začátku míchání bylo přidáno kamenivo. Po 90 s míchání bylo míchání přerušeno a směs byla stírána ze stěn. Poté byla směs míchána 90 s vyšší rychlostí. Následně byla směs vložena do trámečku a 45 s zhutňována na vibračním stole. Trámeček byl následně uložen do vlhkého prostředí.

Pevnostní zkoušky byly prováděny po 1, 7 a 28 dnech, přičemž byl brán ohled na význam jednotlivých pevností. Pro jednodenní zkoušky byly použity dva sloupky, pro sedmidenní tři a pro 28denní čtyři. Byly zaznamenávány jednotlivé hodnoty pevností v tahu a ohybu. K měření byl použit přístroj DESTTEST 3310 COMPACT A, který obsahuje zkušební stanoviště pro různé pevnostní zkoušky. Nejprve byl trámeček podroben zkoušce pevnosti v ohybu na lamače BS-10 a poté byly již obě rozlomené části testovány na pevnost v tlaku na lisu BS-300.

Tyto výsledky byly od tří a více hodnot pro daný vzorek podrobeny statistické analýze hledání odlehklých hodnot Dean-Dixon. Byla zvolena hladina spolehlivosti (confidence level) 90 % pro oboustranný test. Nejprve bylo zjištěno rozpětí hodnot R , neboli rozdíl nejvyšší a nejnižší hodnoty:

$$R = Q_1 - Q_n,$$

Dále byl zjišťován tzv. poměr pro první a poslední hodnotu dané množiny n dat, tedy kontrola odlehlosti příslušné hodnoty. Řada musí být nejprve seřazena dle stoupajících hodnot:

$$Q_n = \frac{N_n - N_{n-1}}{R}$$
$$Q_1 = \frac{N_1 - N_2}{R}$$

kde Q_n značí poměr a N značí hodnotu řady. Poslední fází bylo vyhodnocení neboli porovnání hodnoty poměru s koeficienty pro danou hladinu spolehlivosti specifickou pro daný počet hodnot řady (koeficienty zobrazuje tabulka 6). Při hodnotě nižší než koeficient odlehlosti platí, že hodnota není odlehlá od daného souboru dat.

Test byl při nalezení odlehlé hodnoty opakován, ale již s vyřazenou odlehlou hodnotou. Třetí opakování však bylo závislé na výběrové odchylce, neboť některá měření dosahovala po odstranění odlehlé hodnoty vyšší než poměr Q , přestože odchylka dosahovala nižší hodnoty než odchylky jiných souborů dat stejného měření. [12]

Tabulka 5: Tabulka koeficientů hladiny spolehlivosti pro Dean-Dixonův test

velikost souboru N	koeficient odlehlosti Q
3	0,941
4	0,765
5	0,642
6	0,560
7	0,507
8	0,468



Obr. 8: Lamačka DESTTEST 3310 COMPACT A

3.6 Stanovení volného vápna sacharátovou metodou

Stanovení volného vápna je normovaná metoda, proto bylo postupováno dle metody ČSN P 72 2080. Byly stanovovány obsahy volného vápna v obou druhích popílků. Stanovení volného vápna pro cement bylo vynecháno vzhledem k tomu, že prakticky žádné volné vápno neobsahuje.

Nejprve byl standardizován roztok kyseliny chlorovodíkové, poté byl stanoven obsah volného vápna. Tabulka pak ukazuje získané a vypočítané hodnoty

Standardizace HCl ($c = 0,2020 \text{ M}$):

- 1) Do odměrné baňky 250 cm^3 byla připravena $0,2 \text{ M HCl}$.
- 2) Bylo odváženo příslušné množství Na_2CO_3 , které bylo převedeno do odměrné baňky 100 cm^3 .
- 3) Roztok Na_2CO_3 byl titrován roztokem HCl na indikátor methyl oranž, poté byl CO_2 odstraněn uvedením roztoku do varu a roztok byl za horka dotitrován.

Stanovení volného CaO:

- 1) Byl odebrán vzorek popílku v rozmezí $0,7 - 1,0 \text{ g}$.
- 2) Navážený vzorek byl převeden do Erlenmeyerovy baňky s 50 cm^3 vody.
- 3) Bylo přidáno $10,0 \text{ g}$ sacharózy a roztok byl cca 15 minut třepán na třepáče.
- 4) Roztok byl zfiltrován na Büchnerově nálevce přes 2 filtrační papíry a následně byl promyt cca 150 cm^3 vody.
- 5) Filtrát byl titrován standardizovaným OR HCl na indikátor fenolftalein do odbarvení a byla zaznamenána spotřeba OR.
- 6) Na základě modu spotřeby byly stanoveny obsahy volného CaO v popílcích.
- 7) Příklady výpočtů:

Množství Na_2CO_3 na standardizaci:

$$m_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = M_{\text{Na}_2\text{CO}_3} \cdot c \cdot V = 105,99 \cdot 0,2 \cdot 0,1 = 2,1198 \text{ g}$$

Výpočet přesné koncentrace OR HCl:

$$c_{OR} = \frac{v \cdot c_{SS} \cdot V_{SS}}{V_{OR}} = \frac{2 \cdot 0,2 \cdot 0,01}{0,0198} \doteq 0,2020 \text{ M}$$

Obsah volného vápna:

$$w_{\%CaO} = 100 \cdot \frac{f \cdot c \cdot V \cdot \frac{M_{CaO}}{v}}{m} = 100 \cdot \frac{5 \cdot 0,2020 \cdot 0,00135 \cdot \frac{56,077}{2}}{1} = 3,82 \%$$

Tabulka 6: Stanovení volného vápna v FFA a FBCA

popílek	FFA	FBCA
navážka [g]	1,000	0,7068
Spotřeby OR [cm^3]	1,35	4,8
	1,35	4,85
	1,35	4,85
Modus [cm^3]	1,35	4,85
volné CaO [%]	3,82	13,73

3.7 Izotermická kalorimetrie

Izotermická kalorimetrie je založena na konstantní teplotě měřeného vzorku (resp. bloku) T_B a termostatu T_T :

$$T_B = T_T \Rightarrow dT_B = dT_T = 0.$$

Proto je nutné po celou dobu experimentu vzniklé hydratační teplo cementu odvádět. Měří se tedy nepřímo tepelný příkon vzorku, resp. bloku, vzhledem ke konstantní teplotě vzorku v průběhu měření. Vzorek z praktického pohledu představuje hydrataci na povrchu cementového kvádrů (cement chladne interakcí s okolím). Výhodou této metody je zjištění uvolněného tepla v preindukční fázi, neboť se směs připravuje přímo v kalorimetru na rozdíl od izoperibolické, ve které je nutno směs nejprve umíchat a poté jej začít měřit. [13, 14]

Do skleněných ampulí 15 ml s Admix nástavcem byly umístěny suché směsi portlandského cementu a konkrétních popílků dle tabulky 5. Každý vzorek obsahoval vždy 4 g suché směsi, ke kterým byla dodána destilovaná voda dle stanoveného vodního součinitele. Směs byla následně jednu minutu míchána a bylo zahájeno měření. Po přibližně 50 hodinách bylo měření ukončeno.

3.8 Izoperibolická kalorimetrie

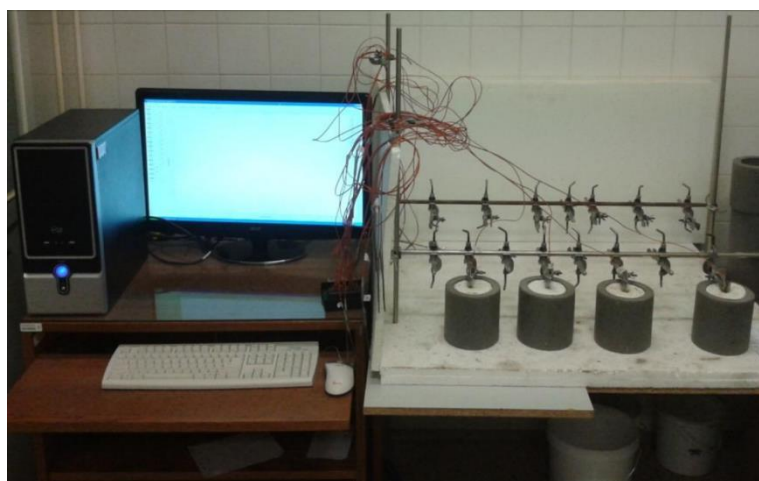
Izoperibolická kalorimetrie udržuje konstantní teplotu pláště a zabraňuje tepelné výměně mezi vzorkem a okolím:

$$T_B \neq T_T \Rightarrow dT_B \neq 0; dT_T = 0.$$

Teplota vzorku, která je měřena v časové závislosti, se v průběhu hydratace mění, neboť teplo není odváděno, protože je vzorek izolován od okolí. Teplota termostatu, respektive okolí měřící soustavy, se nemění. Tento vzorek představuje hydrataci cementu uvnitř cementového kvádrů, kde nedochází tak rychle k výměně tepla s okolím. [13, 14, 15]

Po přípravě cementové kaše bylo do polystyrenových kelímků o objemu 200 ml odváženo 300 g směsi. Do cementové kaše bylo upevněno čidlo a kelímek byl zaizolován. Měření bylo zahájeno vždy 10 minut po zahájení míchání.

Ze získaných dat bylo spočítáno hydratační teplo a tok hydratačního tepla, výsledky byly zpracovány graficky a podrobeny analýze. Analýza zahrnovala zjištění délky indukční periody a její lokální minimum, polohu hlavního hydratačního píku a jeho tepelný tok, polohu maxima vyčerpání síranů a celkové hydratační teplo. [16]



Obr. 9: Vicemístný izoperibolický kalorimetr [17]

3.9 Rentgenová prášková difrakce (XRD)

V práškové rentgenové difrakci interaguje vyslaný rentgenový paprsek s elektrony v pružném rozptylu, a protože daný krystalický materiál obsahuje periodické mřížkové uspořádání, vzniká periodická a systematická difrakce a následná interference rentgenového záření, jejíž výsledná maxima a minima jsou specifická vždy pro konkrétní uspořádání molekul v prostoru, tedy každý krystalický materiál má svůj specifický "obrazec". Bohužel veškeré amorfnní materiály, vzhledem k jejich povaze, nejen nelze identifikovat, ale také způsobují rušení.

Princip rentgenové difraktometrie popisuje Braggova rovnice:

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad n = 1,2,3 \dots$$

kde d je vzdálenost mezi mřížkami, θ je úhel dopadu záření od roviny mřížky, λ je vlnová délka záření.

Na rentgenovou difrakci byly připraveny práškové vzorky cementové směsi, které byly pomlety ve vibračním mlýnku a následně umístěny do rentgenového difraktometru Empyrean od firmy Panalytical (obr. 10). Výsledný difrakční obrazec byl srovnán s datovou knihovnou, která určila složení a poměry jednotlivých krystalických fází vzorku. [18]

Pro rentgenovou difrakci byly vybrány vzorky s obsahem 1 a 50 % popílku (FFA i FBCA) a referenci (portlandský cement).



Obr. 10: Spektrometr Empyrean pro rentgenovou práškovou difrakci [19]

4 VÝSLEDKY A DISKUZE

V této kapitole jsou uvedeny jednotlivé výsledky. Vzhledem k použití obou typů popílků je každý typ popílku vyhodnocený zvlášť, proto je každá kapitola zaměřena na konkrétní typ popílku: nejprve je vyhodnocen popílek filtrový, a poté popílek ložový.

4.1 Vliv přídavku fluidního filtrového popílku na tuhnutí a vlastnosti portlandského cementu

Tento experiment měl za úkol otestovat vliv přídavku fluidního filtrového popílku na počátek a konec tuhnutí portlandského cementu. Pro experiment byl použitý CEM I 42,5R a fluidní filtrový popílek z elektrárny Tisová. Složení směsi pro testování je uvedeno v tabulce 7. Označení směsi je dle vzrůstajícího obsahu popílku a R označuje referenční vzorek – čistý CEM I 42,5R. Dosažené výsledky jsou uvedeny v tabulkách 7–10 a na obrázcích 11–15.

Tabulka 7: Přehled složení jednotlivých směsí z fluidního filtrového popílku.

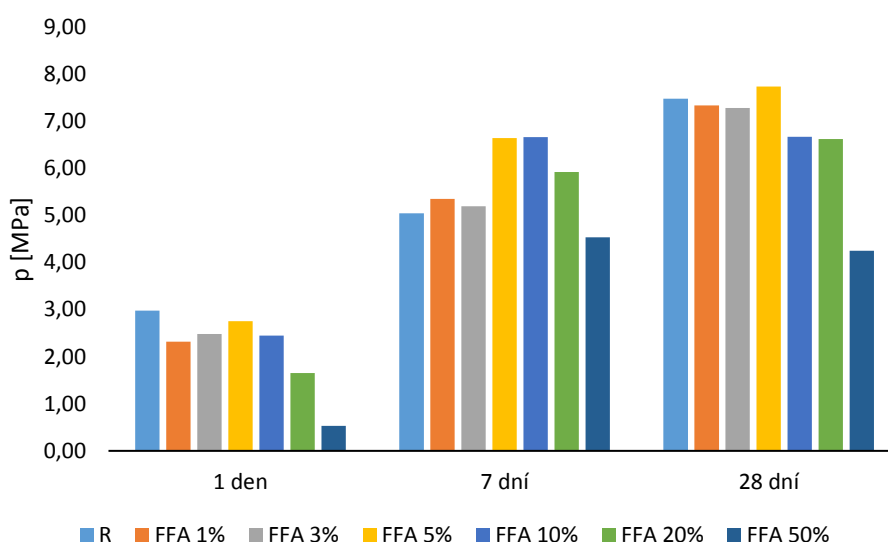
č. vzorku	popílek [g]	cement [g]	voda [g]	w/c []
R	0	500	145	0,290
1	5	495	145	0,290
2	15	485	150	0,300
3	25	475	155	0,310
4	50	450	165	0,330
5	100	400	190	0,380
6	250	250	250	0,500

Filtrový popílek je velmi jemný a má i velký povrch, a tak s nárůstem obsahu popílku roste spotřeba vody, spotřeba vody je přibližně lineární a na každých 10 g popílku je pro dosažení normální konzistence potřeba 5 g vody navíc. Při vysokém obsahu popílku je viskozita směsi velmi rozdílná již při malé změně množství vody. Pro výpočet w/c bylo uvažováno, že pojivem je směs obou složek, tj. popílku i cementu.

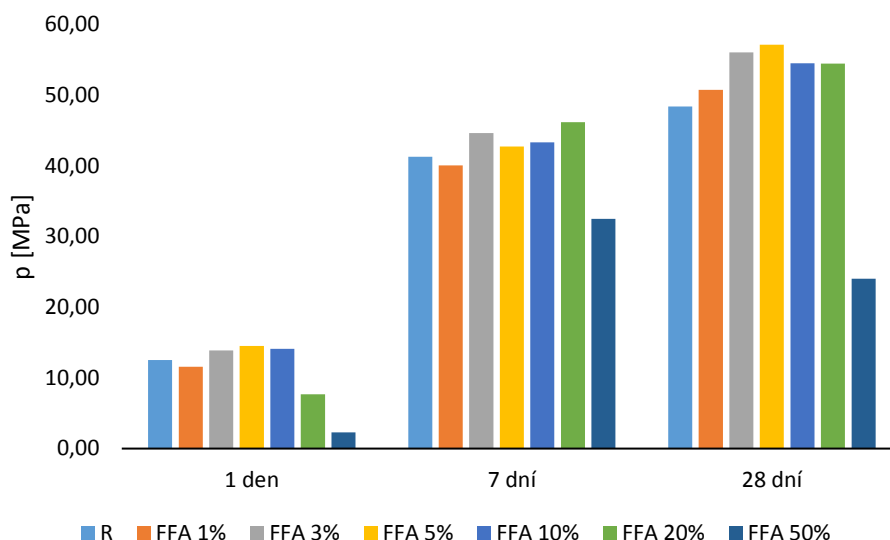
Tabulka 8: Doby začátku a konce tuhnutí směsí s filtrovým popínkem. ZT – počátek tuhnutí, KT – konec tuhnutí.

vzorek	w	ZT [min]	KT [min]
R	0	246	296
1	0,01	223	283
2	0,03	248	338
3	0,05	250	310
4	0,10	271	351
5	0,20	302	402
6	0,50	423	563

Referenční vzorek dosáhl počátku tuhnutí kolem 4 hodin od zamísení s vodou. S přidavkem 1 % popínku se čas počátku tuhnutí i čas konce tuhnutí mírně zkrátí, do obsahu 5% byly časy velice blízké referenčnímu vzorku. S dalším přibývajícím obsahem popínku ve směsích se protahoval počátek i konec tuhnutí. Zde se lze domnívat, že za prodloužením intervalů tuhnutí stojí voda, které byly pouze naabsorbována na povrchu popínku a pro samotné hydratační děje jí bylo víc, než bylo potřeba.



Obr. 11: Graf 1, 7 a 28denních pevností v tahu za ohybu



Obr. 12: Graf 1, 7 a 28denních pevnosti v tlaku

Směsi obsahující do 10 % filtrového popílku se nevytváří příliš velký rozdíl v počátečních pevnostech. U pevností v tahu za ohybu dochází ke snížení pevnosti a pouze směs s 5% obsahem se k hodnotě referenčního vzorku přibližuje. Se zvyšujícím se obsahem popílku dochází i k větší tvorbě ettringitu, tím lze vysvětlit vyšší počáteční pevnosti v tlaku. Vzhledem k tomu, že vzniklý ettringit se mění na monosulfát, výsledné pevnosti v tahu za ohybu jsou pak o něco nižší. Výrazný pokles pevnosti lze sledovat u 50% přídavku, jehož obě hodnoty 28denních pevností jsou nižší než 7denní.

Konečné 28denní pevnosti vykazují nižší pevnost v tahu za ohybu, avšak vyšší pevnosti v tlaku. To je dáno charakterem materiálu, typem, množstvím a velikostí obsažených částic. Nejlepší pevnostní vlastnosti vykazuje směs s 5% obsahem filtrového popílku, která má nejvyšší 28denní pevnost v tlaku a také jako jediná má vyšší konečnou pevnost v tahu za ohybu. Zde je však otázka, zda tento trend bude přetrvávat, neboť tyto procesy reakce probíhají až několik let.

Tabulky s odchylkami s jednotlivými hodnotami měření jsou uvedeny v příloze.

Tabulka 9: Fázové složení dle XRD pro směsi s fluidním filtrovým popínkem

Fáze	R [%]	1 % FFA [%]	50 % FFA [%]
Trikalcium silikát	48	48	21
Ettringit	6	6	18
Brownmillerit	6	5	5
Kalcit	7	8	17
Portlandit	18	17	2
Křemen	1	2	18
Larnit	14	13	9

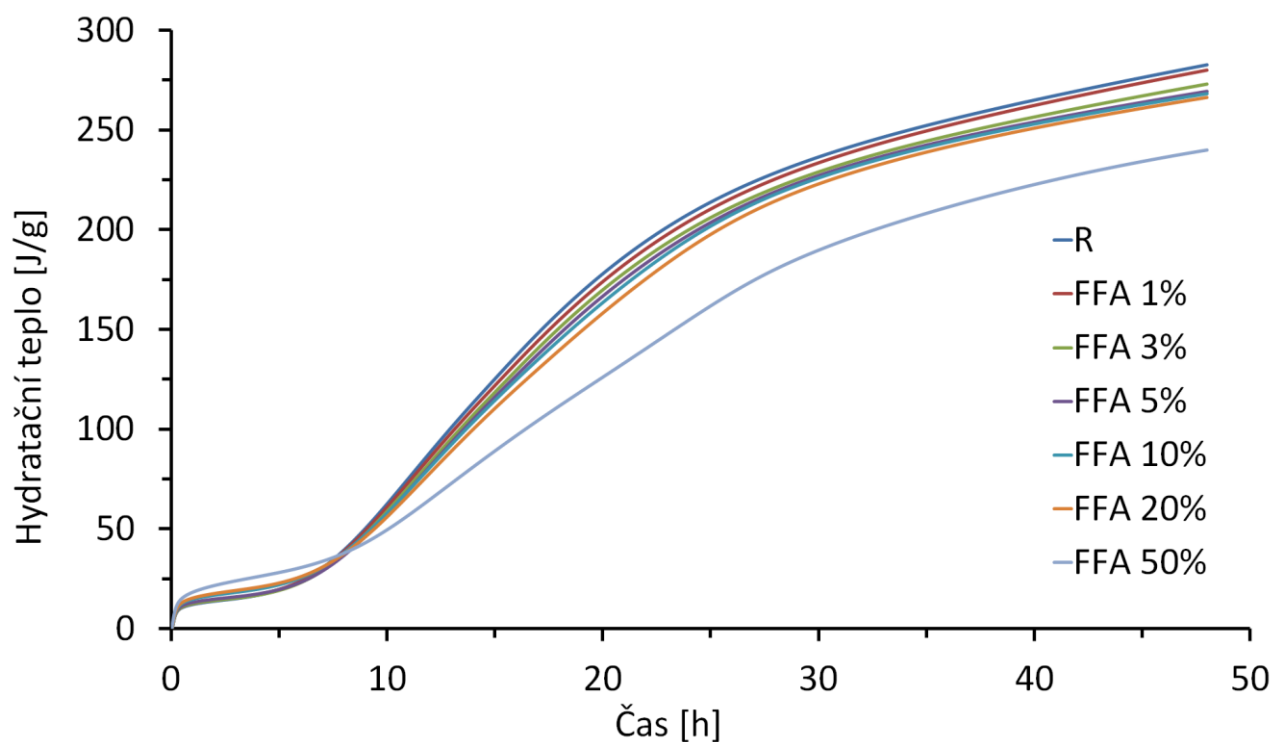
Pomocí práškové rentgenové difrakce byly semikvantitativní metodou změřeny vzorky reference, a vzorky s obsahem 1 a 50 % fluidního filtrového popínku. Největší nárůst má křemen, jehož zastoupení ve filtrovém popínku je největší (kolem třetiny). Další vzrůstající složkou je kalcit a ettringit, což je způsobeno vyšším obsahem anhydritu. Obsah portlanditu klesá s přidavkem fluidního filtrového popínku. U jednoprocenního přidavku dochází k menší hydrataci než u reference.

S 50% přidavkem popínku se objevil monokarbonát. Zde pravděpodobně došlo vzhledem k velkému obsahu kalcitu k nahrazení síranů kalcitem, kde pak monokarbonát vznikl v malém množství místo monosulfátu.

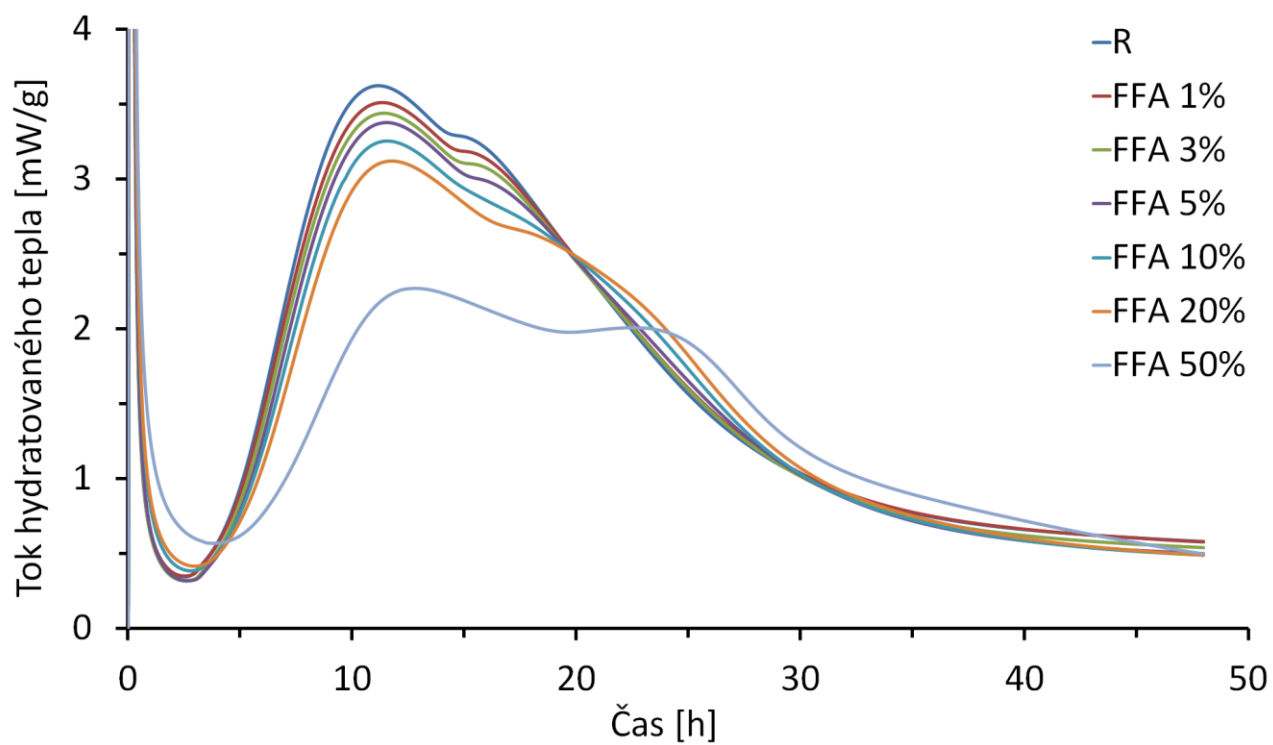
Difraktogramy, včetně čistého popínku, jsou uvedeny v příloze.

Tabulka 10: Přehled důležitých fází hydratace; IP – indukční perioda, Max – poloha hl. hydratačního píku, SD – poloha maxima vyčerpání síranů, $Q_{celk.}$ – celkové hydratační teplo

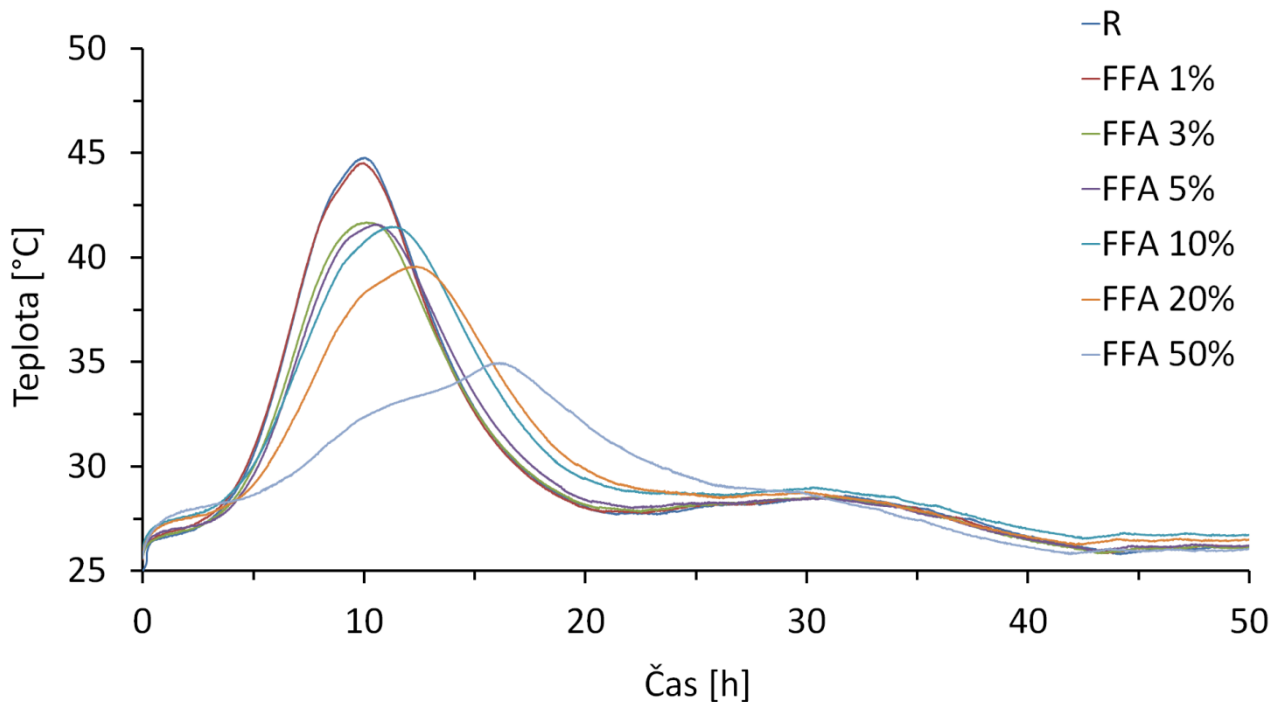
vz.	IP		Max		SD	$Q_{celk.}$	
	čas (délka fáze) [h]	teplo v min. [mW/g]	čas [h]	teplo v max. [mW/g]	čas [h]	(izoterm.) [J/g]	(izoper.) [J/g]
R	3,73	0,34	11,19	3,62	14,70	353,34	290,88
1	3,74	0,35	11,35	3,51	15,00	351,89	290,33
2	3,84	0,32	11,45	3,44	15,24	344,04	279,85
3	3,93	0,32	11,54	3,38	15,68	339,79	283,90
4	4,04	0,38	11,58	3,25	16,76	342,28	320,35
5	4,29	0,41	11,78	3,12	17,62	340,62	301,61
6	5,13	0,57	12,85	2,27	22,58	324,00	263,88



Obr. 13: Graf závislosti celkového hydratačního tepla na čase z izotermického kalorimetru



Obr. 14: Graf závislosti toku hydratovaného tepla na čase z izotermického kalorimetru



Obr. 15: Graf závislosti teploty na čase z izoperibolického kalorimetru

S rostoucím přídatkem fluidního popílku se prodlužuje délka indukční periody a s ní roste hodnota minima indukční periody, což koresponduje s výsledky měření počátku a konce tuhnutí. Lze ale zaznamenat lokální pokles v případě 3 a 5% přídatku. S přídatkem fluidního filtrového popílku je potřeba také přídatvek vody, který prodlouží dobu, kdy ionty Ca^{2+} přesytí roztok a spustí akcelerační periodu. Poloha hl. hydratačního píku se oddaluje s rostoucím přídatkem popílku, schopnost přídatku popílku posunout pík doprava klesá a zároveň dochází ke snížení maxima píku – to odpovídá snižujícímu se obsahu trikalciium silikátu. Maximum vyčerpání síranů je s rostoucím obsahem popílku oddáleno od hlavního hydr. píku, což je způsobeno vyšším množstvím anhydritu. Celkové hydratační teplo (z izotermického kalorimetru) se snižuje do 5% obsahu filtrového popílku. Při 10 % hodnota lehce narůstá z důvodu větší tvorby ettringitu, s vyššími přídatky rychle klesá kvůli slabému průběhu hydratace trikalciium silikátu.

Souhrnné hodnoty důležitých částí hydratace zobrazuje tabulka 10 a průběh hydratace, tj. celkové hydratační teplo v čase, tok hydratovaného tepla v čase z izotermického kalorimetru a průběh teploty na čase z izoperibolického kalorimetru jsou uvedeny na obrázcích 13-15.

4.2 Vliv přídavku fluidního mletého ložového popílku na tuhnutí a vlastnosti portlandského cementu

Tento experiment měl za úkol otestovat vliv přídavku fluidního mletého ložového popílku na počátek a konec tuhnutí portlandského cementu. Pro experiment byl použitý CEM I 42,5R a fluidní ložový popílek z elektrárny Tisová. Popílek byl pomlet až v laboratoři. Složení směsí pro testování je uvedeno v tabulce 11. Označení směsí je dle vzrůstajícího obsahu popílku a R označuje referenční vzorek – čistý CEM I 42,5R. Dosažené výsledky jsou uvedeny v tabulkách 11–14 a na obrázcích 16–20.

Tabulka 11: Přehled obsahů jednotlivých směsí a jejich vodních součinitelů

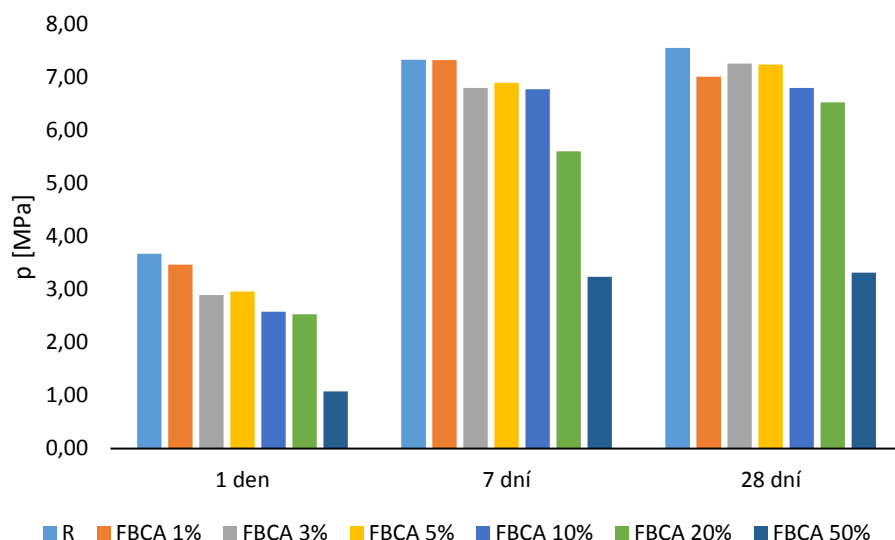
č. vzorku	popílek [g]	cement [g]	voda [g]	w/c []
R	0	500	145	0,290
1	5	495	148	0,296
2	15	485	150	0,300
3	25	475	150	0,300
4	50	450	150	0,300
5	100	400	152	0,304
6	250	250	153	0,306

Mletý ložový popílek oproti filtrovému popílku spotřebuje méně vody, to je dáno tím, že není tolik porézni a nemá tak velký povrch jako popílek filtrový. Mezi vzorky s obsahem 3–10 % popílku nebyl zaznamenán vůbec žádný nárůst spotřeby vody, teprve až s velkými přídavky bylo nutno zvýšit obsah vody o malé množství.

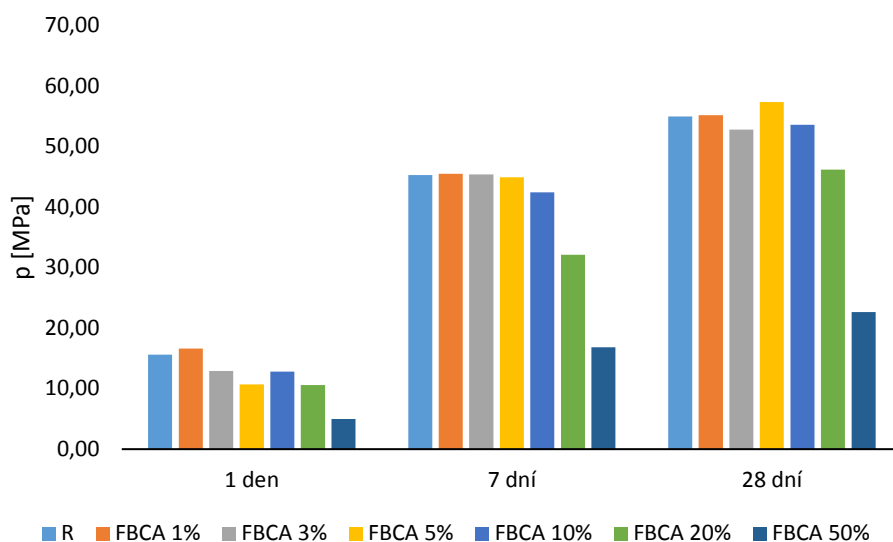
Tabulka 12: Doby začátku a konce tuhnutí směsí s mletým ložovým popílkem. ZT – počátek tuhnutí, KT – konec tuhnutí.

vzorek	w	ZT [min]	KT [min]
R	0	246,25	296,25
1	0,01	251,25	311,25
2	0,03	282,50	332,50
3	0,05	278,75	348,75
4	0,10	275,00	345,00
5	0,20	281,25	381,25
6	0,50	207,50	287,50

Oproti referenčnímu vzorku se počátek doby tuhnutí postupně prodlužoval až k téměř pěti hodinám. Vzrůst doby počátku tuhnutí je zapříčiněn nejspíše větším množstvím ettringitu. Tento trend drží také doba tuhnutí, která lehce vzrůstá. Poslední vzorek, obsahující 50 % mletého ložového popílku se vymyká předchozímu trendu a má odlišné hodnoty oproti ostatním vzorkům. Jeho počátek tuhnutí je rychlejší než u referenčního vzorku a zkrátila se i doba tuhnutí, pravděpodobně došlo rychlejšímu přesycení vápenatými ionty, dalším faktorem, jež může být za tímto posunem počátku a konce tuhnutí je i relativně nízký obsah vody vzhledem k množství popílku.



Obr. 16: Graf 1,7 a 28denních pevností v tahu za ohybu



Obr. 17: Graf 1,7 a 28denních pevností v tlaku

S přidavkem fluidního mletého ložového popílku klesá pevnost v tahu za ohybu. Přidavky popílku do 10 % nemají na velkou změnu pevností zásadní vliv, dochází průběžně k lehce rychlejšímu nárůstu 7denních pevností, ale až na 5% přidavek jsou výsledné hodnoty stejné či nižší. 50% přidavek popílku ukazuje výrazné zhoršení pevností, avšak na rozdíl od přidavku fluidního filtrového popílku nedochází ke snížení konečných pevností.

Nejlepší pevnostní vlastnosti vykazuje směs s 5% obsahem filtrového popílku, která má nejvyšší 28denní pevnost v tlaku a minimálně sníženou pevnost v tahu za ohybu. Zde je však otázka, zda tento trend bude přetrvávat, neboť reakce v dlouhodobé fázi trvají až v řádu let. Celkově však můžeme říci, že dobrých pevností bylo dosaženo i se vzorky s obsahem 20 % popílku, kdy se pevnosti pohybovaly okolo 45 MPa.

Tabulky s odchylkami s jednotlivými hodnotami měření jsou uvedeny v příloze.

Tabulka 13 Fázové složení dle XRD pro směsi s mletým fluidním ložovým popílkem

Fáze	R [%]	1 % FBCA[%]	50 % FBCA[%]
Trikalcium silikát	48	39	22
Ettringit	6	9	16
Brownmillerit	6	5	5
Kalcit	7	8	6
Portlandit	18	24	17
Křemen	1	2	12
Larnit	14	14	9

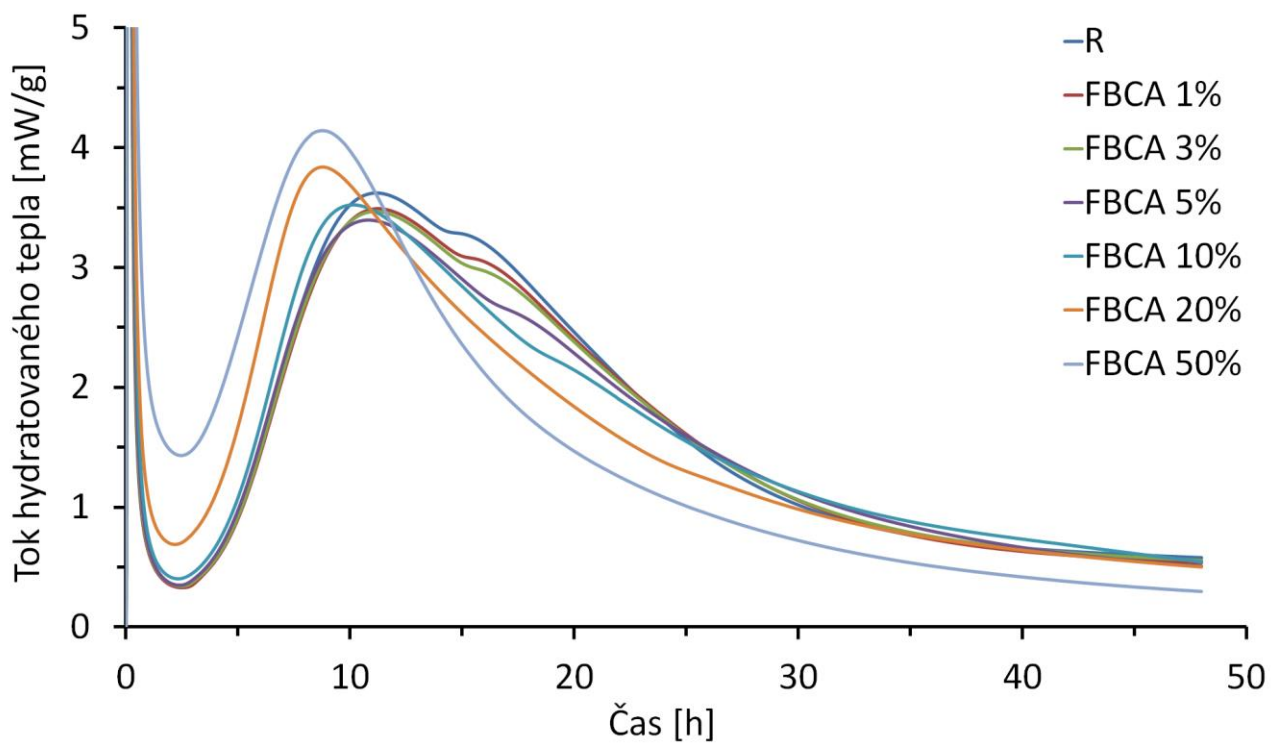
Pomocí práškové rentgenové difrakce byly změřeny vzorky reference a s obsahem 1 a 50 % fluidního mletého ložového popílku. Nejrychleji narůstající složkou je křemen, jehož zastoupení ve filtrovém popílkem je největší, ale hodnota nenarůstá tak rychle jako u filtrového popílku. S přidavkem popílku dochází k nárůstu ettringitu, což je způsobeno obsahem anhydritu v popílkem. Obsah portlanditu s 1% přidavkem fluidního mletého ložového popílku vzrostl. S větším přidavkem však obsah portlanditu výrazně klesl, pravděpodobně tím, že přešel na ettringit.

S 50% přidavkem popílku se objevil anhydrit, který nestačil zreagovat na ettringit (vzorky byly podrobeny analýze XRD po 14 dnech zrání). Hemihydrát ani dihydrát nebyly rentgenovou difrakcí detekovány.

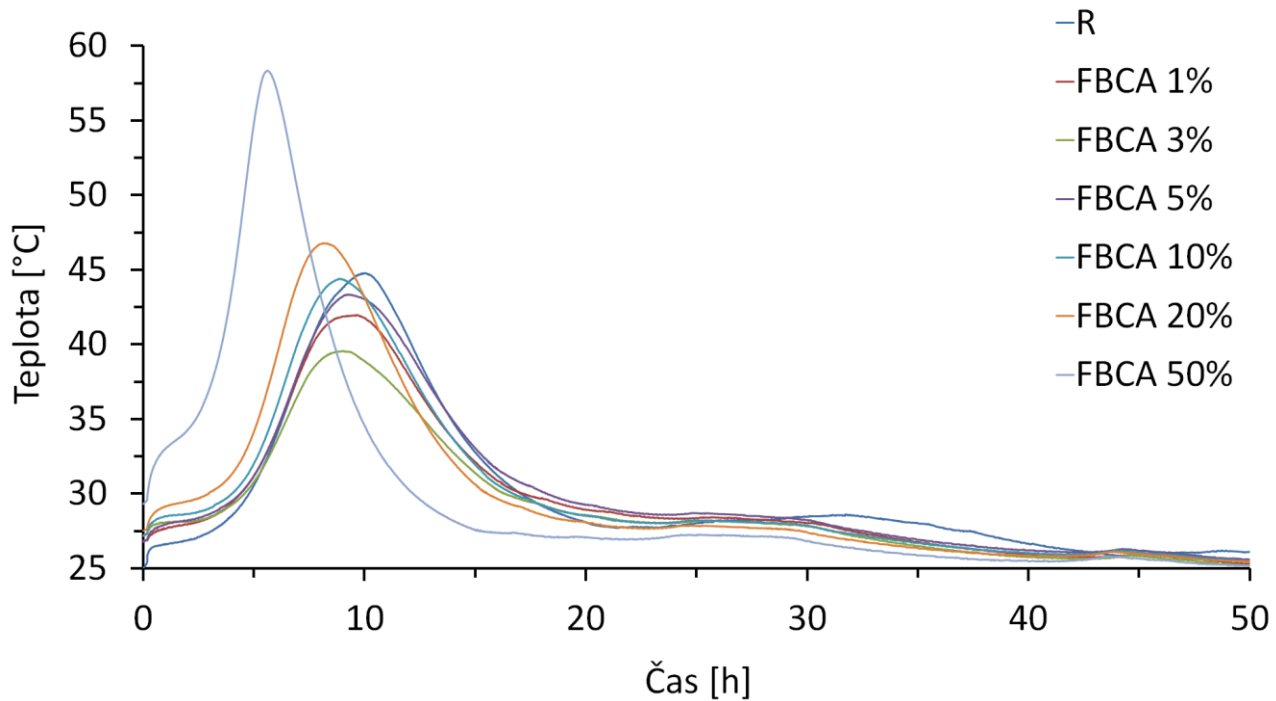
Uvedené hodnoty v tabulce 13 jsou semikvantitativní. Difraktogramy, včetně čistého popílku, jsou uvedeny v příloze.

Tabulka 14: Přehled důležitých fází hydratace směsi s fluidním ložovým popílkem. IP – indukční perioda, Max – poloha hl. hydratačního piku, SD – poloha maxima vyčerpání síranů, $Q_{celk.}$ – celkové hydratační teplo

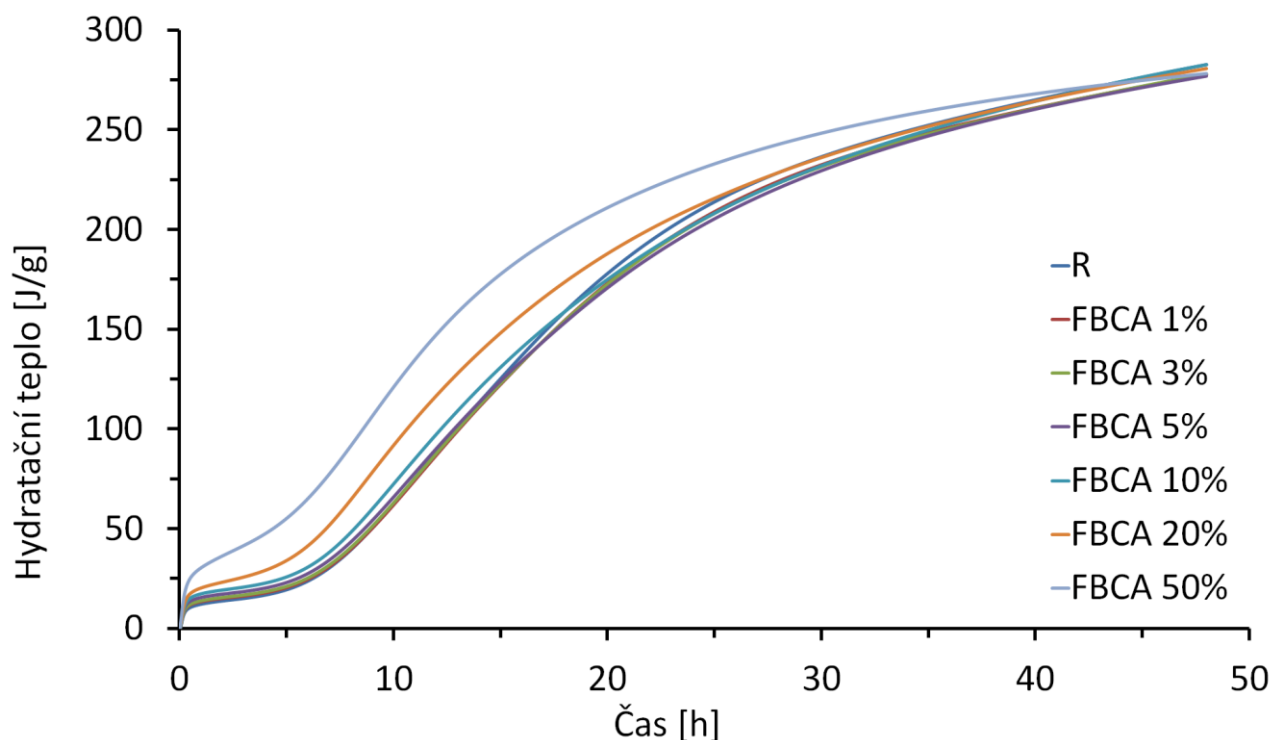
vz.	IP		čas	Max	SD	$Q_{celk.}$	
	čas (délka fáze) [h]	teplo v min. [mW/g]				čas	teplo v max. [mW/g]
R	3,73	0,34	11,19	3,62	14,70	353,34	290,88
1	3,69	0,33	11,27	3,49	15,31	349,71	270,62
2	3,68	0,34	11,16	3,47	15,76	349,91	244,59
3	3,59	0,35	10,82	3,40	17,07	350,36	291,57
4	3,59	0,40	10,14	3,52	19,01	356,86	275,85
5	3,22	0,69	8,79	3,84	-	346,02	269,24
6	2,63	1,43	8,75	4,14	-	321,55	262,92



Obr. 18: Graf závislosti toku hydratovaného tepla na čase preindukční doby z izotermického kalorimetru



Obr. 19: Graf závislosti teploty na čase z izoperbolického kalorimetru



Obr. 20: Graf závislosti celkového hydratačního tepla na čase z izotermického kalorimetru

Délka indukční periody s rostoucím přídatkem ložového popílku klesá a zároveň roste hodnota minima indukční periody, lze říci, že přídatek ložového popílku zvyšuje v počátku reakční aktivitu a dochází ke zvýšené tvorbě ettringitu. Při počáteční tvorbě ettringitu dochází vždy ke zvýšení jeho tvorby, avšak k časovému posunu maxima píku pro tvorbu ettringitu znatelně dojde až od přídatku 10 %.

Dochází stále ke kratší indukční periodě, neboť stále větší množství volného vápna z přidaného popílku společně s reakcí, při které vzniká ettringit vyčerpává stále více vody, dochází tak rychleji ke tvorbě portlanditu a ettringitu. Zároveň se začíná prodlužovat a zanikat pík spotřebování síranů.

Uvolněné teplo v maximu hydratačního píku se s přídatkem do 5 % snižuje, avšak s dalšími přídatky opět rychle narůstá, to je způsobeno hydratací volného vápna. Celkové hydratační teplo roste úměrně s přídatky popílku, převážně je tvořeno součtem tepla dodaného z hydratace cementu a tepla reakce volného vápna a vody.

5 ZÁVĚR

Tato bakalářská práce se zabývá studiem vlivu přídatku fluidních popílků na hydrataci portlandského cementu. Testovány jsou přídatky obou druhů fluidních popílků, filtrového i ložového, který byl pomletý. Přídatky u obou testovaných popílků byly 1, 3, 5, 10, 20 a 50 % hmotnostních k portlandskému cementu CEM I 42,5R.

Přídatky jednotlivých popílků byly zkoumány jak po stránce hydratačních procesů a jejich průběhů, tak po stránce mechanických vlastností vzhledem k jejich možnému použití. Hydratační procesy cementových směsí byly zkoumány pomocí izotermického a izoperibolického kalorimetru. Pevnosti byly měřeny v tlaku a v tahu za ohybu v 1, 7 a 28 dnech. Jako doplněk bylo použito měření fázového složení pomocí metody práškové difrakce (XRD).

Přídatek fluidních popílků se jeví relativně jako vhodný, neboť přídatky fluidního popílku se neukázaly jako nevyhovující, ale v určitých přídavicích se některé mechanické vlastnosti naopak zlepšily oproti portlandskému cementu třídy CEM I 42,5R (dle ČSN EN 197).

Přídatky fluidního filtrového popílku prodlužují dobu tuhnutí a prodlužují celkovou délku hydratace, zároveň snižují celkové hydratační teplo. Počáteční pevnosti v tlaku nejsou výrazně ovlivněny až do přídatku 10 %. Konečné 28denní pevnosti pak vykazují vyšší pevnosti v tlaku než referenční portlandský cement a to do přídatku 20%. Pevnosti v ohybu dosahují konečných pevností nad 6 MPa. Fluidní filtrový popílek zvyšuje zřetelně spotřebu vody, tento nedostatek by však šlo řešit použitím (super)plastifikátoru.

Mletý fluidní ložový popílek taktéž prodlužoval dobu tuhnutí a celkovou délku počátečních hydratačních procesů, avšak nespoteboval takové množství vody. Směs obsahující 50 % popílku však již měla počátek tuhnutí zkrácený. Počáteční pevnosti s přídatkem mletého ložového popílku mírně klesají. Konečné 28denní pevnosti v tlaku jsou pak vyšší než referenční portlandský cement a to do přídatku 10 % hmot. Zde by se dalo obrazně říci, že i směs s obsahem 20 % hmot. z hlediska požadavků na pevnosti (nikoli na složení a ostatní parametry) splňuje pevnostní požadavky ČSN EN 197-1 pro CEM I 42,5R. Pevnosti v ohybu dosahují konečných pevností nad 6 MPa

Hodnoty 5% přídatku fluidního filtrového i ložového popílku se jeví jako nejvhodnější, neboť zde dochází k mírnému zlepšení mechanických vlastností. Zároveň tento přídatek snižuje celkové hydratační teplo i teplo hl. hydratačního píku. Ložový popílek lehce zrychluje tvrdnutí směsí, filtrový jej lehce prodlužuje. Oba popílky prodlužují konec tvrdnutí, kdy dochází k vyplývání síranů, neboť přídatky popílků množství síranů zvyšují.

Zkoušený 50 % obsah obou typů popílků ukazuje, že v takovém množství je cementová směs pro standardní aplikace prakticky nepoužitelná. Dochází zde ke zhoršení vlastností ve všech směrech.

Celkově lze však konstatovat, že přidáváním popílku je možné ovlivňovat rychlost tuhnutí i mechanické vlastnosti portlandského cementu. Z hlediska norem však taková míra přídatku nebude zcela jistě ještě nejméně 10 let možná. Východiskem by však mohly být nové typy výrobků, jež ní potřeba klasifikovat podle normy. Jako příklad by bylo možné uvádět „Pojivo pro pórobeton“ z hlediska normy 197-1 není potřeba, aby ji tento výrobek splňoval, současně se není potřeba obávat, že by byly nějak ovlivněny mechanické vlastnosti konečného pórobetonu.

6 SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] ŠKVÁRA, František. *Technologie anorganických pojiv II: užití maltovin: koroze cementu*. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 1995. ISBN 8070802251.
- [2] HLAVÁČ, Jan. *Základy technologie silikátů*. Praha: SNTL-Nakladatelství technické literatury, 1981.
- [3] ODLER, Ivan. *Special inorganic cements*. New York: E & FN Spon, 2000. Modern concrete technology series (E & F.N. Spon), 8. ISBN 0419227903.
- [4] COLLEPARDI, Mario. *The new concrete*. Villorba: Grafiche Tintoretto, 2010. ISBN 9788890377723.
- [5] *Anorganická pojiva. Institut geologického inženýrství* [online]. Ostrava: Technická univerzita Ostrava – Hornicko-geologická fakulta, 2007 [cit. 2017-05-1]. Dostupné z: http://geologie.vsb.cz/loziska/suroviny/anorganicka_pojiva.html
- [6] Pavel Šiler, Petr Bayer, Tomáš Sehnal, Iva Kolářová, Tomáš Opravil, František Šoukal, *Effects of high-temperature fly ash and fluidized bed combustion ash on the hydration of Portland cement, Construction and Building Materials*, Volume 78, 1 March 2015, Pages 181-188, ISSN 0950-0618, <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.01.032>.
- [7] *Beton: Příručka technologa*. Praha, 2010.
- [8] RICHTER, Jan, Tomáš SVĚRÁK a Petr STEHLÍK. *Chemické inženýrství I*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2004. ISBN 8021425687.
- [9] ANDREOVSKÝ, Jan. *Spalování paliv – Kotle* [online]. 13. p. [cit. 12-12-2017] Dostupné z: http://www.ekomonitor.cz/sites/default/files/obrazky/seminare/ovzdusi/seminar2/10_dil_5b_tisk_an_dreovsky.pdf
- [10] PALOVČÍK, J. *Lehké kompozity na bázi fluidních filtrových popílků*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2015. 52 s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Tomáš Opravil, Ph.D.
- [11] Luc Courard, Hervé Degée, Anne Darimont, *Effects of the presence of free lime nodules into concrete: Experimentation and modelling*, Cement and Concrete Research, Volume 64, October 2014, Pages 73-88, ISSN 0008-8846, <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2014.06.005>.
- [12] RORABACHER, David B. *Statistical treatment for rejection of deviant values: critical values of Dixon's "Q" parameter and related subrange ratios at the 95% confidence level. Analytical Chemistry* [online]. 1991, 63(2), 139-146 [cit. 2017-04-25]. DOI: 10.1021/ac00002a010. ISSN 0003-2700. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ac00002a010>
- [13] Brandštetr, Jiří. *Adiabatický kalorimetr pro sledování průběhu hydratace maltovin ve směsích různého složení. Silika*. 1994. č. 1, s. 31 - 34
- [14] Velíšek, Jiří. *Kalorimetrické měřící metody. Chemické listy*. 1978. svazek 72

- [15] BRANDŠTETR, J., POLCER, J., KRÁTKÝ, J., HOLEŠINSKÝ, R., HAVLICA, J. *Possibilities of the use of isoperibolic calorimetry for assessing the hydration behavior of cementitious systems. Cement and Concrete Research*, 2001, roč. 31, č. 6, s. 941 (s.)ISSN: 0008- 8846.
- [16] H. Kada-Benameur, E. Wirquin, B. Duthoit, *Determination of apparent activation energy of concrete by isothermal calorimetry, Cement and Concrete Research*, Volume 30, Issue 2, February 2000, Pages 301-305, ISSN 0008-8846, [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(99\)00250-1](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(99)00250-1).
- [17] BEZDĚK, O. *Vliv pH záměsové vody na hydrataci a mechanické vlastnosti cementových kompozitů*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2015. 65 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Pavel Šiler, Ph.D.
- [18] Másílko, Jiří. *Rentgenová difrakční analýza na práškových vzorcích*, [online] 2011 [cit 4-5-2017] Dostupné z: <http://www.chempoint.cz/rentgenova-difrakcni-analyza-na-praskovych-vzorcich>
- [19] Králová R., Novotná Z., Budinský R. *Difrakce rentgenového záření*. [online] [cit 4-5-2017] Dostupné z: http://vega.fjfi.cvut.cz/docs/sfbe/rtg_difrakce/4.html

7 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

č. – číslo

FAP – vysokoteplotní popílek (high temperature ash)

FAT – vysokoteplotní popílek (high temperature ash)

FBCA –fluidní ložový popílek (fluid bed combustion ash)

FFA –fluidní filtrační popílek (fluid filter ash)

hl. – hlavní

hydr. – hydratační

IP – indukční perioda

izoper. – izoperibolický kalorimetr

izoterm. – izotermický kalorimetr

KT – konec doby tuhnutí

LOI – ztráta zapálením (loss on ignition)

max. - maximum

min. – minimum

OR – odměrný roztok

$Q_{\text{celk.}}$ – celkové hydratační teplo

R – reference (portlandský cement CEM I 42,5R)

SD – (poloha) vyplývání síranů

SS – stanovovaná látka

vz. – vzorek

XRD – rentgenová difrakce (X-ray diffraction)

ZT – počátek doby tuhnutí

8 PŘÍLOHY

8.1 Doplněk k pevnostním zkouškám

Výsledky pevnostních zkoušek byly vyhodnocovány dle Dean-Dixonovy metody, díky které byly odstraněny odlehlé hodnoty, ze kterých byly následně vytvořeny aritmetické průměry a výběrové odchylky. Přehled výsledných hodnot a jejich odchylek zobrazují tabulky 15–18.

Tabulka 15: Přehled naměřených aritmetických průměrů a jejich výběrových odchylek pro pevnosti v tahu za ohybu – fluidní filtrový popílek

obsah FFA [%]	pevnost v ohybu [MPa]					
	1 den	odch.	7 dní	odch.	28 dní	odch.
0	2,98	0,15	5,04	0,34	7,47	0,50
1	2,32	0,21	5,35	0,35	7,33	0,44
3	2,48	0,14	5,19	0,58	7,28	0,69
5	2,75	0,03	6,64	0,31	7,73	0,69
10	2,45		6,66	0,68	6,67	0,01
20	1,66	0,06	5,92	0,12	6,62	0,43
50	0,53		4,53		4,25	

Tabulka 16: Přehled naměřených aritmetických průměrů a jejich výběrových odchylek pro pevnosti v tlaku – fluidní filtrový popílek

obsah FFA [%]	pevnost v tlaku [MPa]					
	1 den	odch.	7 dní	odch.	28 dní	odch.
0	12,54	0,96	41,29	2,54	48,43	5,33
1	11,56	0,15	40,05	1,48	50,77	1,71
3	13,89	0,57	44,64	1,94	56,07	2,12
5	14,53	0,99	42,75	9,44	57,14	4,28
10	14,10	0,57	43,32	3,91	54,51	5,86
20	7,67	0,37	46,19	1,02	54,46	2,12
50	2,31	0,04	32,52	1,49	24,02	2,18

Tabulka 17: Přehled naměřených aritmetických průměrů a jejich výběrových odchylek pro pevnosti v tahu za ohybu – fluidní mletý ložový popílek

obsah FBCA [%]	pevnost v ohybu [MPa]					
	1 den	odch.	7 dní	odch.	28 dní	odch.
0	3,68	0,52	7,34	0,66	7,56	0,45
1	3,47	0,74	7,33	0,23	7,02	0,20
3	2,90	0,06	6,80	0,22	7,27	0,60
5	2,97	0,04	6,90	0,20	7,25	0,44
10	2,59	0,30	6,78	0,56	6,81	0,52
20	2,54	0,06	5,61	0,16	6,54	0,21
50	1,08		3,24		3,32	

Tabulka 18: Přehled naměřených aritmetických průměrů a jejich výběrových odchylek pro pevnosti v tlaku – fluidní mletý ložový popílek

obsah FBCA [%]	pevnost v tlaku [MPa]					
	1 den	odch.	7 dní	odch.	28 dní	odch.
0	15,59	0,19	45,28	1,92	54,90	2,32
1	16,60	1,70	45,49	0,89	55,12	1,37
3	12,91	0,60	45,35	0,97	52,74	2,67
5	10,69	0,27	44,90	4,05	57,30	3,51
10	12,79	1,56	42,41	3,15	53,58	2,94
20	10,58	0,22	32,07	1,91	46,13	1,42
50	4,96	0,11	16,82	0,08	22,65	0,42

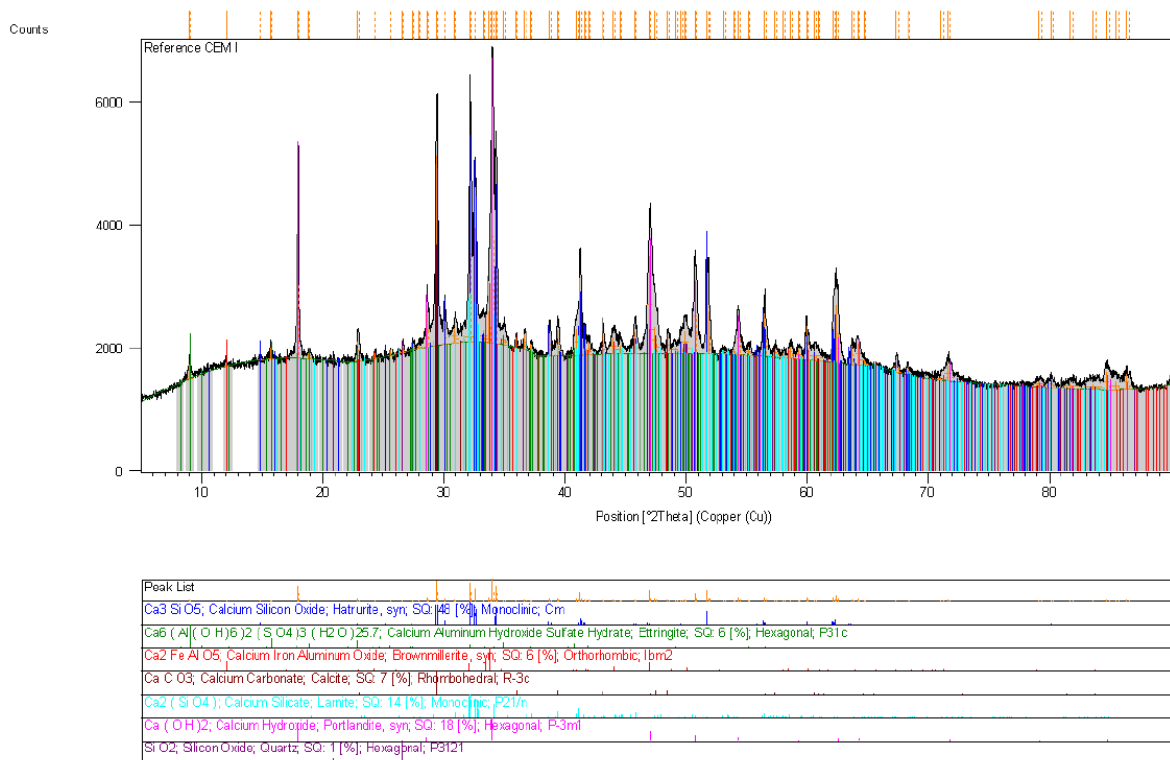
8.2 Doplněk k XRD

Na obrázcích 21–25 jsou zobrazeny difraktogramy pro vstupní suroviny, referenci a spojené difraktogramy pro vzorky s 1 a 50% podílu popílků.

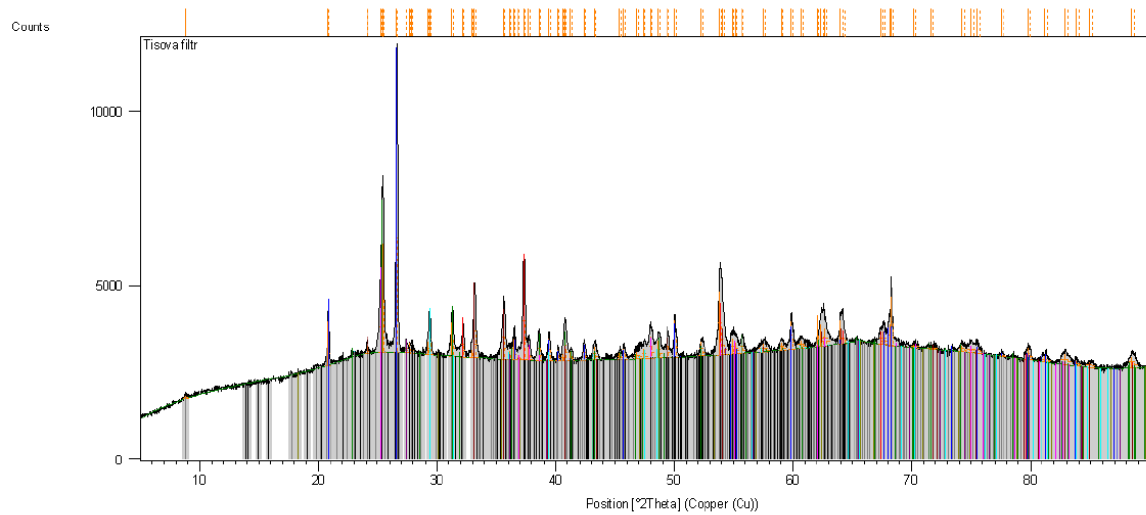
Date: 4/7/2017 Time: 1:03:47 PM

File: Reference CEM I

User: lab0009

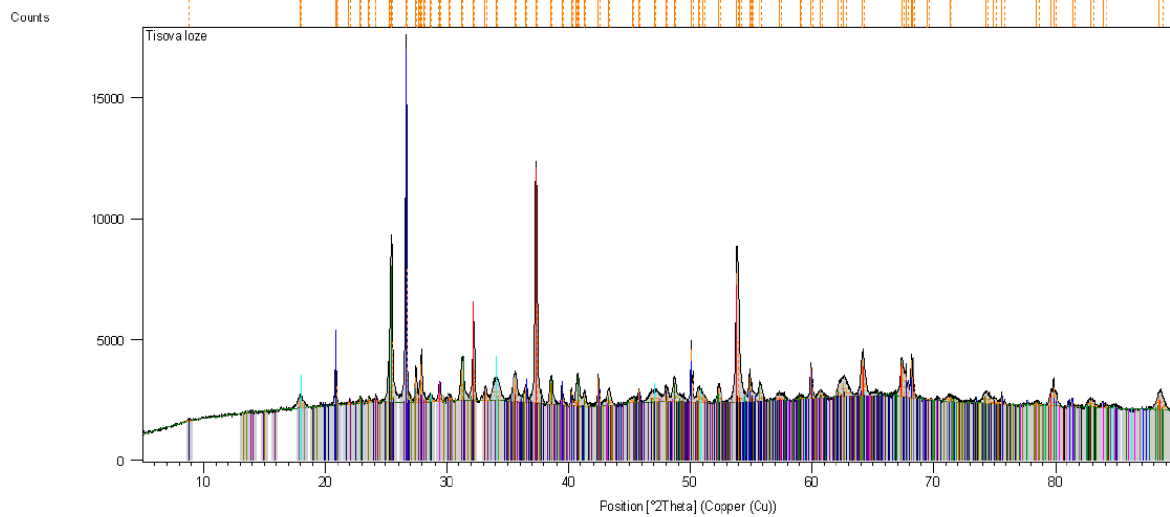


Obr. 21: Difraktogram referenčního vzorku (CEM I 42,5R)



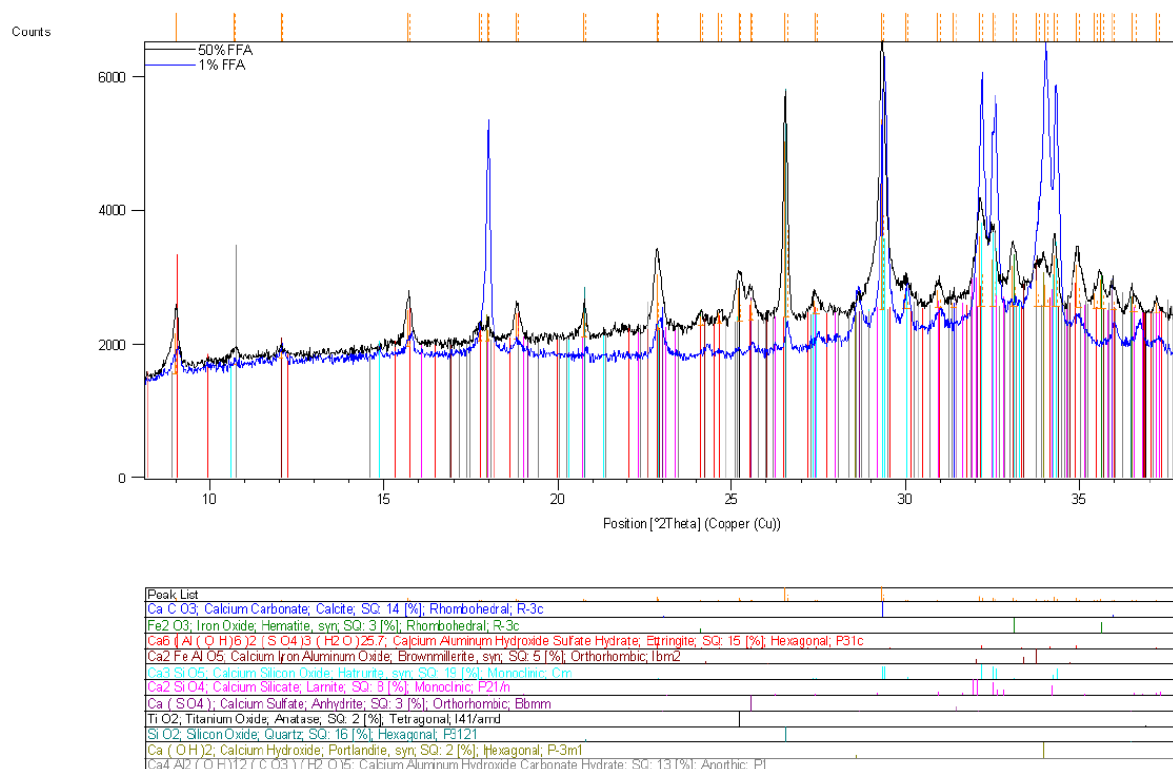
Peak List
Si O2; Silicon Oxide; Quartz; SQ: 34 [%]; Hexagonal; P3121
Ca (SO4); Calcium Sulfate; Anhydrite; SQ: 30 [%]; Orthorhombic; Amma
Ca O; Calcium Oxide; Lime; syn; SQ: 8 [%]; Cubic; Fm-3m
Fe2 O3; Iron Oxide; Hematite; syn; SQ: 8 [%]; Rhombohedral; R-3c
Ca (CO3); Calcium Carbonate; Calcite; syn; SQ: 5 [%]; Rhombohedral; R-3c
Ti O2; Titanium Oxide; Anatase; syn; SQ: 5 [%]; Tetragonal; I41/amd
Ti O2; Titanium Oxide; Rutile; syn; SQ: 1 [%]; Tetragonal; P42/mnm
Na (AlSi3 O8); Sodium Aluminum Silicate; Albite; SQ: 2 [%]; Anorthic; C-1
KAl3 Si3 O10 (OH)2; Potassium Aluminum Silicate Hydroxide; Muscovite 2/TM/RG#1; SQ: 2 [%]; Monoclinic; C2/c
Fe3 O4; Iron Oxide; Magnetite; SQ: 1 [%]; Cubic; Fm-3m

Obr. 22: Difraktogram fluidního filtrového popílku

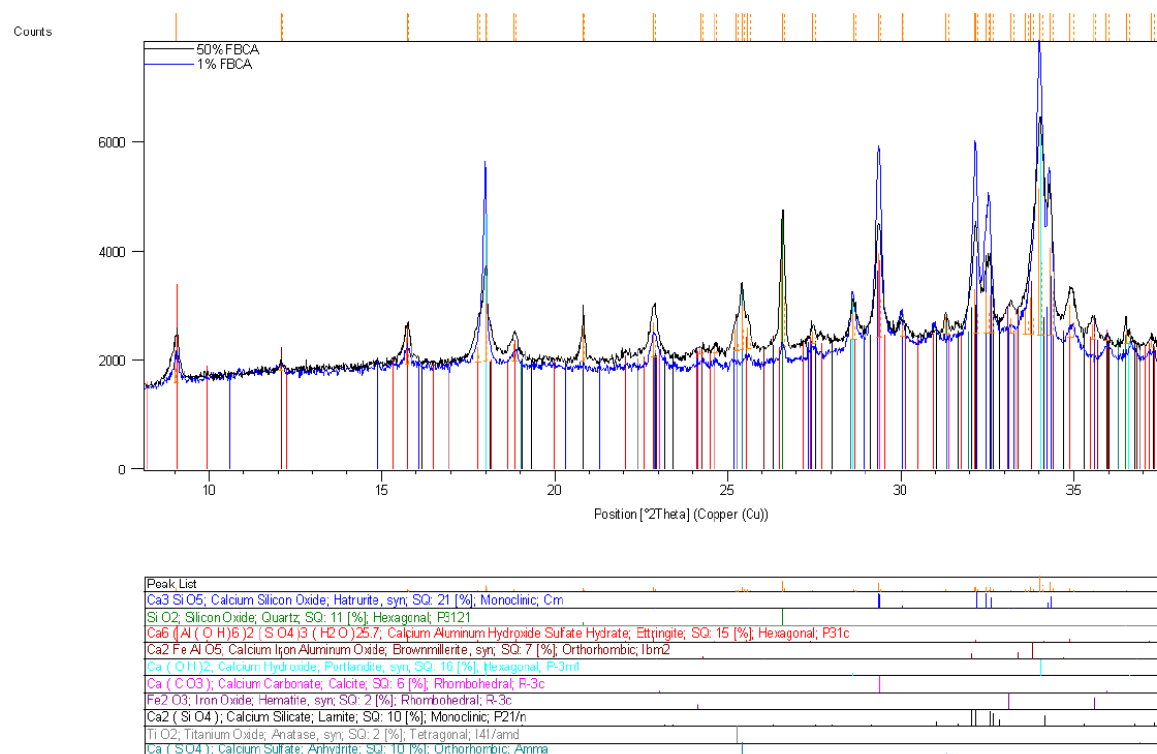


Peak List
Si O2; Silicon Oxide; Quartz; SQ: 35 [%]; Hexagonal; P3121
Ca (SO4); Calcium Sulfate; Anhydrite; SQ: 24 [%]; Orthorhombic; Amma
Ca O; Calcium Oxide; Lime; SQ: 16 [%]; Cubic; Fm-3m
Fe2 O3; Iron Oxide; Hematite; syn; SQ: 1 [%]; Rhombohedral; R-3c
Ca (OH)2; Calcium Hydroxide; Portlandite; syn; SQ: 4 [%]; Hexagonal; P-3m1
Ca (CO3); Calcium Carbonate; Calcite; SQ: 2 [%]; Rhombohedral; R-3c
Na (AlSi3 O8); Sodium Aluminum Silicate; Albite; low; SQ: 4 [%]; Anorthic; C-1
Ti O2; Titanium Oxide; Anatase; SQ: 3 [%]; Tetragonal; I41/amd
Ti O2; Titanium Oxide; Rutile; SQ: 1 [%]; Tetragonal; P42/mnm
KAl3 Si3 O8; Potassium Aluminum Silicate; Orthoclase; SQ: 4 [%]; Monoclinic; C2/m
Fe3 O4; Iron Oxide; Magnetite; SQ: 2 [%]; Cubic; Fm-3m
K0.95 #1; 68 / SB A10955 O1q; ((O)H)1 B O12); Potassium Aluminum Silicate Hydroxide; Muscovite 2/TM/RG#1; SQ: 4 [%]; Monoclinic; C2/c

Obr. 23: Difraktogram mletého fluidního ložového popílku



Obr. 24: Difraktogram směsi s 1 a 50% obsahem fluidního filtrového popílku



Obr. 25: Difraktogram směsi s 1 a 50% obsahem mletého fluidního ložového popílku