



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

ZPŮSOBY VYUŽITÍ BY-PASSOVÝCH CEMENTÁŘSKÝCH ODPRAŠKŮ V TECHNOLOGII STAVEBNÍCH HMOT

METHODS OF USING CEMENT KILN BY-PASS DUST IN BUILDING MATERIALS TECHNOLOGY

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Věra Sikorová

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Lukáš Kalina, Ph.D.

BRNO 2019

Zadání diplomové práce

Číslo práce: FCH-DIP1351/2018
Ústav: Ústav chemie materiálů
Studentka: **Bc. Věra Sikorová**
Studijní program: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů
Studijní obor: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů
Vedoucí práce: **Ing. Lukáš Kalina, Ph.D.**
Akademický rok: 2018/19

Název diplomové práce:

Způsoby využití by-passových cementářských odprašků v technologii stavebních hmot

Zadání diplomové práce:

Separace a využití jednotlivých fází by-passových cementářských odprašků v technologii stavebních hmot.

Termín odevzdání diplomové práce: 10.5.2019

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

Bc. Věra Sikorová
student(ka)

Ing. Lukáš Kalina, Ph.D.
vedoucí práce

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

V Brně dne 31.1.2019

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
děkan

ABSTRAKT

Tato diplomová práce se zabývá způsoby využití by-passových cementářských odprašků v technologii stavebních hmot. By-passové odprašky byly upraveny tak, aby došlo k odstranění chloridů a mohly být poté použity do různých druhů cementů jako doplňující složka v množství 0–5 hm. % dle normy ČSN EN 197-1. Byly stanoveny vlastnosti odprašků před i po odstranění chloridů a po začlenění by-passových odprašků do cementu byly stanoveny vlastnosti čerstvých a ztvrdlých cementových past a malt. Bylo zjištěno, že upravené by-passové odprašky po začlenění do cementu splňují požadavky normy ČSN EN 197-1.

ABSTRACT

This diploma thesis is focused on methods of using cement kiln by-pass dust in building materials technology. By-pass dust was treated to remove chlorides and could then be used as other constituent to various types of cements in the amount of 0–5 wt. % according to ČSN EN 197-1. The properties of dusts before and after chloride removal were examined and after incorporating modified by-pass dust into the cement, the properties of fresh and hardened cement pastes and mortars were studied. It was found that modified by-pass dust after incorporation into cement fulfill requirements of ČSN EN 197-1.

KLÍČOVÁ SLOVA

Cementářské odprašky, by-pass, cement, granulovaná vysokopecní struska, chloridy.

KEYWORDS

Cement kiln dust, by-pass, cement, granulated blast furnace slag, chlorides.

Citace práce:

SIKOROVÁ, Věra. *Způsoby využití by-passových cementářských odprašků v technologii stavebních hmot*. Brno, 2019. Dostupné také z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/115691>. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav chemie materiálů. Vedoucí práce Lukáš Kalina.

PROHLÁŠENÍ

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

.....
Věra Sikorová

PODĚKOVÁNÍ

Děkuji svému vedoucímu diplomové práce Ing. Lukáši Kalinovi, Ph.D. za věnovaný čas a odborné vedení. Dále Ing. Jiřímu Másílkovi, Ph.D. za poskytnutí XRD analýz připravených vzorků, Ing. Radoslavu Novotnému, Ph.D. za poskytnutí kalorimetrického stanovení vzorků. Také chci poděkovat své rodině za podporu.

OBSAH

1	Úvod.....	7
2	Teoretická část	8
2.1	Portlandský cement	8
2.1.1	Typy cementu	9
2.1.2	Surovinová směs.....	10
2.1.3	Výroba portlandského cementu	12
2.1.4	Chemické procesy.....	13
2.1.5	Mineralogické složení slínku.....	15
2.2	Hydratace slínkových minerálů	17
2.3	Systém by-passových cementářských odprašků	19
3	Experimentální část.....	23
3.1	Vstupní suroviny	23
3.2	Použité chemikálie	25
3.3	Receptury	25
3.4	Odstraňování chloridů z CKD.....	26
3.5	Aplikované metody analýzy CKD	27
3.5.1	Stanovení volného vápna.....	27
3.5.2	Stanovení chloridů.....	27
3.5.3	Rentgenová fluorescenční spektrometrie.....	28
3.5.4	Rentgenová difrakční analýza	28
3.6	Charakterizace cementu s přísávkem UCKD	29
3.6.1	Stanovení doby tuhnutí	29
3.6.2	Stanovení objemové stálosti	30
3.6.3	Stanovení ztráty žíháním	30
3.6.4	Stanovení zbytku nerozpustného v HCl	30
3.6.5	Stanovení síranů	31
3.6.6	Kalorimetrie.....	31
3.6.7	Pevnost v tahu ohybem.....	32
3.6.8	Pevnost v tlaku.....	32
4	Diskuze a výsledky	33

4.1	Analýzy CKD.....	33
4.2	Analýzy cementu s UCKD.....	36
4.2.1	Stanovení doby tuhnutí.....	36
4.2.2	Stanovení objemové stálosti.....	37
4.2.3	Stanovení ztráty žíháním.....	37
4.2.4	Stanovení zbytku nerozpustného v HCl.....	38
4.2.5	Stanovení síranů.....	39
4.2.6	Kalorimetrie.....	40
4.2.7	Pevnost v tahu ohybem.....	42
4.2.8	Pevnost v tlaku.....	44
5	Závěr.....	47
6	Literatura.....	48
7	Seznam použitých zkratk a symbolů.....	53

1 ÚVOD

Výroba cementu je velice důležitým průmyslem ve světě. Celosvětová výroba v roce 2010 dosahovala 3,27 miliard tun a do roku 2030 se očekává nárůst až na 4,83 miliard tun. Stejně jako u většiny velkých výrobních odvětví jsou i zde generovány vedlejší produkty. Tyto průmyslové vedlejší produkty a odpadní materiály je potřeba zpracovávat co nejšetrněji k životnímu prostředí.

Cementářské odprašky jsou významným vedlejším produktem v cementovém výrobním procesu. Podíl alternativních paliv při výpalu portlandského slínku se neustále zvyšuje a s ním i množství vnášených těkavých složek, jako jsou chloridy a sírany alkalických kovů, které je nutné ze systému odvádět, aby nedocházelo k ucpávání a poruchám rotační pece. Protože se kapacita výroby portlandského slínku zvyšuje, množství by-passových odprašků také roste a stávají se problematicky uplatnitelným odpadním materiálem.

V dnešní době se část odprašků recykluje zpět do surovinové moučky, nicméně zůstává velký podíl odprašků, který je třeba ekologicky zpracovávat. Odprašky je také možné využít v dalších aplikacích, avšak vždy záleží na jejich složení, fyzikálních a chemických vlastnostech, které se odvíjejí od použité surovinové základny, paliva, druhu pece a typu systému sběru prachu [1].

Tato práce se zabývá využitím cementářských odprašků po odseparování chloridů jejich zařazením do běžného cementu jako doplňkové suroviny v souladu s normou ČSN EN 197-1. Cílem je snížení množství použitého portlandského slínku, což by mělo mít ekonomický a ekologický přínos.

Chemické vlastnosti odprašků před i po odstranění chloridů jsou stanoveny pomocí rentgenové fluorescenční spektrometrie, rentgenové difrakční analýzy, atomové emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem a dalších analytických metod. Následně jsou upravené odprašky přidány do různých druhů cementů a je zjišťováno, zda jejich vlastnosti (doba tuhnutí, objemová stálost, vývoj hydratačního tepla, pevnost v tahu ohybem, pevnost v tlaku a další) vyhovují normě ČSN EN 197-1.

Výše zmíněné zkoušky obsáhnou problematiku by-passových odprašků v technologii stavebních hmot z více směrů a cílem bude zhodnotit, jestli je možné jimi část cementu nahradit a v jakém množství.

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Portlandský cement

Cement je hydraulické pojivo, tj. jemně mletá anorganická látka, jež po smíchání s vodou vytváří kaši, která tuhne a tvrdne v důsledku hydratačních reakcí a procesů. Po zatvrdnutí zachovává svoji pevnost a stálost také ve vodě.

Cement podle této normy (ČSN EN 197-1), označovaný jako cement CEM, musí při odpovídajícím dávkování a smíchání s kamenivem a vodou umožnit výrobu betonu nebo malty zachovávající po dostatečnou dobu vhodnou zpracovatelnost. Po předepsané době musí mít předepsanou pevnost a dlouhodobou objemovou stálost (tab. 1).

Tab. 1: Požadavky na mechanické a fyzikální vlastnosti cementů [2]

pevnostní třída	pevnost v tlaku (MPa)			počátek tuhnutí (min)	objemová stálost (mm)	
	počáteční pevnost		normalizovaná pevnost 28 dnů			
	2 dny	7 dnů				
32,5 N	-	$\geq 16,0$	$\geq 32,5$	$\leq 52,5$	≥ 75	≤ 10
32,5 R	$\geq 10,0$	-				
42,5 N	$\geq 10,0$	-	$\geq 42,5$	$\leq 62,5$	≥ 60	
42,5 R	$\geq 20,0$	-				
52,5 N	$\geq 20,0$	-	$\geq 52,5$	-	≥ 45	
52,5 R	$\geq 30,0$	-				

Hydraulické tvrdnutí cementu probíhá hlavně v důsledku hydratace vápenatých křemičitanů. Na hydrataci se v průběhu tvrdnutí se podílí i jiné fáze, např. hlinitany. Celkový obsah aktivního oxidu vápenatého (CaO) a aktivního oxidu křemičitého (SiO₂) musí být v cementu nejméně 50 % hmotnosti, je-li obsah těchto oxidů stanoven podle ČSN EN 196-2.

Portlandský cement je nejvýznamnějším zástupcem křemičitanového (silikátového) cementu, jelikož jsou jeho převažující aktivní složkou vápenaté křemičitanu. Dalšími skupinami jsou hlinitanové (aluminátové) cementy (s převahou vápenatých hlinitanů) a jiné cementy (železitanové, barnaté apod.) [2].

Definice uvedená v normě ČSN EN 197-1 je následující: Portlandský slínek se vyrábí pálením nejméně do slinutí přesně připravené surovinové směsi (surovinové moučky, těsta nebo kalu) obsahující prvky, obvykle vyjádřené jako oxidy CaO, SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃ a malá množství jiných látek. Surovinová směs, těsto nebo kal musí být v důsledku jemného mletí a dobrého míchání homogenní.

Portlandský slínek je hydraulická látka, která musí sestávat nejméně ze dvou třetin hmotnosti z křemičitanů vápenatých, ve zbytku jsou pak obsaženy slínkové fáze obsahující hliník, železo a jiné sloučeniny. Jedná se o alit, belit a celit a tyto technické minerály budou přiblíženy v dalších kapitolách. Hmotnostní podíl (CaO)/(SiO₂) nesmí být větší než 2,0. Obsah MgO nesmí překročit 5 % hmotnosti [2], [3].

2.1.1 Typy cementu

Cementy používané ve stavebnictví se dělí na cementy pro obecná použití a cementy speciální. Cementy pro obecné použití, kterými se myslí cementy tradiční a osvědčené a jsou dlouhodobě vyráběny a používány, jsou rozděleny do pěti hlavních skupin cementu následovně:

- CEM I Portlandský cement
- CEM II Portlandský cement směsný
- CEM III Vysokopecní cement
- CEM IV Pucolánový cement
- CEM V Směsný cement

Složení a značení těchto cementů je uvedeno na obrázku 1.

Hlavní druhy	Označení 27 výrobků		Složení (poměry složek podle % hmotnosti ^a)										Doplňující složky
			Hlavní složky										
			Slínek	Vysokopecní struska	Křemičitý úlet	Pucolány		Popílek		Kalcinovaná břidlice	Vápenec		
						přírodní	přírodní kalcinované	křemičitý	vápenatý		L	LL	
K	S	D ^b	P	Q	V	W	T	L	LL				
CEM I	Portlandský cement	CEM I	95-100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
	Portlandský struskový cement	CEM II/A-S	80-94	6-20	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
CEM II/B-S		65-79	21-35	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5	
CEM II	Portlandský cement s křemičitým úletem	CEM II/A-D	90-94	-	6-10	-	-	-	-	-	-	-	0-5
		Portlandský pucolánový cement	CEM II/A-P	80-94	-	-	6-20	-	-	-	-	-	-
	CEM II/B-P		65-79	-	-	21-35	-	-	-	-	-	-	0-5
	CEM II/A-Q		80-94	-	-	-	6-20	-	-	-	-	-	0-5
	CEM II/B-Q		65-79	-	-	-	21-35	-	-	-	-	-	0-5
	Portlandský popílkový cement	CEM II/A-V	80-94	-	-	-	-	6-20	-	-	-	-	0-5
		CEM II/B-V	65-79	-	-	-	-	21-35	-	-	-	-	0-5
		CEM II/A-W	80-94	-	-	-	-	-	6-20	-	-	-	0-5
		CEM II/B-W	65-79	-	-	-	-	-	21-35	-	-	-	0-5
	Portlandský cement s kalcinovanou břidlicí	CEM II/A-T	80-94	-	-	-	-	-	-	6-20	-	-	0-5
		CEM II/B-T	65-79	-	-	-	-	-	-	21-35	-	-	0-5
	Portlandský cement s vápencem	CEM II/A-L	80-94	-	-	-	-	-	-	-	6-20	-	0-5
		CEM II/B-L	65-79	-	-	-	-	-	-	-	21-35	-	0-5
		CEM II/A-LL	80-88	-	-	-	-	-	-	-	-	6-20	0-5
		CEM II/B-LL	65-79	-	-	-	-	-	-	-	-	21-35	0-5
Portlandský směsný cement ^c	CEM II/A-M	80-88	12-20									0-5	
	CEM II/B-M	65-79	21-35									0-5	
CEM III	Vysokopecní cement	CEM III/A	35-64	36-65	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
		CEM III/B	20-34	66-80	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
		CEM III/C	5-19	81-95	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
CEM IV	Pucolánový cement ^c	CEM IV/A	65-89	-	11-35					-	-	-	0-5
		CEM IV/B	45-64	-	36-55					-	-	-	0-5
CEM V	Směsný cement ^c	CEM V/A	40-64	18-30	-	18-30			-	-	-	-	0-5
		CEM V/B	20-38	31-49	-	31-49			-	-	-	-	0-5

^a Hodnoty v tabulce se vztahují k součtu hlavních a doplňujících složek.

^b Obsah křemičitého úletu je omezen do 10 %.

^c Hlavní složky v portlandských směsných cementech CEM II/A-M a CEM II/B-M, v pucolánových cementech CEM IV/A a CEM IV/B a ve směsných cementech CEM V/A a CEM V/B mimo slínku musí být deklarovány v označení cementu.

Obr. 1: 27 výrobků skupiny cementů pro obecné použití [2]

Za druhovým označením cementu (římské číslice I–V) je uvedena hodnota normalizované pevnostní třídy (32,5; 42,5 nebo 52,5), přičemž toto číslo znamená pevnost v tlaku po 28 dnech hydratace, zkoušenou dle ČSN EN 196-1. Cementy s normální rychlostí tuhnutí se značí písmenem N, cementy s vysokými počátečními pevnostmi se značí písmenem R.

Jako speciální se označují cementy se speciálními vlastnostmi nebo odlišným mechanismem tvrdnutí. Příklady jsou silniční cement, který musí splnit obsah C_3A ve slínku do 8 % hmotnosti, síranovzdorný cement (obsah C_3A do 3,5 % hmotnosti), hlinitanový cement, který se v současnosti nesmí používat pro konstrukční účely, ale používá se např. pro výrobu žarobetonů, dále rozpínavý cement, bílý cement (obsah sloučenin železa do 1 % hmotnosti), cement s nízkým obsahem alkálií (do 0,6 % hmotnosti) nebo barnatý cement [5], [6].

2.1.2 Surovinová směs

Suroviny pro výrobu slínku je možné rozdělit na základní, doplňující a ostatní, které se používají pro zlepšení cílových vlastností. Mezi základní suroviny patří vápence, křídly, hlíny a jíly, jež obsahují kromě $CaCO_3$ i oxidy (CaO , SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3). Nejvýznamnější z nich je vápenec, který se dělí na vysokoprocenní a nízkoprocenní s tím, že složení vysokoprocenního vápence se koriguje surovinou obsahující málo $CaCO_3$ a složení nízkoprocenního vápence se upravuje vápencem vysokoprocenním, aby bylo dosaženo optimálního složení surovinové směsi.

Mezi doplňkové suroviny se řadí bauxit nebo kyzové výpražky. Jejich účelem je doplnění obsahu SiO_2 , Al_2O_3 a Fe_2O_3 v surovinové směsi. Za účelem zlepšení slinutí nebo jiných vlastností slínku se přidává např. CaF_2 , Na_2SiF_6 nebo $CaSO_4 \cdot 2H_2O$. V malém množství má příznivý vliv i Cr_2O_3 , který stabilizuje mřížku belitu. Naopak negativní vliv má MgO v množství větším než 6 hm. %, kdy se snižuje pevnost betonu kvůli rozpínání cementu po ztuhnutí. Nežádoucí vliv může mít také P_2O_5 v množství větším než 0,1 hm. %, který zhoršuje hydraulické vlastnosti alitu a belitu náhradou fosforu za křemík v jejich mřížkách. Sírany, PbO a alkálie uvolněné do slínku během suchého způsobu výroby cementu také záporně ovlivňují některé vlastnosti cementu [5], [6].

Vlastnosti cementu, jako jsou konečné pevnosti, odolnost proti fyzikálním a chemickým vlivům či průběh tuhnutí a tvrdnutí závisí na optimálním složení surovinové směsi, způsobu tepelného zpracování, jemnosti mletí slínku a způsobu jeho chlazení. Při sestavování surovinové směsi je cílem zreagování veškerého CaO na slínkové minerály, celkem bylo doposud v portlandském slínku popsáno více než 25 minerálních fází. Rozhodující význam pro vlastnosti cementu však mají čtyři hlavní sloučeniny:

- $3CaO \cdot SiO_2$ (trikalciumsilikát, zkráceně označovaný jako C_3S)
- $2CaO \cdot SiO_2$ (dikalciumsilikát, C_2S)
- $3CaO \cdot Al_2O_3$ (trikalciumaluminát, C_3A)
- $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$ (tetraalkiumaluminoferrit, brownmillerit, C_4AF)

Kromě těchto minerálních fází se ve slínku rozlišují i tzv. technické minerály – alit, belit a celit. V technické praxi se většinou bere alit jako C_3S , belit jako C_2S a celit jako C_3A a C_4AF , mineralogicky však tyto technické fáze obsahují ještě další složky [7].

Pro stanovení hmotnostních poměrů mezi jednotlivými oxidy byly zavedeny moduly. Hydraulický modul (rovnice 1) udává poměr mezi hmotnostním procentuálním obsahem CaO a součtem hydraulických složek. Tento modul nabývá hodnot 1,7–2,4. Při hydraulickém modulu nižším než 1,7 vykazují cementy nízkou pevnost, naopak při modulu vyšším než 2,4 mají cementy vyšší počáteční pevnosti, avšak nižší objemovou stálost, což je způsobeno vyšším obsahem C_3S a C_3A .

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

Dalším je silikátový modul (rovnice 2), který běžně nabývá hodnot 1,7–2,7 s tím, že čím větší je hodnota silikátového modulu, tím vyšší je teplota potřebná pro výpal. Cementy pak pomaleji tuhnou, ale jejich chemická odolnost je vyšší.

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

Posledním je hlinitanový modul (rovnice 3), jehož hodnoty se pohybují v rozmezí 1,5–2,5. Pro bílé cementy je tato hodnota vyšší než 8. Čím vyšší jsou hodnoty hlinitanového modulu, tím vyšší jsou počáteční pevnosti cementu, ale snižuje se jejich chemická odolnost.

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

Stupeň sycení vápnem podle Lea a Parkera (rovnice 4) udává poměr skutečně obsaženého CaO v surovinové směsi k jeho teoretickému obsahu požadovanému k celkovému zreagování s danými oxidy. Pokud odpovídá hodnotě 100, pak veškeré množství CaO zreagovalo na slínkové či jiné sloučeniny. Běžné cementy dosahují hodnot 87–92, při vyšších hodnotách obsahuje slínek více C_3S a C_3A a cementy pak mají vyšší počáteční pevnosti [5], [6].

$$S_{LP} = \frac{100 \cdot CaO}{2,80 \cdot SiO_2 + 1,18 \cdot Al_2O_3 + 0,65 \cdot Fe_2O_3} \quad (4)$$

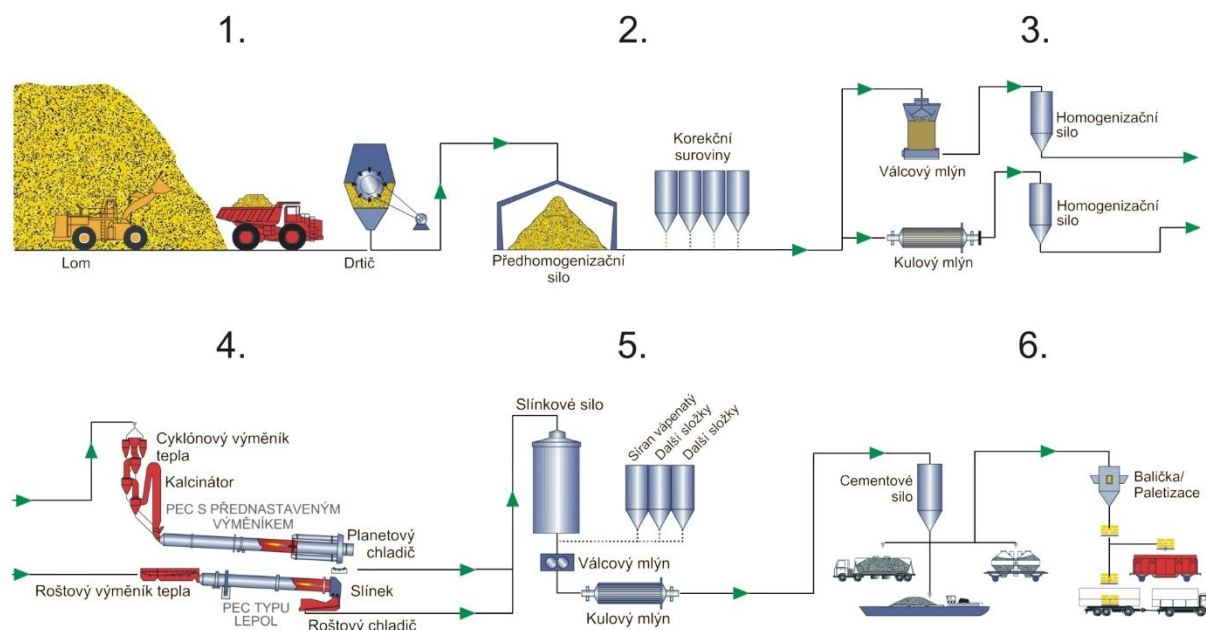
Výsledné chemické složení běžného portlandského cementu je zobrazeno v tabulce 2. Speciální cementy se mohou pohybovat v mírně odlišných mezích (liší se jak složením, tak svými vlastnostmi). Příkladem je bílý cement, který má nižší obsah Fe_2O_3 .

Tab. 2: Chemické složení portlandského cementu [5]

Složení	Obsah (hm. %)
CaO	62–67
SiO ₂	18–24
Al ₂ O ₃	4–8
Fe ₂ O ₃	1,5–4,5
MgO	0,5–4
K ₂ O	0,1–1,5
Na ₂ O	0,1–1

2.1.3 Výroba portlandského cementu

Proces výroby portlandského cementu se skládá z několika etap, znázorněných na obrázku 2. Prvním krokem je těžba základních surovin v povrchovém lomu, kde se hornina odděluje odstřely, následně je odebírána nakladači a poté přepravena do cementárny, jež se nachází ideálně v blízkosti lomu, aby se dosáhlo co nejnižších nákladů na dopravu. Průběžně se provádí chemické analýzy pro přípravu optimální surovinové směsi, která se následně drtí, mele a homogenizuje.



Obr. 2: Schéma výroby cementu [7]

Drcení probíhá obvykle ve dvou krocích. Nejprve se surovina přivádí do primárního drtiče, nejčastěji čelistového nebo kuželového. Rozdrcená surovina pokračuje dále na vibrační síta, kde se případně oddělí částice zeminy. Nakonec se surovina přemístí pomocí pásového dopravníku do sekundárního drtiče, který je opět čelistový či kuželový, případně kladivový či odrazový.

Dalším krokem je mletí, k němuž se využívají nejčastěji bubnové mlýny s ocelovými mlecími tělesy. Suroviny se dávkuje pomocí talířových nebo pásových dávkovačů, v případě, že jsou

suché, nebo pomocí odměrných nádrží, pokud jsou mokré. Jemnost mletí má rozhodující význam na průběh procesu slinování a rychlost tvorby slínku při výpalu.

Podle způsobu mísení rozlišujeme dva způsoby výroby, mokrý a suchý. Při mokrému způsobu se suroviny promíchají ve vodní suspenzi, dochází k účinnějšímu promísení, avšak vzniká kal, z něhož se musí odstranit voda působením tepla, a to pomocí kalových filtrů nebo v rotační peci. Druhým, ekonomičtějším postupem, je suchý způsob, kdy probíhá míchání suchých surovin, které se mohou zároveň i předehřívat. V současné době se v České republice vyrábí cement pouze suchým způsobem.

K tepelnému zpracování surovinové směsi na slínek se obvykle používá rotační pec. Jedná se o ocelový plášť s žáruvzdornou vyzdívkou uvnitř ve tvaru válce s rozměry 40–150 m na délku a 3–6 m v průměru. Sklon pece bývá 3–7° a rychlost otáčení 1–2 otáčky za minutu.

V horní části pece se dávkuje vstupní suroviny a postupují proti proudu spalin (rychlost směsi závisí na sklonu pece, rychlosti jejího otáčení a množství přiváděného tepla). V dolní části pece se v hořáku spaluje uhelný prach, zemní plyn, mazut či tuhá alternativní paliva. Ta jsou v poslední době čím dál hojněji využívána, poněvadž snižují provozní náklady cementárny, avšak jejich nevýhodou je, že ovlivňují složení surovinové směsi, např.: zvýšením množství alkálií.

Ke zvýšení účinnosti výpalu jsou před pecí umístěny výměníky tepla, kde se prášková směs předehřívá ve vlnosu v systému cyklónů, a kalcinátor, kde se surovinová směs dále zahřívá až na 900 °C a dochází k téměř úplnému rozkladu vápence.

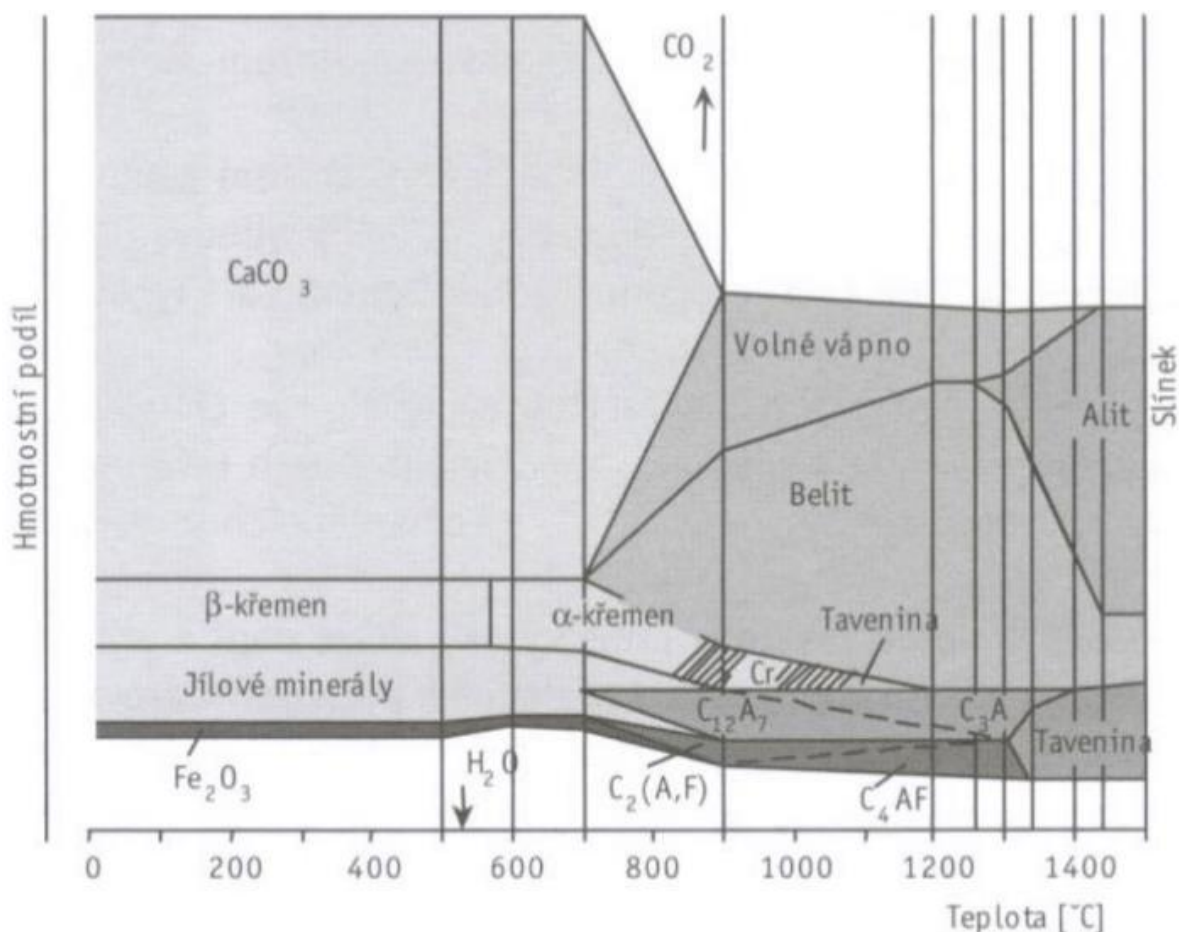
Ke zlepšení kvality slínku slouží systém by-passu, jehož účelem je snížení obsahu chloridů, síranů a alkálií ve slínku. Funguje na principu rychlého ochlazení pecních plynů, což způsobí kondenzaci alkálií na prachových částicích. Výhodou je zamezení tvorby nálepků v peci, nevýhodou je snížení účinnosti pece.

Po průchodu materiálu pecí nastává rychlé chlazení, nejčastěji na roštových nebo planetových chladičích, kterými proudí studený vzduch, jež se po ohřátí dále využívá pro ohřev surovinové směsi. Rychlé chlazení je zásadní, aby nedocházelo k polymorfním přeměnám alitu a belitu.

Před dalším zpracováním se slínek skladuje v silech, kde chladne a dochází k homogenizaci jeho složení. Následně se slínek mele s přísadkou 2–6 % sádrovce jako regulátoru tuhnutí a případně dalších přísad (mohou být i přísady usnadňující mletí slínku). Výsledným produktem je cement, který se ukládá v silech a na trh se dodává volně ložený nebo balený v pytlech [5], [7], [8], [9].

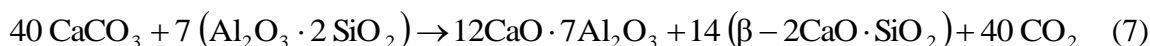
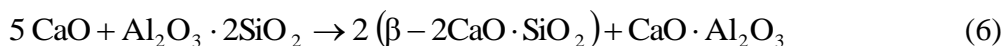
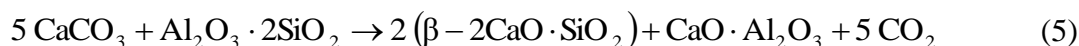
2.1.4 Chemické procesy

Při tepelném zpracování surovinové směsi ve výměnících tepla, v kalcinátoru a v rotační peci se vytvářejí teplotní pásma (obr. 3).



Obr. 3: Schéma závislosti přeměny surovinové směsi na slínek na teplotě [10]

Do cca 200 °C dochází k odstranění fyzikálně vázané vody, odstranění chemicky vázané vody pak nastává do 500 °C. V teplotním pásu 500–600 °C dochází k přeměně β-křemene na α-křemen. V intervalu 700–900 °C probíhá dekarbonatace, tedy rozklad CaCO₃ na CO₂ a volné vápno (CaO), začíná vznikat C₂S a CA (rovnice 5 a 6) a také mayenit (C₁₂A₇) podle rovnice 7.



Od 900 °C pak začíná vznikat C₃A (rovnice 8) a C₄AF. V intervalu 1250–1450 °C vzniká C₃S reakcí C₂S a CaO (rovnice 9 a 10).



Tavenina se začíná tvořit při 1200 °C. Její vznik, který vede ke slinování (1300–1450 °C) a smršťování, usnadňuje přítomnost Fe₂O₃, alkálií, fluoridů a dalších příměsí. Chlazení taveniny musí probíhat rychle, aby se zachovalo fázové složení, zamezilo se zpětnému rozkladu C₃S na C₂S a volné vápno a přeměně β-C₂S na γ-C₂S, která vede k samovolnému rozpadu slínku. Dále umožňuje rychlé chlazení vznik amorfní fáze, v níž je rozpuštěn periklas (MgO) [5].

2.1.5 Mineralogické složení slínku

Portlandský slínek obsahuje několik desítek minerálů, nejvýznamnější z nich však jsou C₃S, C₂S, C₃A, C₄AF a jejich polymorfy. Mezerň hmoty je tvořena C₃A a C₄AF. Dále se ve slínku nachází zbytky nezreagovaného volného vápna, skelná fáze, periklas a alkalické sírany. Tabulka 3 zobrazuje procentuální zastoupení jednotlivých složek [5].

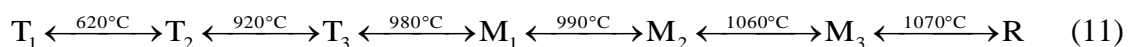
Tab. 3: Mineralogické složení slínku [5]

Fáze	Obsah (hm. %)
C ₃ S	35–65
C ₂ S	10–45
Světlá spojovací hmota (C ₄ AF + sklo s oxidy železa)	4–20
Tmavá mezerň hmoty (C ₃ A + bezbarvé sklo)	3–15
Volné vápno	<2
Periklas	<6

Trikalciumsilikát

Nejvýznamnější fází slínku je alit, jehož obsah ovlivňuje rychlost tvrdnutí cementu, hydratační teplo a pevnosti, především ty počáteční. Má vysokou reaktivitu, což se projevuje rychlým nárůstem pevností.

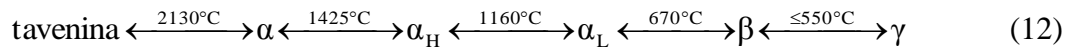
C₃S se může reverzibilně transformovat do sedmi alotropických modifikací, které jsou uvedeny v rovnici 11 i s teplotami přechodů. T značí triklinickou, M monoklinickou a R trigonální krystalovou strukturu. Chemicky čistý C₃S je stabilní v modifikaci T₁, ve slínkách se pak nachází modifikace M₁, M₂, jejich kombinace a v malém množství i T₂. Rozdíly v hydraulických vlastnostech jednotlivých modifikací nejsou výrazné [10].



Dikalciumsilikát

Belit je dalším hlavním slínkovým minerálem, spolu s alitem je jejich obsah ve slínku obvykle 75–85 % hmotnosti. Růst pevností je u belitu pomalejší, ale probíhá v delším časovém úseku, a vývin hydratačního tepla je proto nižší.

C₂S se nachází v pěti polymorfních modifikacích, jež jsou zobrazeny při postupném chlazení z teplot nad 1425 °C v rovnici 12. Polymorf α má hexagonální, β monoklinickou a α_H, α_L a γ ortorombickou krystalickou strukturu.



Ve slínku se mohou nacházet všechny modifikace. Nejvyšších pevností dosahují modifikace α , avšak nejvíce zastoupenou je metastabilní modifikace β -C₂S, která dosahuje zhruba čtvrtinových pevností oproti α . β -C₂S je potřeba stabilizovat rychlým chlazením, aby nedocházelo k nežádoucí přeměně na γ -C₂S, který je inertní při kontaktu s vodou a nemá tedy hydraulické vlastnosti [4], [12].

Trikalciumaluminát

C₃A tvoří tmavou mezerní hmotu ve slínku a nachází se ve třech krystalických strukturách, kubické, ortorombické a monoklinické.

Trikalciumaluminát je vysoce reaktivní s vodou, rychle tuhne a tvrdne (proto se při výrobě slínku používá sádrovec jako regulátor tuhnutí) a má rychlý vývoj hydratačního tepla. Jeho vyšší obsah negativně ovlivňuje odolnost portlandského cementu vůči síranům, proto se u síranovzdorných cementů nepřekračuje hranice 3,5 hmotnostních % C₃A. Také má vliv na objemové změny v cementu [10].

Tetrakalciumaluminoferrit

C₄AF (ferrit, brownmillerit) tvoří spolu s C₃A mezerní hmotu mezi krystaly C₃S a C₂S a obvykle představuje cca 20–25 % objemu slínku. Růst pevností je u ferritové fáze pomalejší a vývoj hydratačního tepla nižší.

Obsah C₄AF (a tedy i Fe₂O₃) je v bílém cementu nízký, což je příčinou jeho zbarvení [12].

Volné vápno

Volné vápno je nezreagovaným zbytkem CaO ze surovinové směsi nebo vzniká rozkladem uhličitanů či C₃S, a označuje se jako nedopal. Jeho obsah se pohybuje okolo 2 % hmotnosti. Při obsahu vyšším než 2,5 % může dojít k poruchám v cementovém tmelu v důsledku vápenatého rozpínání, kdy se CaO hydratuje na Ca(OH)₂.

Růst množství volného vápna ve slínku způsobují krátké doby výpalu a stupeň sycení vápna vyšší než 100 [7], [13].

Další

Mayenit, minerál s označením C₁₂A₇ se v portlandském slínku vyskytuje jako přechodná fáze. Ve slínkách určených pro výrobu rychle tuhoucích cementů se vyskytuje běžně.

Oxid hořečnatý se vyskytuje ve slínku jako součást tuhých roztoků C₃S nebo C₄AF fáze, sklovité fáze nebo jako volný MgO ve formě minerálu periklasu. Volný MgO je nežádoucí příměsí ve slínku, protože opožděně reaguje s vodou za vzniku Mg(OH)₂. Tato reakce je doprovázena změnou objemu, a čím vyšší je teplota výpalu, tím pomaleji reakce probíhá, což má za následek lokální prnutí až rozpad betonu i po několika letech.

Sírany v portlandském slínku jsou většinou rozpustné ve vodě a jsou tedy zdrojem síranových iontů pro vznik jiných minerálů při hydrataci, např.: ettringitu ($\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12}\cdot 26\text{H}_2\text{O}$). Avšak mohou být příčinou síranové degradace.

Sklovitá fáze je složena z CaO , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , malého množství MgO a oxidů alkalických kovů. Její obsah ve slínku se pohybuje v rozmezí 5–15 % a závisí na rychlosti chlazení slínku a jeho podmínkách. Sklovitá fáze je odolná vůči působení síranových vod, avšak její vyšší množství zhoršuje melitelnost slínku [6], [12].

2.2 Hydratace slínkových minerálů

Výsledné produkty reakce cementu s vodou jsou stálé a nerozpustné ve vodě. Procesy hydraulického tuhnutí a tvrdnutí jsou z chemického hlediska reakcí slínkových minerálů s vodou za vzniku hydrosilikátů a hydroaluminátů (rychlost hydratace hlavních slínkových minerálů viz schéma 13) a z fyzikálního hlediska se jedná o změnu struktury, jež vede k vytvoření pevných spojů mezi nově vytvořenými částicemi (vytvoření souvislé tmelové fáze).



Pokud je v tuhnoucí směsi přebytek vody, může nastat úplná hydrolýza slínkových minerálů a produktem je křemičitý gel. Pokud je ve směsi ideální množství vody, dochází při normální teplotě ke vzniku hydrosilikátů (C-S-H gel, viz schéma 14).



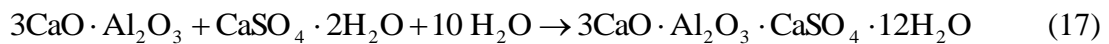
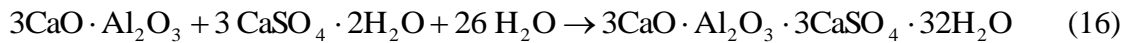
Současně nastává přesycování pórového roztoku $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (portlanditem, též značeným jako CH), který způsobuje alkalickou reakci v tuhoucím cementu ($\text{pH} = 12,4$) a později se vylučuje ve formě malých destičkovitých krystalů.

Hydrosilikáty obecného vzorce $m\text{CaO}\cdot n\text{SiO}_2\cdot p\text{H}_2\text{O}$ vznikají hydrolýzou a hydratací C_3S a $\beta\text{-C}_2\text{S}$. Označují se také souhrnným názvem C-S-H gel a stanovení jejich struktury a přesného složení je obtížné, avšak jako zástupci se uvádí např. sloučeniny tobermoritu, afwillitu či hillebranditu.

Hydroalumináty jsou produkty hydratace C_3A , mající výrazně krystalický charakter a hydroferity jsou produkty hydratace C_4AF a ferritů. Výsledným stabilním produktem jsou kubický C_3AH_6 ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, hydrogranát, viz schéma 15), případně C_3FH_6 ($3\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$) a přebytek Al_2O_3 utváří amorfní hydroxid.

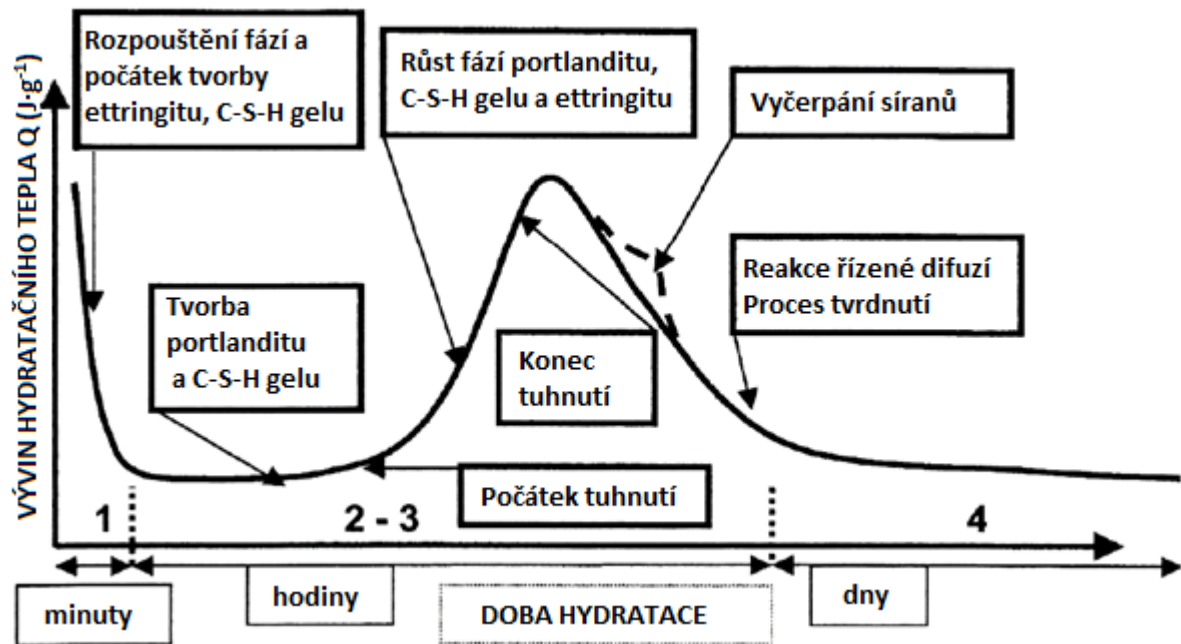


Ettringit, označovaný také jako trisulfát (AFt) je sloučenina $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{CaSO}_4\cdot 32\text{H}_2\text{O}$ vznikající při přechodu velkého množství sádrovce do roztoku, jenž je nasycen portlanditem (rovnice 16). Pokud je množství sádrovce menší, vytvoří se $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaSO}_4\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (rovnice 17), tedy monosulfát (AFm) [5].



Stádia hydratace jsou následující (obr. 4):

- 1. perioda (předindukční)
- 2. perioda (indukční)
- 3. perioda (poindukční)
- 4. perioda (difuzní)



Obr. 4: Křivka vývinu hydratačního tepla s vyznačením period hydratace

Během předindukční periody se smáčí zrna cementu, uvolňují se ionty z různých fází do pórového roztoku a dochází k prvním reakcím se slínkovými minerály. Toto období je velmi krátké (10–15 min), uvolňuje se velké množství hydratačního tepla a začíná vznikat CH a AFt a C-S-H gel.

Indukční perioda začíná přibližně do 1–2 h po zamíchání cementu s vodou. Na jejím počátku je vývoj hydratačního tepla výrazně zpomalen a zvyšuje se pH a viskozita suspenze, což se projevuje jako počátek tuhnutí cementu. Nukleace C-S-H gelu probíhá velmi rychle (sekundy až minuty). V průběhu indukční periody se v pórovém roztoku zvyšuje koncentrace Ca^{2+} a zároveň se snižuje koncentrace Si^{4+} . Právě precipitace hydroxidu vápenatého až do kritického přesycení roztoku je považována za spouštěč rapidního růstu portlanditu a C-S-H gelu, k němuž dochází na konci indukční periody. V oblasti za hlavním hydratačním píkem dosahuje ettringit svého maximálního množství a poté se začne spolu s C_3A spotřebovávat za vzniku AFm.

Během poindukční periody dochází k růstu hydratačních produktů a vzniku mikrostruktury. Do 24 h od zamíchání se jedná o tuhou látku s určitou pevností, schopnou odformování. Období klesající rychlosti hydratace trvá přibližně 28 dní.

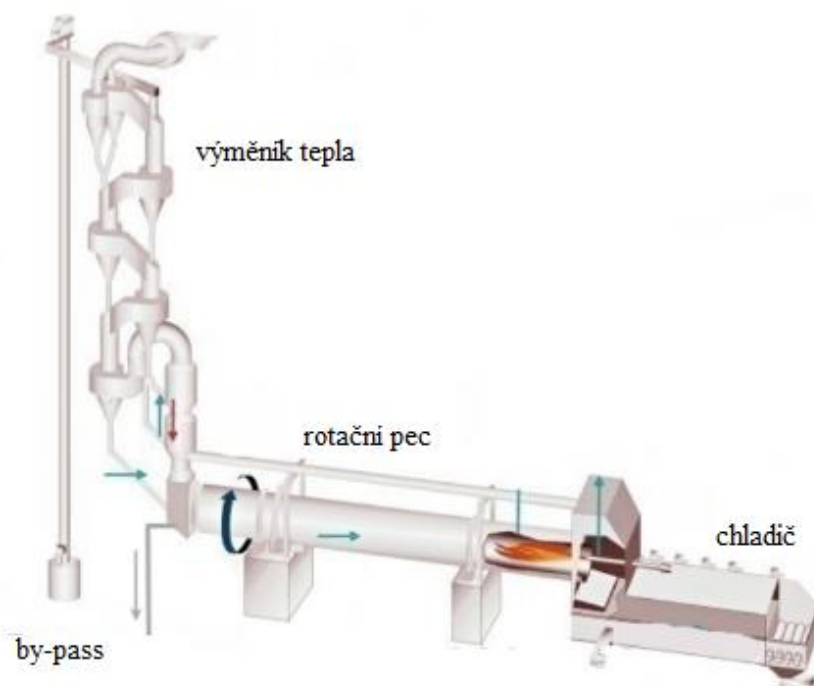
V poslední periodě dochází k dozrávání betonu, kdy mezi zrny nastává rekrystalizace fází [4], [10].

2.3 Systém by-passových cementářských odprašků

By-passem se označuje odtah části pecních plynů z přechodové části rotační cementové pece. Rychlým ochlazením horkých plynů dochází ke kondenzaci alkálií na prachových částicích, které tvoří kondenzační jádra.

Zařazení by-passu do pecního systému cementárny ovlivňuje technologický proces kalcinace surovinové směsi a následujícího slinování. Výhodou je snížení tvorby nálepků ve výměníku před pecí i v samotné peci a dále zvýšení kvality slínku, snížením obsahu alkálií, dále také možnost většího dávkování tuhých alternativních paliv [9].

By-passový systém



Obr. 5: Schéma pecního systému cementárny [17]

Pecní systém (obr. 5) sestává z výměníku tepla (případně s kalcinátorem), by-passu, rotační pece a chladiče. Systém sestavený tímto způsobem zachycuje co možná největší množství škodlivin vznikajících při spalování.

Výměníky tepla slouží ke snížení spotřeby energie a jejich princip spočívá v tom, že spaliny z rotační pece proudí směrem nahoru jednotlivými cyklóny, kde tvoří víry. Surovinová moučka prochází samospádem dolů postupně všemi cyklóny a postupně dochází k přenosu

tepla mezi horkými kouřovými plyny a surovinovou směsí. Z posledního cyklónového stupně se vypouští přehřátá surovinová směs do rotační pece a z nejvyššího stupně se vyvádí plyn o teplotě cca 300 °C, jenž se využívá k sušení vstupních surovin [15], [16].

Surovinová směs vstupující do rotační pece je již přibližně z 30 % kalcinována, jelikož je zahřívána odpadními plyny až na 800 °C. Dříve však nastával problém s nánosy ve výměníku či v kouřovodech způsobené procházejícími prvky vzniklé spalováním vstupní suroviny nebo paliva (síranů, chloridů, alkálií). Řešením bylo zavedení by-passu pecního plynu [18].

Vyšší koncentrace chemických látek, převážně chloridů, síranů a alkálií způsobuje tvorbu usazenin a nálepků v oblasti vstupu do rotační pece, kalcinátoru a spodních stupňů výměníku. Může také nastat zužování průřezu pece či kyselá koroze ocelových dílů, což může způsobit až odstávku pece. Vysoký obsah těkavých škodlivin také snižuje kvalitu slínku.

By-pass by měl odvádět alespoň 10 hm. % z hlavního toku plynů, aby došlo k výraznějšímu snížení škodlivin. Pokud se odvádí 25 hm. %, efekt je téměř sto procentní. Tato technologie má zvýšenou spotřebu energie, při použití 10% by-passu se jedná o nárůst spotřeby tepelné energie o cca 168 kJ·kg⁻¹ slínku. Odprašky (cement kiln by-pass dust – CKD) tvoří 5–20 % hmotnosti vyrobeného slínku, což může být až 500 kg CKD za hodinu a jejich typickými podíly jsou by-pass chlórů do 15 % a by-pass síry do 70 %.

Principem by-passu je odtah části pecních plynů z rotační pece tak, aby se nedostaly do cyklónového systému. Plyny jsou následně rychle ochlazený za účelem kondenzace alkálií a před jejich vypuštěním prochází filtrem, kde dochází k odloučení prachových částic. By-passový prach se poté odváží na skládku nebo se vrací zpět do mlýnice a míchá se s cementem v případě, že vyhovuje svým chemickým složením. Při odtahu z pece je teplota plynů 900–1000 °C, v chladicí komoře jsou pak šokově zchlazený na 300–400 °C [9], [15], [18].

Nastavení a umístění by-passu

By-pass může být nastaven tak, že podle koncentrace škodlivin se upraví množství odtahovaného plynu na optimální. Koncentrace alkálií a chloridů se sleduje vždy v přechodovém kusu pece, a to v horké surovinové moučce, nebo v prachu z pecních plynů. Zaprášenost pecních plynů se mění podle místa, v ose pece se nachází více prachových částic a jejich množství klesá směrem k hornímu okraji pece. Naopak koncentrace alkálií v prachu je v ose pece nižší a směrem k hornímu okraji pece stoupá. Dále je třeba zohlednit rotaci pece.

Pokud je překročen limit 6 % množství síranů a chloridů, je potřeba odstavení pece, tedy zastavení celé výroby. Pokud se při překročení limitu 3–4 % spustí by-pass, zamezí se nečekaným odstávkám, přesto jsou zhruba jednou měsíčně plánované odstávky kvůli čištění výměníku.

Nejvhodnějším umístěním hrdla odtahu by-passu je v horní části přechodového kusu pece s mírným náklonem od vertikální osy průřezu pece. Mírným náklonem by mohlo být 10–15° ve směru rotace pece [9], [19].

Složení CKD

By-passové odprašky mohou být rozděleny na dvě frakce, hrubé a jemné. Hrubší frakce, tedy částice větší než 70 µm, je většinou složena z prachu ze slínku a surovinové směsi. Obsah alkálií, síranů (převážně CaSO₄) a chloridů je nízký. Obsah chloridů se pohybuje okolo 2 %, je tedy možné hrubé odprašky vracet zpět do surovinové moučky. Jemná frakce, jejíž částice jsou menší než 70 µm, obsahuje slínkový a surovinový prach s vysokým podílem alkálií a chloridů (až 22 % chloridů), jsou tedy nevhodné pro navrácení do surovinové směsi. Poměr hrubé a jemné frakce odprašků se může blížit až 9:1.

Hrubé odprašky jsou odseparovány z by-passových plynů cyklonem a při teplotě cca 350 °C mohou být recyklovány zpět do procesu výroby cementu, kdy se vracejí do homogenizační síla, surovinového mlýnu nebo do vstupu do výměníku.

Jemné odprašky se separují přes tkaninový filtr, nicméně aby to bylo možné, je potřeba je ochladit na cca 150 °C. Pokud navlhnou, lepší kvůli chlóru obsaženému v KCl. [9].

CKD mají chemické složení podobné portlandskému cementu, pH jejich vodného roztoku se obvykle pohybuje okolo 12, roztok je tedy zásaditý a je považován za žíravý. Jejich složení se liší v každé cementárně, nejvíce zastoupené je však volné vápno, jehož obsah je 40–60 %, a soli alkalických kovů. Množství chloridů a síranů může dosahovat až 8 a 12 % a koncentrace draslíku převyšuje sodík. Ve stopovém množství se může objevit navíc i kadmium, olovo, selen, či radionuklidy [20], [21].

Využitelnost pro anorganická pojiva

Jelikož se hrubá frakce CKD může využít opětovně ve výrobě cementu, dále se budeme zabývat využitím jemné frakce, která je jinak vedlejším produktem. Nicméně CKD teoreticky mohou v cementu nahradit část surovinové moučky (do 2 % v případě odprašků bohatých na sírany a do 1 % v případě odprašků bohatých na chloridy), nebo část vápence (což se však nejvíce jako vhodné) [20].

CKD se již používají jako přísada do cementu, avšak v množství max. 0,5 %, aby cement nepřesáhl limity na množství Na, K a Cl dané normou ČSN EN 197-1. Alkalické odprašky mohou mít negativní dopad na pevnosti cementu, jejich pokles může dosahovat 5 %. Obecně se tedy CKD mohou použít v kombinaci s kvalitním slínkem, aby nebyly výrazně zhoršeny vlastnosti betonu. Kvalita cementu s obsahem CKD se kontroluje pomocí chemického rozboru dle normy ČSN EN 196-2 [1], [9], [22].

CKD mohou nahradit cement nebo vápenec při stabilizaci půdy, které se využívá při stavbě silnic. Dalším zajímavým využitím je stabilizace a solidifikace odpadů, díky jejich vysoké absorpční schopnosti a alkalické povaze [21].

Nízké požadavky na pevnost kontrolovaných materiálů s nízkou pevností (controlled low-strength material – CLSM) ve srovnání s konvenčním betonem umožňují pro jejich výrobu využití průmyslových vedlejších produktů. Výsledky studií naznačují, že kombinace CKD a granulované vysokopecní strusky v poměru 1:6 tvoří materiál, splňující požadavky na CLSM s podobnými nebo i lepšími vlastnostmi, než CLSM na bázi CKD a portlandského cementu [21].

Hlavním produktem hydratace CKD je ettringit, méně pak kalcit a v minimálním množství ještě portlandit, CaSO_4 a SiO_2 . Odprašky se mohou použít jako alkalické urychlovače pro latentně hydraulické látky a alkalické aktivátory pro různé aluminosilikátové materiály, včetně granulované vysokopecní strusky, popílku a metakaolinu. Na aktivaci a inicializaci hydratace má největší vliv počáteční koncentrace alkálií a síranů. Další hydratace a tvorba hydratačních produktů, jež vedou k vyššímu vývoji pevností, jsou dány dostupností vápenatých iontů. Ty jsou původem ve volném vápnu v CKD.

Chloridové odprašky se mohou dále zpracovávat na nové materiály, které lze dále prodat nebo využít v technologii výroby cementu. Odprašky, které by byly jinak uloženy na skládku, což je neekologické a neekonomické, se mohou vyprat ve vodě a odfiltrovat, čímž získáme odprašky s nízkým obsahem alkálií a chloridů a solanku, z níž je možné po přečištění a odpaření získat alkalické soli o vysoké čistotě. Ty by se mohly dále využívat v potravinářském průmyslu, jako posypovou sůl nebo při výrobě hnojiv [23], [25], [26], [27].

Cílem této práce je právě odstranění chloridů a dalších nežádoucích látek z by-passových odprašků a jejich následné přidání do cementu, jakožto doplňkové složky. Dle ČSN EN 197-1 jsou doplňující složky definovány jako zvláště vybrané anorganické přírodní látky, anorganické látky pocházející z procesu výroby slínku nebo složky uvedené na obrázku 1, pokud nejsou v cementu použity jako složky hlavní. Doplňující složky po vhodné úpravě nebo v důsledku jejich zrnitosti zlepšují fyzikální vlastnosti cementu (jako zpracovatelnost nebo retence vody). Mohou být inertní nebo mohou mít slabé hydraulické vlastnosti, latentně hydraulické nebo pucolánové vlastnosti. Nesmí výrazněji zvyšovat spotřebu vody pro zpracování cementu, nesmí snižovat odolnost betonu nebo malty vůči poškození a nesmí snižovat ochranu výztuže vůči korozi [2].

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1 Vstupní suroviny

Pro výrobu zkušebních těles a analýzu vlastností by-passových cementářských odprašků (CKD) a jejich vlastností po začlenění do portlandského cementu (ordinary Portland cement – OPC) byly použity suroviny popsané dále.

By-passové cementářské odprašky

Byly použity CKD z cementárny Cemmac a.s. (Horné Srnie), jejichž složení stanovené pomocí XRF analýzy je zobrazeno v tabulce 4. By-passové cementářské odprašky byly po odstranění chloridů (upravené CKD – UCKD) zařazeny jako doplňující složka do cementu v množství 0-5 hm. % dle ČSN EN 197-1 [1].

Tab. 4: Zastoupení oxidů CKD Horné Srnie [50]

	Obsah [hm. %]
CaO	45,7
SiO ₂	11,9
Al ₂ O ₃	4,2
Fe ₂ O ₃	2,4
MgO	0,9
Na ₂ O	0,4
K ₂ O	16,9
SO ₃	7,2
TiO ₂	0,3
Cl	10,1

Portlandský slínek

Pro tuto práci byl použit portlandský slínek o měrném povrchu 360 m²·kg⁻¹ z cementárny Cemmac a.s. (Horné Srnie), jehož složení stanovené pomocí XRF analýzy je zobrazeno v tabulce 5.

Tab. 5: Zastoupení oxidů PS Horné Srnie [28]

	Obsah [hm. %]
CaO	64,90
SiO ₂	21,00
Al ₂ O ₃	4,90
Fe ₂ O ₃	3,50
MgO	1,70
Na ₂ O	0,10
K ₂ O	0,90
SO ₃	0,40
TiO ₂	0,20
P ₂ O ₅	0,20
Cl	0,01

Energosádrovec

Jako regulátor tuhnutí byl do cementu přidáván dihydrát síranu vápenatého, konkrétně energosádrovec z elektrárny Počerady (ČEZ, a.s.), který je produktem v procesu odsiřování spalin při výrobě elektrické energie v uhelných elektrárnách [30].

Granulovaná vysokopecní struska

Jemně mletá granulovaná vysokopecní struska (VPS) z Kotouče Štramberk, spol. s.r.o., byla použita jako latentně hydraulická přísada v souladu s normou ČSN EN 15167-1. Měrný povrch dle Blaine je deklarován výrobcem jako větší nebo roven $400 \text{ m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$ a index účinnosti po 28 dnech je větší než 80 % [31], [32].

Podstatou její vysoké latentní hydraulicity je vysoký obsah amorfni fáze. Hlavní krystalické fáze jsou kalcit, merwinit a akermanit. V oxidovém složení (stanoveném pomocí XRF analýzy, viz tab. 6) převládá CaO a SiO₂, které dohromady tvoří téměř 90 % hmotnosti [33].

Tab. 6: Zastoupení oxidů VPS Štramberk [33]

	Obsah (hm. %)
CaO	57,6
SiO ₂	31,3
Al ₂ O ₃	4,2
SO ₃	2,1
MgO	1,8
MnO	1,5
Fe ₂ O ₃	0,9
K ₂ O	0,5
SrO	0,2

Kamenivo

Jako kamenivo byl použit křemenný písek pro přípravu malt, a to frakce PG1, PG2 a PG3 dle normy ČSN EN 721200, jejichž síťový rozbor je uveden v tabulce 7. Tyto frakce byly míchány v hmotnostním poměru 1:1:1 [34].

Tab. 7: Zrnitost normového zkušebního písku [35]

Velikost oka (mm)	Propad na sítích (%)		
	PG1	PG2	PG3
4,00	–	99,93	99,85
2,50	–	92,31	0,29
1,00	100,00	3,37	0,02
0,50	75,61	0,64	–
0,25	3,90	0,05	–
0,125	2,41	–	–
0,090	0,24	–	–
0,063	0,05	–	–
0,045	–	–	–

Voda

Pro výrobu zkušebních těles byla použita pitná voda z vodovodu. Tato voda splňuje požadavky na vodu záměsovou dle normy ČSN EN 1008 [36].

3.2 Použité chemikálie

- AgNO_3 – p.a., Penta,
- BaCl_2 – čistý, Lachema,
- CaCl_2 – bezvodý, práškový, p.a., Lach-Ner,
- fenolftalein – čistý, Lachema,
- H_2SO_4 – 96 %, p.a., Penta,
- HCl – 35 %, čistá, Penta,
- HNO_3 – 65 %, p.a., Lach-Ner,
- K_2CrO_4 – čistý, Lachema,
- KCl – p.a., Lach-Ner,
- methylčerveň – roztok,
- methylořanž – roztok,
- Na_2CO_3 – bezvodý, čistý, Lachema,
- NaOH – mikroperly, p.a., Penta,
- NH_3 – vodný roztok, 24 %, p.a., Penta,
- NH_4Cl – p.a., Lach-Ner,
- NH_4SCN – p.a., Penta,
- sacharóza – p.a., Penta.

3.3 Receptury

Pro stanovení pevností v ohybu a v tlaku byly připraveny malty skládající se z cementu, písku a vody s tím, že za cement je považována směs PS, VPS, UCKD jako doplňující složky (dle ČSN EN 197-1 v množství 0–5 hm. %) a $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ jako regulátoru tuhnutí v množství odpovídajícímu 6 % z hmotnosti cementu. Složení cementu je zobrazeno v tabulce 8, spolu se značením vzorků a druhem cementu, kterému jednotlivé vzorky odpovídají dle ČSN EN 197-1. Hmotnostní poměr cementu a každé frakce písku byl 1:1, vodní součinitel odpovídal 0,5 [1].

Pro ostatní zkoušky byly připraveny práškové směsi vzorků cementu podle tabulky 8 (pouze vybrané vzorky vyznačené modře) a dále byly zpracovány dle postupů uvedených v následujících kapitolách.

Tab. 8: Značení vzorků a jejich složení

Označení vzorku	Druh cementu dle ČSN EN 197-1	PS (hm. %)	VPS (hm. %)	UCKD (hm. %)
100-0	CEM I	100	0	0
99-1		99		1
98-2		98		2
97-3		97		3
96-4		96		4
95-5		95		5
85-0	CEM II/A-S	85	15	0
84-1		84		1
83-2		83		2
82-3		82		3
81-4		81		4
80-5		80		5
65-0	CEM II/B-S	65	35	0
64-1		64		1
63-2		63		2
62-3		62		3
61-4		61		4
60-5		60		5
40-0	CEM III/A	40	60	0
39-1		39		1
38-2		38		2
37-3		37		3
36-4		36		4
35-5		35		5
25-0	CEM III/B	25	75	0
24-1		24		1
23-2		23		2
22-3		22		3
21-4		21		4
20-5		20		5
10-0	CEM III/C	10	90	0
9-1		9		1
8-2		8		2
7-3		7		3
6-4		6		4
5-5		5		5

3.4 Odstraňování chloridů z CKD

Odprašky jsou vedlejším produktem při výrobě cementu. Ještě v průběhu výroby samotného cementu se do něj vracejí zpátky, ovšem omezujícím faktorem je především vysoký obsah chloridů, který v cementu nesmí překročit 0,1 % dle ČSN EN 197-1. Obsah chloridů je tedy potřeba snížit, aby mohly být začleněny do cementu i jako doplňující složka, tedy v maximálním množství 5 hm. % dle ČSN EN 197-1 [2], [3].

Do duplikátorové kádinky o objemu 500 cm³, byla přiváděna voda o teplotě 25 °C. Množství 28,125 g CKD a 100 cm³ vody (odpovídající 16násobku množství rozpustných solí v CKD)

bylo mícháno po dobu 1, 3, 10, 30 a 60 min a poté bylo filtrováno za sníženého tlaku přes Büchnerovu nálevku. Další vzorek byl míchán 1 min a poté na filtru promyt $3 \times 20 \text{ cm}^3$ vody. Filtrační koláč byl vysušen při $100 \text{ }^\circ\text{C}$. Filtrát byl rozdělen na dvě poloviny, přičemž první byla umístěna na odparku, kde proběhla volná krystalizace, druhá polovina byla přemístěna do uzavíratelné lahvičky a všechny tyto produkty byly dále analyzovány.

3.5 Aplikované metody analýzy CKD

Odprašky před i po odstranění chloridů byly analyzovány pro stanovení jejich chemických vlastností a míry odstranění chloridů. Homogenizace CKD byla provedena promísením sudu naplněného cca do poloviny, následnou kvartací a rozetřením ve třecí misce.

3.5.1 Stanovení volného vápna

Obsah volného oxidu vápenatého byl stanoven sacharátovou metodou vycházející z normy ČSN EN 459-2. Princip metody spočívá v acidometrické titraci sacharátu vápenatého odměrným roztokem kyseliny chlorovodíkové. Ta byla standardizována titrací na uhličitán sodný za použití methyloranže jako indikátoru. Na počátku titrace vznikající oxid uhličitý byl odstraněn krátkým považením.

Pro vlastní stanovení byla navážka CKD o hmotnosti cca 3 g převedena do plastové Erlenmeyerovy baňky o objemu 250 cm^3 (se zátkou), bylo přidáno 10 g sacharózy a 100 cm^3 destilované vody. Směs byla 15 minut třepána a následně odfiltrována za sníženého tlaku přes Büchnerovu nálevku a hustý filtr. Filtrát byl poté titrován odměrným roztokem HCl za použití fenolftaleinu jako indikátoru.

Obsah volného CaO lze vypočítat ze vztahu:

$$W_{CaO} = \frac{c \cdot V \cdot \frac{M}{v}}{m} \cdot 100 \quad (\%), \quad (18)$$

Kde c je koncentrace odměrného roztoku HCl ($\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$), V je jeho objem (dm^3), M je molární hmotnost CaO ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$), v je reakční koeficient (zde roven 2) a m je navážka vzorku (g) **Chyba! Nenalezen zdroj odkazů.**

3.5.2 Stanovení chloridů

Chloridy byly stanovovány dvěma způsoby. Prvním způsobem bylo stanovení dle Mohra založené na ČSN ISO 9297 (75 7420). Nejdříve byla provedena standardizace roztoku AgNO_3 pro stanovení jeho přesné koncentrace. Byla provedena titrace AgNO_3 na odměrný roztok KCl o objemu 10 cm^3 , za použití K_2CrO_4 jako indikátoru. Bodem ekvivalence byl vznik červenohnědé sraženiny. Pro stanovení chloridů bylo odebráno 25 cm^3 roztoku z roztoku po stanovení volného vápna. Titrovalo se standardizovaným roztokem AgNO_3 , za použití K_2CrO_4 jako indikátoru, kdy vznikal AgCl do odstranění chloridů a poté začal vznikat červenohnědě zbarvený Ag_2CrO_4 indikující bod ekvivalence [38].

Druhým způsobem bylo stanovení obsahu chloridů dle Volharda, tato metoda byla provedena na základě normy ČSN EN 196-2. Do kádinky bylo naváženo 0,5 g CKD a přidáno 50 cm³ vody a po promíchání ještě 50 cm³ HNO₃ (1 + 2). Směs byla ohřata k varu, poté povařena ještě 1 min a do roztoku bylo přidáno 5 cm³ roztoku AgNO₃. Po dalším minutovém vaření byla směs přefiltrována přes papírový filtr do titrační baňky o objemu 500 cm³. Filtr byl promýván zředěnou HNO₃ (1 + 100) do celkového objemu filtrátu 200 cm³, poté byl ochlazen na 25 °C a bylo přidáno 5 cm³ roztoku indikátoru (100 cm³ za studena nasyceného vodného roztoku NH₄Fe(SO₄)₂·12H₂O smíchaného s 10 cm³ zředěné HNO₃, 1 + 2). Bylo titrováno roztokem NH₄SCN do červenohnědého zbarvení roztoku (objem V₁). Obdobným způsobem byl proveden slepý pokus (V₂). Obsah chloridů byl vypočítán dle následující rovnice [22]:

$$Cl^- = 0,1773 \cdot \frac{(V_2 - V_1)}{m_1} (\%), \quad (19)$$

3.5.3 Rentgenová fluorescenční spektrometrie

Rentgenová fluorescenční spektrometrie (XRF) je nedestruktivní metoda určená pro kvantitativní a kvalitativní analýzu prvkového složení. Metoda je rychlá, přesná a obvykle vyžaduje minimální úpravu vzorku (mimo kovy, kde je potřeba odstranit případnou zkorodovanou vrstvu).

Metoda je založená na tom, že rentgenka emituje primární rentgenové záření, které po dopadu na atomy vzorku vyrazí elektrony z některé vnitřní hladiny. Atom se stabilizuje přechodem elektronu z vyšší energetické hladiny do místa vakance za současného vyzáření fotonu. Toto sekundární záření je charakteristické pro každý prvek. Obecně se stanovují jednodušejší prvky s vyšší atomovým číslem.

Existují dva druhy spektrometrů, energiově disperzní spektrometry stanovují jednotlivé prvky na základě energie z vyražených fotonů a vlnově disperzní spektrometry rozlišují prvky na základě vlnových délek [39], [40].

Analýza byla provedená na přístroji EX-6600 od firmy Xenometrics. Byl měřen práškový vzorek UCKD. Měření probíhalo ve vakuu při urychlovacím napětí 30 kV, emisním proudem 600 μA a rozsahu 40 keV, po dobu 300 s.

3.5.4 Rentgenová difrakční analýza

Rentgenová difrakční analýza (XRD) se používá převážně pro stanovení krystalických fází materiálu. Vzorek musí být v práškové formě, tedy jemně mletý a homogenní. Principem metody je interakce rentgenového záření s elektrony s následným pružným rozptylem. Protože jsou atomy v krystalické fázi pravidelně uspořádány, dochází k rozptylu a interferenci rentgenového záření, které vedou ke vzniku difrakčních maxim. Jejich poloha, tvar a intenzita závisí na druhu atomů a jejich uspořádání v krystalické struktuře, každou krystalickou látku je tedy možné identifikovat na základě specifického difraktogramu. Tyto děje se řídí Braggovým zákonem:

$$2d \sin \theta = n\lambda, \quad (20)$$

kde d je mezivrstevná vzdálenost, θ je úhel dopadu rentgenového svazku, n je difrakční řád (celé číslo) a λ je vlnová délka rentgenového záření vycházejícího z rentgenky [41].

Byly provedeny analýzy filtračních koláčů a filtrátů z CKD po odstranění chloridů (UCKD) na přístroji Empyrean od firmy Panalytical. Měření probíhalo za následujících podmínek: materiál anody – Cu; K-Alpha1 (Å) 1,5406; K-Alpha2 (Å) 1,5444; skenovací osa – Gonio; rozsah skenu ($^{\circ}2\theta$) 4,999–90,005; velikost kroku ($^{\circ}2\theta$) – 0,01313; čas skenu jednoho kroku (s) – 95,880.

3.6 Charakterizace cementu s přidavkem UCKD

Bylo provedeno několik zkoušek pro zjištění vlastností cementu obsahujícího různé množství UCKD dle normy ČSN EN 197-1 (požadované hodnoty jednotlivých stanovení jsou uvedeny v tabulce 9).

Tab. 9: Souhrn požadovaných hodnot provedených zkoušek dle ČSN EN 197-1

	Druh cementu	Min.	Max.
Počátek tuhnutí	CEM I CEM II, CEM III	60 min 75 min	– –
Objemová stálost	CEM I, CEM II, CEM III	–	10 mm
Ztráta žíháním	CEM I, CEM III	–	5,0 hm. %
Nerozpustný zbytek	CEM I, CEM III	–	5,0 hm. %
Obsah síranů (jako SO ₃)	CEM I, CEM II CEM III	– –	3,5 hm. % 4,0 hm. %
Počáteční pevnost (2 dny)	CEM I	10,0 MPa	–
Počáteční pevnost (7 dní)	CEM II CEM III	16,0 MPa 12,0 MPa	– –
Normalizovaná pevnost (28 dní)	CEM I CEM II, CEM III	42,5 MPa 32,5 MPa	62,5 MPa 52,5 MPa

3.6.1 Stanovení doby tuhnutí

Stanovení doby tuhnutí cementové kaše je potřeba provádět na cementové kaši mající normální konzistenci, jež se stanovuje dle ČSN EN 196-3. Normální konzistence je dosaženo, když je cementová kaše připravená s takovým množstvím vody, aby bylo dosaženo předepsané hodnoty hloubky průniku penetračního válečku.

Cementovou kaši byl naplněn Vicatův prstenec položený na podložní destičce, oba byly potřeny vrstvou oleje. Zkouška byla provedena pomocí Vicatova přístroje a požadovaná hloubka penetrace byla 6 ± 2 mm (v čase 5 s po ustálení polohy válečku nebo 30 s od jeho uvolnění, podle toho, co nastalo dříve).

Stanovení doby tuhnutí dle ČSN EN 196-3 je založeno na vnikání jehly do cementové kaše normální konzistence, dokud není dosaženo požadované hodnoty. Za počátek tuhnutí byl označen čas (s přesností na 5 min), kdy vzdálenost mezi jehlou a podložním sklíčkem odpovídala 6 ± 3 mm.

Pro stanovení konce tuhnutí byl Vicatův prstenec obrácen a byla použita jehla pro stanovení konce tuhnutí, jejíž průnik 0,5 mm značil čas konce tuhnutí cementové kaše [44].

3.6.2 Stanovení objemové stálosti

Objemová stálost cementové kaše normální konzistence je podle ČSN EN 196-3 posuzována změnou vzdálenosti kontaktů Le Chatelierovy objímky. Dle ČSN EN 197-1 musí být objemová stálost do 10 mm.

Byla připravena cementová kaše normální konzistence. Naolejovaná objímka byla postavena na naolejovanou podložní destičku, naplněna cementovou kaší a přikryta naolejovanou krycí destičkou. Objímky byly umístěny do vlhkého uložení po dobu 24 h ± 30 min. Poté byly objímky vytaženy, odstraněny destičky a byly změřeny vzdálenosti mezi hroty s přesností na 0,5 mm. Objímky byly umístěny do nádoby s vodou, kde byly přivedeny k varu a vařeny 3 h ± 5 min. Po vyjmutí objímek z lázně byly ochlazeny na laboratorní teplotu a byla změřena vzdálenost mezi hroty s přesností na 0,01 mm. Byl vypočítán rozdíl mezi vzdáleností hrotů před a po vaření [1], [44].

3.6.3 Stanovení ztráty žiháním

Ztráta žiháním stanovuje podíl teplem rozložitelných anorganických látek ve vzorku. Při tepelném rozkladu se z pevných látek uvolňují plynné produkty, což může vést k tvorbě pórů a způsobit objemové změny v materiálu.

Stanovení ztráty žiháním bylo vypočítáno ze vztahu uvedeného v rovnici 21. Navážka o hmotnosti cca 1 g cementu byla umístěna do předem vyžíhaného keramického kelímku. Program pece byl nastaven na ohřev rychlostí 10 °C·min⁻¹ na teplotu 1 000 °C s výdrží 60 min a poté chlazení na teplotu 800 °C, rychlostí 10 °C·min⁻¹. Po ukončení programu byly kelímky umístěny do exsikátoru.

$$ZZ = \frac{(m_s - m_z)}{m_s} \cdot 100 (\%), \quad (21)$$

kde m_s a m_z jsou hmotnosti suchého a žíhaného materiálu [45].

3.6.4 Stanovení zbytku nerozpustného v HCl

Vzorek o hmotnosti 1 g byl v kádince o objemu 250 cm³ rozmíchán s 10 cm³ vody. Bylo přidáno 5 cm³ koncentrované HCl a roztok byl zředěn vodou na celkový objem 50 cm³. Kádinka byla zahřívána 15 min, poté byl její obsah přefiltrován přes bezpopelný filtrační papír a zbytek byl promyt 3 × 10 cm³ horké vody. Filtrační papír byl vložen zpět do kádinky, bylo přidáno 100 cm³ 1% roztoku NaOH a kádinka byla zahřívána 15 min těsně pod bodem varu. Roztok byl zneutralizován 18% HCl na methylčerveně a poté bylo přidáno ještě 5 kapek navíc. Obsah kádinky byl přefiltrován a promyt horkým 2% roztokem NH₄Cl. Filtrační papír byl vložen do předem vyžíhaného a zvažného porcelánového kelímku a nad kahanem

zpopelněn. Vzorek byl žhán při teplotě 950 °C do konstantní hmotnosti a po ochlazení v exsikátoru zvážen. Obsah nerozložitelného podílu se vypočítá z následujícího vztahu:

$$W_N = 100 \cdot \frac{(m_2 - m_1)}{m_{VZ}} (\%), \quad (22)$$

kde m_1 je hmotnost prázdného vyžíhaného porcelánového kelímku, m_2 je hmotnost vyžíhaného porcelánového kelímku se vzorkem a m_{VZ} je hmotnost vzorku pro stanovení [45].

3.6.5 Stanovení síranů

Vzorek o hmotnosti 1 g byl převeden do porcelánové misky a rozmíchán s 20 cm³ vody. Do misky přikryté hodinovým sklem byla povolna přidávána koncentrovaná HCl o objemu 10 cm³ a poté byla miska umístěna na varnou desku, kde byl dokončen rozklad. Bylo přidáno několik kapek koncentrované HNO₃ a roztok byl v porcelánové misce odpařen do sucha. Miska pak byla vložena na 10 min do sušárny vyhřáté na 105 °C, aby se dokončil rozklad H₂SiO₃. Poté byla miska opět umístěna na varnou desku, vzorek byl ovlhčen 5 cm³ koncentrované HCl a po 2 min bylo přidáno 100 cm³ horké vody, v níž byl vzorek následně rozmíchán. Směs byla přefiltrována přes bezpopelný filtr a promyta 3 × 5 cm³ horké 1% HCl.

Takto připravený roztok po odstranění SiO₂ byl v odměrné baňce doplněn na 500 cm³ a z tohoto roztoku bylo odpipetováno 50 cm³ do kádinky. Zředěnou HCl (1 + 11) nebo NH₄OH (1 + 16) bylo upraveno pH na hodnotu 1–1,5. Roztok byl přiveden k varu a povařen 5 min. Po kapkách bylo přidáno 1–5 cm³ 60% H₂SO₄ do malého přebytku srážedla a poté 10 cm³ horkého 2% roztoku BaCl₂. Kádinka byla zakryta hodinovým sklem a byla udržována 30 min při mírném varu. Poté byla přikrytá kádinka ponechána 24 h stát při laboratorní teplotě. Sraženina byla filtrována přes jemný filtrační papír a byla promývána horkou vodou okyselenou 1–2 kapkami 60% H₂SO₄ do vymizení reakce na chloridy. Nakonec byla sraženina žhána při teplotě 950 °C do ustálení hmotnosti.

Obsah síranů byl vypočítán z následující rovnice:

$$SO_3 = \frac{34,3 \cdot m_{BaSO_4}}{m_{VZ}} (\%), \quad (23)$$

kde m_{VZ} je hmotnost vzorku brána k analýze a m_{BaSO_4} je hmotnost vyžíhaného síranu barnatého [45].

3.6.6 Kalorimetrie

Principem izotermické kalorimetrie je udržování reakčního systému při konstantní teplotě. Pro měření hydratace cementových past s obsahem UCKD byl použit mikrokolorimetr TAM Air od firmy TA Instruments. Osm kanálů kalorimetru je vedeno do jednoho temperovaného bloku, umístěného do teplotně řízeného vzduchového termostatu. Rozsah provozní teploty termostatu je 5–90 °C, přístroj pracuje v rozsahu mW. Dojde-li v ampulí se vzorkem k uvolnění nebo spotřebování tepla, dojde v senzoru k teplotnímu gradientu,

jež vyvolá napětí, které se následně měří. Toto napětí odpovídá tepelnému toku na senzoru a rychlosti procesu ve zkoumaném vzorku. Signál je nepřetržitě zaznamenáván v reálném čase [46].

Vzorky byly připraveny smícháním homogenizované směsi cementu s vodou tak, aby vodní součinitel odpovídal 0,4. Teplota termostatu byla nastavena na 20 °C, jako referenční vzorek byla použita destilovaná voda a měření probíhalo po dobu min. 72 h. Všechny výsledky kalorimetrických měření byly normalizovány na gram cementu.

3.6.7 Pevnost v tahu ohybem

Zkoušení pevnosti v tahu ohybem zkušebních těles probíhalo dle normy ČSN EN 12390-5. Byly zkoušeny tělesa stáří 2, 7 a 28 dní.

Vzorky byly připraveny smícháním cementu, sádrovce, vody (případně i strusky a UCKD) a později kameniva v normové laboratorní míchačce MI-CM5AX od firmy Beton Systém. Čerstvá malta byla dávkována do forem ve tvaru kvádrů o rozměrech stran 40×40×160 mm, ve dvou vrstvách a byla zhutněna na vibračním stole. Po 24 hodinách byly vzorky odformovány a uloženy v mokřém uložení při teplotě 20 °C do doby zkoušení.

Vzorky byly umístěny do hydraulického lisu DESTTEST 3310 od firmy Beton System. Bylo odečteno maximální zatížení při porušení tělesa tříbodovým ohybem [47].

3.6.8 Pevnost v tlaku

Zkoušení pevnosti v tlaku zkušebních těles probíhalo dle normy ČSN EN 12390-3. Byly zkoušeny tělesa stáří 2, 7 a 28 dní.

Pevnost v tlaku se zkouší na dvou částech těles, které vznikly po zkoušce pevnosti v tahu za ohybu. Vzorky byly umístěny do hydraulického lisu DESTTEST 3310 od firmy Beton System a zatěžovány rychlostí 0,4–0,8 MPa·s⁻¹. Bylo odečteno maximální zatížení při porušení tělesa [48].

4 DISKUZE A VÝSLEDKY

4.1 Analýzy CKD

Stanovení volného vápna

Obsah volného vápna v CKD byl stanoven pomocí sacharátové metody dle ČSN EN 459-2 na 27,9629 hm. %. [28], [37].

Stanovení chloridů

Obsah chloridů v CKD byl stanoven dvěma způsoby, při stanovení dle Mohra, založeném na ČSN ISO 9297 (75 7420), byla průměrná hodnota 7,9991 hm. % Cl⁻, při ověřovacím stanovení dle Volharda (ČSN EN 196-2) byla průměrná hodnota 8,2149 hm. % Cl⁻. Směrodatná odchylka mezi těmito stanoveními činí 0,1079, což odpovídá 1,33 % [22], [38].

XRF

Tabulka 10 zobrazuje prvkové složení UCKD stanovené pomocí XRF. LE značí lehké prvky, které neumí tato metoda rozpoznat. Výrazná převaha vápníku koresponduje se stanoveným fázovým složením UCKD pomocí XRD (tab. 11).

Tab. 10: Prvkové složení UCKD

	Obsah [hm. %]
Al	1,3
Si	3,8
S	0,5
K	0,7
Ca	30,2
Ti	0,1
Mn	0,1
Fe	1,4
Zn	0,3
Pb	0,2
LE	61,1

XRD

Tabulky 11 a 12 porovnávají změny ve složení filtračního koláče a filtrátu po krystalizaci z provedených způsobů vymývání chloridů, tedy míchání v přebytku vody v různých časech a případně následné promytí koláče na filtru. Co se týče obsahů KCl a K₂SO₄ v UCKD používaném dále jako doplňující složka do cementu, oba byly významně sníženy.

Tab. 11: Změny fázového složení ve filtračním koláči po odstranění chloridů (UCKD)

		Obsah (hm. %)					
		1 min	1 min+ PR	3 min	10 min	30 min	60 min
CaO	vápno	25	24	22	19	16	14
Ca(OH) ₂	portlandit	25	27	22	24	26	29
SiO ₂	křemen	5	7	8	6	5	5
Ca ₂ SiO ₄	larnit	30	30	38	43	44	37
Ca ₃ SiO ₅	hatrurit	7	8	5	4	5	6
KCl	sylvín	2	1	2	1	1	1
K ₂ SO ₄	arkanit	7	2	4	4	2	2
–	ettringit	–	–	–	–	–	6

Pozn.: PR – promytí filtračního koláče 3×20 cm³ na filtru

Tab. 12: Změny fázového složení ve filtrátu po odstranění chloridů

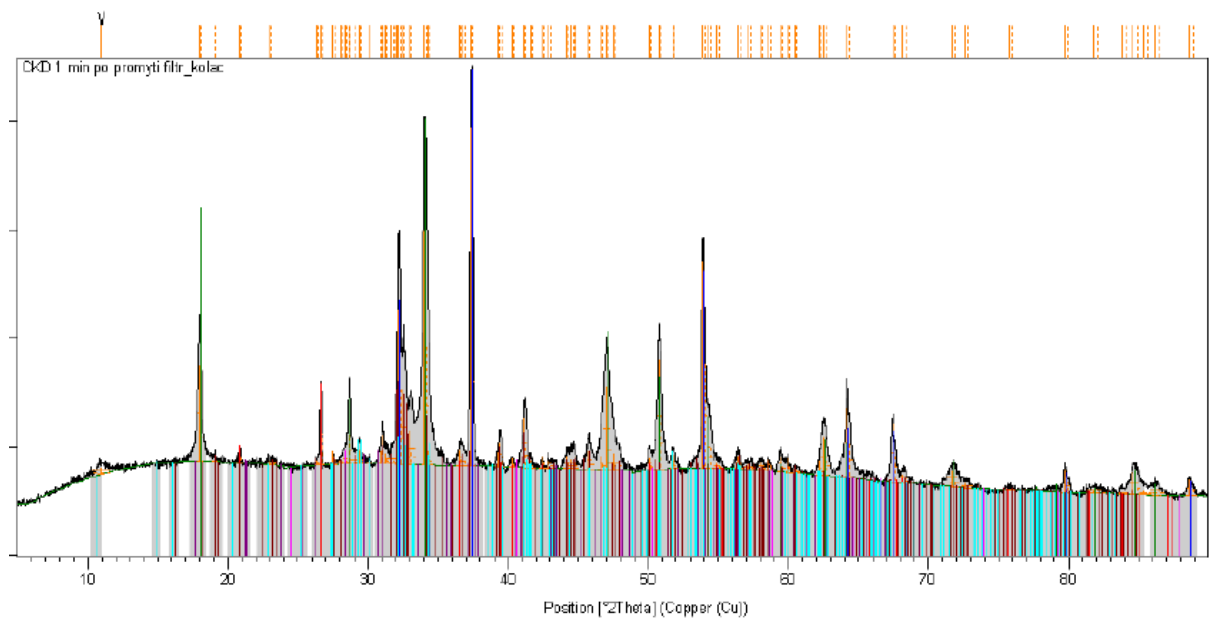
		Obsah (hm. %)					
		1 min	1 min+ PR	3 min	10 min	30 min	60 min
Ca(OH) ₂	portlandit	4	4	3	3	2	1
KCl	sylvín	78	75	78	81	87	88
K ₂ SO ₄	arkanit	18	21	18	16	12	11

Obrázek 6 zobrazuje fázové složení filtračního koláče po odstranění rozpustných podílů (UCKD), kdy byl vzorek minutu míchán v přebytku vody a koláč poté promyt 3×20 cm³ vody. Tento vzorek byl vybrán, díky jeho krátkému času přípravy a zároveň vysokému stupni odstranění chloridů.

Obrázek 7 zobrazuje fázové složení vybraného filtrátu po krystalizaci. Ze ¾ je složen z KCl, z necelé ¼ z K₂SO₄ a navíc je zde malé procento Ca(OH)₂. Složení filtrátu dokazuje úspěšné vymytí chloridů i síranů.

Tab. 13: Souhrn fázového složení ve filtračním koláči po odstranění chloridů (UCKD)

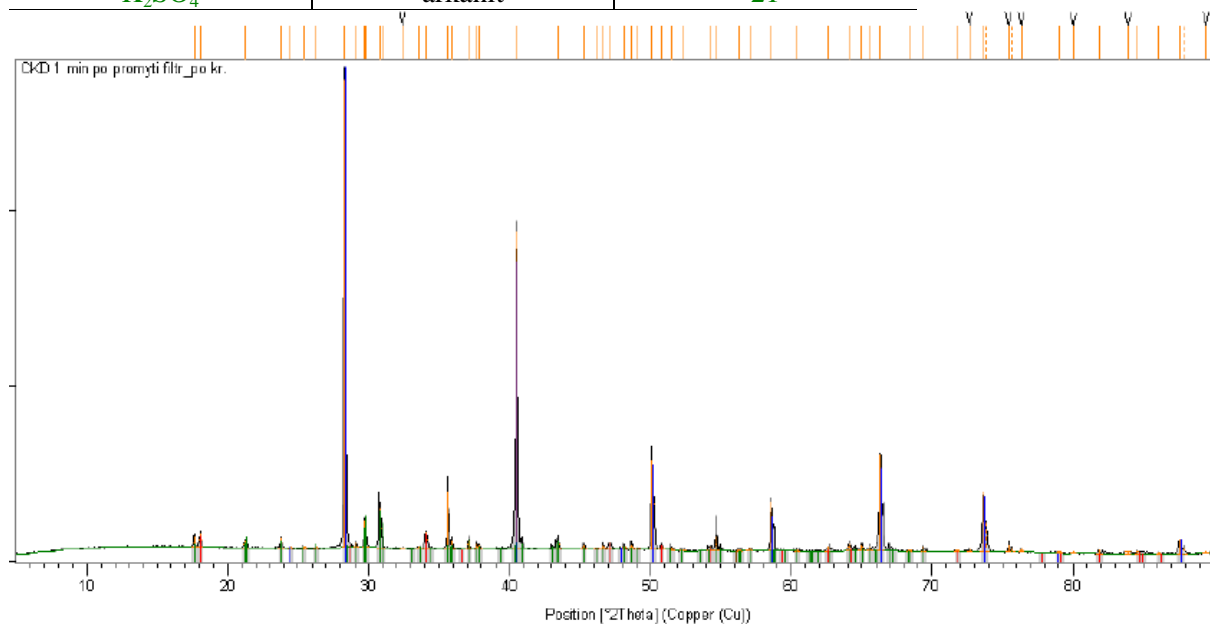
		Obsah (hm. %)
CaO	vápno	24
Ca(OH) ₂	portlandit	27
SiO ₂	křemen	7
Ca ₂ SiO ₄	larnit	30
Ca ₃ SiO ₅	hatrurit	8
KCl	sylvín	1
K ₂ SO ₄	arkanit	2



Obr. 6: Fázové složení UCKD (filtračního koláče po 1 min a promytí)

Tab. 14: Souhrn fázového složení ve filtrátu po odstranění chloridů

		Obsah (hm. %)
Ca(OH) ₂	portlandit	4
KCl	sylvín	75
K ₂ SO ₄	arkanit	21



Obr. 7: Fázové složení filtrátu po 1 min a promytí

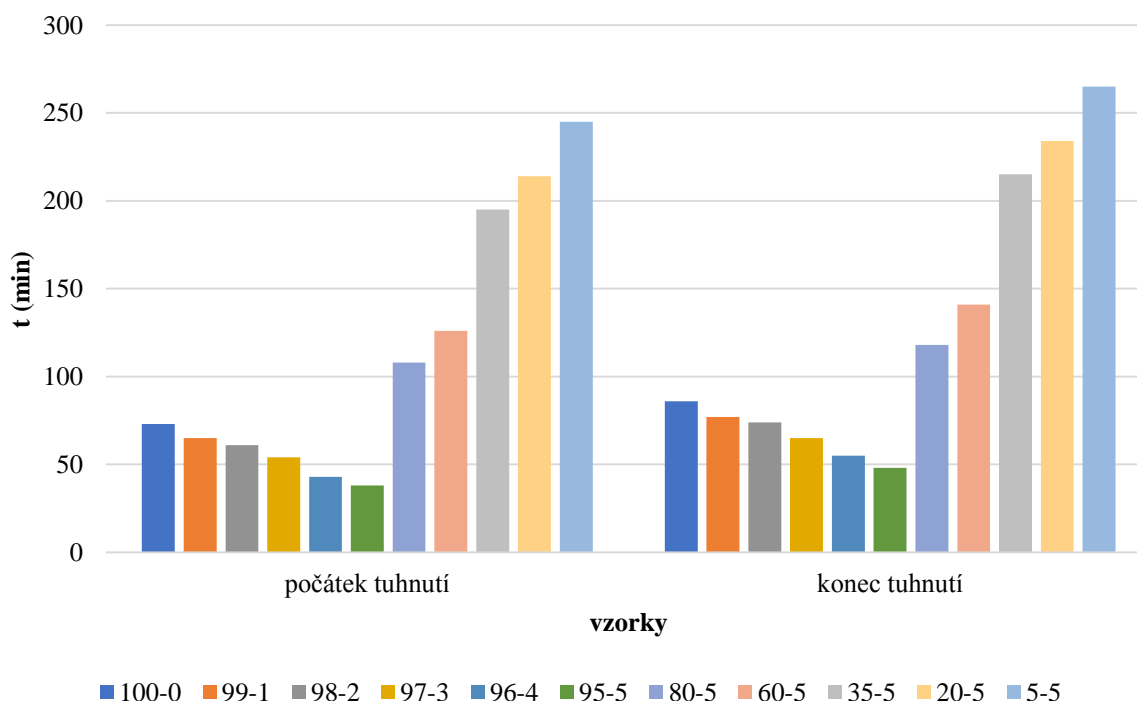
4.2 Analýzy cementu s UCKD

4.2.1 Stanovení doby tuhnutí

Na obrázku 8 jsou znázorněny časy počátku a konce tuhnutí cementové pasty stanovené dle ČSN EN 196-3, kdy prvních šest vzorků odpovídalo cementu CEM I a postupně se zvyšoval obsah UCKD jakožto doplňkové složky až do 5 hm. %. Od šestého vzorku se neměnil obsah UCKD, ten zůstal na 5 %, ale měnila se třída cementu a zvyšoval se obsah vysokopecní granulované strusky.

Z grafu je patrné, že přídavek UCKD mírně snižuje dobu zpracovatelnosti čerstvé cementové pasty, což bude pravděpodobně způsobeno zvýšeným obsahem volného vápna, které následně hydratuje na portlandit, precipitující do struktury tuhnoucí cementové pasty. Naopak zvýšení obsahu VPS má za následek zpoždění počátku i konce tuhnutí, protože struska má v cementové směsi zředovací efekt (není však inertní jako např. fillery, podílí se na pucolánové reakci). Časy mezi počátkem a koncem tuhnutí jsou téměř konstantní, pohybují se mezi 10–20 min.

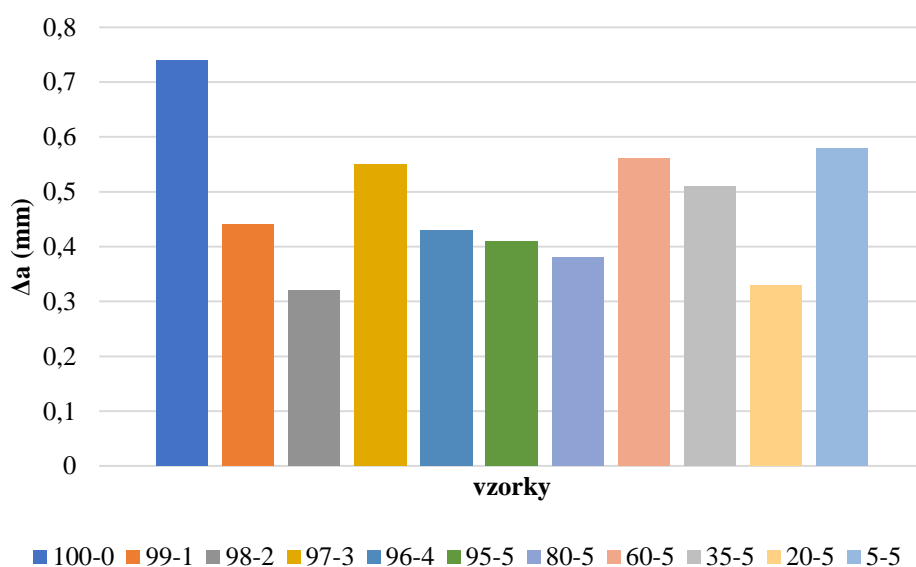
Norma ČSN EN 197-1 udává dobu počátku tuhnutí cementu, která pro pevnostní třídu 42,5 N musí přesáhnout 60 min, což vzorky 97-3, 96-4 a 95-5 nesplňují, avšak použitý cement (směs portlandského slínku o měrném povrchu $360 \text{ m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$ se sádrovcem a případně VPS a UCKD) nemůžeme takto kategorizovat. Přídavek UCKD do CEM II a CEM III je vhodný, u CEM I je však potřeba korigovat složení přidáním sádrovce, jakožto regulátoru tuhnutí v návaznosti na dobu tuhnutí [2], [44].



Obr. 8: Graf počátku a konce tuhnutí cementové pasty

4.2.2 Stanovení objemové stálosti

Objemová stálost cementové pasty, jež byla stanovena dle ČSN EN 196-3 pomocí Le Chatelierových objímek, by měla dosahovat dle ČSN EN 197-1 hodnoty roztažení menší než 10 mm, což všechny vzorky splnily ještě s velkou rezervou. Přestože hodnoty nevykazují žádný znatelný trend (obr. 9), všechny se nacházejí v rozmezí 0,32–0,74 mm, což znamená jen malou odchylku, když vezmeme v potaz maximální přípustnou hodnotu a přesnost měření pomocí objímek [2], [44].

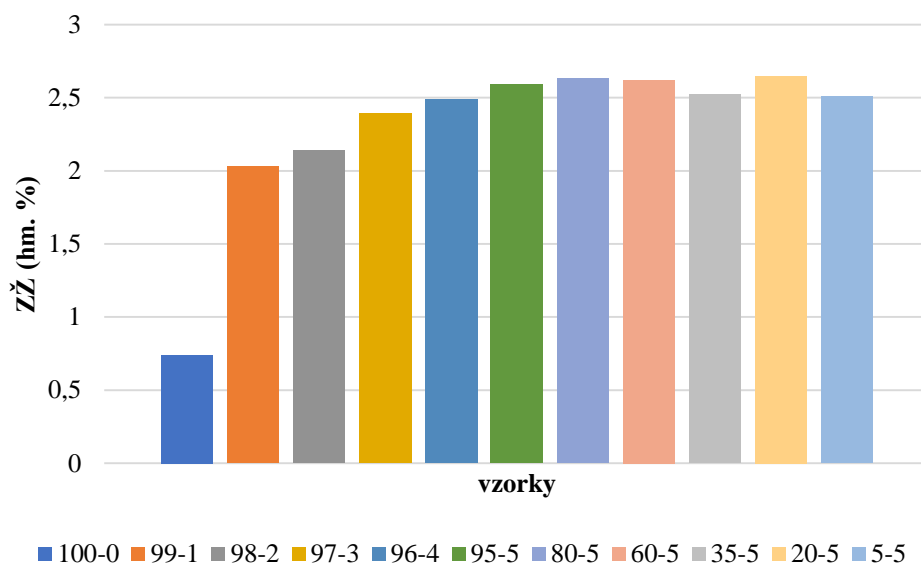


Obr. 9: Graf objemové stálosti

4.2.3 Stanovení ztráty žíháním

Ztráta žíháním byla nejnižší u čistého portlandského slínku se sádrovcem, kdy činila 0,74 %. Při přidavku UCKD hodnoty postupně rostly, což bylo způsobeno rozkladem síranů, chloridů a portlanditu, jež jsou v UCKD obsaženy i po promytí. Přídavek strusky nevykazuje žádný výrazný efekt na množství vyžíhaných produktů, což bude způsobeno vysokým obsahem skelné fáze, a hodnoty jsou téměř srovnatelné se vzorkem obsahujícím 95 % slínku a 5 % UCKD zejména díky stejnému množství UCKD (obr. 10).

Norma ČSN EN 197-1 stanovuje požadavek pro CEM I a CEM II, že ztráta žíháním nesmí překročit hodnotu 5 hm. %. Jedná se o prvních osm vzorků a všechny požadavek splňují (nejvyšší hodnoty 2,63 hm. % dosahuje vzorek 80-5). Nicméně i vzorky CEM III, tedy poslední tři vzorky by požadavek splnily (nejvyšší hodnoty 2,65 hm. % dosahuje vzorek 20-5) [2].

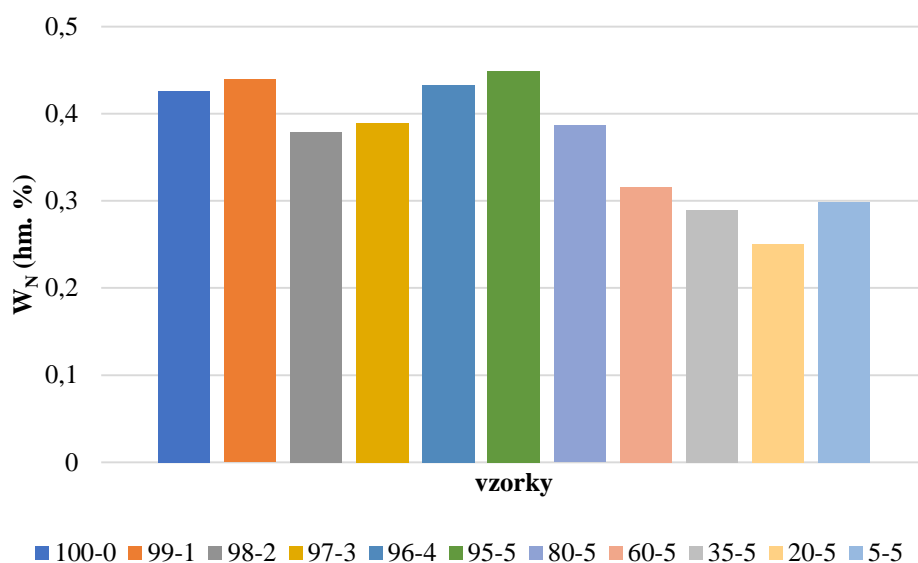


Obr. 10: Graf ztráty žiháním

4.2.4 Stanovení zbytku nerozpustného v HCl

Přídavek UCKD významně nemění množství zbytku nerozpustného v HCl, protože složení UCKD a použitého portlandského slínku je velice podobné, liší se poměrem jednotlivých oxidů. Přídavek strusky však snižuje množství nerozpustného podílu, což je dáno jejím sklovitým charakterem (obr. 11) [29], [33].

Norma ČSN EN 197-1 stanovuje požadavek pro CEM I a CEM II, že nerozpustný nesmí překročit hodnotu 5 hm. %. Jedná se o prvních osm vzorků a všechny požadavek s velkou rezervou splňují (nejvyšší hodnoty 0,4493 hm. % dosahuje vzorek 95-5). I vzorky CEM III, tedy poslední tři vzorky by požadavek splnily [2].

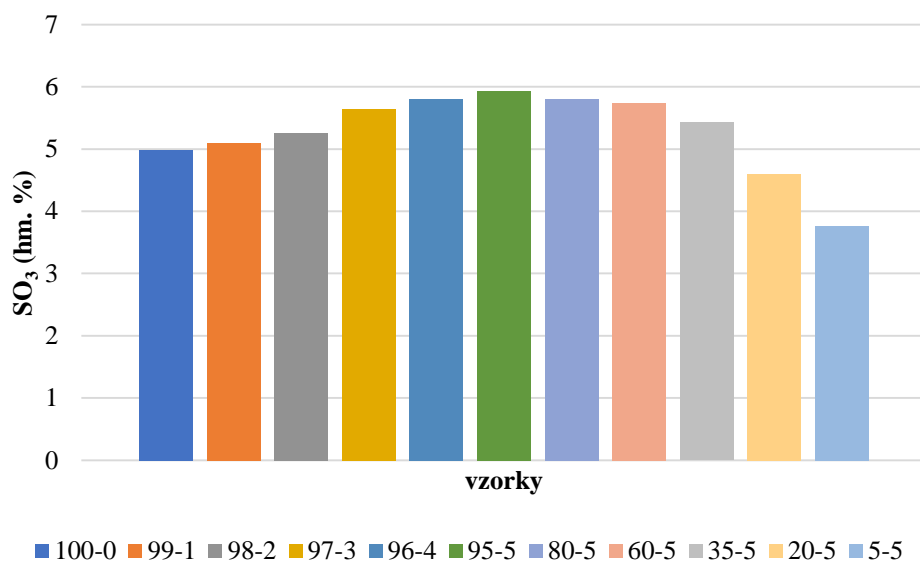


Obr. 11: Graf množství zbytku nerozpustného v HCl

4.2.5 Stanovení síranů

Všechny vzorky obsahují stejné množství sádrovce (6 hm. %), ten tedy neovlivňuje celkové množství obsažených síranů jako SO_3 . Se zvyšujícím se množstvím UCKD roste i množství síranů, protože UCKD, obsahující větší množství síranů nahrazují portlandský slínek. Ve slínku by se teoreticky neměly nacházet sírany, v XRD analýze se ukáží jako součást C_3S , nicméně v XRF analýze byly prokázány jak K_2O , tak SO_3 , jež společně vytváří K_2SO_4 . Ten by se měl rozložit při výpalu v rotační peci při $1250\text{ }^\circ\text{C}$, ale v praxi se při chlazení dostane do taveniny. Při přidávání strusky klesá obsah SO_3 , což je dáno snižujícím se množstvím portlandského slínku ve směsi (obr. 12) [29].

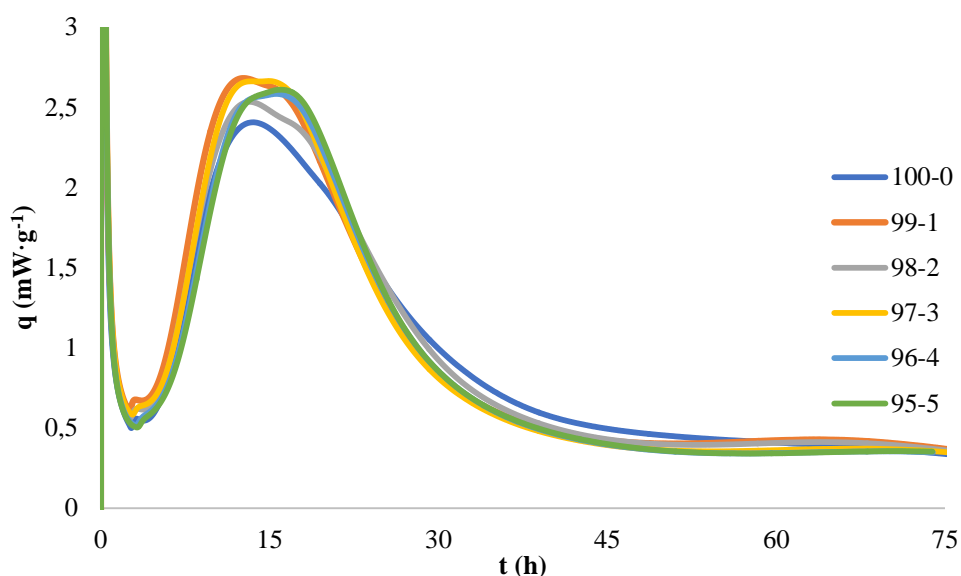
Norma ČSN EN 197-1 stanovuje požadavek pro CEM I a CEM II na obsah síranů (jako SO_3) do 3,5 hm. % a pro CEM III do 4,0 hm. %. Již na začátku však musíme počítat s cca 3 % SO_3 , které byly obsaženy i ve vzorku 5-5, mající nejnižší obsah slínku. S přidavkem 5 % UCKD vzroste obsah síranů o necelé 1 %, s tím je tedy třeba počítat při dávkování sádrovce [2].



Obr. 12: Množství stanovených síranů v jednotlivých vzorcích

4.2.6 Kalorimetrie

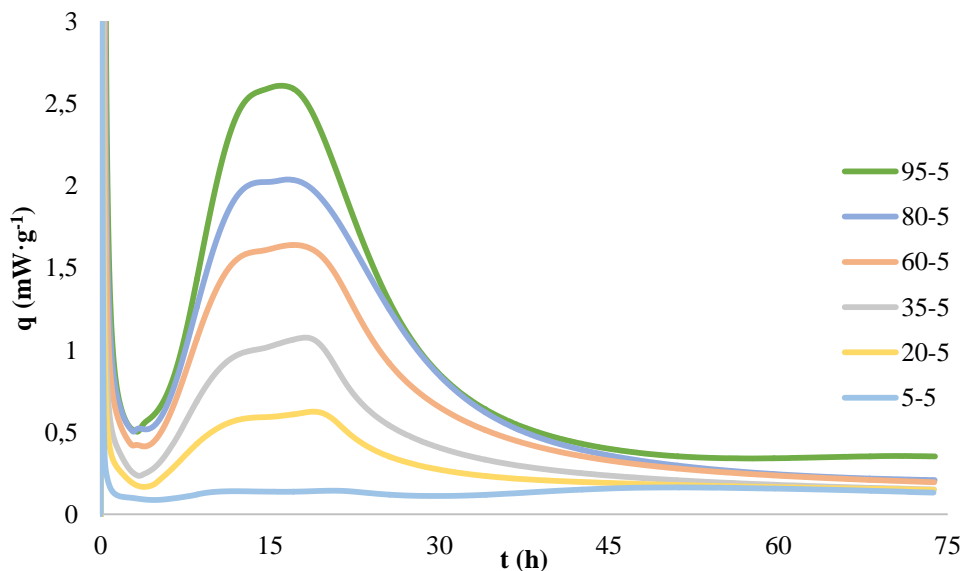
Maximum tepelného toku pro CEM I se zvyšujícími se přídávky UCKD, zobrazené na obrázku 13, nastalo během 12–16 h po zamíchání cementové pasty a vzorky obsahující UCKD vykazovaly mírně vyšší hodnoty tepelného toku v hlavním hydratačním píku než referenční vzorek, což znamená, že je možné očekávat pozitivní vliv na počáteční pevnosti do 24 h.



Obr. 13: Závislost tepelného toku na čase (a)

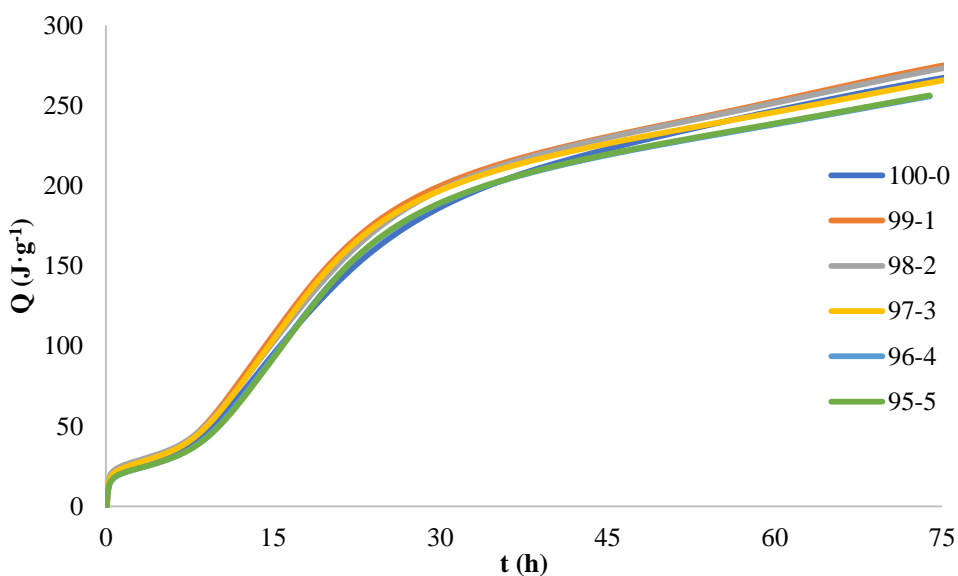
Vzorky CEM II a CEM III s konstantním obsahem UCKD (5 hm. %) vykazovaly maximální tepelný tok v čase 16–20 h po zamíchání a jejich hodnoty se zvyšujícím se množstvím VPS výrazně snižovaly (obr. 14). Klesající množství slínku způsobuje pomalejší vývoj C-S-H gelu,

tím pádem lze předpokládat nižší počáteční pevnosti oproti CEM I. Tento trend byl očekávaný díky zvyšující se době zpracovatelnosti cementových past (obr. 6) i proto, že se struskové cementy běžně používají pro masivní betonové konstrukce, kde je důležitý co nejnižší vývoj hydratačního tepla.



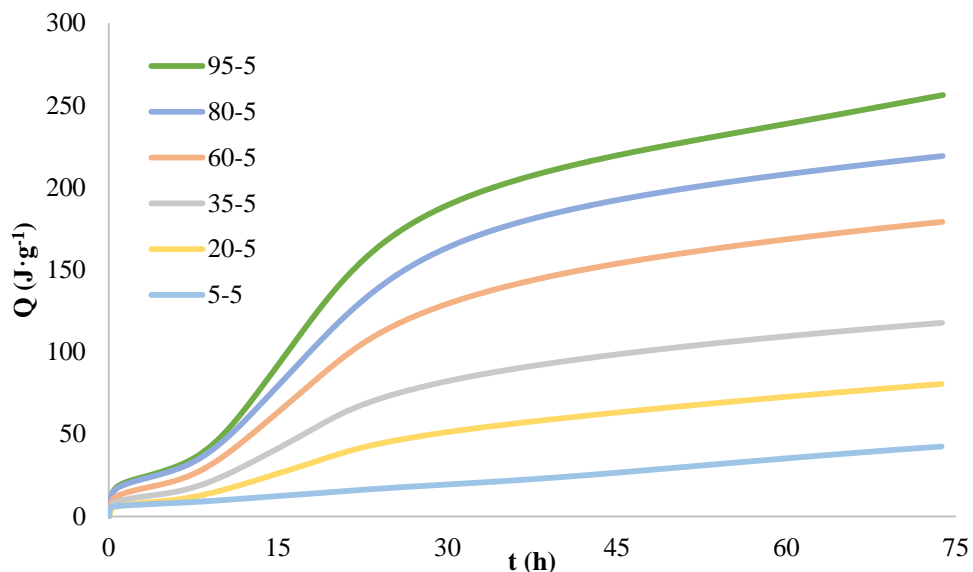
Obr. 14: Závislost tepelného toku na čase (b)

Závislosti hydratačního tepla na čase (obrázky 15 a 16) mají odpovídající trendy jako popsané výše. Norma ČSN EN 196-8 stanovuje orientační hodnoty hydratačního tepla při 20 °C. Pro CEM I je doporučená hodnota po 1 dni, tedy 24 h 175–250 J·g⁻¹ a vzorky se pohybovaly okolo 160–170 J·g⁻¹. Po 2 dnech, tedy 48 h je doporučená hodnota 210–280 J·g⁻¹ a vzorky se nacházely v rozmezí 220–230 J·g⁻¹.



Obr. 15: Závislost tepla na čase (a)

Pro portlandský struskový (vzorky 80-5 a 60-5) a vysokopecní cement, tedy vzorky 35-5, 20-5 a 5-5 by mělo být dosaženo hodnoty po 24 h 120–195 J·g⁻¹ a vzorky se pohybovaly mezi 15–140 J·g⁻¹ v závislosti na obsahu VPS. Po 48 h je doporučená hodnota 175–250 J·g⁻¹ a vzorky se nacházely v rozmezí 25–195 J·g⁻¹. Vzorky odpovídající CEM II měly doporučené hodnoty hydratačního tepla, což mohlo být způsobeno nízkým množstvím slínku na úkor UCKD. Vzorky CEM III doporučených hodnot nedosahovaly, kvůli nízkému měrnému povrchu použitého slínku a VPS (360 m²·kg⁻¹). Pro CEM III by tedy bylo vhodné zvýšit hydratační stupeň a použít více pomletý slínek a strusku (o měrném povrchu až 500 m²·kg⁻¹) [49].



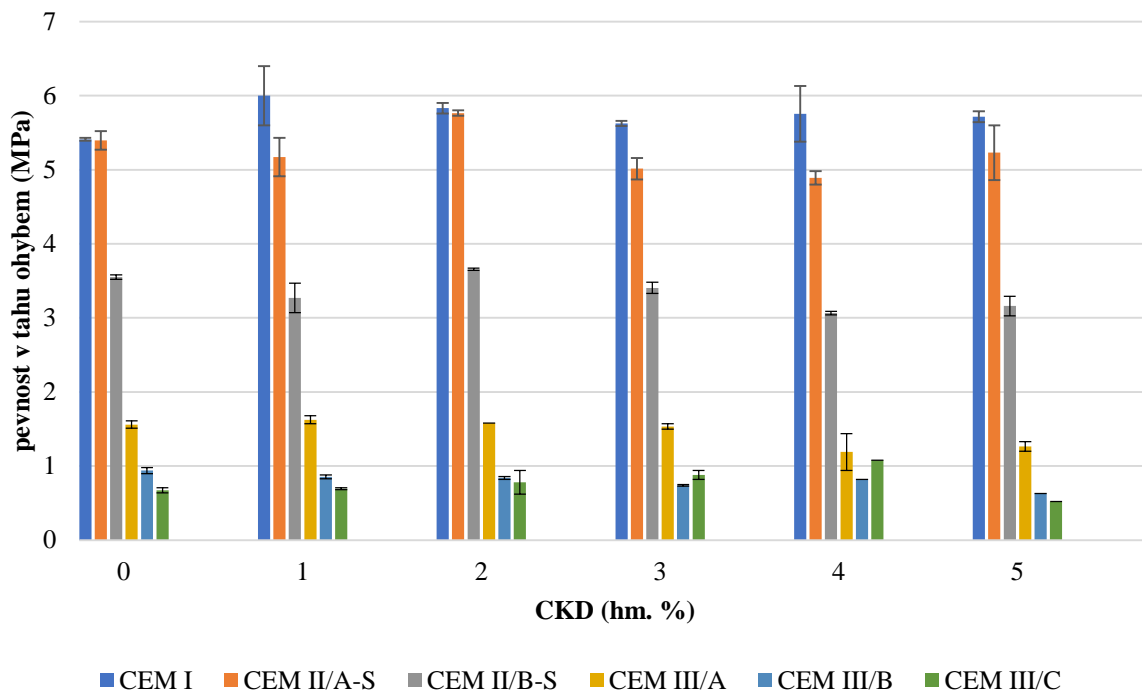
Obr. 16: Závislost tepla na čase (b)

4.2.7 Pevnost v tahu ohybem

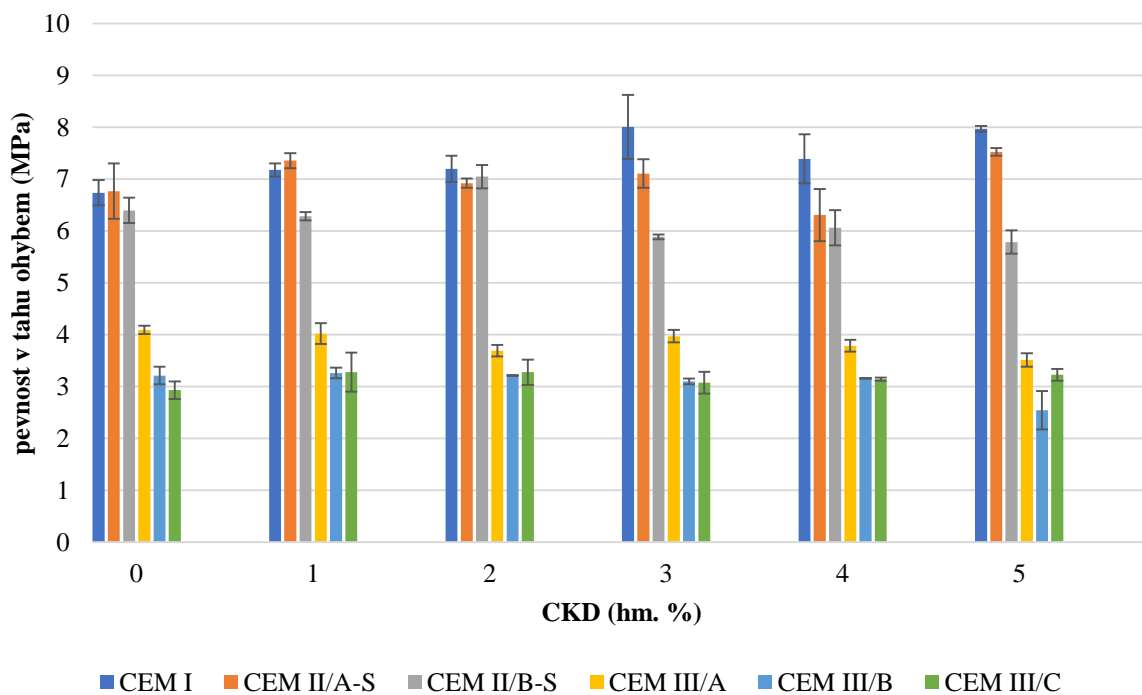
Pevnosti v tahu ohybem po 2 dnech (obr. 17) nebyly výrazně ovlivněny přidavkem UCKD, avšak s rostoucím množstvím VPS se pevnosti výrazně snížily. Nárůst počátečních pevností v tahu ohybem souvisí s vývojem hydratačního tepla jednotlivých cementů a obecně je pomalejší u portlandského struskového cementu a u vysokopecního cementu ještě více.

U pevností v tahu ohybem po 7 dnech (obr. 18) se rozdíl mezi jednotlivými cementy začínají snižovat a přidání UCKD opět ztlačně nemění jejich hodnoty.

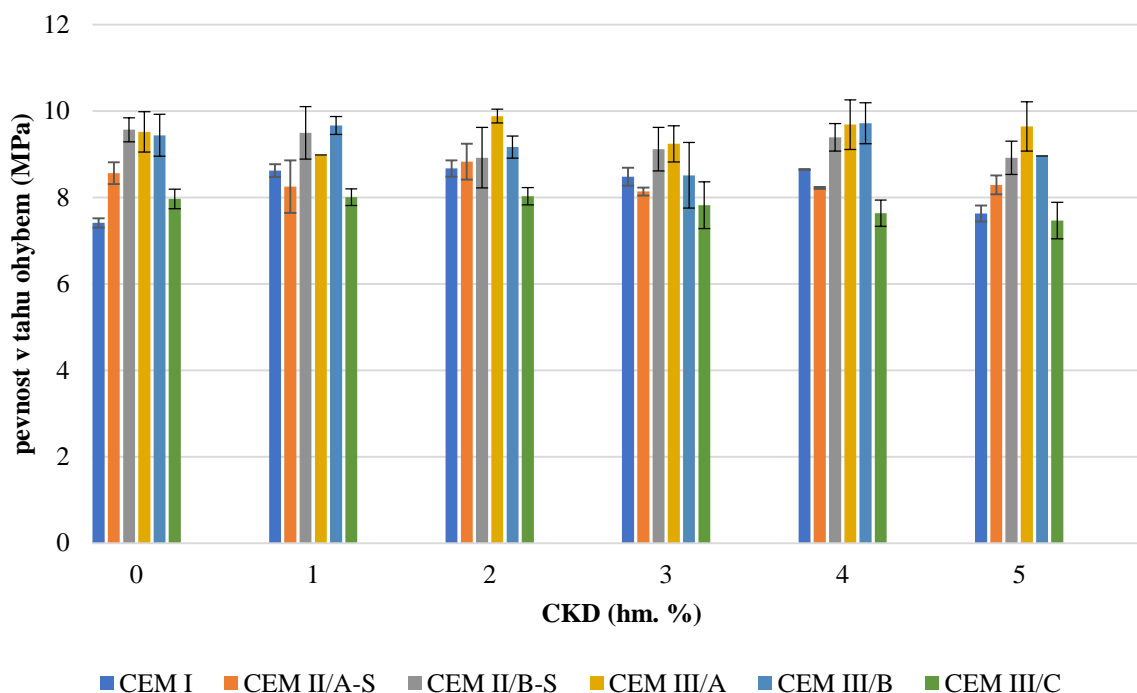
Pevnosti v tahu ohybem po 28 dnech (obr. 19) mají poměrně vyrovnané hodnoty jak u všech koncentrací UCKD, tak u všech druhů cementu, nižší hodnoty má obecně jen CEM III/C, což je způsobeno malým podílem použitého portlandského slínku a jeho nižším měrným povrchem (5–10 hm. %)



Obr. 17: Graf průměrných pevností v tahu ohybem po 2 dnech



Obr. 18: Graf průměrných pevností v tahu ohybem po 7 dnech



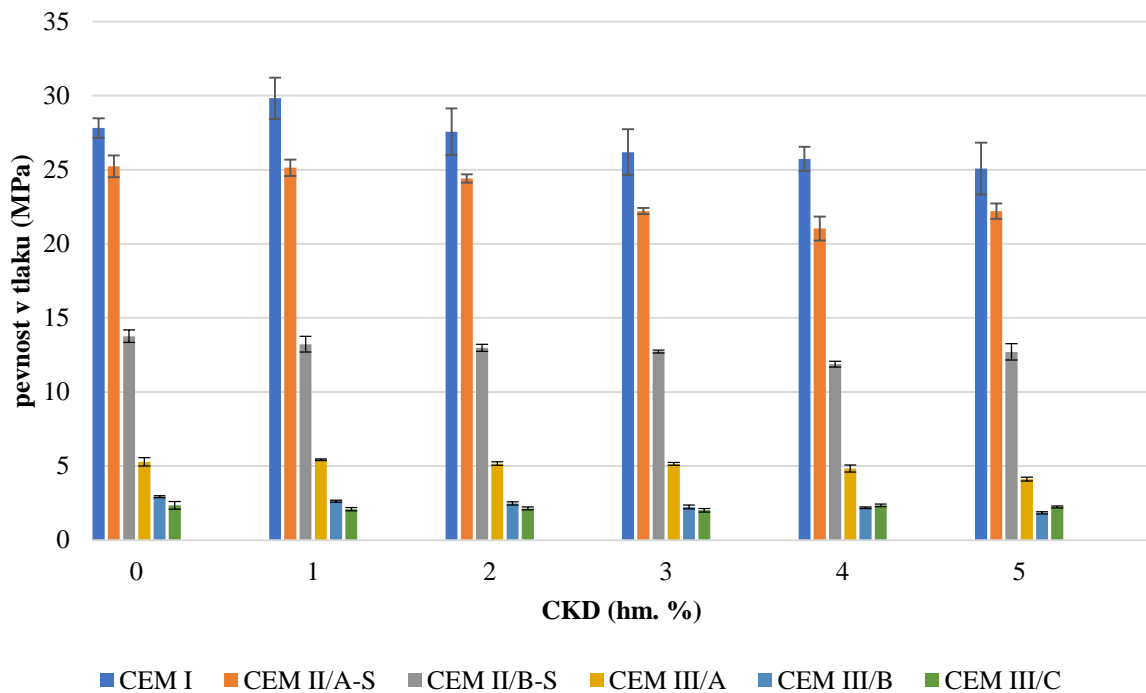
Obr. 19: Graf průměrných pevností v tahu ohybem po 28 dnech

4.2.8 Pevnost v tlaku

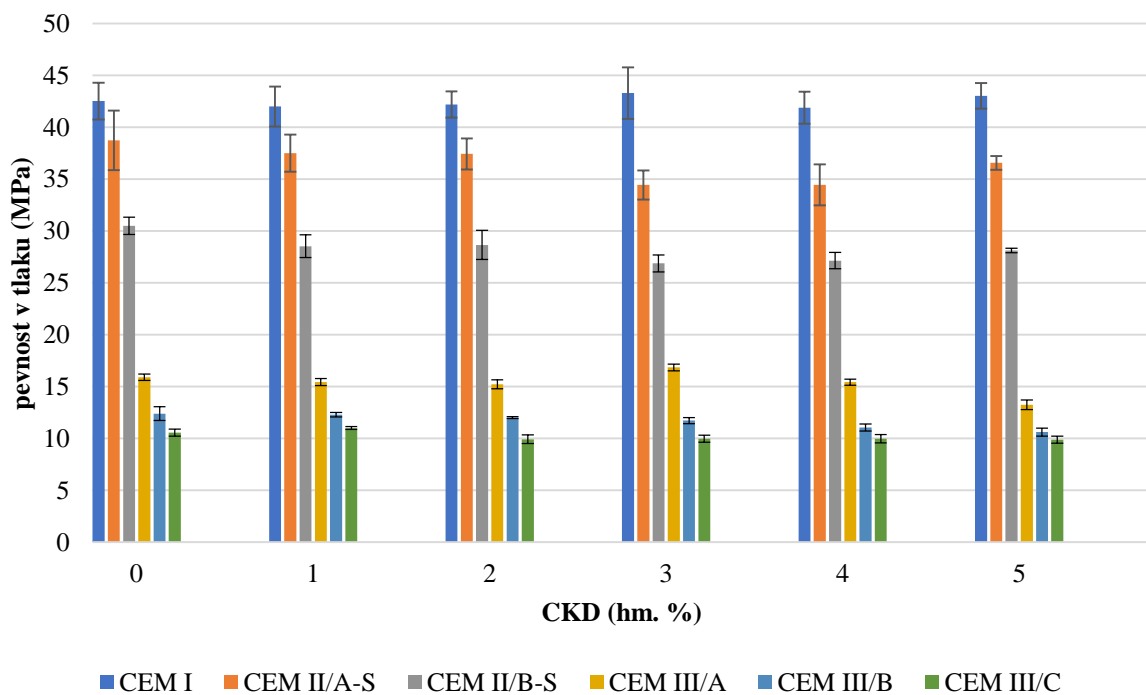
Pevnosti v tlaku po 2 dnech (obr. 20) mírně klesaly s přidavkem UCKD a výrazně klesaly s rostoucím množstvím VPS. Nárůst počátečních pevností v tlaku opět koresponduje s vývinem hydratačního tepla jednotlivých cementů a je pomalejší u portlandského struskového cementu a u vysokopečního cementu ještě více.

U pevností v tlaku po 7 dnech (obr. 21) se rozdíly mezi jednotlivými cementy začínají snižovat a přidání UCKD mírně zvyšuje pevnosti CEM I, u ostatních se neprojevuje.

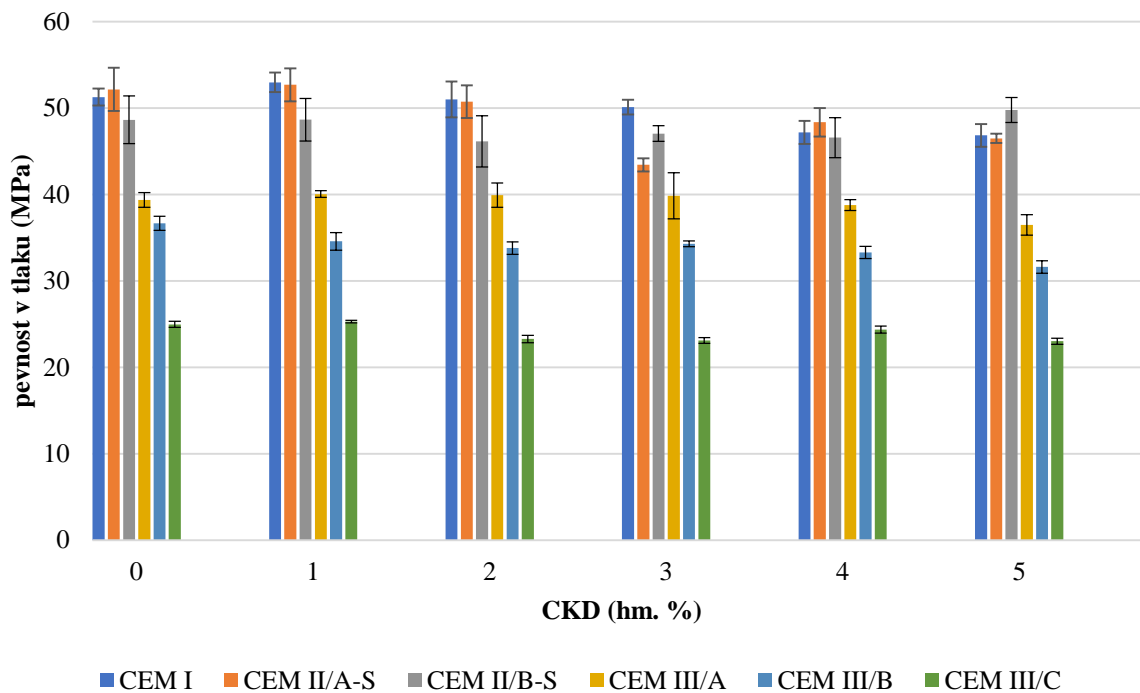
Pevnosti v tlaku po 28 dnech (obr. 22) mají poměrně vyrovnané hodnoty jak u všech koncentrací UCKD, tak u všech druhů cementu, nižší hodnoty má CEM I (portlandský struskový i vysokopeční cement s vyšším obsahem slínku může dosahovat vyšších konečných pevností než portlandský cement) a CEM III/C (s příliš nízkým podílem portlandského slínku, majícím nižší měrný povrch).



Obr. 20: Graf průměrných pevností v tlaku po 2 dnech



Obr. 21: Graf průměrných pevností v tlaku po 7 dnech



Obr. 22: Graf průměrných pevností v tlaku po 28 dnech

5 ZÁVĚR

Tato práce řeší problematiku začlenění upravených by-passových odprašků do cementu jako doplňující složky dle ČSN EN 197-1 v množství 0–5 hm. %. Z cementářských odprašků byly vymýváním odstraněny nežádoucí chloridy a sírany a takto upravené odprašky byly přidávány do různých druhů cementů. Byly připraveny vzorky referenčních cementových past a malt a vzorky obsahující různá množství doplňující složky – upravených odprašků. Tyto vzorky byly mezi sebou v laboratoři porovnávány, co se týče fyzikálních, chemických a mechanických vlastností.

Na základě rentgenové difrakční analýzy byla vybrána nejvhodnější metoda odstranění chloridů z by-passových odprašků (míchání v přebytku vody po dobu 1 min a následné promytí na filtru) a tyto upravené odprašky byly dále začleněny do cementu.

Všechny zkoušené cementové pasty byly namíchány na normální konzistenci a jejich vodní součinitel byl 0,25, vodní součinitel všech cementových malt byl 0,50.

Upravené odprašky v množství 0–5 hm. % podle zjištěných hodnot snižují dobu počátku a konce tuhnutí, s tím je potřeba především u CEM I počítat při dávkování sádrovce do slínku, jakožto regulátoru tuhnutí. Dávkování sádrovce je potřeba hlídat ještě kvůli celkovému obsahu síranů, aby výsledný cement splňoval hodnoty dané normou ČSN EN 197-1.

Přídavek upravených odprašků nezhoršuje dosažené pevnosti v tlaku nebo v tahu ohybem, naopak, co se týče velmi krátkodobých pevností do 24 h, je zde předpoklad, že se budou tyto pevnosti s přidáním upravených odprašků mírně navyšovat, což bylo podloženo nárůstem hlavního hydratačního píku při stanovení hydratačního tepla jednotlivých vzorků.

Srovnáním výsledků všech zkoušek se ukazuje, že cement obsahující jako doplňkovou složku dle ČSN EN 197-1 množství 0–5 hm. % upravených by-passových odprašků splňuje všechny fyzikální, chemické a mechanické požadavky na cement, dle této normy.

Jako vhodné dávkování bylo prokázáno jakékoliv množství v rozsahu 0–5 % z hmotnosti cementu. K úspěšné aplikaci této doplňkové složky do cementu je potřeba korigovat množství regulátoru tuhnutí tedy sádrovce v cementu a jemnost mletí použitého slínku v závislosti na druhu cementu.

6 LITERATURA

- [1] ADASKA, P.E., Wayne S. a Donald H. TAUBERT. Beneficial Uses of Cement Kiln Dust. 2008 IEEE Cement Industry Technical Conference Record [online]. IEEE, 2008, 2008, 210-228 [cit. 2019-04-15]. DOI: 10.1109/CITCON.2008.24. ISBN 978-1-4244-2081-0. ISSN 1079-9931. Dostupné z: <http://ieeexplore.ieee.org/document/4539619/>
- [2] ČSN EN 197-1. Cement: Část 1: Složení, specifikace a kritéria shody cementů pro obecné použití. Ed. 2. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2012.
- [3] Příručka technologa BETON [online]. Brno: Heidelbergcement group, 2013 [cit. 2019-03-04]. Dostupné z: <http://www.betonuniversity.cz/stahnout-soubor?id=1025>
- [4] HEWLETT, Peter C., Lea's chemistry of cement and concrete. 4th ed. Amsterdam: Elsevier, 2004, 1057 s. ISBN 07-506-6256-5.
- [5] HLAVÁČ, Jan. Základy technologie silikátů. 2. uprav.vyd. Praha: SNTL, 1988, 516 s.
- [6] ŠAUMAN, Zdeněk. Maltoviny I. Brno: PC-DIR, 1993, 198 s. ISBN 8021405090
- [7] Jirásek, J., Vavro, M.: Nerostné suroviny a jejich využití. Ostrava: Ministerstvo školství, mládeže a tělovýchovy ČR & Vysoká škola báňská-Technická univerzita Ostrava, 2008. ISBN 978-80-248-1378-3. Dostupné také z: <http://geologie.vsb.cz/loziska/suroviny/index.html>
- [8] POSWAL, Vimal. Environmental impact of cement industry on air water and land in Chittorgarh district Rajasthan: *Cement manufacturing process*. Jaipur, Rajasthan, 2014, 157 s. Dostupné také z: <http://hdl.handle.net/10603/106237>. University of Rajasthan.
- [9] MALÁŠEK, Jiří. By-pass rotační cementářské pece [online]. 2007 [cit. 2019-03-13]. Dostupné z: <https://www.stavebni-technika.cz/clanky/by-pass-rotacni-cementarske-pece>
- [10] AÏTCIN, Pierre-Claude. High-performance concrete. New York: E., 1998. Modern concrete technology series (E., 5. ISBN 978-041-9192-701.
- [11] TAYLOR, H.F.W. Cement chemistry. London: Academic Press, 1990. ISBN 01-268-3900-X
- [12] LOCHER, Friedrich W. Cement: Principles of production and use. Düsseldorf: BauTechnik, 2006, 535 s. ISBN 37-640-0420-7
- [13] Odler, I. Special inorganic cements. New York: Taylor and Francis, 2000
- [14] PYTLÍK, P. Technologie betonu I. Brno: CERM, 1994. 1.vyd. 143 s.il. ISBN 8085867079
- [15] JUNGSMANN, Jiří. Využívání alternativních paliv v cementárnách snižuje celkové emise ze spalování [online]. [cit. 2019-03-28] Dostupné z: <http://www.odpadoveforum.cz/upload/pageFiles/of-04-2015-pdf.pdf>

- [16] Průmyslová odvětví výroby cementu, vápna a oxidu hořečnatého [online]. [cit. 2019-03-26] Dostupné z: https://s3.eu-central-1.amazonaws.com/uploads.mangoweb.org/shared_prod/svcement.cz/uploads/2016/06/bref-cz.pdf
- [17] Trends in cement kiln pyroprocessing [online]. [cit. 2019-03-28] Dostupné z: http://www.zkg.de/en/artikel/zkg_2012_02_Trends_in_cement_kiln_pyroprocessing_1368471.htm
- [18] VAVŘÍN, František. Maltoviny. 1. vyd. Praha: SNTL-Nakladatelství technické literatury, 1980, 250 s.
- [19] BUBÍK, Radomír. Soudobé technologie na efektivní spoluspalování alternativních paliv, bypassy [online]. [cit. 2017-04-18] Dostupné z: 57 <https://s3.eu-central-1.amazonaws.com/uploads.mangoweb.org/sharedprod/svcement.cz/uploads/2016/07/bubik.pdf>
- [20] LANZERSTORFER, Christof. Residue from the chloride bypass de-dusting of cement kilns: *Reduction of the chloride content by air classification for improved utilisation* [online]. [cit. 2017-05-04] Dostupné z: www.sciencedirect.com
- [21] GHORAB, H. Y., A. MOUNIR, N. GHABRIAL, M. RIZK, S. BADAWI a M. KHAFAGA. Reuse of Cement Kiln Bypass Dust in the Manufacture of Ordinary Portland Cement. *Polymer-Plastics Technology and Engineering* [online]. 2004, 14 Feb 2017, 43(6), 1723-1734 [cit. 2019-01-26]. DOI: 10.1081/PPT-200040077. ISSN 1525-6111. Dostupné z: <https://doi-org.ezproxy.lib.vutbr.cz/10.1081/PPT-200040077CKD-overview>
- [22] ČSN EN 196-2. Metody zkoušení cementu - Část 2: Chemický rozbor cementu. Ed. 2. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2013
- [23] LACHEMI, M., M. ŞAHMARAN, K.M.A. HOSSAIN, A. LOTFY a M. SHEHATA. Properties of controlled low-strength materials incorporating cement kiln dust and slag. *Cement and Concrete Composites* [online]. 2010, 32(8), 623-629 [cit. 2019-03-28]. DOI: 10.1016/j.cemconcomp.2010.07.011. ISSN 09589465. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0958946510000971>
- [24] FORINTON, J. Recycling kiln bypass dust into valuable materials. 2013 IEEE- IAS/PCA Cement Industry Technical Conference [online]. IEEE, 2013, 1-6 [cit. 2019-03-28]. DOI: 10.1109/CITCON.2013.6525279. ISBN 978-1-4673-5553-7. Dostupné z: <http://ieeexplore.ieee.org/document/6525279/>
- [25] WANG, Kejin, Surendra P SHAH a Alexander MISHULOVICH. Effects of curing temperature and NaOH addition on hydration and strength development of clinker-free CKD-fly ash binders. *Cement and Concrete Research* [online]. 2004, 34(2), 299-309 [cit. 2019-04-02]. DOI: 10.1016/j.cemconres.2003.08.003. ISSN 00088846. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008884603002813>

- [26] BUCHWALD, A. a M. SCHULZ. Alkali-activated binders by use of industrial by-products. *Cement and Concrete Research* [online]. 2005, 35(5), 968-973 [cit. 2019-04-02]. DOI: 10.1016/j.cemconres.2004.06.019. ISSN 00088846. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008884604002741>
- [27] KONSTA-GDOUTOS, Maria S. a Surendra P. SHAH. Hydration and properties of novel blended cements based on cement kiln dust and blast furnace slag. *Cement and Concrete Research* [online]. 2003, 33(8), 1269-1276 [cit. 2019-04-02]. DOI: 10.1016/S0008-8846(03)00061-9. ISSN 00088846. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008884603000619>
- [28] PEETHAMPARAN, Sulapha, Jan OLEK a Janet LOVELL. Influence of chemical and physical characteristics of cement kiln dusts (CKDs) on their hydration behavior and potential suitability for soil stabilization. *Cement and Concrete Research* [online]. 2008, 38(6), 803-815 [cit. 2019-04-02]. DOI: 10.1016/j.cemconres.2008.01.011. ISSN 00088846. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008884608000240>
- [29] VÁVROVÁ, A. Optimalizace stanovení fázového složení portlandského slínku. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2017. 35 s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Jiří Másilko, Ph.D.
- [30] Energosádrovec. *ČEZ Energetické produkty* [online]. [cit. 2019-04-15]. Dostupné z: <http://www.cezep.cz/cs/vedlejsi-energeticke-produkty/energosadrovec>
- [31] ČSN EN 15167-1. Mletá granulovaná vysokopecní struska pro použití do betonu, malty a injektážní malty – Část 1: Definice, specifikace a kritéria shody. Praha: Český normalizační institut, 2006.
- [32] Granulovaná vysokopecní struska, velmi jemně mletá ve shodě s PN SMŠ 72 2090 (SMŠ 400). Kotouč Štramberk [online]. 2013 [cit. 2019-04-11]. Dostupné z: https://dspace.cvut.cz/bitstream/handle/10467/70314/F1-DP-2017-Ondracka-Tomas-priloha-priloha_7.pdf?sequence=-1&isAllowed=y
- [33] BYSTRIANSKA, E. Vyluhovatelnost kovů z geopolymérů při použití různých vyluhovacích medií. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2017. 45 s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Jan Koplík, Ph.D.
- [34] ČSN 72 1200: Křemenné písky. Základní technické požadavky. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 1994.
- [35] DOŘIČÁKOVÁ, Michaela. Vlastnosti malt s dolomitickým vápnem. Brno, 2015. 48 s. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební, Ústav chemie. Vedoucí práce prof. RNDr. Pavla Rovnaníková, CSc. Dostupné z: https://www.vutbr.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=106921

- [36] ČSN EN 1008: Záměsová voda do betonu – Specifikace odběru vzorků, zkoušení a posouzení vhodnosti vody, včetně vody získané při recyklaci v betonárně, jako záměsové vody do betonu. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2003.
- [37] ČSN EN 459-2 Stavební vápno - Část 2: Zkušební metody. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2011.
- [38] ČSN ISO 9297 (75 7420) Jakost vod. Stanovení chloridů. Argentometrické stanovení s chromanovým indikátorem (metoda podle Mohra). Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 1996.
- [39] BROUWER, Peter. Theory of XRF: getting acquainted with the principles. Almelo: PANalytical BV, 2003. ISBN 90-901-6758-7.
- [40] ŠILER, Pavel, Iva KOLÁŘOVÁ a Halina SZKLORZOVÁ. Instrumentation in materials engineering. Brno University of Technology, 2015.
- [41] X-Ray Diffraction. Particle Analytical [online]. [cit. 2019-03-27]. Dostupné z: <http://particle.dk/methods-analytical-laboratory/xrd-analysis/>
- [42] General Instrumentation: ICP-OES. Radboud University: Faculty of Science [online]. Netherlands [cit. 2019-04-04]. Dostupné z: <https://www.ru.nl/science/gi/facilities-activities/elemental-analysis/icp-oes/>
- [43] Inductively coupled plasma – optical emission spectrometer. RoHS Testing laboratory [online]. 2014 [cit. 2019-04-11]. Dostupné z: <http://www.rohs-cmet.in/content/icp-oes>.
- [44] ČSN EN 196-3: Metody zkoušení cementu – Část 3: Stanovení dob tuhnutí a objemové stálosti. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2017.
- [45] PTÁČEK, Petr, Tomáš OPRAVIL, František ŠOUKAL a Jaromír HAVLICA. Praktikum z preparativních a testovacích metod I.: soubor návodů pro laboratorní cvičení ze zkušebních metod stavebních a technických pojiv – cementu, vápna, sádry a vodního skla. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2012. ISBN 978-80-214-4392-1.
- [46] TA INSTRUMENTS. TAM Air Isothermal Calorimetry [online]. 2011 [cit. 2019-04-11]. Dostupné z: <http://www.tainstruments.com/pdf/brochure/TAM%20AIR%20brochure.pdf>.
- [47] ČSN EN 12390-5: Zkoušení ztvrdlého betonu – Část 3: Pevnost v tahu ohybem zkušebních těles. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2009.
- [48] ČSN EN 12390-3: Zkoušení ztvrdlého betonu – Část 3: Pevnost v tlaku zkušebních těles. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2009.

- [49] ČSN EN 196-8: Metody zkoušení cementu - Část 8: Stanovení hydratačního tepla - Rozpouštěcí metoda. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2010.
- [50] KALINA, Lukáš, Vlastimil BÍLEK, Tomáš KIRIPOLSKÝ, Radoslav NOVOTNÝ a Jiří MÁŠILKO. Cement Kiln By-Pass Dust: An Effective Alkaline Activator for Pozzolanic Materials. *Materials* [online]. 2018, 11(9) [cit. 2019-05-01]. DOI: 10.3390/ma11091770. ISSN 1996-1944. Dostupné z: <http://www.mdpi.com/1996-1944/11/9/1770>

7 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

w/c	vodní součinitel
C	CaO
A	Al ₂ O ₃
F	Fe ₂ O ₃
S	SiO ₂
H	H ₂ O
C ₃ A	3CaO·Al ₂ O ₃
C ₄ AF	4CaO·Al ₂ O ₃ ·Fe ₂ O ₃
C ₃ S	3CaO·Fe ₂ O ₃
C ₂ S	2CaO·Fe ₂ O ₃
C ₃ AH ₆	3CaO·Al ₂ O ₃ ·6H ₂ O
CH	Ca(OH) ₂
OPC	běžný portlandský cement
VPS	granulovaná vysokopecní struska
CKD	by-passové odprašky
UCKD	upravené by-passové odprašky