



**VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ**

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

**FAKULTA STAVEBNÍ**

FACULTY OF CIVIL ENGINEERING

**ÚSTAV TECHNOLOGIE STAVEBNÍCH HMOT A DÍLCŮ**

INSTITUTE OF TECHNOLOGY OF BUILDING MATERIALS AND COMPONENTS

**STUDIUM TVORBY A KINETIKY HYDRATACE  
BELITICKÉHO SLÍNKU**

STUDYING FORMATION AND KINETICS OF BELITE CLINKER HYDRATION

**DIPLOMOVÁ PRÁCE**

DIPLOMA THESIS

**AUTOR PRÁCE**

AUTHOR

Bc. Adéla Halešová

**VEDOUCÍ PRÁCE**

SUPERVISOR

Ing. DOMINIK GAZDIČ, Ph.D.

**BRNO 2017**



# VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ FAKULTA STAVEBNÍ

STUDIJNÍ PROGRAM	N3607 Stavební inženýrství
TYP STUDIJNÍHO PROGRAMU	Navazující magisterský studijní program s prezenční formou studia
STUDIJNÍ OBOR	3607T020 Stavebně materiálové inženýrství
PRACOVNÍŠTĚ	Ústav technologie stavebních hmot a dílců

## ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

DIPLOMANT	Bc. Adéla Halešová
NÁZEV	Studium tvorby a kinetiky hydratace belitického slínku
VEDOUCÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE	Ing. Dominik Gazdič, Ph.D.
DATUM ZADÁNÍ	31. 3. 2016
DATUM ODEVZDÁNÍ	13. 1. 2017

V Brně dne 31. 3. 2016

.....  
prof. Ing. Rostislav Drochytka, CSc., MBA

Vedoucí ústavu

.....  
prof. Ing. Rostislav Drochytka, CSc., MBA

Děkan Fakulty stavební VUT

## PODKLADY A LITERATURA

Online databáze Science Direct, Elsevier, Thomson Reuters, Scopus.

Wesselsky A., Jensen O.M. Synthesis of pure Portland cement phases, Cement and Concrete Research 39 (2009) 973–980.

STANĚK, T. Vztah parametrů přípravy belitického cementu a jeho hydraulických vlastností. Brno, 2009. 85 s. VUT v Brně, FCh

CHATTERJEE, A. High Belite Cements - Present Status and Future Technological Options: Part I. Sv. Cement and Concrete Research. 1996, 1213-1225

KACIMI, L., SIMON-MASSERON, A., SALEM, S., GHOMARI, A., DERRICHE, Z. Synthesis of belite cement clinker of high hydraulic reactivity. Cement and Concrete research. 39(2009) 559-565

Moore, W. J.: Fyzikální chemie, SNTL 1979

Hlaváč. J.: Základy technologie silikátů, SNTL 1988

LACH, V., DAŇKOVÁ, M.: Mikrostruktura stavebních látek, Skriptum VUT FAST, Brno 1991.

## ZÁSADY PRO VYPRACOVÁNÍ (ZADÁNÍ, CÍLE PRÁCE, POŽADOVANÉ VÝSTUPY)

Cílem práce je studium způsobu přípravy čistě belitického slínku za účelem potenciálního zvýšení kinetiky hydratačního procesu formou chemické aktivace. Práce navazuje na výsledky výzkumu na ústavu THD.

V rámci diplomové práce proveďte:

- zpracování rešerše o současném stavu poznání na dané téma, a to na základě dostupné literatury a výsledků výzkumu na ústavu THD,
- návrh složení surovinové moučky pro výpal belitu a parametrů pálicího režimu,
- provedení modifikace surovinové moučky síranem a uhličitanem draselným za účelem potenciálního zvýšení reaktivity vypáleného belitu,
- laboratorní výpaly připravených surovinových mouček,
- vyhodnocení mineralogického složení vypálených vzorků a sledování hydratačního procesu dostupným přístrojovým vybavením (XRD, DTA, REM),
- u XRD analýzy provést srovnání parametrů základní buňky u belitu s a bez přídavku modifikujících přísad.

Rozsah práce cca 80 stran formátu A4 včetně grafických příloh.

## STRUKTURA BAKALÁŘSKÉ/DIPLOMOVÉ PRÁCE

VŠKP vypracujte a rozčleňte podle dále uvedené struktury:

1. Textová část VŠKP zpracovaná podle Směrnice rektora "Úprava, odevzdávání, zveřejňování a uchování vysokoškolských kvalifikačních prací" a Směrnice děkana "Úprava, odevzdávání, zveřejňování a uchování vysokoškolských kvalifikačních prací na FAST VUT" (povinná součást VŠKP).
2. Přílohy textové části VŠKP zpracované podle Směrnice rektora "Úprava, odevzdávání, zveřejňování a uchování vysokoškolských kvalifikačních prací" a Směrnice děkana "Úprava, odevzdávání, zveřejňování a uchování vysokoškolských kvalifikačních prací na FAST VUT" (nepovinná součást VŠKP v případě, že přílohy nejsou součástí textové části VŠKP, ale textovou část doplňují).

.....

Ing. Dominik Gazdič, Ph.D.

Vedoucí diplomové práce

## ABSTRAKT

DIPLOMOVÁ PRÁCE SE ZABÝVÁ STUDIEM PŘÍPRAVY ČISTĚ BELITICKÉHO SLÍNKU ZA ÚČELEM POTENCIONÁLNÍHO ZVÝŠENÍ KINETIKY HYDRATAČNÍCH PROCESŮ FORMOU CHEMICKÉ AKTIVACE. PRÁCE JE VYPRACOVANÁ FORMOU REŠERŠÍ O ZJIŠTĚNÝCH DOSAVADNÍCH POZNATCÍCH NA ZÁKLADĚ DOSTUPNÉ LITERATURY A VÝSLEDKŮ VÝZKUMU NA ÚSTAVU THD. CÍLEM DIPLOMOVÉ PRÁCE JE NÁVRH SLOŽENÍ SUROVINOVÉ MOUČKY PRO VÝPAL BELITU, NÁSLEDNÁ MODIFIKACE MOUČKY SÍRANEM A UHLIČITANEM DRASELNÝM ZA ÚČELEM POTENCIONÁLNÍHO ZVÝŠENÍ REAKTIVITY VYPÁLENÉHO BELITICKÉHO SLÍNKU A LABORATORNÍ VÝPAL PŘIPRAVENÝCH SUROVINOVÝCH MOUČEK. POSLEDNÍM KROKEM BYLO VYHODNOCENÍ MINERALOGICKÉHO SLOŽENÍ VYPÁLENÝCH VZORKŮ XRD ANALÝZOU A NÁSLEDNÉ SROVNÁNÍ PARAMETRŮ ZÁKLADNÍ BUŇKY U BELITU S A BEZ PŘÍDAVKU MODIFIKUJÍCÍCH PŘÍRAD.

## KLÍČOVÁ SLOVA

BELITICKÝ CEMENT, SLÍNEK, HYDRATACE SLÍNKOVÝCH MINERÁLŮ, DIKALCIUM SILIKÁT, FÁZOVÉ SLOŽENÍ

## ABSTRACT

DIPLOMA THESIS IS DEVOTED TO THE STUDY OF PREPARATION OF PURE BELITE CLINKER FOR THE POTENTIAL INCREASE OF KINETICS OF THE HYDRATION PROCESS BY CHEMICAL ACTIVATION. THE THESIS OF THIS WORK IS BASED ON RESEARCH FINDINGS CONCERNING BELITE CLINKER AND RESEARCH AT THE INSTITUTE OF THD. THE THESIS AIMS TO DESIGN COMPOSITION OF THE RAW MEAL BURNING BELITE, FOLLOWING MODIFICATION BY SULPHATE AND POTASSIUM CARBONATE IN ORDER TO POTENTIALLY INCREASE THE REACTIVITY OF THE BURNT BELITE CLINKER AND THE LABORATORY FIRING OF PREPARED SAMPLES. THE LAST STEP WAS TO ASSESS THE MINERALOGICAL COMPOSITION OF BURNED SAMPLES XRD ANALYSIS AND FOLLOWING COMPARISON CELL PARAMETER OF BELITE WITH AND WITHOUT ADDED MODIFYING ADDITIVES.

## KEYWORDS

BELITE CEMENT, CLINKER, HYDRATION OF CLINKER MINERALS, DIKALCIUM SILICATE, PHASE COMPOSITION

## BIBLIOGRAFICKÁ CITACE VŠKP

Bc. Adéla Halešová *Studium tvorby a kinetiky hydratace belitického slínku*. Brno, 2016. 85 s.  
Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební, Ústav technologie  
stavebních hmot a dílců. Vedoucí práce Ing. Dominik Gazdič, Ph.D.

## PROHLÁŠENÍ

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

V Brně dne 27. 12. 2016

---

Bc. Adéla Halešová  
autor práce

## PODĚKOVÁNÍ:

Děkuji vedoucímu mé diplomové práce Ing. Dominikovi Gazdičovi, Ph.D. za odbornou pomoc při jejím zpracování. Poděkování patří také pracovníkům ústavu THD za pomoc při zkoušení vzorků a největší dík patří mé rodině za podporu během celého studia.

## **Obsah**

<b>1. ÚVOD</b> .....	9
<b>2. TEORETICKÁ ČÁST</b> .....	10
<b>2.1 Portlandský cement</b> .....	10
<b>2.2 Suroviny potřebné pro výrobu portlandského slínku</b> .....	12
<b>2.3 Složení surovinové směsi</b> .....	13
<b>2.4 Výroba a vlastnosti portlandského slínku</b> .....	15
<b>2.5 Mineralogické složení</b> .....	18
2.5.1 $C_3S$ , Alit – trikalciurní silikát .....	18
2.5.2 $C_2S$ , Belit – dikalciurní silikát .....	20
2.5.3 $C_3A$ – trikalciurní aluminát .....	24
2.5.4 $C_4AF$ , Brownmillerit – tetrakalciurní aluminát ferrit .....	25
2.5.5 Skelná fáze .....	26
<b>2.6 Hydratace slínkových minerálů</b> .....	27
2.6.1 Hydratace alitu .....	27
2.6.2 Hydratace belitu .....	28
2.6.3 Hydratace trikalciurní aluminátu .....	28
2.6.4 Hydratace brownmilleritu .....	29
2.6.5 AFm a AFt fáze .....	29
<b>2.7 Aktivace belitu a aktivní belitické cementy</b> .....	30
2.7.1 Chemická aktivace .....	33
2.7.2 Remeltingová reakce .....	33
2.7.3 Metoda sol – gel .....	34
2.7.4 Hydrotermální zpracování .....	36
<b>2.8 Jiné speciální nízkenergetické cementy na bázi belitu</b> .....	37
2.8.1 SAB - sulfoaluminátové belitické cementy .....	37
2.8.2 CFAB - ferroaluminátové belitické cementy .....	39

2.8.3 BCT - Belit kalcium silikátaluminát ternesit .....	40
<b>3. VÝZKUM NA FAKULTĚ STAVEBNÍ VUT V BRNĚ.....</b>	<b>43</b>
<b>4. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST .....</b>	<b>45</b>
4.1 Cíl .....	45
4.2 Metodika.....	45
4.3 Postup prací.....	46
4.4 Charakteristika vstupních surovin a použitých přístrojů .....	48
<b>5.1 Mineralogické složení metodou XRD analýzy .....</b>	<b>54</b>
5.1.1 Belitické slínky pálené na teplotu 1450 °C.....	54
5.1.2 Belitické slínky pálené na teplotu 1150 °C.....	59
5.1.3 Porovnání rentgenogramů pálicích režimů 1450/5 a 1150/3 .....	64
5.1.4 Porovnání výsledků s přechozími pracemi .....	65
<b>5.2 Vyhodnocení velikosti krystalické mřížky .....</b>	<b>66</b>
<b>5.4 SEM analýza .....</b>	<b>70</b>
<b>Diskuze výsledků.....</b>	<b>76</b>
<b>Závěr .....</b>	<b>78</b>
<b>Použita literatura .....</b>	<b>79</b>
<b>Seznam obrázků.....</b>	<b>82</b>
<b>Seznam tabulek.....</b>	<b>84</b>
<b>Seznam grafů.....</b>	<b>84</b>

# 1. ÚVOD

První zmínky o cementu mají svůj původ již ve starém Římě, kdy se budovala zdiva z lomového kamene a páleného vápna vyrobeného z vápenců, obsahující jílové proplástky. V 18. a 19. století byly objeveny hydraulické vlastnosti jílu, a zároveň došlo ke stanovení poměru směsí mezi vápencem a jílem. Avšak za počátek výroby cementu se dá pokládat rok 1824, který byl významný pro Angličana Josepha Aspdina, když mu byl udělen patent na výrobu maltoviny, kterou vyrobil vypalováním práškového vápence a jílu v jeho domácí troubě, jenž je v dnešní době známá pod názvem portlandský cement. V dnešním slova smyslu, je cement práškové hydraulické pojivo, které po smíchání s vodou tvoří cementovou pastu a v důsledku hydratace tuhne a tvrdne a získává na pevnosti a je základní složkou při výrobě betonu. Při výrobě cementu je nejdůležitějším procesem výpal slínku, který vzniká pálením vápence a jílu při teplotách okolo 1450 °C. Při tradiční výrobě cementu se vápenec mění ve vápno, což tvoří hlavní složku portlandského cementu a oxid uhličitý, který uniká do ovzduší. Další nežádoucí emise vznikají při spalování fosilních paliv, aby byla dosažena požadovaná teplota výpalu. Na základě výzkumu bylo zjištěno, že každá tuna tradičně vyrobeného portlandského cementu je doprovázená uvolněním jedné tuny oxidu uhličitého do ovzduší. Roční produkce cementu na celém světě činí přibližně 2,5 miliardy tun cementu, čímž se stavebnictví podílí zhruba 5-ti % na celkových emisích CO<sub>2</sub>. Celý proces je navíc doprovázen vysokou spotřebou tepelné energie.

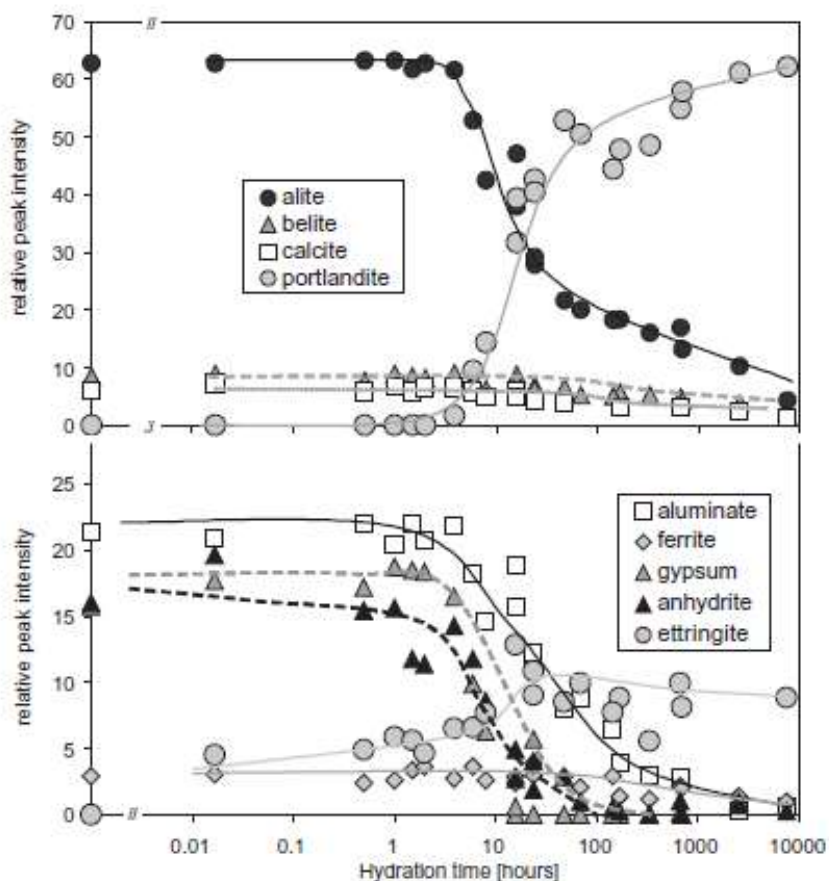
V dnešní době je čím dál tím větší snaha cementářského průmyslu snížit výrobní náklady na tunu cementu, jelikož výpal slínku tvoří nejdražší část výroby cementu, ale také tolik zmiňované emise CO<sub>2</sub>. Jako možná alternativa se nabízí zvýšit podíl jiných látek než slínku v cementu, které mohou tyto negativní vlastnosti pozitivním způsobem ovlivnit. Jedním ze způsobů snížení měrných emisí CO<sub>2</sub> je využívání alternativních paliv s vyšším obsahem biomasy anebo také snižování průměrného obsahu slínku ve vyrobeném portlandském cementu. Další možnost je výroba cementů se zvýšeným obsahem belitu. Výroba nízkoenergetického belitického slínku by mohla znamenat úsporu energie ale i snížení emisí CO<sub>2</sub> a tak i celkové energetické zátěže oproti tradičnímu portlandskému cementu bohatého na alit, jelikož teplotu výpalu lze snížit na 100 až 300 °C. Při výpalu nízkoenergetických slínek, může také skladba surovinové moučky pozitivně ovlivnit snížení oxidu uhličitého, jelikož vyžaduje nižší podíl CaO a tudíž nižší spotřebu CaCO<sub>3</sub>.

## 2. TEORETICKÁ ČÁST

### 2.1 Portlandský cement

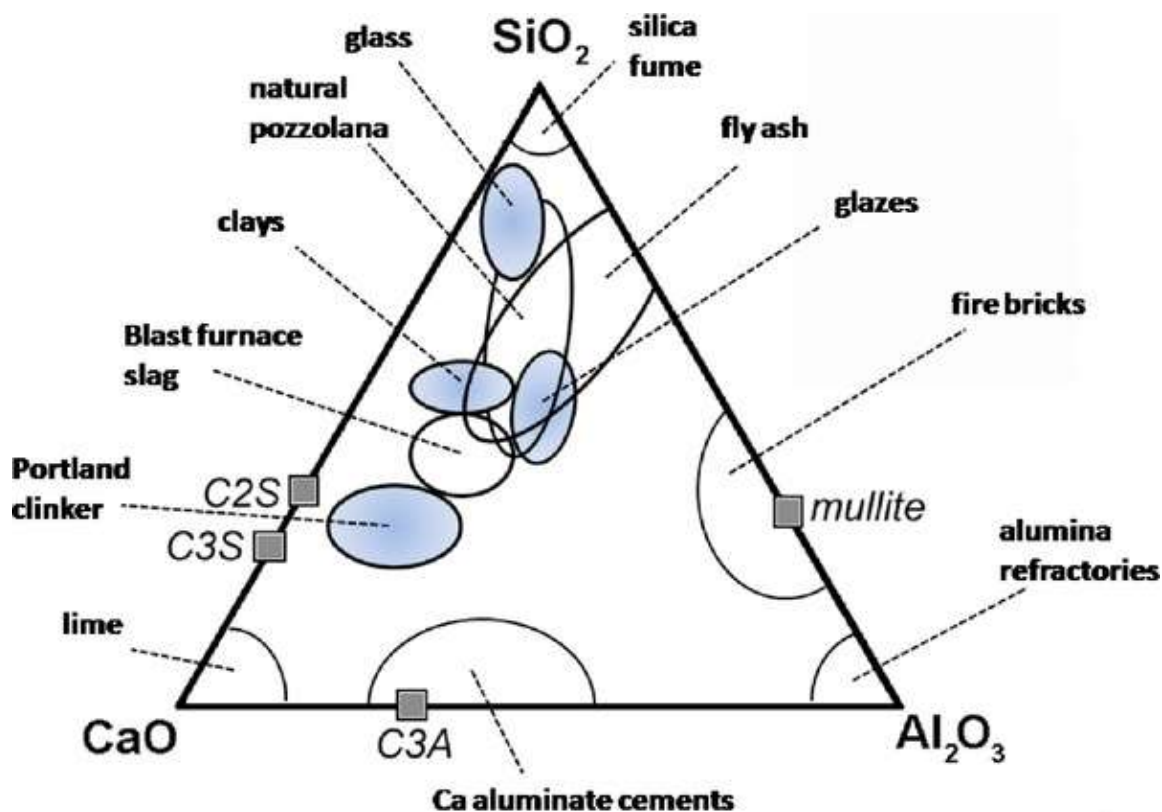
Portlandský cement (p-cement) je práškové hydraulické pojivo, jehož hlavní součástí jsou vápenaté křemičitany ( $\text{CaSiO}_5$  a  $\text{Ca}_2\text{SiO}$ ), hlinitany ( $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ ) a železitany ( $\text{Ca}_4(\text{Al}_x\text{Fe}_{1-x})_4\text{O}_{10}$ ), zkráceně  $\text{C}_3\text{S}$ ,  $\text{C}_2\text{S}$ ,  $\text{C}_3\text{A}$  a  $\text{C}_4\text{AF}$ . Dalšími složkami cementu jsou minerály, jako např. kalcit, oxid vápenatý, síran vápenatý v různých formách – sádrovec, anhydrit nebo hemihydrát, dále oxid hořečnatý, Na- a K-sírany. Při reakci s vodou tvoří tyto složky různé hydratační produkty jako např. portlandit, C-S-H (kalcium silikát hydrát), ettringit, kalcium monuhličitanaluminát nebo kalcium monosulfonátaluminát. Skladba vodného roztoku během hydratace cementu umožňuje vstoupit do chemických procesů a ovlivnit interakci mezi pevnou a kapalnou fází a tím ovlivnit tuhnutí a tvrdnutí cementů.

Základem portlandského cementu je portlandský slínek, jeden ze dvou hlavních složek portlandského cementu, který je produktem výpalu surovinové moučky, obsahující vhodný poměr čtyř hlavních oxidů –  $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Poměr těchto složek v surovinové směsi musí být takový, aby veškerý přítomný oxid vápenatý zreagoval na sloučeniny schopné hydraulického tvrdnutí, tzv. slínkové minerály. Druhá složka je síran vápenatý, který se do většiny cementů přidává jako regulátor tuhnutí ve formě sádrovce ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). Vlivem mletí, kdy zároveň dochází ke zvyšování teploty, často sádrovec přechází v hemihydrát síranu vápenatého ( $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ ). Z chemického hlediska lze cementy rozdělit do několika skupin. První skupinu tvoří křemičitanové cementy, jejichž nejvýznamnějším zástupcem je cement portlandský. Obvyklé chemické složení průmyslově vyráběných portlandských cementů se pohybuje v následujících rozmezích: 62-67 %  $\text{CaO}$ , 18-24 %  $\text{SiO}_2$ , 4-8 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 1,5-4,5 %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Tento typ cementu označován jako CEM I, může obsahovat kromě síranů vápenatých až 5 % dalších minerálních příměsí. V případě portlandských směsných cementů bývá slínek až z 35 hmot. % nahrazován popílkem, granulovanou vysokopecní struskou, vápencem a dalšími příměsemi. V případě vysokopecních cementů může být až 95 % slínku nahrazeno granulovanou vysokopecní struskou, u pucolánových cementů až 55 % pucolány. Druhou skupinu tvoří hlinitanové cementy, které se neřadí mezi portlandské cementy a jejich hlavní uplatnění je při výrobě žarobetonů. Do třetí skupiny můžeme zařadit jiné cementy, např. hlinitano-železitanový cement.[4] [12] [13]



**Obr. 1 - Semi-kvantitativní vyhodnocení XRD [12]**

Na obrázku obr. 1 je znázorněno semi-kvantitativní vyhodnocení XRD vzorů pevné fáze v různých časech hydratace. Přímký slouží jen pro zpřehlednění. Vzorky byly umyty acetonem a vysušeny při teplotě 40 °C. Z obrázku je patrné, že alit a hlinitá fáze hydratují relativně rychle a z většiny zmizely v čase 300 dní. Pozorované rychlosti hydratace belitu a brownmilleritu jsou výrazně pomalejší. Anhydrit se sádrovcem, přítomný na začátku, se rozpouští pomalu vzhledem k tomu, jak jsou sírany v roztoku nepřetržitě odebírány srážením ettringitu a nebo kalcium monosulfonáthlinitanu; podobně množství kalcitu s postupem času klesá, pravděpodobně kvůli tvorbě kalcium monouhličitanhlinitanu. Vysrážený ettringit je pozorován hned pár minut od začátku hydratace, portlandit po 4 hodinách a kalcium monouhličitanaluminát až po 100 dnech. [12]



Obr. 2: Třísložkový diagram  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ , poloha hydraulických pojiv. [15]

## 2.2 Suroviny potřebné pro výrobu portlandského slínku

Surovinová moučka je tvořena částicemi zejména přírodních materiálů rozdílného chemického složení. Výchozími surovinami při výrobě cementu jsou vápenec, zdroj oxidu vápenatého, a jíl nebo břidlice, které obsahují oxid křemičitý, hlinitý a železitý. Nejvýhodnější surovinou pro výrobu slínku je vápenec obsahující 76-78 %  $\text{CaCO}_3$ , jelikož není nutné k němu přidávat jíl nebo další složku, která obsahuje  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  a další minerály, protože jsou již obsaženy ve vápenci v podobě jílových minerálů. Pokud je základní složkou vysokoprocenní vápenec je nutné tyto oxidy do směsi přidat.

Čím menší jsou tyto částice a čím lépe jsou promísené, tím snadněji vzniká slínek. Nejsou-li složky v žádném poměru a mají rozdílné mineralogické a chemické složení, je nutné surovinovou směs upravit korigujícími surovinami tak, aby bylo upraveno chybějící množství oxidu v soustavě. Pro tyto účely se používá křemenný písek či vysokoteplotní popílek korigující obsah  $\text{SiO}_2$ , bauxit, který vnáší do směsi  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nebo surovinami obsahujícími oxidy železa, jako jsou kyzové výpalky. Zušlechťující přísady jsou v tomto případě

intenzifikátory snižující viskozitu taveniny, což má za následek snížení pálicí teploty až o 100 °C a dále mineralizátory, které upřednostňují tvorbu jednoho slínkového minerálu na úkor jiného a legující přísady zlepšující melitelnost slínku. [4][9] [11]

Množství vápence, jehož chemismus je dán obsahem  $\text{CaCO}_3$  a množstvím jeho příměsí v surovinové moučce, tvoří cca 75 %. Většina vápenců obsahuje jako příměs uhličitan hořečnatý  $\text{MgCO}_3$  a to v různém poměru. Tyto poměry a rozdělení podle obsahu kalcitu ( $\text{CaCO}_3$ ) jsou znázorněny v tabulce 1. Vhodnější pro výrobu portlandského cementu jsou slinité vápence z důvodu vyšší reaktivity s optimální velikostí částic 5–10  $\mu\text{m}$ , než vysokoprocenní vápenec. V surovině je také omezen obsah oxidu hořečnatého ( $\text{MgO}$ ), tak, aby ve výsledném produktu byl jeho obsah nanejvýš 5 % hmotnosti z důvodu možnosti pozdní tvorby hydroxidu hořečnatého ( $\text{Mg(OH)}_2$ ), který způsobuje tzv. hořečnaté rozpínání. Obsah  $\text{SO}_3$  by měl být maximálně 3 %, vyšší obsah zhoršuje výpal slínku a zpomaluje jeho hydrataci. [10] [14]

**Tabulka 1:** Rozdělení uhličitanových hornin podle obsahu kalcitu v soustavě vápenec-dolomit

Název	Mineralogický obsah %		Chemické složení %	
	Kalcit	Dolomit	$\text{CaCO}_3$	$\text{MgCO}_3$
Vápenec	> 90	< 10	100 – 95,4	0 – 4,6
Dolomitický vápenec	90 – 50	10 – 50	95,4 – 77,1	4,6 – 22,9
Vápenatý dolomit	50 – 10	50 - 90	77,1 – 58,8	22,9 – 41,2
Dolomit	< 10	> 90	58,8 – 54,3	41,2 – 45,7

### 2.3 Složení surovinové směsi

Pro skladbu surovinové moučky ze surovinových složek je rozhodující její výsledné chemické složení, tj. zejména poměr základních složek  $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , takže její mineralogická skladba, jenž má významný vliv na reaktivitu surovinové moučky, je dána povahou surovinových složek každého závodu. Kromě těchto vlivů kvality surovinového zdroje má na reaktivitu surovinové moučky značný vliv i její chemické a granulometrické složení. Nejčastěji je obsah základních oxidů v surovinové moučce vyjadřován jejich

vzájemným poměrem dle následujících vztahů, kde  $C = \text{CaO}$ ,  $S = \text{SiO}_2$ ,  $A = \text{Al}_2\text{O}_3$ ,  
 $F = \text{Fe}_2\text{O}_3$

- Hydraulický modul

$$M_H = \frac{C}{S + A + F}$$

- Silikátový modul

$$M_S = \frac{S}{A + F}$$

- Aluminátový modul

$$M_A = \frac{A}{F}$$

- Modul agresivity

$$M_{AG} = \frac{S + F}{C + A}$$

$$M_{AG} = \frac{\text{Oxidy podporující chemick. odolnost}}{\text{Oxidy mající negativní vliv na chemickou odolnost}}$$

- Modul kalorický

$$M_{CAL} = \frac{C_3S + C_3A}{C_2S + C_4AF}$$

$$M_{CAL} = \frac{\text{Slínkové minerály s vysokým vývinem hydratačního tepla}}{\text{Slínkové minerály s nízkým vývinem hydratačního tepla}}$$

- Stupeň sycení vápnem podle Lea – Parkera

$$S_{SLP} = \frac{100C}{2,8S + 1,18A + 0,65F}$$

podle Kühla

$$S_{SK} = \frac{100C}{2,8S + 1,1A + 0,7F}$$

Hydraulický modul má vliv na teplotu výpalu, cementy s vyšším modulem je nutné vypalovat na vyšší teplotu. Se vzrůstem silikátového modulu klesá reaktivita surovinové směsi, která se stává těžce palitelná, což má za následek zhoršení reaktivity. S poklesem silikátového modulu vzrůstá ve slínku obsah taveninotvorných oxidů a tím vzrůstá i reaktivita surovinové

moučky. Aluminátový modul má rozhodující vliv na vlastnosti taveniny (kapalné fáze) ve slínku a na teplotu jejího vzniku, která se snižuje s poklesem hodnoty  $M_A$ . Čím vyšší by byl modul agresivity, tím by byla vyšší i chemická odolnost cementu. Naopak je tomu u kalorického modulu, kde s vyšší hodnotou se snižuje chemická odolnost, ale roste vývin hydratačního tepla. Stupeň sycení vápnem udává poměr skutečně přítomného CaO k teoreticky potřebnému množství, které je nutné k dokonalému zreagování s příslušnými oxidy S, A a F.

Rychlé tvrdnutí a vysokou pevnost, což jsou žádané vlastnosti portlandského cementu, zajišťuje křemičitan vápenatý ( $\text{CaSiO}_3$ ). Proto je nutné při výrobě cementu zajistit co nejvhodnější poměr smíšení reakčních složek a jejich zahřívání až ke slnutí tak, aby vzniklo co nejvíce této složky – křemičitanu. Z reakčních složek je nejdůležitější nastavení neoptimálnějšího obsahu vápníku. Maximální množství vápna, jež se váže s komponentami  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nebo  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , lze stanovit na základě stupně jeho sycení. Jeho vyšší obsah způsobuje obsah volného vápna ve slínku a při jeho hydrataci pak vzniká hydroxid vápenatý ( $\text{Ca(OH)}_2$ ), jež zaujímá větší prostor než původní oxidy a vzniká tzv. vápenaté rozpínání, kdy se zpomaluje reakce s vodou a hydratace není ukončena ani po ztvrdnutí betonu. Obecně by množství použitého vápna mělo být menší, než je vypočteno. [4] [9] [13]

## 2.4 Výroba a vlastnosti portlandského slínku

Výroba p-cementu spočívá v přípravě surovinové směsi, jejím výpalu na slínek, následném chlazení, odležení a mletí slínku s regulátorem tuhnutí, u směsných cementů s příměsemi. Při výrobě cementu se syntetizují látky, které jsou schopné živě reagovat s vodou, na zplodiny, vytvářející souvislý pevný gel. Takové vlastnosti mají zejména některé vápenaté křemičitany, dále pak vápenaté hlinitany a železitany.

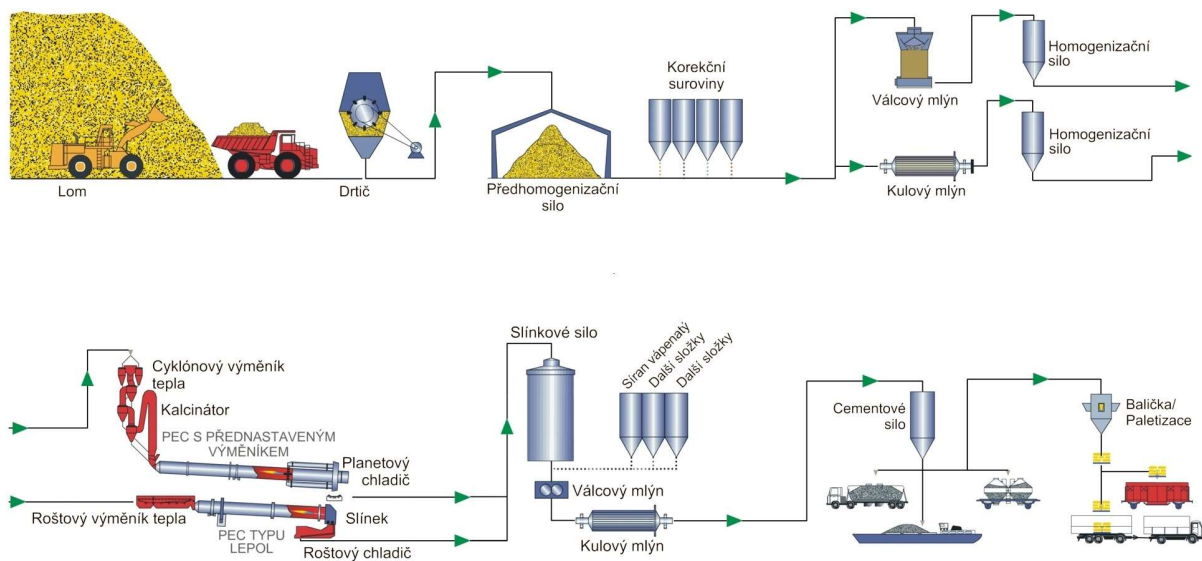
Při přípravě reakční směsi je nutno dbát na to, aby suroviny byly velmi jemně semlety, a tím byla zajištěna kvantitativní reakce při pálení. Pro výrobu slínku existuje řada postupů:

*Mokrý způsob výroby* – tento způsob se používá, je-li zemina jako druhá surovina roztavitelná. Při tomto způsobu se suroviny zpracují za mokra na surovinový kal, který se pak tvaruje a pálí. Výhodou této výroby je menší konstrukční a ekonomická náročnost na rozdužení

zeminy a je zajištěna dokonalá homogenizace. Značnou nevýhodou je vysoká spotřeba tepla na vysušení kalu a jeho případné zamrzání v zimním období.

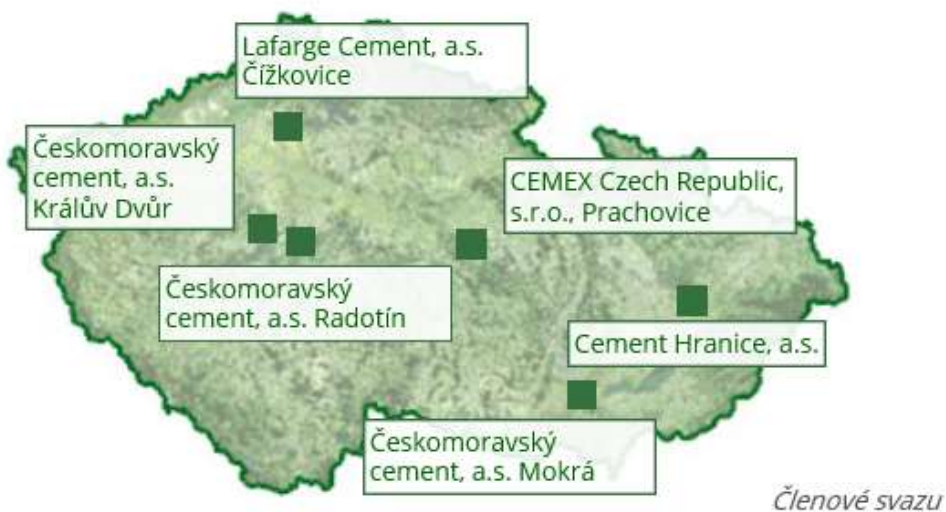
*Polosuchý způsob výroby* – směs se v tomto případě připraví suchým mletím a mísením výchozích látek. Poté se surovinová směs připravená za sucha navlhčí a před pálením se vytvarují sbalky, které jsou tvořeny z 12-14 % přídavkem koksové krupice.

*Suchý způsob výroby* - při tomto způsobu výroby se výchozí materiál semele a smíchá za sucha na surovinovou moučku. Jedním z hlavních důvodů, kromě velmi dobré kvality slínku, je omezení mokrého výrobního způsobu. Surovinová směs se u všech popsáných postupů vypaluje při teplotě 1450 °C převážně v rotačních pecích s žáruvzdornou vyzdívkou. Teplotní pásma odpovídají reakcím, které probíhají ve výměníku tepla a v peci. První stádium páleního procesu je přehřívání do 750 °C. V tomto stádiu dochází k dehydrataci a rozkladu jílových minerálů, tj. vodnatých hlinito-křemičitanů obsažených v jílu a dehydroxylaci. Dále dochází k modifikační přeměně  $\alpha$ -křemene při teplotě 560 °C a počáteční tvorbě nízkovápenatých slínkových minerálů substituční formou (CA, C<sub>2</sub>F). Druhé stádium je kalcinační v rozmezí teplot 750 – 1250 °C. Zde dochází k rozkladu vápence (CaCO<sub>3</sub>). Třetím stádiem je stádium suchého slinování 1250 – 1350 °C, kde dochází k intenzivní tvorbě trikalciumaluminátu (C<sub>3</sub>A), brownmilleritu (C<sub>4</sub>AF) a belitu (C<sub>2</sub>S) a v žádném případě nevzniká alit (C<sub>3</sub>S). Teplota 1350 °C se nazývá mezi slinutí, nad kterou dochází ke slinování a tvorbě významného slínkového minerálu alitu, jenž je nositelem typických vlastností cementu. V předposledním stádiu taveninového slinování dochází k reakci belitu s oxidem vápenatým za vzniku alitu. Tato reakce je možná pouze v tavenině, v níž není alit rozpustný, a proto z ní vypadává ve formě malých krystalků. Posledním, tedy pátým stádiem je chlazení, které musí probíhat velmi rychle, aby nedošlo k rozkladu C<sub>3</sub>S na C<sub>2</sub>S a CaO a k přeměně  $\beta$ - C<sub>2</sub>S na nežádoucí  $\gamma$ - C<sub>2</sub>S. Po výpalu a následném chlazení se slínek mele se sádrovcem, který slouží jako regulátor tuhnutí. [9] [13]



**Obr. 3:** Schéma úpravy a zpracování materiálu při výrobě cementu. [23]

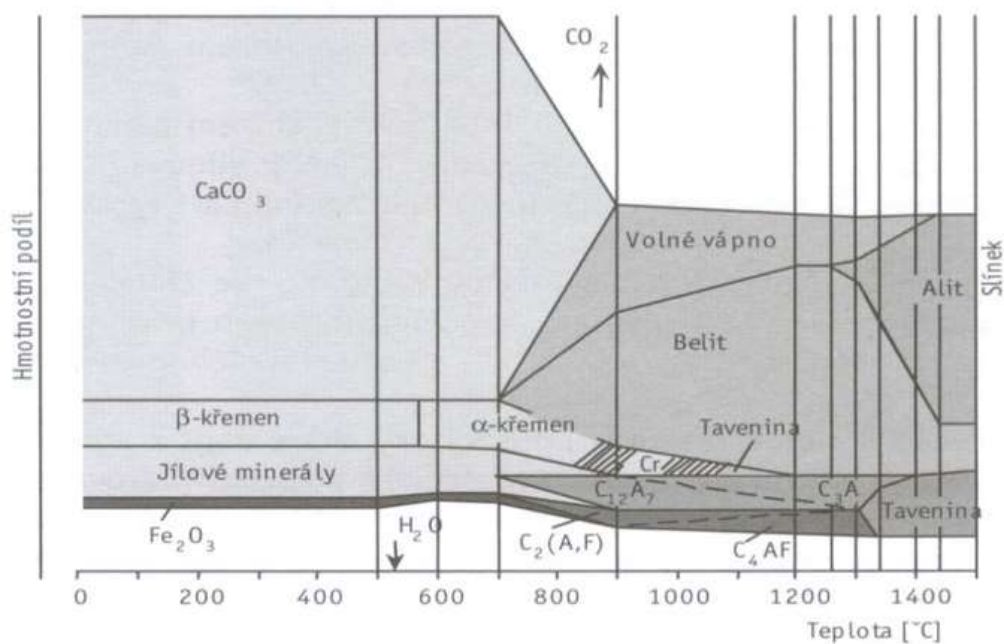
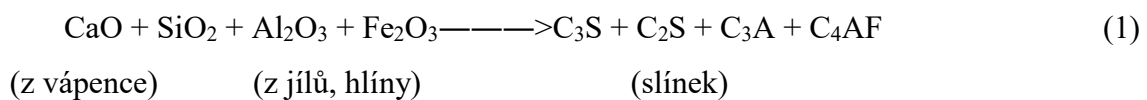
V České republice je v současnosti pět závodů specializujících se na výrobu cementu, tzv. cementáren. Největším výrobcem je Českomoravský cement, a.s., jehož výroba probíhá ve dvou závodech nacházejících se v Praze Radotíně a v Mokrém nedaleko Brna. V Králově Dvoře, poté dochází k balení a následné expedici baleného a volně loženého cementu. Další cementárny se nacházejí v Hranicích na Moravě, v Čížkovicích a v Prachovicích.



**Obr. 4:** Přehled cementáren nacházejících se na území České republiky. [23]

## 2.5 Mineralogické složení

O konečných vlastnostech slínku a cementu nerozhoduje přímo chemické složení, ale složení mineralogické. Dva cementy o stejném chemickém složení mohou mít tedy odlišné vlastnosti, aniž by se chemické složení změnilo. Výpalem surovinové směsi se získá slínek, který je tvořen čtyřmi základními slinkovými minerály: trikalciium silikát (alit,  $C_3S$ ), dikalciium silikát (belit,  $C_2S$ ), trikalciium aluminát ( $C_3A$ ) a tetrakalciiumaluminát ferrit (brownmillerit,  $C_4AF$ ) a jejich polyformy.  $C_3A$  a  $C_4AF$  tvoří mezerní hmotu slínku. Spolu s nimi se v portlandském slínku vyskytují zbytky volného  $CaO$ ,  $MgO$  a skelná fáze. Obecně lze proces popsat jednoduchým schématem jako reakci čtyř základních oxidů ve sloučeninách surovinové směsi:

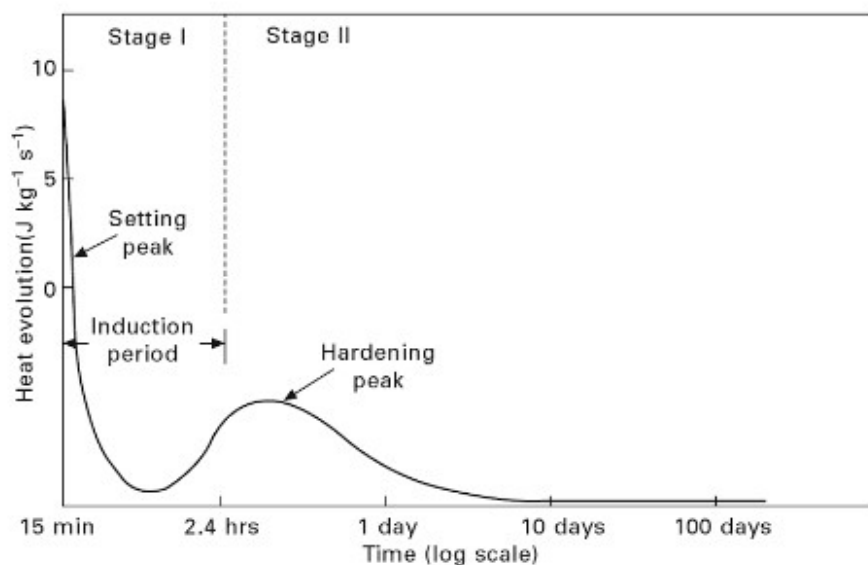


**Obr. 5:** Schéma reakcí probíhající během výroby portlandského slínku. [23]

### 2.5.1 $C_3S$ , Alit – trikalciium silikát

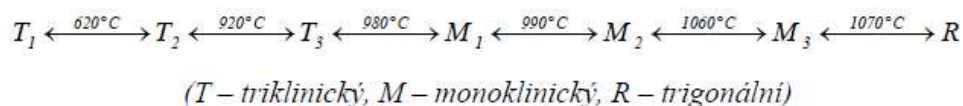
Trikalciium silikát – alit ( $Ca_3SiO_5$ ,  $C_3S$ ) je dominantní fází portlandského slínku. Jedná se o tuhý roztok  $C_3S$  s malým množstvím doprovodných oxidů  $MgO$ ,  $Al_2O_3$ ,  $Cr_2O_3$ ,  $Na_2O$ ,

$K_2O$ ,  $TiO_2$  apod. Alit přispívá k vývoji pevnosti až po dobu 28 dnů a je nejdůležitější složkou slínku, z něhož představuje 50 – 70 %. Obsah alitu dále ovlivňuje, jak rychlost tvrdnutí, vysoký vývin hydratačního tepla ( $500 \text{ kJ.kg}^{-1}$ ), tak i počáteční a konečné pevnosti, kterou jsou na rozdíl od ostatních slinkových minerálů nejvyšší. Negativní vlastnost tohoto minerálu je nízká odolnost proti chemicky agresivnímu prostředí, zejména síranových vod, kdy dochází ke vzniku sekundárního ettringitu, což má za následek rozpad cementového kamene.

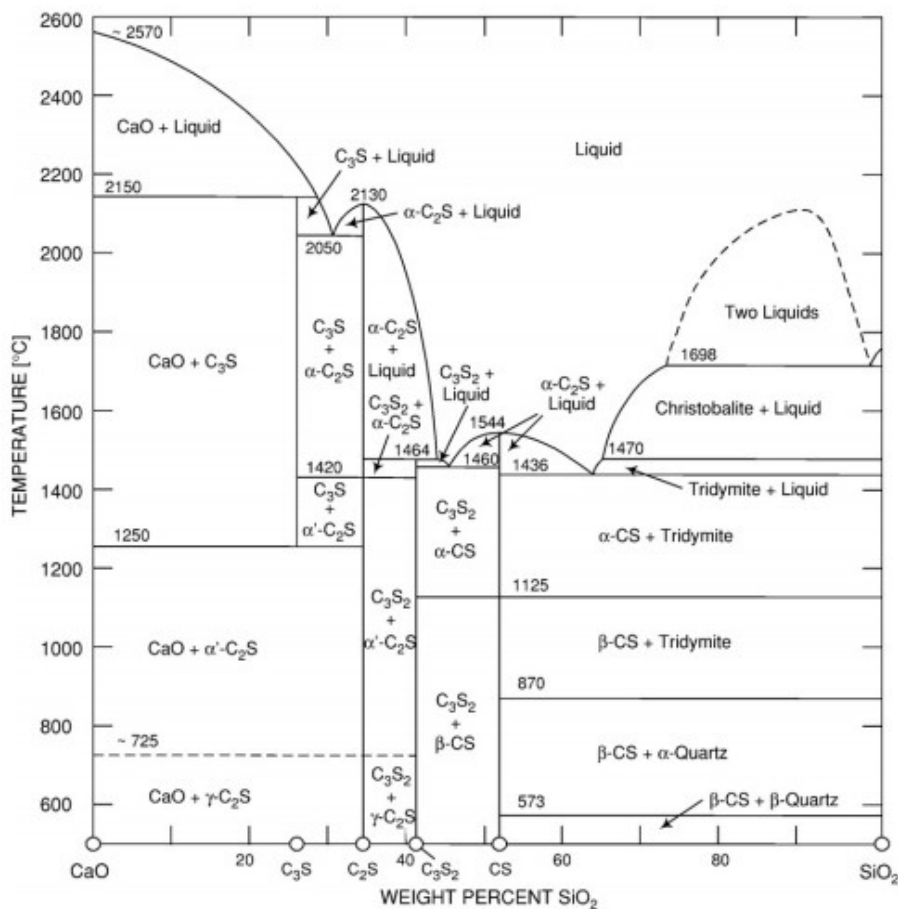


**Obr. 6:** Kalorimetrická křivka znázorňující vývoj tepla v čase během hydratace cementu. [16]

Fázové vztahy v systému  $CaO-SiO_2$  byly popsány už v roce 1906 a později revidovány dalšími autory. Diagram (obr. 7) ukazuje možnosti  $C_3S$  formace v rozmezí teplot  $1250-2150 \text{ }^\circ\text{C}$ . Obvykle to bývá tvořeno kombinací  $C_2S$  a  $CaO$ , když teplota výpalu stoupne nad  $1250 \text{ }^\circ\text{C}$ . Pod hranicí této teploty se musí rychle zchladit, aby došlo k vytvoření metastabilního stavu  $1250 \text{ }^\circ\text{C}$ . Vytvoří se metastabilní stav („zamrzlý stav“, s vysokým obsahem vnitřní energie), který vede k vysoké hydraulické aktivitě cementu. Při pokojové teplotě je alit metastabilní a má triklinickou strukturu. S rostoucí teplotou polymorfů se ukazují první monoklinické a později trigonální struktury. U alitu bylo dosud identifikováno sedm strukturálně sblížených modifikací. Přesné stanovení transformační teploty je obtížné a výsledky z různých metod se mohou mírně lišit. Společně dohodnuté údaje jsou znázorněny na následujícím schématu:



Při ochlazování vzorku je nutné se ujistit, že nedochází rozkladu  $C_3S$  zpátky na  $C_2S$  a  $CaO$ .  $C_3S$  je pouze metastabilní při teplotách pod  $1250\text{ }^\circ\text{C}$ . Nicméně, disociace je velmi pomalý proces a můžeme mu být zabráněno rychlým chlazením. K výrobě monoklinické formy stabilního alitu při pokojové teplotě, musí dojít k začlenění cizích iontů. Široká škála nahrazených iontů byla identifikována v průmyslových slínkách, jako je  $Al^{3+}$ ,  $Mg^{2+}$  a  $Fe^{3+}$  a také  $Mn^{3+}$  a  $P^{5+}$ . Množství těchto iontů ve slínku činí obvykle 3-4 hm. %. Tyto ionty jsou snadno začleněny do  $C_3S$  struktura. [6][11][8]



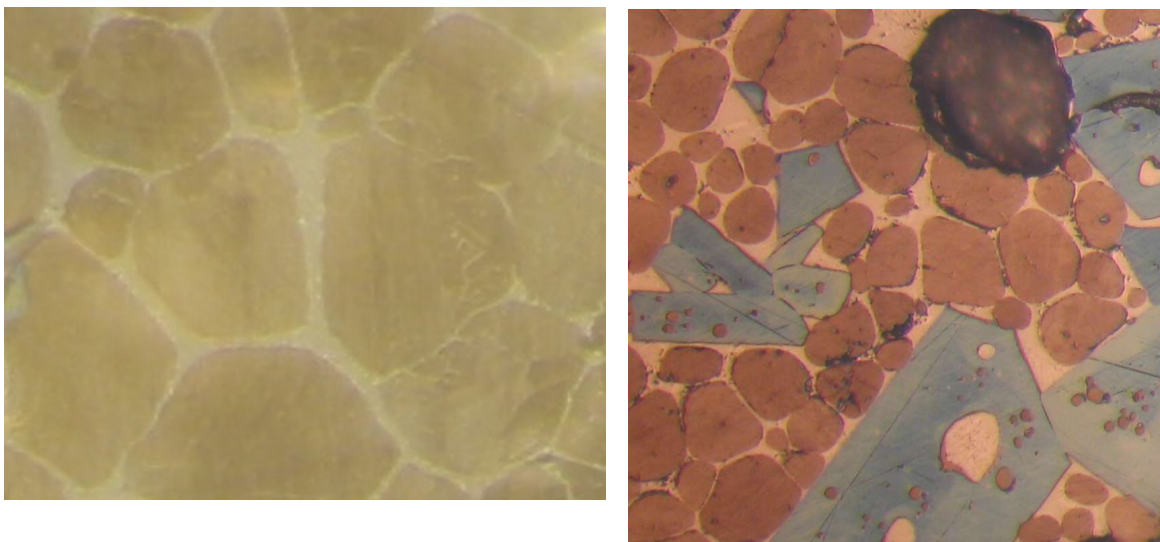
**Obr. 7:** Schéma binárního systému  $CaO-SiO_2$ . Tento graf zobrazuje složení, možné sekundární fáze, přechody a teplotu tavení pro  $C_2S$  a  $C_3S$ . [6]

### 2.5.2 $C_2S$ , Belit – dikalcium silikát

Dikalcium silikát ( $Ca_2SiO_4$ ,  $C_2S$ ) obsahující cizí ionty a vyskytující se jako součást cementového slínku a nazývá se belit. Belit se vyznačuje nižší hydraulickou aktivitou než alit,

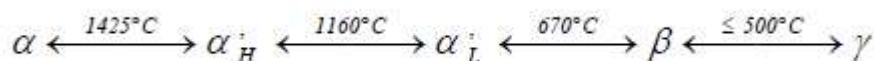
jenž je hlavní složkou portlandského slínku. Další rozdíl mezi belitem a alitem je počáteční pevnost, která je nižší, ale naopak chemická odolnost tohoto slínkového minerálu je dobrá, jelikož při hydrataci se uvolní pouze 2 moly  $\text{Ca(OH)}_2$ . Belit je obsažen z 15-30 % v běžném portlandském slínku. Během prvních 28 dní zrání přispívá k pevnostem jen málo, s dalším zráním však jeho podíl na pevnostech stoupá. Cementy s vysokým obsahem belitu mají opačný poměr alitu a belitu, aniž by se zredukovaly počáteční pevnosti malt a betonů. Z toho vyplývá větší reaktivita belitu, proto jsou takové cementy označovány jako reaktivní nebo jako cementy s aktivním belitem. Pokud je však silikátový pár alitu a belitu narušen a nahrazen CSA (kalciumsulfonátaluminát) a belitem, dostaneme modifikovaný portlandský cement. V průmyslovém slínku se vyskytuje 4 – 6 hmot. % cizích iontů. Do struktury belitu můžou vstupovat následující prvky:  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  s  $\text{S}^{6+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  a  $\text{K}^+$ . Dobrá mísitelnost je také s  $\text{P}_2\text{O}_5$  a  $\text{B}_2\text{O}_3$ , který se navíc ukázal jako příznivý stabilizátor.

Rozdíl mezi belity je patrný při pozorování v optickém mikroskopu, kdy je belit tvořen malými zaoblenými tmavými zrny (viz obr.8) s výrazným rýhováním tzv. lamelováním, podle kterého lze rozdělit belit na různé typy: typ I se dvěma soubory lamel, typ II s jedním souborem lamel a typ III bez lamelování. U typu I lamely charakterizují přechody fází  $\alpha - \alpha'_H$  a  $\alpha'_L - \beta$ . U přechodu  $\alpha'_H - \alpha'_L$  nedochází k žádným změnám v orientaci, U typu II vznikají lamely přechodem  $\alpha'_L - \beta$ . Pokud vzniká belit ze slínku za nižších teplot nemusí se objevit žádné lamelování.



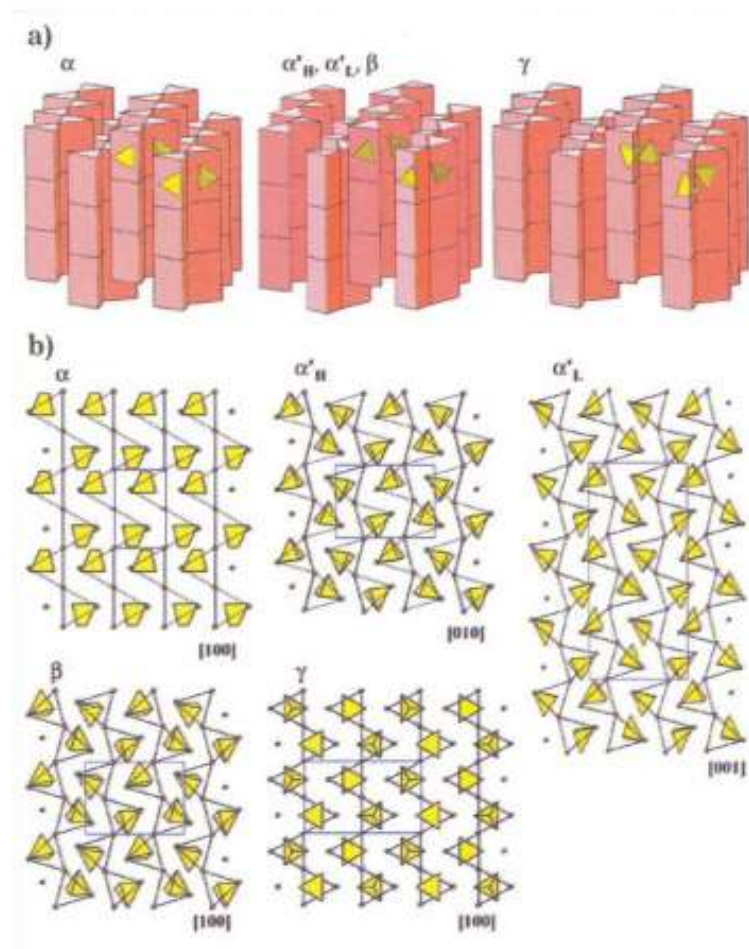
**Obr. 8:** Nábrus vzorku s belitickými zrny na obrázku vlevo a nábrus s belitickými, alitickými zrny a světlou mezerní hmotou na pravé straně. [14]

Kromě známých polymorfů dikalcium silikátu  $\alpha$ ,  $\alpha'$ ,  $\beta$  a  $\gamma$  popsáných Bredigem, existují další dvě polymorfy  $\alpha'_H$  a  $\alpha'_L$ . Tyto polymorfy souvisí se známou formou  $\alpha'$ . Mimo tyto polymorfy byla popsána existence kubické fáze  $\beta'$ , metastabilní fáze  $\beta$ ,  $C_2S$  stabilizovaná fáze s  $SiO_2$  a hydraulicky aktivní forma  $\beta^*$ , vznikající rychlým chlazením dikalcium silikátu a příměsí alkálií. V podmínkách běžného tlaku se udává existence pouze pěti krystalových modifikací belitu:  $\alpha$  (hexagonální),  $\alpha'_H$  (ortorombická),  $\alpha'_L$  (ortorombická),  $\beta$  (moniklinická) a  $\gamma$  (ortorombická). Tyto modifikace tvoří sloupce trigonálních prizmat s navzájem sdílenými plochami (obr. 9a). Trizonální prizmata mají tetraedry  $SiO_4^{4-}$ , jež jsou umístěny v blízkosti středu a 6 kationtů  $Ca^{2+}$ , které jsou umístěny v rozích. Sloupce prizmat jsou spojeny rohy do vrstev a ty jsou střídavě uspořádány do podoby troj-dimenzionální struktury ve vertikálním směru. Podle teploty se mění tvar a uspořádání vrstev trizonálních prizmat. Při vysoké teplotě jsou fáze tvořeny rovnými vrstvami a těsným uspořádáním vrstev; při přechodných fázích jsou vrstvy zvlněné, při nízkých teplotách jsou vrstvy znovu rovné ale mají volnější uspořádání. Další rozdíl mezi modifikacemi dikalcium silikátu je v umístění tetraedrů  $SiO_4$ . U fáze  $\alpha$  je u každé vrstvy jedna strana s tetraedry, které směřují ven a druhá strana dovnitř (vzhledem k vyobrazení na obr. 9b). U fáze  $\gamma$  mají vrstvy na jedné straně tetraedry směřující nahoru a na straně druhé dolů. U fází  $\beta$ ,  $\alpha'_H$  a  $\alpha'_L$  jsou ve vrstvách všechny tetraedry orientovány jedním směrem, u přilehlých vrstev směřují střídavě vpřed a vzad. Všechny tyto modifikace mohou nastat v průmyslovém slínku. Stabilizace jednotlivých modifikací se řídí podle typu a množství menších oxidů, teploty hoření a rychlosti ochlazování. Polymorfni transformace belitu, vyskytující se během ochlazování z teplot nad  $1400\text{ }^\circ\text{C}$  jsou demonstrovány v rámci systému:



Na obrázku č. 7 jsou poté znázorněny teploty, při kterých tyto přeměny nastávají. Typická modifikace, se kterou se setkáváme v průmyslovém slínku je  $\beta$ - $C_2S$ . Modifikace je metastabilní a může být stabilizována proti transformaci na  $\gamma$ - $C_2S$  tuhými roztoky. Jeden z oxidů, které umožňuje stabilizaci  $\beta$ -belitu je  $SO_3$ . Modifikace přítomná během slinování je buď  $\alpha$  nebo  $\alpha'$ , tyto formy s vysokou teplotou jsou obvykle přeměněny do  $\beta$ - $C_2S$  při jejich chladnutí a nejsou vidět v konečném produktu.  $\alpha'$ - $C_2S$  je více reaktivní, než  $\beta$ - $C_2S$ , ale pořád se dá lehce stabilizovat, i přesto že se normálně nevyskytuje v portlandském cementu. Její zvýšená reaktivita způsobuje, že je zajímavá obzvlášť pro výrobce tzv. belitických cementů.

Tím že  $\alpha$ -modifikace je vysokoteplotní polyform vznikající nad teplotu 1420 °C, není v technickém procesu nikdy dostatečně stabilní, aby byla nalezena ve slínku po ochlazení na pokojovou teplotu. Nejvíce nežádoucí je přeměna je z  $\beta$ -C<sub>2</sub>S na  $\gamma$ -C<sub>2</sub>S, jelikož je téměř nereaktivní s vodou. Navíc tato přeměna naruší celou strukturu belitu a má za následek oslabení jeho celistvosti, jelikož dochází k nárůstu objemu z důvodu nízké hustoty  $\gamma$ -C<sub>2</sub>S fáze. [2] [4] [6] [16]

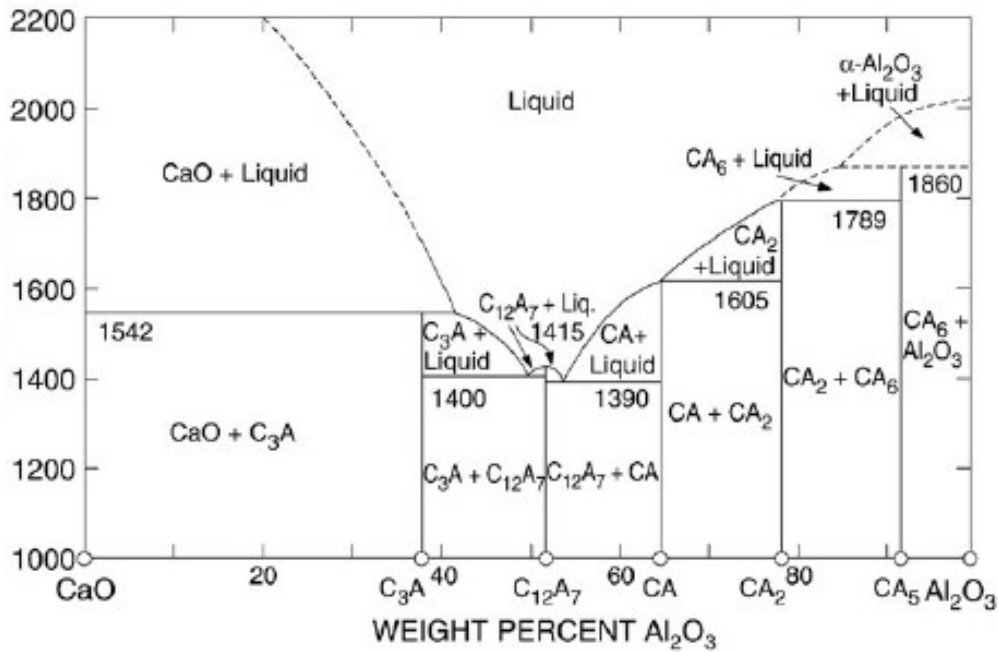


**Obr. 9:** Struktura polymorfů dikalcium silikátů. a) uspořádání trigonálních prizmat b) znázornění sktruktury jednotlivých polotypů [34]

### 2.5.3 $C_3A$ – trikalciualuminát

Portlandské cementy obsahují hlavní 4 fáze:  $Ca_3SiO_5$  ( $C_3S$ ),  $Ca_2SiO_4$  ( $C_2S$ ),  $Ca_3Al_2O_6$  ( $C_3A$ ) a  $Ca_2AlFeO_5$  ( $C_4AF$ ). Křemičité složky jsou zodpovědné za vývoj mechanických pevností, zatímco hlinité složky jsou zodpovědné hlavně za tuhnutí cementu. Tudíž  $C_3A$  hraje důležitou roli v počátečním stavu hydratačního procesu a má se za to, že má hlavní vliv na tuhnutí a tvrdnutí cementu. Takže v MTA (mineral trioxide aggregate – částice minerálního trojoxidu) cementu má obsah  $C_3A$  na svědomí čas tuhnutí. Je velký zájem na tom posoudit chování těchto čistých fází v řízených podmínkách. Konvenční syntéza čistých cementových fází je provedena reakcemi v pevném stavu a zahrnuje slinování stechiometrických směsí oxidů a uhličitánů při vysokých teplotách po delší dobu nebo při opakovaných kalcinacích. Čistý  $C_3A$  vzniká při slinování  $CaCO_3$  a  $Al_2O_3$  nebo  $Al(OH)_3$  za teploty 1380-1450 °C ve dvou krocích: nejdříve po dobu 6-18 hodin a pak po dobu 6-10 hodin, se středním mletím mezi těmito dvěma slinovacími kroky. Mimo klasickou metodu reakce v pevné fázi byly pro přípravu  $C_3A$  navrženy další alternativní nízkoteplotní způsoby jako sol-gelová metoda nebo spalování. I přes nevýhodu v relativně dlouhém času přípravy je metoda polymerové prekurzu, založená převážně na druhu Pechiniho metody, jedna z nejpoužívanějších pro přípravu nanoprášku obsahujícího různé čisté oxidy mokrou chemickou cestou, vzhledem k nízké teplotě potřebné pro vznik tuhého roztoku a pro homogenní složení na molekulární úrovni. [17]

Trikalciualuminát je v 8–10-ti % obsažen v portlandském slínku a je součástí tzv. tmavé mezerní hmoty společně s  $MgO$  a skelnou fází. Tento minerál se vyznačuje vysokým vývinem hydratačního tepla, což má za následek nutnost ošetřování betonových konstrukcí. Jeho konečné pevnosti jsou poměrně nízké, i když velmi rychle tuhne a tvrdne, proto je nutné přidávat do slínku regulátor tuhnutí v podobě sádrovce v množství 5 – 6 %. Binární systém znázorněný na obrázku 8 ukazuje tavení při teplotě 1542 °C. V průmyslovém slínku  $C_3A$  může být zakomponováno až 2 %  $SiO_2$  a 3-4 %  $Fe_2O_3$ . Nicméně nejvíce kritickým substituentem je  $Na^+$ , jelikož vyvolává změny v krystalové struktuře. Kubický  $C_3A$  může být jednoduše slinut bez jakékoliv stabilizace. Orthorhombická forma může být stabilizována  $Na_2O$ ,  $K_2O$  byla testována jako možná alternativa, ale bez úspěchu. Kubická forma je běžně zaznamenávána v technických slíncích, ale pokud je koncentrace sodíku ve slínku dostatečně vysoká, není neobvykle mít část  $C_3A$  v orthorhombické modifikaci. [6]



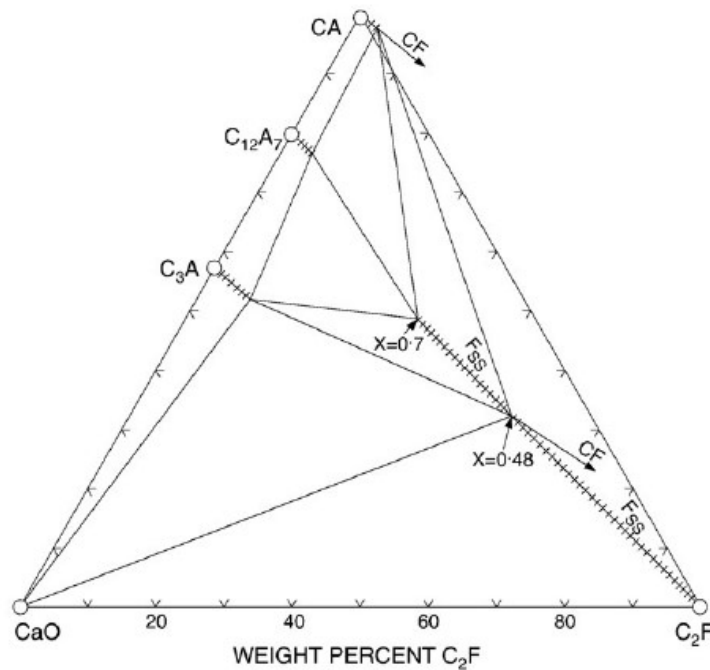
**Obr. 10:** Binární soustava  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ . Diagram znázorňuje možné sekundární fáze  $\text{C}_3\text{A}$  a jejich teplotu tání. [6]

#### 2.5.4 $\text{C}_4\text{AF}$ , Brownmillerit – tetrakalciumaluminát ferrit

Tetrakalciumaluminátoželezitá fáze nebo též  $\text{C}_4\text{AF}$  a brownmillerit v cementářské terminologii je hlavní složka obsahující železo v běžném portlandském cementu a je také přítomna v belitických kalcium sulfonáthlinitanových cementech bohatých na železo. Brownmillerit jenž je přítomen ve slínku asi z 10 % je součástí tzv. světlé mezerní hmoty. V struktuře mohou být přítomny i cizí ionty jako jsou  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Si}^{4+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$  a malé množství  $\text{SO}_3$ . Konečné pevnosti tohoto minerálu jsou ze všech čtyř slínkových minerálů nejnižší, naopak vykazuje ze všech těchto minerálů největší chemickou odolnost a proto je snaha o zvýšení jeho obsahu v síranovzdorných cementech na úkor trikalciualuminátu. [18]

Tato fáze byla podrobně studována a z tohoto důvodu je její krystalická struktura a chemické složení známé, včetně strukturální varianty  $\text{Ca}_2(\text{Fe}_2\text{yAl}_y)\text{O}_5$ , kde se mění od 0 do přibližně 1,33 v cementu s vysokým obsahem železa. V portlandském cementu má mít tato fáze ideální složení s  $y=1$ . Nicméně bylo popsáno, že i další prvky mohou být přítomny ve složení  $\text{C}_4\text{AF}$  a z toho důvodu není poměr A k/ke F přesně 1. Při absenci dalších fází je hydratace  $\text{C}_4\text{AF}$  podobná hydrataci  $\text{C}_3\text{A}$  kdy C-A-H gel nejdříve obaluje zrna  $\text{C}_3\text{A}$ . Tento gel představuje metastabilní hexagonální C-A-H destičky, které se nakonec mění ve stabilní kubické hydráty  $\text{C}_3\text{AH}_6$ . Nicméně tyto hydratační produkty by měly (docela často) obsahovat

železo v případě tetrakalciumaluminátoželezitanu. Nejdříve vzniká při hydrataci tetrakalcium aluminátoželezitanu metastabilní typ gelu C-(A,F)-H a s postupem času tento gel konvertuje na fázi hydrogarnet známou též jako katoite  $C_3(A,F)H_6$  s poměrem  $Al/(Al+Fe)$  přibližně 0,4. Další autoři však uvedli, že pevný roztok mezi  $C_3AH_6$  a  $C_3FH_6$  se netvoří. Přesné poměry  $Al/Fe$  hydrogarnetů jsou stále ještě diskutabilní, ale obecně se přijímá, že poměr  $Al/Fe$  v krystalických produktech je vyšší než v samotném  $C_4AF$ . [6][18]



*Obr. 11: Ternární fázové diagram znázorňující vztahy v sub-systému CaO-C<sub>2</sub>F-CA. [6]*

### 2.5.5 Skelná fáze

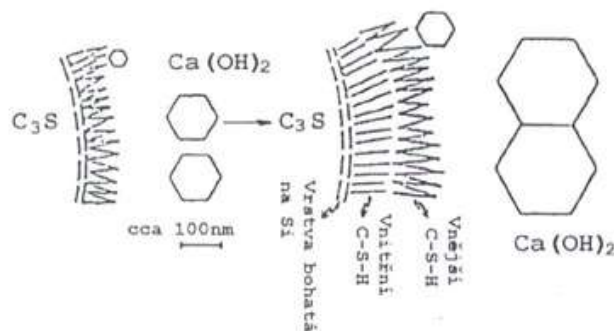
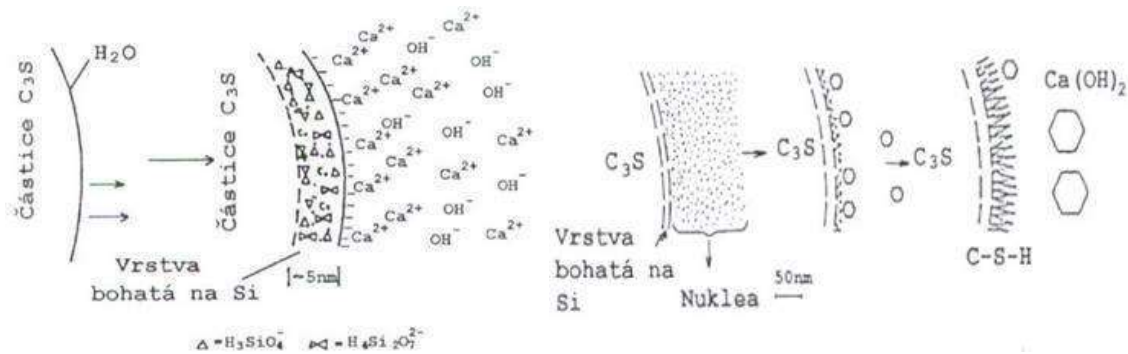
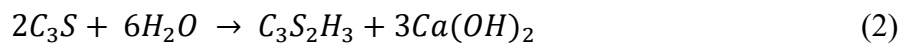
Skelná fáze je se součástí tmavé mezerní hmoty, která nestihla při rychlém chlazení zkrystalizovat. Obsah této fáze závisí na kvalitě chlazení a v portlandském slínku může zaujímat 5 až 20 hm. %. Skelná fáze se skládá převážně z nevykrytalizovaných zbytků  $C_3A$ ,  $CaO$ ,  $MgO$  a z menších množství  $SiO_2$  a alkálií. Většina skelné fáze krystalizuje jako trikalcium aluminát ( $C_3A$ ) či kalcium aluminoforit, část tuhne ve formě skelné fáze.  $C_3A$  a kalcium aluminoforit z taveniny většinou krystalizují ve formě velmi malých krystalků, skelná fáze se pak nachází v oblastech mezi nimi. Skelná fáze přispívá ke zlepšení chemické odolnosti, objemové stálosti cementu a jeho pevnosti. Dále se vyznačuje nízkým smršťováním, zvýšenou odolností proti síranovým vodám, dobrou vazností. Při vyšším obsahu skelné fáze může negativně ovlivnit melitelnost slínku.

## 2.6 Hydratace slínekových minerálů

Při hydrataci se molekuly vody dostávají do struktury dané sloučeniny a dochází k jejich spojení. Při spojení cementu s vodou dochází k jeho tuhnutí a postupnému tvrdnutí. Jedná se o reakci, při které se bezvodé minerální fáze cementu přeměňují na nové sloučeniny tzv. hydratační produkty, jež obsahují chemicky vázanou vodu. Tyto produkty zůstávají ve vodě nerozpustné a stálé. Reakce slínekových materiálů s vodou je z chemického hlediska hydrolyza s následnou hydratací. Rychlost reakce je různá: nejrychleji reaguje  $C_3A$ , nejpomaleji  $\beta$ - $C_2S$ . Pokud je vody v tuhnoucí směsi nadbytek nebo se neustále vyměňuje, dochází k úplné hydrolyze slínekových materiálů a ke vzniku křemičitého gelu.

### 2.6.1 Hydratace alitu

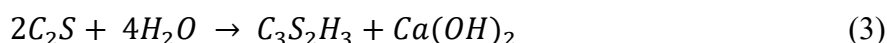
Hydratace alitu má za následek vznik krystalického portlanditu ( $Ca(OH)_2$ ) a kalciumhydrosilikátového gelu s proměnlivým složením, tzv. CSH gelu. Rychlost a kvalita alitové hydratace ovlivňuje počáteční i konečnou pevnost cementové pasty.



**Obr. 12:** Znárodnění průběhu hydratace alitu: se vznikem elektrické dvojvrstvy v počáteční fázi hydratace způsobené nepohyblivou silikátovou vrstvou a pohyblivými ionty  $Ca^{2+}$ . V další fázi se  $Ca^{2+}$  a  $OH^-$  uvolňují, ve střední fázi narůstají hydratační produkty. V závěru dochází k zahuštění části C-S-H gelu. [23]

### 2.6.2 Hydratace belitu

Jediným rozdílem mezi hydratací belitu a alitu je množství uvolněného  $Ca(OH)_2$ , kdy u hydratace belitu dojde k uvolnění pouze 1 molu  $Ca(OH)_2$ , zatímco u hydratace alitu se uvolní moly tři.



### 2.6.3 Hydratace trikalciualuminátu

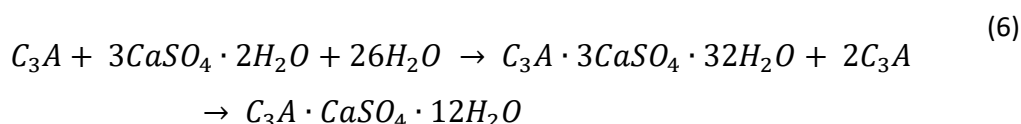
a) Teoretická rovnice dle Brunauer, Verbecká a Šauman



$C_4AH_{13}$  vzniká za normálních podmínek. Hydrogrossular poté vzniká postupnou konverzí  $C_4AH_6$  za desítky let.

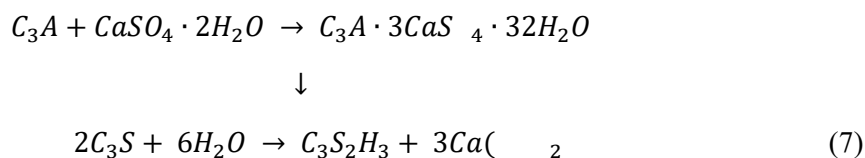
b) Mineralogická rovnice za normálních hydratačních podmínek

V prvním stádiu hydratace za přítomnosti sádrovce dochází ke vzniku ettringitu  $C_3A \cdot CaSO_4 \cdot 32H_2O$ , který později přechází na monosulfát  $C_3A \cdot CaSO_4 \cdot 12H_2O$ . Ettringit se vyznačuje krystalickou jehlicovitou strukturou, zatímco krystaly monosulfátu mají destičkový tvar. Vznikají tedy AFt a AFm fáze.



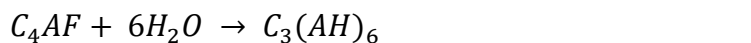
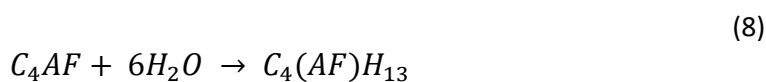
Při hydrataci  $C_3A$  společně se sádrovcem vznikne na povrchu zrn ettringit, který je ve vodě nerozpustný a výrazně zpomalí průběh hydratace až do té doby, než dojde k hydrataci

C<sub>3</sub>S a začnou se uvolňovat ionty Ca<sup>2+</sup> a OH<sup>-</sup>. V případě hydratace bez přítomnosti sádrovce, vzniká obrovskou rychlostí C<sub>4</sub>AH<sub>13</sub>, který velmi rychle tuhne a znemožňuje zpracování betonu. Mechanismus tuhnutí C<sub>3</sub>A:

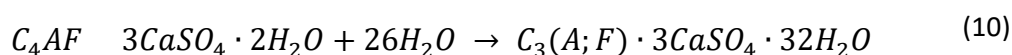


#### 2.6.4 Hydratace brownmilleritu

Při reakci vody s feritovou fází vznikají podobné produkty jako C<sub>3</sub>A ale za podstatně delší dobu. Při zvyšování poměru A / F dochází k nárůstu rychlosti reakce. Výsledkem hydratace brownmilleritu je hlinitoželezitý hydrogrossulát C<sub>3</sub>(A, F)H<sub>6</sub>.

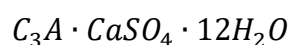


V případě přítomnosti sádrovce vzniká hlinitoželezitý ettringit.



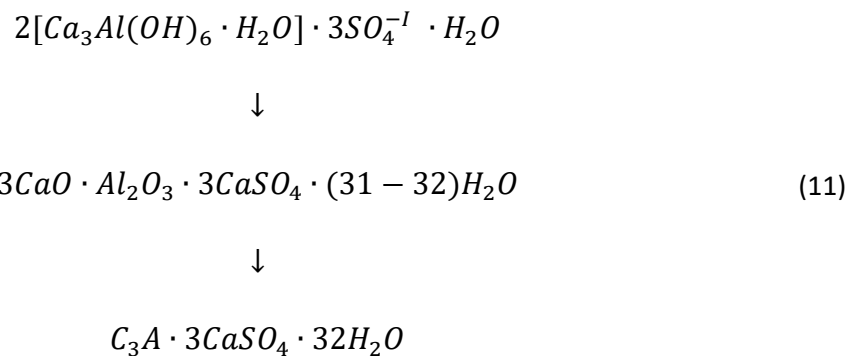
#### 2.6.5 AFm a AFt fáze

AFm a AFt fáze jsou pojmenování skupiny fází, pro které platí, že písmeno A odpovídá molekule oxidu hlinitého Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, písmeno F molekule oxidu železitého Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Tyto fáze dále obsahují jednu molekulu kationtu Ca<sup>2+</sup> nejčastěji s aniontem SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> či CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> pro AFm (m = mono) nebo se třemi molekulami pro AFt (t = tri). AFm lze obecně zapsat vzorcem [Ca<sub>2</sub>(Al,Fe)(OH)<sub>6</sub>]·X·xH<sub>2</sub>O. Jejím nejvýznamnějším zástupcem je monosulfát.

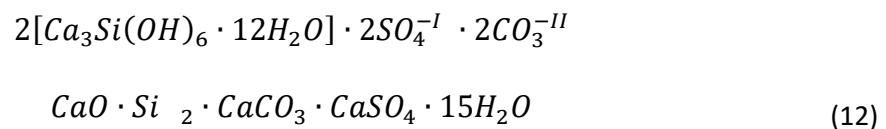


Obecný vzorec AFt je [Ca<sub>3</sub>(Al,Fe)(OH)<sub>6</sub>·12H<sub>2</sub>O]<sub>2</sub>·X<sub>3</sub>·xH<sub>2</sub>O, kde hodnota x se pohybuje v rozmezí 0 – 2. Hlavním představitelem je vodnatý krystalický minerál ettringit. Vzniká

v počátečních fázích hydratace cementu, kdy sírany, jež jsou záměrnou složkou cementu, reagují se slínkem a tvoří na povrchu C<sub>3</sub>A a C<sub>4</sub>AF vrstvu, která zabraňuje jejich kontaktu s vodou a zároveň vzniká tzv. primární ettringit. Pokud dojde k zeragování veškerých volných síranů ettringit se přemění na monosulfát. Kromě primárního ettringitu vzniká v pozdější fázi hydratace cementu i ettringit sekundární. Vzniká v pórovém systému zatvrdlého cementového tmelu. Při jeho vzniku dochází k nárůstu objemu až 270 % a ten vede k vnitřnímu pnutí jehož následkem dochází k drcení, ke vzniku trhlin a v nejhorším případě ke zhroucení struktury.



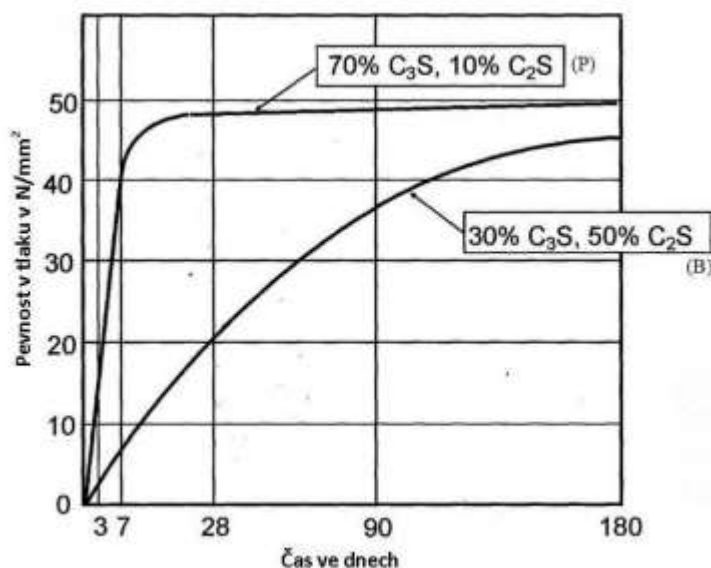
Do AFt se řadíme i thaumasit, který krystaluje v hexagonální soustavě stejně jako ettringit. Rozdíl mezi těmito minerály jen v tom, že thaumasit obsahuje místo Al iont Si.



## 2.7 Aktivace belitu a aktivní belitické cementy

V poslední době roste v cementárnách s ohledem na snižování emisí CO<sub>2</sub> a snížení spotřeby energie snaha o vyzkoušení a zavedení nových postupů při výrobě cementů, a to zejména cementů s vyšším obsahem belitu. Oproti běžnému portlandskému cementu, kde převažující část tvoří alit zaujímající cca 50 – 70 % slínku a belit pouze 20 %, je obsah toho slínkového minerálu u cementu bohatých na belit přibližně 60 % a alit zaujímá pouze třetinu této hodnoty. Belitické cementy zaručují odolnější hydratovanou matici než u portlandských cementů s vyšším obsahem alitu, a tím vyšší konstrukční odolnost. Belitické cementy se vyznačují zejména nízkým hydratačním teplem, čehož je využito při stavbě masivních

staveb, podzemních pracích apod. Masivní stavby se skládají z mnoha velkých betonových bloků. Obyčejný portlandský cement nelze použít z důvodu příliš vysokého vývinu hydratačního tepla, jež potom zůstává nahromaděno ve hmotách a při poklesu teplot a chladnutí těles dochází k vnitřním pnutím, které se projeví trhlinami. Nevýhodou je však jejich pomalý nárůst pevností. Z porovnání nárůstu pevností zobrazených na obrázku č.13 u cementu bohatého na belit a běžného portlandského cementu je patrné, že u belického cementu dochází k nárůstu pevnosti až v pozdějších fázích hydratace což je způsobeno výrazně nižším vývinem hydratačního tepla, než je u běžných portlandských cementů. Belický slínek tvořený belitem a mezerní hmotou, která je složena z  $C_3A$  a  $C_4AF$ , se zatím u nás nevyrábí vzhledem k nevyhovující pevnosti. Mohou být však i velmi efektivně použity pro výrobu směsných cementů.



**Obr. 13:** Porovnání nárůstu pevnosti cementu bohatého na belit (B) a běžného portlandského cementu (P). [35]

Zájem o tyto cementy s vysokým obsahem belitu se datuje přibližně k počátku sedmdesátých let. Zájem se zvyšoval díky globální energetické krizi, protože se čekalo, že na výrobu belických cementů se spotřebuje méně energie kvůli minimalizaci obsahu alitu, který v souladu s principy fázové rovnováhy vyžaduje teplotu alespoň 1250 °C. V některých zemích byl zájem o tento cement i kvůli tomu, že mohly být použity vápence s menším obsahem  $CaCO_3$ . V současné době je o tento cement zájem z toho důvodu, že inženýři se v návrhu více zaměřují na trvanlivost konstrukcí než na tradiční „pevnostní“ koncept. Má

se za to, že belit produkuje trvanlivější zhydratovanou maticí než běžné portlandské cementy s vysokým podílem alitu.

Výroba portlandského slínku vyžaduje velké množství tepelné energie (přibližně 3100 MJ/t slínku). Tato energie je nutná, aby bylo dosaženo v surovinové moučce teploty přes 1450 °C, tudíž aby byla možná tvorba alitu, který určuje požadovanou kvalitu cementu. Jedním přístupem k redukci spotřeby energie ve výrobě cementu je snížení stupně nasycení vápencem v surovinové moučce. Toto vede ke zvýšení obsahu belitu a snížení obsahu alitu ve slínku. Snížení množství  $\text{CaCO}_3$  v surovinové moučce za účelem výroby belitického cementu snižuje požadavek na množství energie o 15-20 % pro stupeň nasycení vápencem 80-85 %. Pevnost belitických cementů je však velmi malá kvůli pomalé hydrataci belitu. Tomu může být zabráněno několika technikami. Belit může být mechanicky aktivován, jeho více reaktivní formy mohou být stabilizovány nebo pomocí hydrotermálních pochodů může být vyroben materiál s velkým měrným povrchem. V poslední době na sebe upoutal pozornost vývoj cementů beliticko-sulfoaluminátových, který vede k úspoře energie, protože může být vyroben při nižší teplotě (1300-1350 °C).

Jeden takový cement obsahující jako hlavní fáze  $\text{C}_2\text{S}$ ,  $\text{C}_4\text{A}_3\text{S}^*$ ,  $\text{C}_4\text{AF}$  a  $\text{CS}^*$  byl vyroben a popsán mnoha výzkumníky. Ačkoli tyto cementy mohou být užitečné, měly by se kombinovat s dalšími produkty, aby bylo dosaženo optimálních mechanických a chemických vlastností. Tyto produkty jsou částečně belitické cementy, avšak jejich reaktivita je nižší než u běžných cementů (hlavně v raném stadiu). Dále větší obsah síranů v minerálech omezuje jejich použití v praxi. Chemická stabilizace reaktivních forem belitu může být provedena mnoha prvky, přičemž stabilizační efekt závisí na jejich množství a povaze. Přítomnost různých poměrů stabilizátorů v  $\text{C}_2\text{S}$  mřížce vede ke vzniku reaktivních pevných roztoků. Nedávné studie ukazují převahu  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  a  $\text{BaO}$ . Ačkoli tyto sloučeniny snižují reaktivitu belitické fáze v raném stadiu, z dlouhodobého hlediska mohou výrazně zvyšovat mechanické vlastnosti. Vztah mezi fázovým složením, rychlostí ochlazování a obsahem alkálií v belitu byl studován jinými autory. Výsledky těchto studií ukazují, že pro slínek s faktorem LSF (faktor syčení vápnem) 75-80% stabilita  $\alpha'$  fáze odpovídá vysokému obsahu alkálií i rychlému ochlazování. Výroba reaktivního belitického cementu pomocí chemické stabilizace byla studována dalšími autory, například stabilizátory  $\text{NaF}$ ,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  a  $\text{MnO}$  nebo různými vstupními materiály. Podle těchto výzkumů s pomocí chemické stabilizace nebylo možno vyrobit belitický cement s vyšší hydraulickou reaktivitou v raném stadiu i přes vyšší vypalovací teploty (přes 1200 °C). [1] [3] [5] [8]

### 2.7.1 Chemická aktivace

Pro chemickou stabilizaci se nejčastěji používají oxidy, jako jsou  $K_2O$ ,  $Na_2O$ ,  $SO_3$ ,  $B_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$ , který při dávce do 1 % dělá belit v počátečních pevnostech méně reaktivní, ale naopak při dlouhodobých pevnostech se jeví velmi efektivní. Dále pak to může být oxid  $Cr_2O_3$  a  $BaO$ , jenž se při dávce 0,5 % podílí na zlepšení pevnosti u cementů s nižším stupněm sycení vápnem. Účinky výše zmíněných oxidů na hydraulicitu lze rozdělit do dvou typů. První z nich probíhá tak, že tyto vedlejší oxidy se vysrážejí jako samostatná fáze v mikroskopické podobě a vytváří napětí v mřížce. U druhého typu mohou být části iontů  $Si^{4+}$  v mřížce nahrazeny jinými ionty, a to v závislosti na požadavcích elektroneutality. Dalším faktorem, který může ovlivnit chemickou stabilitu je hodnota sycení vápnem. Pro cementy s vyšším obsahem belitu by se tato hodnota měla pohybovat od 78 do 83. V nepřítomnosti síry a při nízkém sycení vápnem, velká část alkálií vstupuje zejména do belitu, což vede ke stabilizaci hydraulicky aktivnějších modifikací  $\alpha$  a  $\alpha'$ .

Dalším možným způsobem je mechano-chemická aktivace. Tento způsob je založen na tom, že zvyšující se počáteční reakční rychlost reakce anorganických pojiv závisí na jejich jemnosti. Se zvyšováním měrného povrchu těchto pojiv se úměrně zvyšuje i rychlost hydratace. Hodnota měrného povrchu je však omezená horním limitem, a to do cca 1000  $m^2/kg$ . Při prodlužování mletí pevné látky v mlecím zařízení tento měrný povrch narůstá až do maxima. V případě pokračování mletí může docházet k snižování této hodnoty, což je způsobeno mikroplasticitou extrémně jemných částic, která způsobuje postupnou aglomeraci působením mechanických sil. Kromě toho, může zvýšení měrného povrchu prodlužováním mlecí doby, způsobit mechano-chemickou aktivaci materiálů a tím zvýšit jeho chemickou reaktivitu. [4]

### 2.7.2 Remeltingová reakce

Nověji je pro hydraulickou aktivaci belitu využívána tzv. remeltingová reakce, kde dochází řízením teploty, chlazení a obsahu příměsí k fázovým přechodům spojených s uvolňováním kapalně fáze a rozrušením krystalů  $C_2S$ . [4]

Krystaly belitu vytvoří 6 setů dvojitych  $\alpha_H$ -fázových lamel při změně modifikace z  $\alpha$  na  $\alpha_H$ . Během dalšího ochlazování dochází ke remeltingové reakci v krystalech s heterogenní nukleací a k růstu tekuté fáze na hranici lamel. Kapalina sférického tvaru

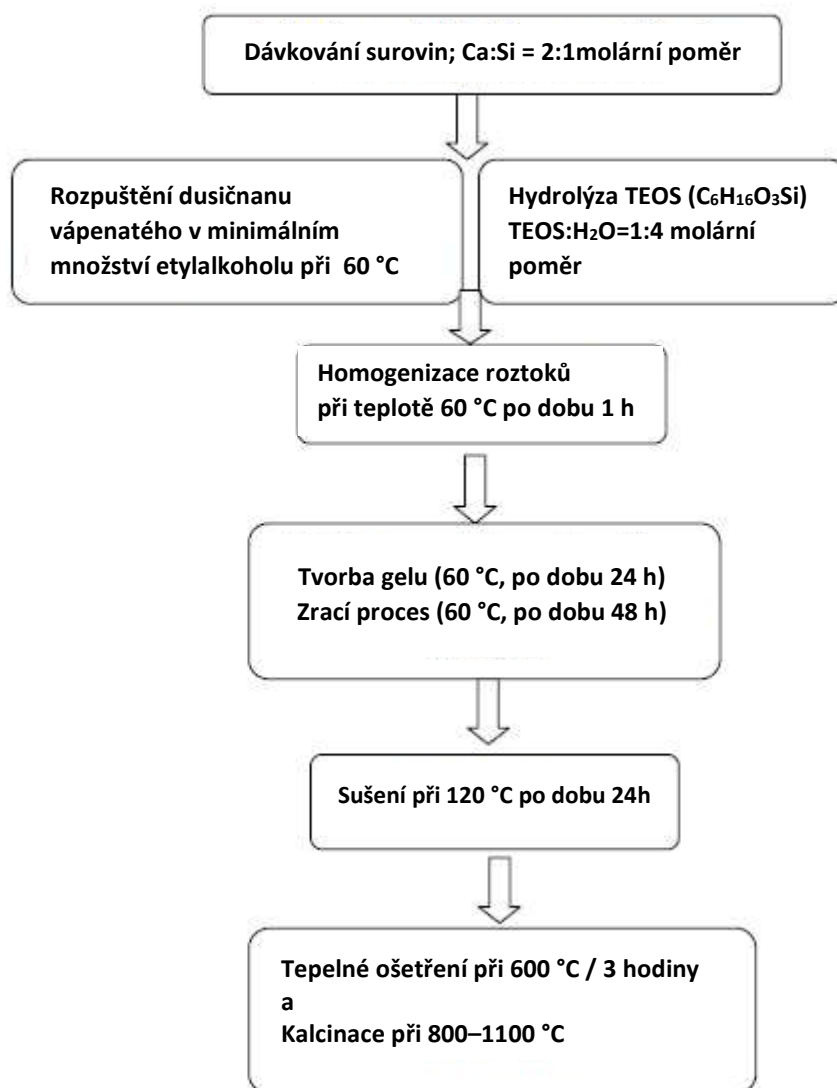
(kolem 0,1  $\mu\text{m}$  v průměru) je tvořena až ze 70 %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 20 %  $\text{CaO}$  a 10 %  $\text{SiO}_2$  (hmotnostních) při teplotě 1100  $^\circ\text{C}$ , a při rychlém ochlazení tvoří sklo. [25]

Remeltingová reakce je neobvyklá rozkladná reakce, ve které se pevná složka rozkládá na další pevnou a kapalnou fázi během ochlazení. Reakce jiných silikátů než  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  v pevném roztoku nebyla nikdy popsána. Pokud je  $\text{C}_2\text{S}$  s velkým množstvím nečistot, je ochlazen ze své stabilní teplotní oblasti, rozkládá se na kapalinu a  $\alpha_{H'}$ - $\text{C}_2\text{S}$ , které mají menší koncentraci nečistot. Po této přeměně nastává remeltingová reakce uvnitř vzniklých zrn  $\alpha_{H'}$  modifikace, vytvoří se zárodky kapalné fáze, která narůstá nehomogenně na rozhraní lamel, což má za následek snížení obsahu nečistot v původní  $\alpha_{H'}$  modifikaci. Reakci vždy předchází polymorfni přechod z  $\alpha$  na  $\alpha_{H'}$ , která vytváří 6 setů  $\alpha_{H'}$ -fázových lamel bez změny v chemickém složení. Reakce byla aplikována na zlepšení hydratační aktivity a melitelnosti belitických cementů. Modifikovaný cement se skládal hlavně z belitu, ve kterém k reakci zpětného tavení dostatečně docházelo, díky čemuž se lišil od typických belitických cementů. V obyčejném portlandském slínku vykazují krystaly belitu někdy mikrostruktury vyvolané zpětným tavením, zejména když byly slínky pomalu chlazené. Tyto mikrostruktury nesou bohatou informaci o procesních podmínkách během chlazení. Tedy termální historie slínek by byla odvoditelná z kvantitativních výsledků reakčních produktů. Výsledná rozmanitost mikrostruktur závisí jak na počáteční teplotě rychlého chlazení, tak na rychlosti chlazení. [25]

### **2.7.3 Metoda sol – gel**

Křemičitan vápenatý byl syntetizován metodou sol-gel za použití  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  a TEOS ( $\text{C}_6\text{H}_{16}\text{O}_3\text{Si}$ ) jako surovina s  $\text{CaO} / \text{SiO}_2 = 1:2$ . Výroba metodou sol-gel představuje lepší přístup pro výrobu čistého  $\text{C}_2\text{S}$ . Tato metoda je efektivnější než konvenční příprava zahrnující vysoké teploty a vícestupňové kalcinace se středním mletím. Chování in-vitro bylo zkoumáno také namáčením dikalcia silikátového prášku v simulované tělesné tekutině (SBF) po dobu 7 dní. Výsledky z těchto studií indikují, že dikalcium silikát se zformoval v SBF hydrosilikátech jako hlavní mineralogická fáze a navázal malé množství fosforu z kapaliny jako fosforová fáze. [30]

Jedna z metod pro získání dikalcium silikátu metodou sol-gel



Také je znám výzkum zabývající se  $\beta$ -Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> – cementy vyráběnými z alternativních vstupních surovin, jejich trvanlivostí a umělou výrobou. Na druhou stranu, rýžové slupky jsou dostupný materiál, produkovaný v mnoha zemích světa, obsahující asi 20–25 % oxidu křemičitého. Rýžové slupky jsou obvykle skladovány a spalovány na polích. Tato běžná praxe vede ke značnému poškození životního prostředí, protože částice oxidu křemičitého zůstanou ve vzduchu a potenciálně mohou způsobovat dýchací obtíže. Například v Brazílii se každoročně vyrobí přibližně  $2,5 \times 10^6$  tun prachu z rýžových slupek. K přípravě belitického cementu jsou rýžové slupky žíhány při teplotě 600 °C a tím dochází ke vzniku SiO<sub>2</sub> s vysokým měrným povrchem asi 21 m<sup>2</sup>/g. Tento popel byl v různých poměrech smíchán s CaO a BaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O tak, aby byl udržen poměr (Ca+Ba) / Si=2. Takto připravená směs byla

smíchaná s vodou v poměru 1:20 a následně vibrovaná ultrazvukem po dobu 60 minut. Poté byla vysušena a pálena na různé teploty v rozmezí 500 až 1100 °C. Cementy vypálené na teplotu kolem 700 °C se strukturou podobaly  $\beta$ -Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>. [27]

#### **2.7.4 Hydrotermální zpracování**

Mnoho pozornosti je věnováno výrobě reaktivního  $\beta$ -C<sub>2</sub>S pomocí hydratace z C-S-H v první fázi, s následným hydrotermálním ošetřením a na závěr s nízkoteplotním výpalem. Jedná se o vznik reaktivní belitové fáze v tzv. hydrotermálním procesu.

Hydrotermální zpracování bylo vyvinuto před několika lety Jiangem a Royem (1992). Má několik výhod před metodou slínování: nižší možnou teplotu a lepší kontrolu morfologie. Starší práce používající hydrotermální zpracování se zaměřovaly jen na výrobu belitu. Literatura (Kacimi a kol. 2010; Mazouzi a kol. 2014; Pimraksa a kol. 2009) naznačuje možnost výroby belitického cementu při teplotě nižší než 1000 °C použitím hydrotermální kalcinační reakce. Další výzkumníci použili létavý popílek jako alternativu na výrobu belitického cementu s malou spotřebou energie díky hydrotermálnímu zpracování. Během hydrotermálního ošetřování je aktivována pucolánová reakce létavého popílku (reakce mezi reaktivním SiO<sub>2</sub> a Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a Ca(OH)<sub>2</sub>), tedy dochází ke vzniku kalcium silikát hydrátu (CSH) a/nebo kalcium aluminát hydrátu (CAH) s velkým měrným povrchem. Hydratační produkty jsou následně dehydratovány kalcinací během teplot 500-1000 °C vedoucí ke směsi  $\beta$ -C<sub>2</sub>S,  $\alpha_L$ -C<sub>2</sub>S a mayenitu. Hydrotermální metoda použitá jinými výzkumníky pro výrobu belitického cementu s vápenatým létavým popílkem může být změněna pro optimalizaci výrobních parametrů. Tudiž teplota hydrotermálního ošetřování byla nastavena na 100 °C (místo 300 °C) a tlak na atmosférický (místo vysokého tlaku 1,4 MPa). Alkalický roztok NaOH byl nahrazen KOH, čímž došlo k redukci molární koncentrace z 1 M na 0,6 M a k době míchání z 5 na 4 hodiny. Metoda s těmito podmínkami byla použita poprvé na směsi aluminosilikátového odpadu. Předěšlé výzkumy používaly směsi velmi jemného létavého popílku, který je velmi vhodný na hydrotermální zpracování. Výpal surovinové směsi při 1000 °C vedl ke tvorbě reaktivních belitických fází ( $\alpha_L$  a  $\beta$ -C<sub>2</sub>S) v cementu bez náznaku alitu. Jiné fáze jako kalcium alumináty se v konečném produktu nacházely. Reaktivní fáze jsou velmi nestabilní a snadno se transformují v málo reaktivní fáze během chlazení slínku. Některé metody na výrobu reaktivních belitických fází a zlepšení hydraulické aktivity belitu byly vyvinuty během posledních několika desítek let. Mezi tyto metody patří chemické

aktivátory a strukturní stabilizátory reaktivních  $C_2S$  fází pro výrobu reaktivního belitu pomocí hydrotermálního zpracování. [26] [28][29]

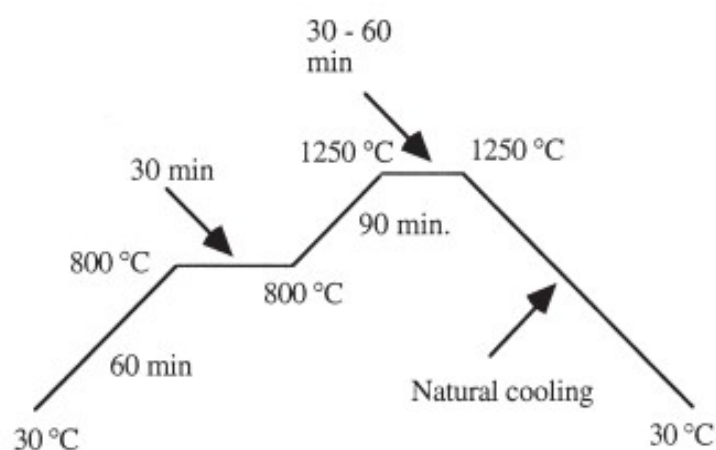
## 2.8 Jiné speciální nízkenergetické cementy na bázi belitu

Cementářství je v dnešní době pod těžkou kontrolou kvůli velkému množství emisí  $CO_2$  vzniklých při výrobě portlandského slínku. Některé odhady ukazují, že cementářství je zodpovědné za celých 5 % globálních antropogenních emisí  $CO_2$ . Běžný portlandský cement je některých případech nahrazován tzv. „nízkenergetickými cementy“. Tak jsou označovány cementy, u kterých byla při jejich výrobě snížena spotřeba energie. Pokud by se podařilo zajistit vyšší použití rozšíření těchto cementů mohlo by dojít při jejich výrobě ke snížení nežádoucích emisí  $CO_2$  a zároveň by mohlo dojít ke snížení nákladů na výrobu pojiv.

### 2.8.1 SAB - sulfoaluminátové belitické cementy

Kromě nutnosti velkého množství surovin bohatých na vápník (nebo vápenaté složky) tyto fáze vyžadují pro svůj vznik také spalování při vysoké teplotě. V důsledku toho má výroba portlandského cementu 2 hlavní problémy: spotřebu velkého množství surovin bohatých na vápenaté složky a spotřebu velkého množství energie. V současnosti se pozornost upíná na vývoj některých modifikovaných cementových slínek, které šetří energii. Jeden z takových cementů obsahující hlavní fáze  $C_2S$ ,  $4CaO \cdot 3Al_2O_3 \cdot SO_3 (C_4A_3S^*)$ ,  $C_4AF$  a  $CaO \cdot SO_3 (CS^*)$  byl vyroben a popsán mnoha autory. Tento speciální cement obsahuje  $C_2S$  a dvě síranové fáze  $C_4A_3S^*$  a  $CS^*$  namísto vysokoteplotních  $C_3S$  a  $C_3A$ . Směsi  $C_4A_3S^*$  slínek se liší od těch portlandských ve větším obsahu síranů, tudíž reakce a jejich produkty jsou docela odlišné od těch v běžném portlandském cementu. Výsledný požadavek na vápenec pro výrobu tohoto modifikovaného portlandského cementu je asi 50 % hmotnosti oproti 65 % pro běžný portlandský cement a taktéž potřebná teplota výpalu je nižší – 1200 °C namísto 1400-1500 °C. Tyto speciální cementy jsou běžně označovány jako kalcium sulfoaluminát-belitické (SAB) cementy. Má se za to, že cementy obsahující kalcium sulfoaluminát a reaktivní  $C_4AF$  mohou získat počáteční pevnost a další fyzikální vlastnosti z tvorby kalcium sulfoaluminátových hydrátů. Hydratace  $C_4A_3S^*$  fáze následuje velmi rychlou hydratační

reakci vedoucí k tvorbě jehličkovitého ettringitu, který je zodpovědný za rychlé časy tuhnutí sulfonáthlinitanových cementů. Dostupná literatura udává, že kalcium sulfonáthlinitan-belitové cementy byly převážně připraveny z chemických činidel, minerálů a průmyslových odpadních materiálů jako belitický odpad, vysokopeční struska nebo fosfosádrovec. Hlavním cílem této studie je příprava a charakteristika ekologického cementu z průmyslových odpadů jako prach z pytlových filtrů, nízkovápenatý popílek nebo vymývané kaly s vlastnostmi podobnými portlandskému cementu.



*Obr. 14: Schématický diagram výpalu používaného pro výrobu slínku [19]*

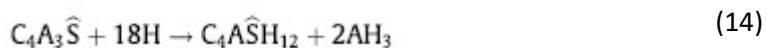
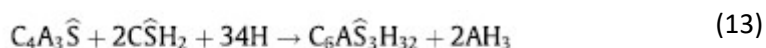
Během hydratace SAB cementů je množství hydroxidu vápenatého výrazně nižší než v průběhu hydratace portlandského cementu. To znamená, že se značně snížilo množství hydroxidu vápenatého pro pucolánovou reakci v sulfoaluminátových cementech.

Pro SAB cementy mohou být vyvozeny dva důsledky této skutečnosti, kterými jsou:

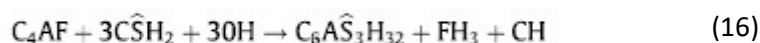
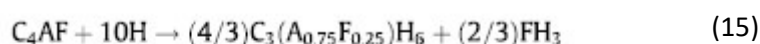
1. Charakteristické vlastnosti SAB směsi trpí díky malé míře dostupné vápencové pucolánové reakce hydratačních produktů. Tento důsledek vyžaduje znát vztahy mezi množství vzniklých hydratačních produktů, kvalitou vzniklé pórové struktury a vlastnostmi materiálu na bázi cementu.
2. Díky malému množství hydroxidu vápenatého při hydrataci SAB cementů je menší množství pucolánů potřebných pro SAB směs ve srovnání s běžným portlandským cementem. Pro PC je obsah pucolánů mezi 20 a 40 % optimální. Značně menší obsah pucolánů pro SAB cementy je doporučen. [19] [20]

## 2.8.2 CFAB - ferroaluminátové belitické cementy

Celosvětově více než 40 % produkce oceli probíhá v elektrických pecích (Electric arc furnace – EAF) a generuje 20 Mt ocelové strusky z elektrických pecí (electric arc furnace steel slag – EAFS). V Evropě se v roce 2010 37 % této strusky použilo při výrobě cementu a 18,8 % při výstavbě cest. Obecně obsah těžkých kovů ve strusce (převážně vanad a chrom) je problémový: obsah Cr<sup>VI</sup>, například, je omezen na 2 ppm ve finálním produktu podle EU Directive 2003. Posledních 30 let zaznamenaly nutnost výroby několika alternativních „zelených“ typů cementu. Na rozdíl od portlandského cementu mají všeobecně ve stavebnictví tyto nové varianty limitované uplatnění. Kalcium železitohlinitanové (Calcium Ferroaluminate – CFAB) nebo sulfonátaluminát-belitické cementy (Sulfoaluminate belite cements - CSAB) se nazývají „cementy třetí generace“ a našly omezené uplatnění v Číně. Železitohlinitanové cementy obsahují hlavně C<sub>4</sub>AF, C<sub>2</sub>S, C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S\* a CS\*. Výsledkem je, že jsou schopny nahromadit velký obsah železa a síry, pokud se pomelou s 16-25 % (hmotnostními) sádrovce. Ve srovnání s běžným portlandským cementem, který má C<sub>3</sub>S jako hlavní složku, tyto cementy vyžadují menší slinovací teplotu. Navíc jsou tyto slínky křehčí díky své větší porositě, v důsledku čehož vyžadují také méně energie potřebné k mletí. Rychlost hydratace C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S\* (rovnice 13) je velmi rychlá, vedoucí ke vzniku trisulfonátaluminát hydrátu (C<sub>6</sub>AS\*3H<sub>32</sub>, AFt). Při absenci adekvátního množství sádrovce reaguje C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S\* jen s vodou (rovnice 14) za tvorby monosulfonátaluminát hydrátu (C<sub>4</sub>AS\*H<sub>12</sub>, AFm). V obou případech vzniká také krystalický hydroxid hlinitý Al(OH)<sub>3</sub>.



Železitá fáze s nedostatkem anhydritu ve směsi hydratuje (rovnice 15) za vzniku hydrogranátu (C<sub>3</sub>(A<sub>0,75</sub>F<sub>0,25</sub>)H<sub>6</sub>), zatímco když je dostatek sádrovce, vznikají ettringit a AFm.(rovnice 16 a 17).



V průběhu hydratace železité fáze je možný také vznik dalších kalcium aluminátových fází, ačkoli tyto jsou metastabilní a vznik hydrogarnetů je upřednostňován. Díky nízkému pH, nízké porositě a schopnosti ettringitu a AFm fáze vázat na sebe těžké kovy, CSAB-CFAB cementy jsou zajímavé pro použití při zapouzdření polí s nebezpečným odpadem. Bylo navrženo, že hydrogranát může poutat velká množství  $\text{Cr}^{\text{VI}}$ . I tak však existují obavy: hlavní hydratovaná fáze ettringit je náchylný ke karbonataci, čímž je ohrožena trvanlivost, a občas mohou tyto cementy expandovat. [21]

### **2.8.3 BCT - Belit kalcium silikátaluminát ternesit**

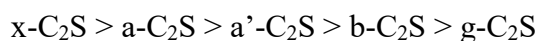
Průmysl zabývající se výrobou cementu je zdrojem zhruba 5 % globálních antropogenních emisí  $\text{CO}_2$ . V průměru výroba jedné tuny cementářského slínku vyprodukuje zhruba 800 kg  $\text{CO}_2$ . Z tohoto množství, asi 40 %, vzniká v důsledku spalovacích procesů, které jsou energeticky náročné. 60 % potom tvoří dekarbonizace vápence. Použitím alternativních paliv, jako jsou pneumatiky, masokostní moučky nebo čistírenské kaly, a jiných opatření, HeidelbergCement uspěl v redukci emisí  $\text{CO}_2$  na 0,621 t  $\text{CO}_2$  na tunu cementu. Další redukce skrze technologická opatření a použití alternativních paliv už je možná jen do velmi omezené míry.

Přísady mohou být použity pro další zlepšení bilance vypuštěného  $\text{CO}_2$  při výrobě produktů na bázi portlandského cementu. Tyto alternativní látky jsou vedlejší produkty z výroby oceli nebo tepelných elektráren spalujících uhlí a slouží jako surovina pro výrobu směsných cementů. Portlandský slínek je z části nahrazen například vysokopecní mletou struskou, létavým popílkem nebo křemičitým úletem, zatímco tyto přísady často vylepšují vlastnosti cementů. Toto je však možné jen omezeně z důvodu nedostupnosti vysoce kvalitních vstupních surovin.

Jeden ze slibných konceptů v této studii bylo pojivo na bázi kalcium silikátaluminát belitu (CSAB). Kalcium silikátaluminátové (CSA) cementy byly vyráběny v oboru stavební chemie už dlouhou dobu, hlavně v Číně. Převážně jsou používány jako mazanina, lepidlo na dlaždice a na speciální aplikace. Charakteristickou vlastností je rychlá tvorba ettringitu a tedy také velká počáteční pevnost (Obr. 2). Experimenty byly prováděny také s ohledem na jejich možnost použití jako konstrukčního materiálu, ale jejich trvanlivost zatím nebyla dostatečná. Nicméně Dr. Wolfgang Dienemann, ředitel globálního R&D HTC přináší pohled,

který stojí za povšimnutí: „Pokud zkombinujeme CSA cementy a jejich velké počáteční pevnosti s belitem (dikalcium silikát) – pomalu reagující slínkovou fází v klasickém portlandském cementu – bylo by možné zkombinovat výhody obou systémů v jednom cementu. Vznik ettringitu je zodpovědný za počáteční pevnost, zatím co hydratace belitu – jako u portlandského cementu – vede ke kalcium silikátovým hydrátům, které jsou trvanlivé a stálé. Tato kombinace se zdála slibná, takže jsme pokračovali ve výzkumu.

BCT ((Belit kalcium silikátaluminát ternesit) kombinuje technologii CSA-cementu s klasickou technologií portlandského cementu. V případě kalcium silikátaluminátu (CSA) to znamená rychlou tvorbu ettringitu s velkými počátečními pevnostmi. Tudíž tento cement není povolen v nosných konstrukcích kvůli snížené trvanlivosti a teplotní stabilitě ettringitu. Belit ( $C_2S$ ) je nicméně známý jako pomalu hydratující fáze v OPC (běžný portlandský cement), čímž zvyšuje trvalou pevnost (po týdnech a měsících). Belit se tvoří v odlišných modifikacích s různou kinetikou:



Stabilizace  $\alpha'$ -belitu ( $\alpha'$ - $C_2S$ ) je dosaženo přidáním bóru nebo fosforu. Abychom získali dostatečnou reaktivitu belitu pro rychlou výstavbu, přidání bóru nebo fosforu za velmi rychlého chlazení je klíčové. [31] [32]

V roce 2010 výzkumníci z HTC (The HeidelbergCement Technology Center) začali s výzkumem chemie cementu BCT za různých podmínek. Dienemann: „Poprvé jsme se podívali zblízka na slínkovou fází ternesitu, která byla dosud považována za inertní. Tato fáze nereaguje s čistou vodou, ale pokud pórový roztok obsahuje hliník, objeví se okamžitá chemická reakce a vznikne pevná struktura.“ Po prvních úspěšných testech výpalu v laboratoři HTC zaregistrovala 2 patenty na výrobu slínku obsahujícího ternesit (Belit kalcium silikátaluminát ternesit – BCT) na konci léta 2012 a 4 patenty pro aplikace používající slínky s obsahem ternesitu v různých pojivových systémech (typech cementu). Výhody slínku s obsahem ternesitu jsou jasné: kvůli chemickému složení a výrobě za nízké teploty generuje tento produkt o 30 %  $CO_2$  méně než obyčejné portlandské cementy. Výroba je také energeticky efektivnější, protože teplota výpalu je o 150-200 °C nižší a spotřeba paliva je nižší asi o 10 %. Náklady na elektřinu pro celý proces jsou také sníženy asi o 15 %, protože je potřeba méně energie, převážně pro mletí. V roce 2013 byl spuštěn první velký test

v cementárně Heidelberg v Německu, kde byl nový cement vyroben poprvé s existující cementářskou technologií. [32]

Výroba ternesit belit kalcium silikátaluminát železitanového slínku má potenciál zlepšení a optimalizace slínků a cementů založených na kalcium silikát hlinitanu. Tyto typy slínků mohly být vyrobeny podobným způsobem jako (belitové) kalcium silikát aluminátové slínky, ale při teplotě 900-1300 °C. Ternesite  $C_5S_2S$  (označení použité: A =  $Al_2O_3$ , C = CaO, F =  $Fe_2O_3$ , H=  $H_2O$ , K =  $K_2O$ , M = MgO, S =  $SiO_2$ , T =  $TiO_2$ , S' =  $SO_3$ ) je kalcium sulfosilikát známý taky jako sulfospurrit. Aby ternesit vznikl nebo se stabilizoval při teplotě nad 1200 °C, je nutné přidat mineralizátor jako fosfáty nebo fluoridy. Další možností vzniku ternesitu je metodologie vyvinuta autory a založena na dvoukrokovém slinovacím procesu. V prvním kroku je slínek slinován při teplotě alespoň 1250 °C. V druhém kroku dochází k pomalému ochlazování neboli „druhému slinování“ díky snížení teploty z 1200 na 800 °C. Kromě výhod spojených s úsporou energie je tato metoda nutná, pokud jsou použity málo kvalitní vstupní suroviny na výrobu slínku. Tyto materiály obsahují velké množství krystalických fází, jako složky melilitu nebo melilitických skupin. Obecně jsou tyto fáze stabilní při teplotě cca 1200 °C. Nárůst teploty na 1250 a někdy až na 1350 °C je vyžadován pro jejich rozklad. [33]

### 3. VÝZKUM NA FAKULTĚ STAVEBNÍ VUT V BRNĚ

Téma zabývající se zvýšením reaktivity belitického slínku je v současné době velmi aktuální. Zejména s ohledem na ekonomickou a ekologickou efektivitu výroby. Metodika prací spočívá v modifikaci surovinové moučky draselnými ionty v podobě uhličitanu a síranu draselného v množství odpovídajícím 1 % a 2 %  $K_2O$  vztaženo na hmotnost slínku a následnému výpalu nízkenergetickými režimy. V rámci prací Ing. Petra Přehnalá bylo sledováno, jakým způsobem dochází k ovlivnění reaktivity belitického slínku, do jehož struktury byly záměrně vnášeny draselné ionty v podobě uhličitanu draselného. Obě jeho práce se zabývaly fázovým složením vypálených slínků a průběhem hydratačních procesů. Nízkenergetické výpaly byly vedeny za podmínek (pálicí teplota/izotermická výdrž):

950 °C / 1h, 950 °C /3h, 950 °C/5h,

1050 °C/1h, 1050 °C/3h, 1050 °C/5h,

1150 °C/1h, 1150 °C/3h, 1150 °C/5h.

Na základě výsledků těchto prací zabývajících se fázovým složením vypálených belitických slínků a technologickými vlastnostmi vyplývá následující:

- Základními složkami surovinové moučky byly  $CaCO_3$ ,  $SiO_2$  a  $K_2CO_3$  společně s max. 2 % ostatních oxidů. Oxidy související negativně s kinetikou tvorby dikalcium silikátu byl zastoupeny jen v řádu setin, a proto mohl být jejich vliv zanedbán.
- Modifikace draselnými ionty podstatně zvýšila kinetiku tvorby dikalcium silikátu. Jestliže např. proces výpalu nemodifikované surovinové moučky vedl při teplotě 950°C i při nejdelší izotermické výdrži pouze ke stádiu kalcinace, byla za tohoto režimu u vzorku modifikovaného 2 %  $K_2O$  počáteční tvorba belitu jednoznačně prokazatelná. Stav ukončené tvorby dikalcium silikátu pak vykazaly vzorky modifikované 2 %  $K_2O$  již při výpalu na 1050 °C a izotermické výdrži 3 hodiny.
- Pevnosti slínků rostly při daném pálicím režimu úměrně se zvyšujícím se obsahem  $K_2O$  v surovinové moučce. Při režimech s teplotou 950 °C byl ve vypalovaných soustavách i přes provedenou modifikaci draselnými ionty nedostatek tepelné energie k procesu tvorby dikalcium silikátu, a pevnosti byly nízké. Naopak při režimech s pálicí teplotou 1150 °C se vzniklé slínky staly zpravidla již méně reaktivními

v důsledku lepší konsolidace struktury vzniklého belitu. Nejvyšších pevností dosahovaly vzorky vypalované na teplotu 1050 °C, a to po dobu 3 i 5 hodin, a modifikované 1 až 2 % K<sub>2</sub>O.

- Jako optimální pálicí režim, za kterého dojde k maximální syntéze belitu, se jeví 1050°C/5. Modifikace 1 % K<sub>2</sub>O do jisté míry katalyzuje tvorbu belitu, ale ve srovnání s vyšší dávkou, tedy s K<sub>2</sub>O ve výši 2 % je podstatně méně účinná.

Z výsledků diplomové práce Ing. Petra Přehnal zkoumající fázové složení hydratovaných slínek je patrné:

- Hydratační rychlost slínek modifikovaných 2 % K<sub>2</sub>O je podstatně vyšší, než je tomu u slínek referenčních.
- Stupeň hydratace se u slínek bez přídavku modifikující přísady mezi 7 a 90 dnem uložení pohybuje kolem 20 %, zatímco u vzorků s 2 % K<sub>2</sub>O je tato hodnota až 40 %.
- U vzorku s 2 % K<sub>2</sub>O se stupeň hydratace po dosažení maxima při pálicím režimu 1050°C/5 s další rostoucí ostrovní výpalu snižuje. Tento efekt souvisí s pokračující konsolidací struktury krystalů belitu v důsledku velmi ostrého pálicího režimu a počínající odpařování K<sub>2</sub>O, což má za následek snižování reaktivity. [37]

**Tabulka 2:** Stupeň hydratace belitu mezi 7. a 90. dnem hydratace SH v %. [37]

Pálicí režim	Označení slínku	
	B0	B2
950/1	0	0
950/3	0	13,3
950/5	0	38,7
1050/1	13,6	13,9
1050/3	26,6	41,3
1050/5	21,9	45,1
1150/1	6,3	21,5
1150/3	29,6	29,6
1150/5	15,1	4,5

B0 – surovinová moučka bez modifikujících přísad

B2 – surovinová moučka s modifikující přísadou v dávce 2 %

## 4. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

### 4.1 Cíl

Cílem diplomové práce byla příprava belitu za účelem potenciálního zvýšení jeho reaktivity formou chemické aktivace. Při návrhu experimentálních činností se vycházela jednak z dosud provedeného výzkumu v dané problematice na ústavu THD [35, 37], a dále z dostupné zahraniční literatury [6].

### 4.2 Metodika

V rámci experimentální práce byla provedena chemická aktivace reaktivity belitu formou vnášení draselných iontů, o kterých se očekává, že budou ve struktuře  $C_2S$  polymorfně substituovat vápenatý iont a vyvolá tak strukturní defekty. Za tímto účelem byla surovinová moučka pro výpal belitu modifikována draselnými ionty v podobě potaše,  $K_2O$ . Potaš byla dávkována ve formě uhličitanu draselného,  $K_2CO_3$ , a síranu draselného,  $K_2SO_4$ .

Návrh složení surovinové moučky a pálicího režimu byl proveden na základě studie Weselssky a spol. [6]. Modifikace draselnými ionty a pálicího režimu byl převzatý z dřívějších studií na ústavu THD.

Metodicky lze práci rozdělit do následujících bodů:

- příprava surovinové moučky bez a s přídavkem  $K_2CO_3$  a  $K_2SO_4$ ,
- výpal surovinové moučky pálicí režimem 1450 °C s izotermickou výdrží 5 hodin (1450/5) – návrh výpalu podle Wesselského [6]
- výpal surovinové moučky teplotním režimem 1150 °C s izotermickou výdrží 3 hodin (1150/3) – návrh výpalu na základě předchozích studií [35, 37]
- mineralogický rozbor vypálených belitických slínek pro oba režimy pomocí X-ray difrakční (XRD) analýzy a vyhodnocení dosažených výsledků,
  - vyhodnocení teplotního režimu 1450/5,
  - vyhodnocení teplotního režimu 1150/5,
  - porovnání obou režimů mezi sebou,

- porovnání testovaných teplotních režimů s dosahovanými výsledky z dřívějších prací na ústavu THD.
- výpočet velikosti krystalické mřížky pomocí programu HighScore,
- přímý pohled na mikrostrukturu vypálených vzorků pomocí skenovací elektronové mikroskopie (SEM)

### 4.3 Postup prací

Vstupní suroviny pro výrobu a následný výpal surovinové moučky byly uhličitán vápenatý ( $\text{CaCO}_3$ ), amorfni oxid křemičitý ( $\text{SiO}_2$ ) a stabilizátor v podobě kyseliny borité ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ). Jako modifikující přísady pro zvýšení hydraulické aktivity belitického slínku byl použit uhličitán ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ ) a síran draselný ( $\text{K}_2\text{SO}_4$ ).

Návrh složení surovinových moučky byl použit podle studie Wesselského [6], viz. tabulka 3. Výpočet dávkování  $\text{CaCO}_3$  a  $\text{SiO}_2$  vycházel ze stechiometrického poměru  $\text{CaO}:\text{SiO}_2$  v čistém dikalcium silikátu. Obsah draselných iontů z  $\text{K}_2\text{CO}_3$  a  $\text{K}_2\text{SO}_4$  byl vypočten tak, aby ve výchozí surovinové směsi bylo 1 a 2 hm. %  $\text{K}_2\text{O}$  na předpokládaný obsah belitu,  $\text{C}_2\text{S}$  ( $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ ).

Složení jednotlivých surovinových směsí pro výpal belitického slínku je uvedeno v tabulce 4. Všechny tyto suroviny byly v sypkém stavu a navážka jednotlivých vzorků činila 100 g. Postup přípravy jednotlivých vzorků probíhal stejným způsobem.

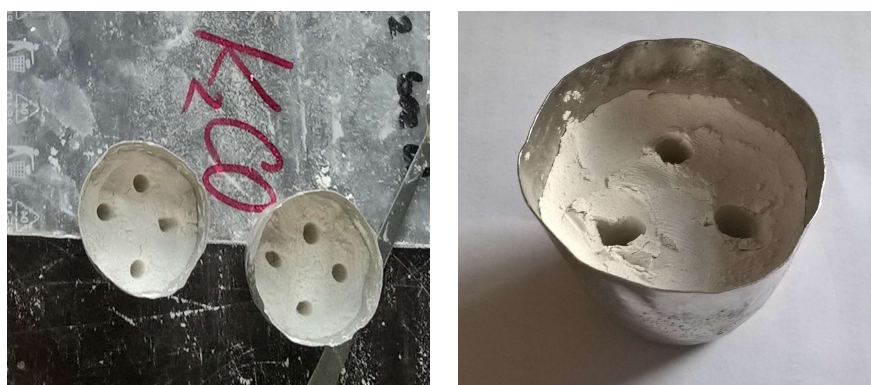
**Tabulka 3:** Složení surovinové moučky pro výpal belitického slínku [6].

	$\text{CaCO}_3$	$\text{SiO}_2$	$\text{H}_3\text{BO}_3$
$\beta\text{-C}_2\text{S}$	115,752	34,745	0,354
	Ca/Si = 2,000	-	B/Si = 0,010

**Tabulka 4:** Složení jednotlivých surovinových směsí pro výpal belitického slínku

Označení vzorků	Obsah složky v % hm.				
	Vápenec	SiO <sub>2</sub>	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Referenční	76,733	23,033	0,235	-	-
1 % K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	75,995	22,811	0,232	0,961	-
2 % K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	75,272	22,584	0,230	1,903	-
1 % K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	75,794	22,751	0,232	-	1,222
2 % K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	74,861	22,471	0,229	-	2,438

Po navážení vstupních surovin bylo potřeba dosáhnout dokonalé zhomogenizované směsi. Pro tento účel byl použit planetový mlýn vyznačující se velmi rychlým a efektivním mletím. Mletí probíhalo v kapalině a při 300 otáčkách za minutu po dobu 10 minut. Takto zhomogenizovaná směs byla vysušena v horkovzdušné sušárně při teplotě cca 105 °C, aby došlo k odpaření fyzikálně vázané vody. Vysušený vzorek byl podrcen v hmoždíři na velikost zrn menší než 0,063 mm. Suchá, homogenizovaná prášková směs byla dána do platinového kelímku, tak aby zaujímala objem přibližně do 2/3, zhutněna a následně do ní byly vyhotoveny důlky, jak je zobrazeno na obr. 15, aby se zabránilo tvorbě sintrovaného jádra ve středu vzorku a také pro snadnější odvod CO<sub>2</sub> při rozkladu CaCO<sub>3</sub>. Následoval vlastní proces výpalu.



**Obr. 15:** Úprava vzorků před výpalem

Pro výpal belitického slínku byla použita superkantalová pec. Vzorky byly vypáleny při těchto pálicích režimech:

1. teplota výpalu 1150 °C a izotermická výdrž 3 hodiny
2. teplota výpalu 1450 °C a izotermická výdrž 5 hodin

Po vytažení vzorků z pece bylo zapotřebí jejich prudkého ochlazení, aby se zamezilo vzniku nežádoucí gama fáze belitu. Ochlazování bylo provedeno proudem vzduchu prostřednictvím tlakové pistole a elektrických ventilátorů. Po vychladnutí byly vzorky opět pomlety v planetovém mlýně při 300 otáčkách za minutu po dobu 3 minut, vloženy do samouzavíratelných sáčků a umístěny v exsikátoru se silikagelem.

Následně byly tyto vzorky podrobeny stanovení mineralogického složení pomocí následujících analýz:

- XRD – pro kvalitativní fázovou analýzu vzorků (identifikaci krystalických látek) a získání přesných dat pro výpočet mřížkových parametrů,
- SEM – pro zobrazení povrchů jednotlivých vzorků při zvětšení 1 000 až 20 000 krát.

#### **4.4 Charakteristika vstupních surovin a použitých přístrojů**

##### **Použité suroviny**

Výchozím bodem každé syntézy je komerčně dostupná chemická látka v práškové formě. Čistota této látky by měla přesáhnout 99 %. Nečistoty pod 1 % by neměly mít vážnější vliv na syntézu slínku. Na druhou stranu i malé množství nečistot může vést k nežádoucí stabilizaci určitých fází prostřednictvím substituce, jako třeba u oxidu železa s čistotou 97 až 98 %, jenž obsahuje vyšší množství síry. Tato nečistota vede k vytvoření síranu hlinitanu vápenatého, např. Yeelimite, když se snaží syntetizovat čistý C<sub>4</sub>AF. Po dosažení uspokojivé čistoty je nezbytné rozemlít vzorek na požadovanou jemnost. Ta může mít vliv na reaktivitu produktu. Velikost částic by měla odpovídat jemnému prášku, tj. zrna velikosti 0,063 mm. Zvláště pro SiO<sub>2</sub> je výhodné použít velmi malou velikost částic, jelikož zvyšuje reaktivitu v průběhu slinování. Jako nevýhodu, můžou velmi jemné částice způsobit problémy v průběhu homogenizace, jelikož může snadno dojít k nalepení na stěny nádoby a mlecí tělesa v průběhu mletí.

Pro přípravu surovinových směsí byl použit:

- uhličitan vápenatý srážený, p.a., výrobce Penta s.r.o.
- amorfni oxid křemičitý p.a., výrobce Lach-Ner, s.r.o.
- kyselina boritá p.a., výrobce Penta s.r.o.
- uhličitan draselný, p.a., výrobce Penta s.r.o.
- síran draselný, p.a., výrobce Penta s.r.o.

### Použité přístroje

Pro účely experimentu byl použit planetový mlýn PULVERISETTE 6 od firmy FRITSCH, která je umístěna v laboratořích ústavu THD, viz obr. 16. Mlecí zařízení se skládá ze dvou částí, misky a mlecích koulí. Obě tyto části jsou z oceli. Objem mlecí misky je 0,5 l, průměr koulí činí 20 mm v celkovém počtu 25-ti kusů.



**Obr. 16:** Planetový mlýn PULVERISETTE 6

Pro vysušení vzorků byla použita horkovzdušná sušárna od firmy Binder typu FD 53, která je umístěna v laboratořích ústavu THD, viz obr. 17.



**Obr. 17:** Sušárna Binder FD 53

Pro výpaly slínek byla použita superkanthalová pec CLASIC 1017S, která je umístěna v komplexní vědecké instituci AdMaS, viz obr. 18.

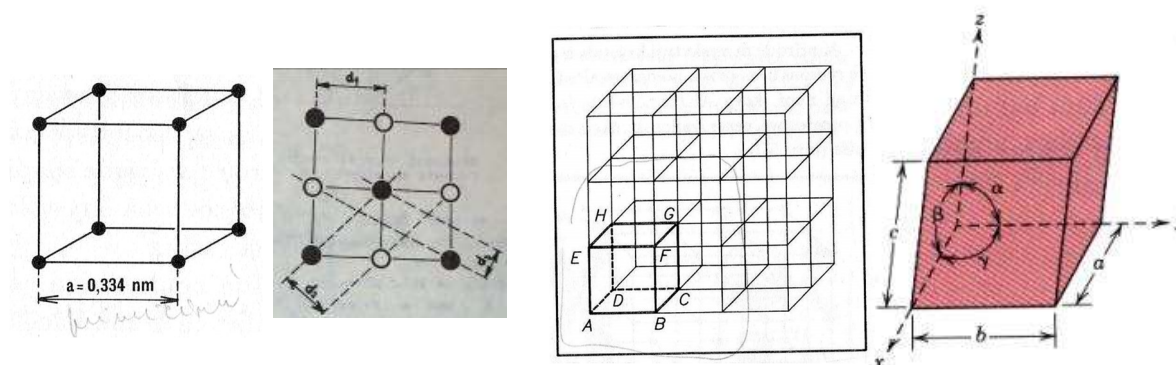


**Obr. 18:** Superkanthalová pec CLASIC 1017S.

Pro zjištění mineralogického složení zkoumaného materiálu sloužila rentgenová difrakční analýza. Tato metoda se zabývá studiem interakce krystalických vzorků s rentgenovým zářením. Rentgenové paprsky jsou elektromagnetické záření o vlnových délkách  $10^{-8}$  až  $10^{-12}$  m. Principem RTG analýzy je kvalitativní posouzení analyzovaného vzorku tzn. stanovení minerálů, které jsou ve vzorku přítomny. Rentgenová difrakční analýza vychází ze spojení dvou principů:

- krystalografické uspořádání látek
- interakce rentgenová záření s částicemi tvořícími krystalickou mřížku látek

Každá krystalická látka má jedinečně charakteristické uspořádání svých částic (atomů, iontů, molekul) a vykazuje soubor rovnoběžných, v různých směrech proložených mřížkových krystalových rovin, jak je patrné z obrázku nejjednodušší krystalografické soustavy – kubického krystalu (obr. 19).

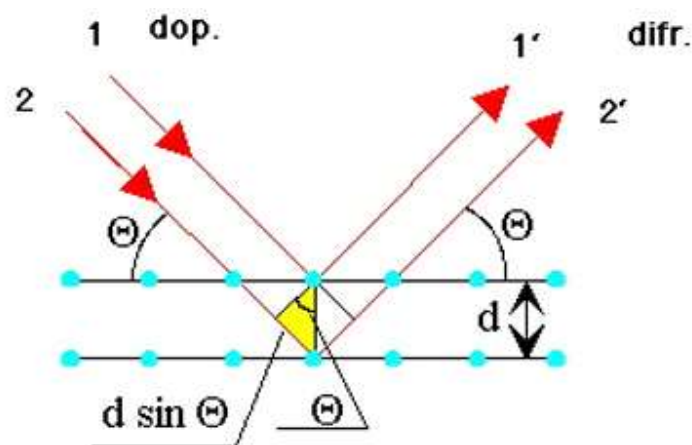


**Obr. 19:** Krystalografické uspořádání látek [36].

V této mříži uspořádaných částic existují rovnoběžné plochy, které mají určité vzdálenosti – krystalové konstanty, a ty jsou typické pro krystaly dané látky. Roviny rovnoběžné a stejně vzdálené od sebe jsou označovány jako stejnocenné roviny a jsou identifikovány Millerovými indexy (h, k, l), které udávají polohu rovin v prostorové mřížce. Mezirovinná vzdálenost těchto rovin se označuje d, doplněna podle potřeby Millerovými indexy  $d_{hkl}$ . Neexistují dvě různé látky, které mají stejné d. Každá látka poskytuje charakteristický difrakční obraz. Hodnoty konstant pro danou látku lze určit na základě Braggovy rovnice, která je základem krystalové strukturní analýzy:

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

Vztah vyjadřující difrakci (ohyb) rentgenových paprsků na strukturních rovinách krystalů vzdálených navzájem o délku d. Paprsky se zesílí v maximum jen tehdy, když se jejich dráhový rozdíl rovná celé délce vlny  $\lambda$  nebo jejímu celému násobku. Pak platí  $n \lambda = 2d \sin \theta$ , kde n je řád difrakce a theta ( $\theta$ ) je difrakční úhel. Aby mohla vzniknout difrakce 1. řádu musí být  $\lambda < 2d$  ( $\sin \theta$  nemůže být větší než 1). Na určité osnově mřížkových rovin hkl může vzniknout jen tolik řádů difrakcí, kolik celých čísel n vyhovuje vztahu  $n \lambda < 2d$ .



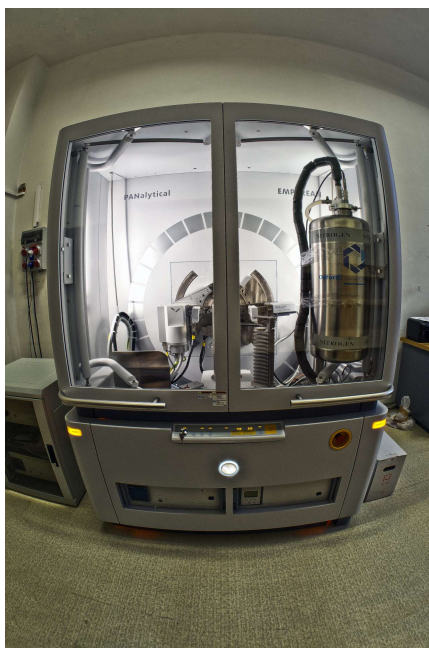
**Obr. 20:** Dopadající svazek rovnoběžných rentgenových paprsků na 2 paralelní roviny vzdálené o  $d$ .

Na systému strukturních rovin (resp. na atomech těchto rovin) s mezivzrostnou vzdáleností  $d_{hkl}$  dochází ke konstruktivní interferenci difraktovaného záření v případě, že dráhový rozdíl sousedních vln je roven celočíselnému násobku vlnové délky dopadajícího rentgenového záření. Dráhový rozdíl paprsků 1' a 2' je roven  $2d_{hkl}\sin\theta$ , kde úhel dopadu a úhel difrakce je definován jako theta ( $\theta$ ), který svírá dopadající paprsek s rovinou krystalu. Podmínka pro vznik difrakčních maxim paprsků 1' a 2' je dána Braggovou rovnicí. Při rentgenové difrakční analýze se volí takové monochromatického záření, které délkou jedné vlny řádově odpovídá mezivzrostným vzdálenostem v krystalech. [36]

V našem případě se rentgenová difrakční analýza prováděla na difraktografu Empyrean od firmy PANalytical, s PIXcel3D detektorem, který je umístěn v komplexní vědecké instituci AdMaS, viz obr. 21.

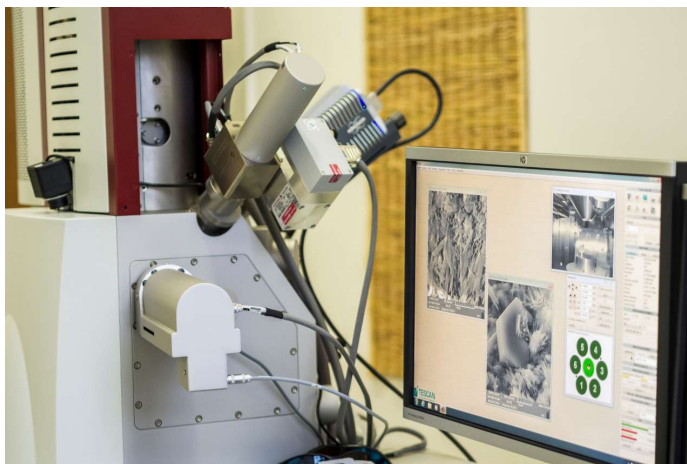
Podmínky měření byly následující:

- záření Cu K-alpha
- vlnová délka 1.54184 Å
- Napětí (kV)/Proud (mA): 45/40
- Liniový scan
- Režim 1D
- Čas na krok 157,845 s
- Velikost kroku 0,0130°



**Obr. 21:** Difraktograf Empyrean

Zobrazení povrchů jednotlivých vzorků ve vysokém rozlišení pomocí SEM analýzy bylo zajištěno přístrojem MIRA3 XMU od firmy Tescan, který je umístěn v komplexní vědecké instituci AdMaS, viz obr. 22.



**Obr. 22:** Přístroj MIRA3 XMU

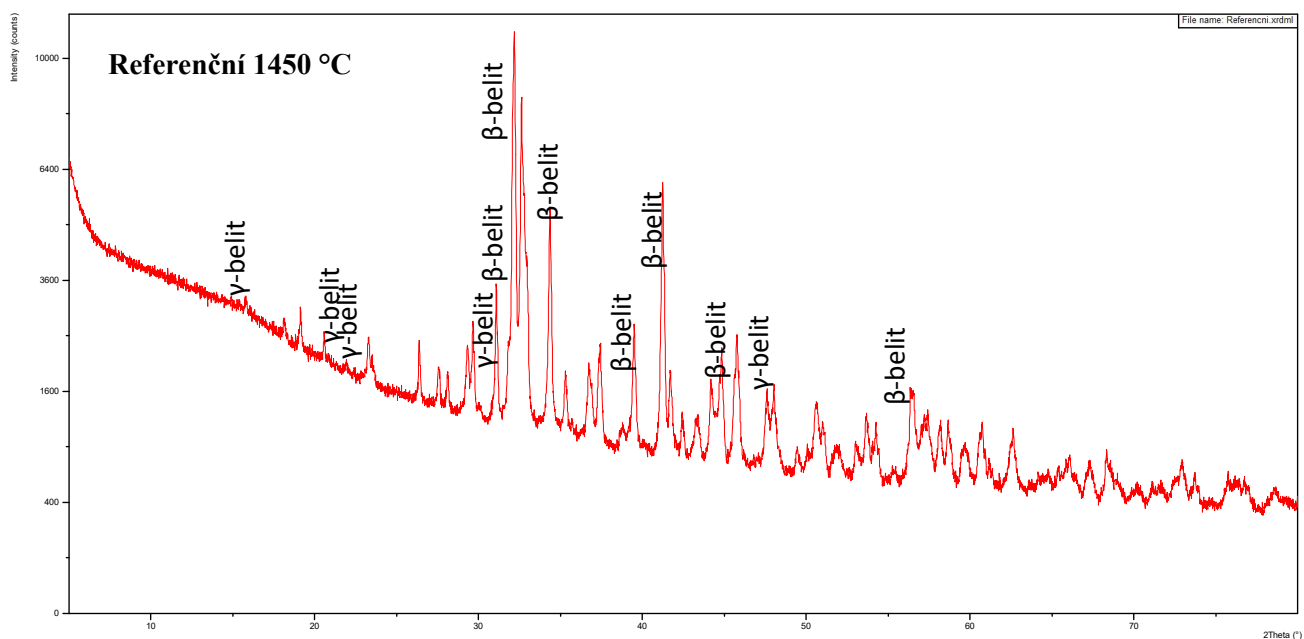
## 5. VYHODNOCENÍ VÝSLEDKŮ

### 5.1 Mineralogické složení metodou XRD analýzy

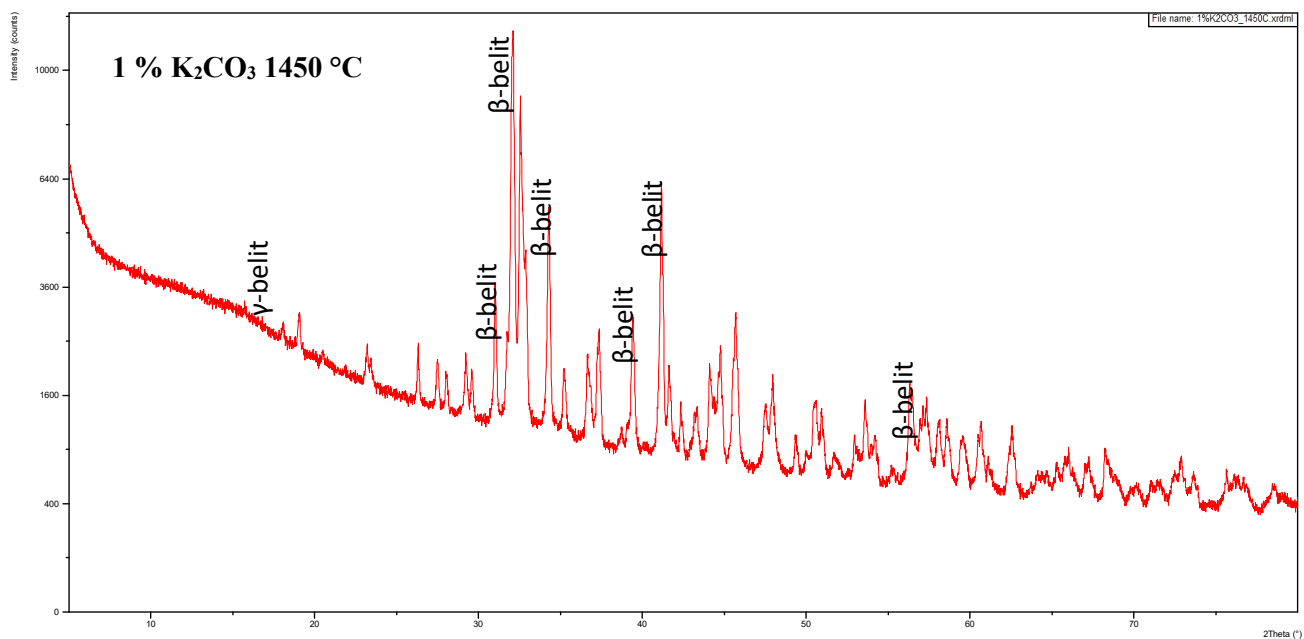
Vyhodnocení záznamů z XRD analýzy bylo provedeno pomocí programu HighScore Plus a dvou databází, PDF (Powder Diffraction Files database) od ICDD (International Center for Diffraction Data) a ICSD (Inorganic Chemistry Structure Database) od FIZ/NIST (Fachinformationszentrum Karlsruhe/ National Institute of Standards and Technology).

#### 5.1.1 Belitické slínky pálené na teplotu 1450 °C

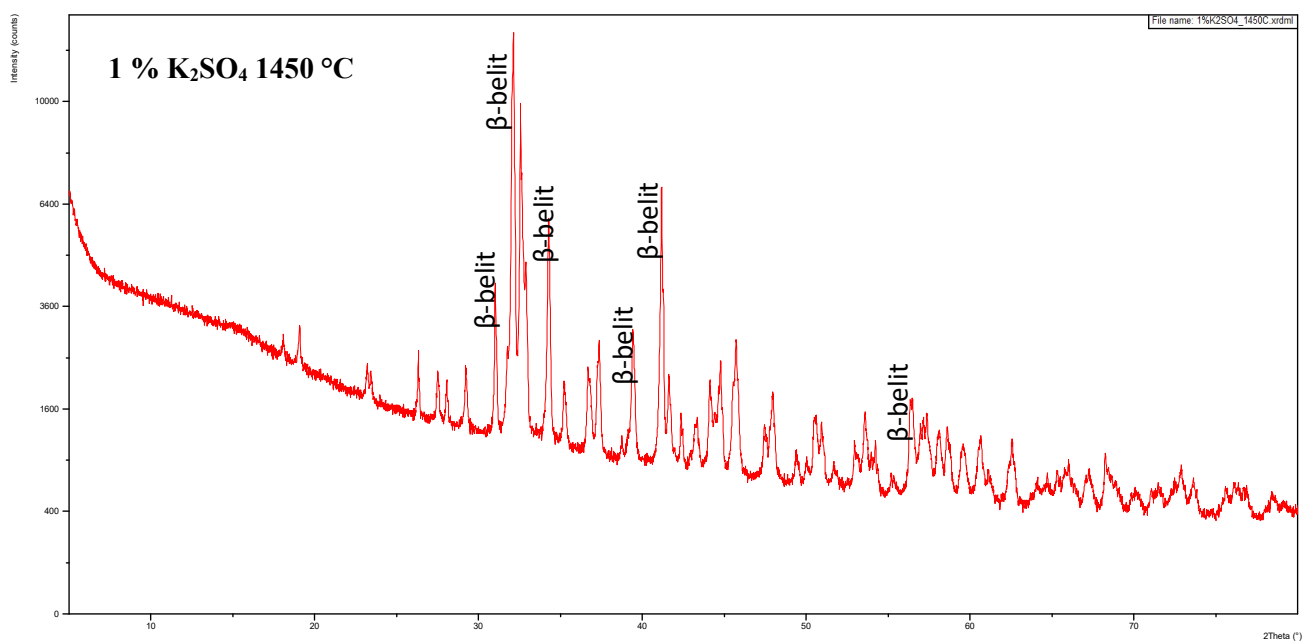
Průběhy záznamů z XRD analýzy jsou dokumentovány na obrázcích 23 až 28.



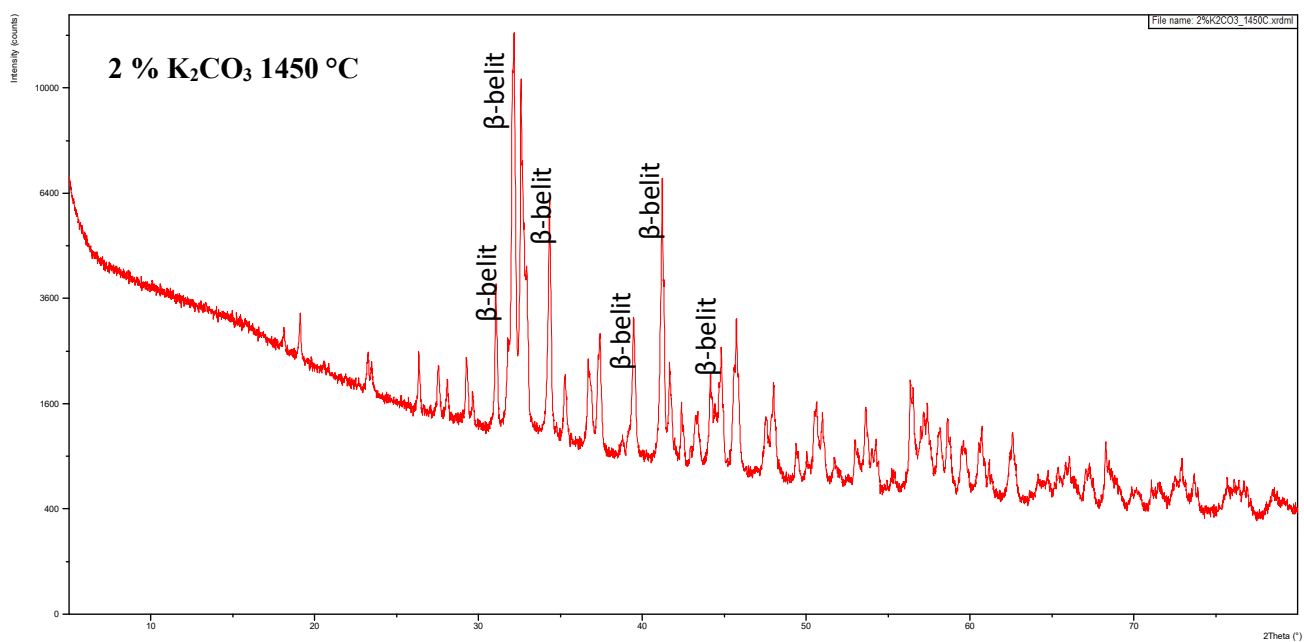
**Obr. 23:** XRD záznam referenčního vzorku pálený na teplotu 1450 °C.



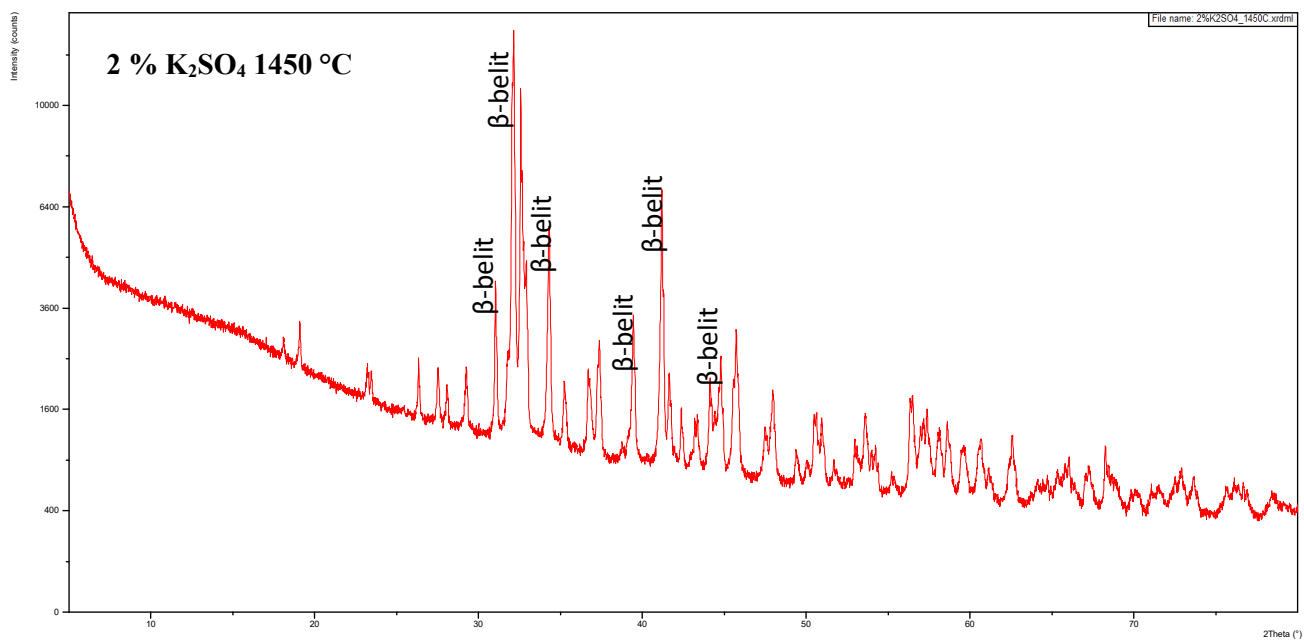
**Obr. 24:** XRD záznam vzorku s 1 %  $K_2CO_3$  pálený na teplotu 1450 °C.



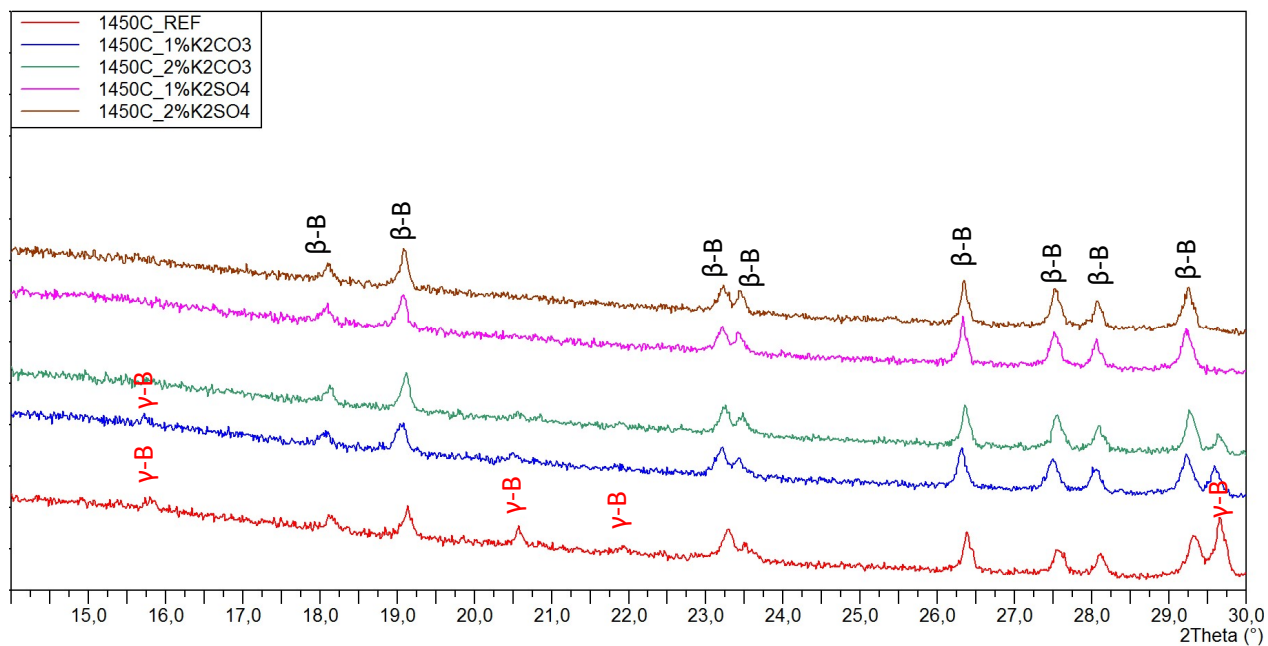
**Obr. 25:** XRD záznam vzorku s 1 %  $K_2SO_4$  pálený na teplotu 1450 °C.



**Obr. 26:** XRD záznam vzorku s 2 %  $K_2CO_3$  pálený na teplotu 1450 °C.



**Obr. 27:** XRD záznam vzorku s 2 %  $K_2SO_4$  pálený na teplotu 1450 °C.



**Obr. 28:** Detail XRD záznamu vzorků pálený na teplotu 1450 °C, 14° až 30° 2Theta.

V XRD záznamech byly identifikovány následující minerály:

- β – belit; číslo karty ICSD 98-042-1708 (ozn. β-B)
- γ – belit; číslo karty ICSD 98-008-2994 (ozn. γ-B)

Pro oba tyto minerály jsou v tabulce 5 rozepsány hlavní vzdálenosti krystalových rovin  $d$  [Å], k nim příslušné úhly  $2\theta$  [°] a jejich intenzita  $I$  [%].

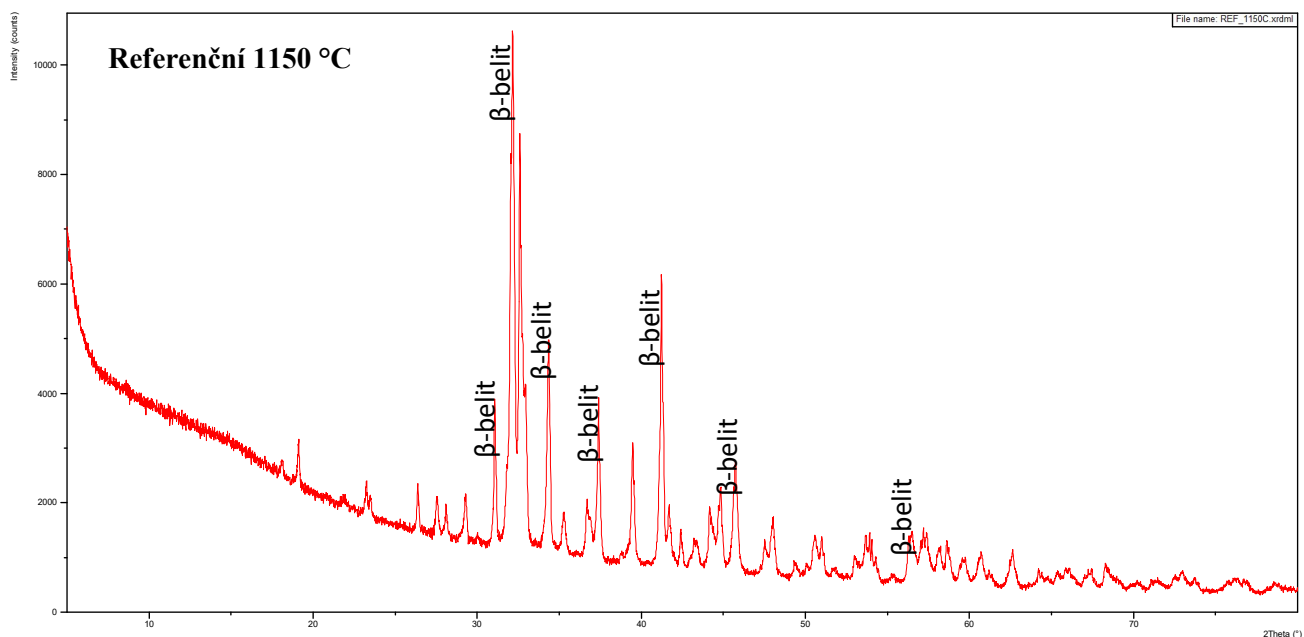
Tabulka 5: Vyhodnocení RTG-difrakční analýzy

Označení	Charakteristiky minerálů		
	2Theta [°]	d [Å]	I [%]
β – belit	31,06	2,8770	21,0
	32,137	2,7830	100,0
	34,331	2,6100	42,0
	39,474	2,2810	22,0
	41,207	2,1890	51,0
	45,741	1,9820	24,0
	56,471	1,6282	12,0
γ -belit	15,7569	5,60680	14,3
	20,562	4,31514	29,7
	21,881	4,05880	12,8
	29,664	3,00990	75,5
	47,615	1,90825	48,6

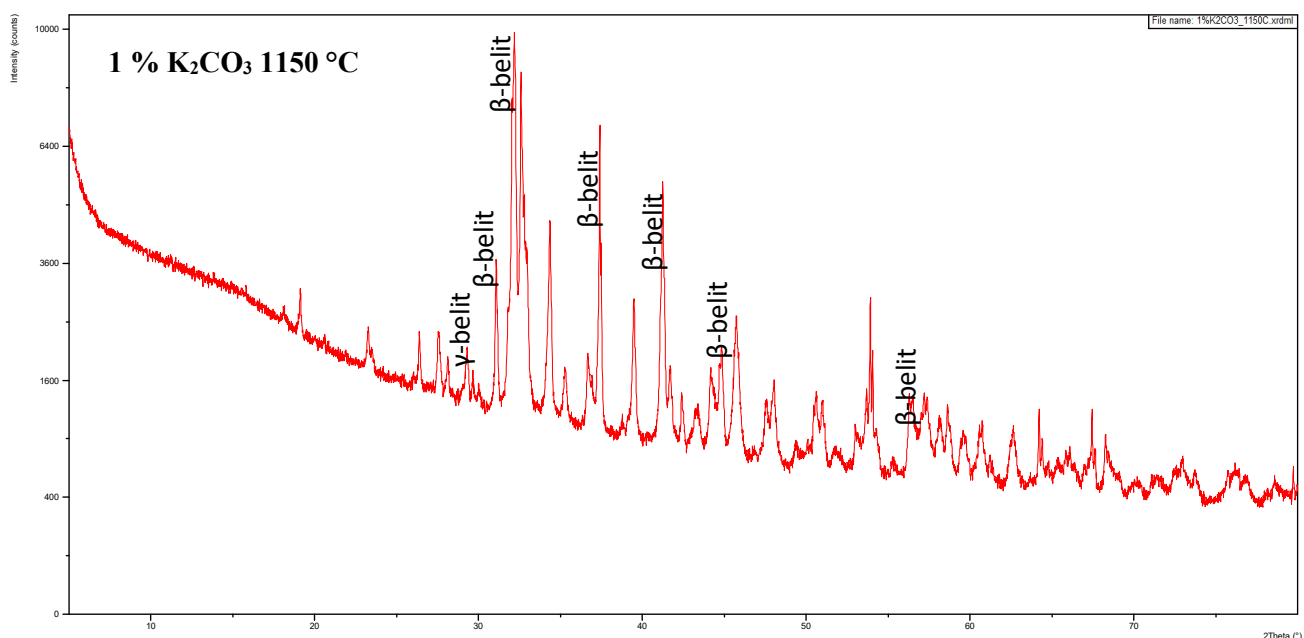
Z XRD záznamů je patrné dominantní zastoupení modifikace β-C<sub>2</sub>S ve všech testovaných vzorcích. Dále u vzorků referenčního a s přidavkem K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> byly identifikovány difrakční linie γ-C<sub>2</sub>S, jak je zobrazeno na obr. 28 a uvedeno v tab. 5.

### 5.1.2 Belitické slínky pálené na teplotu 1150 °C

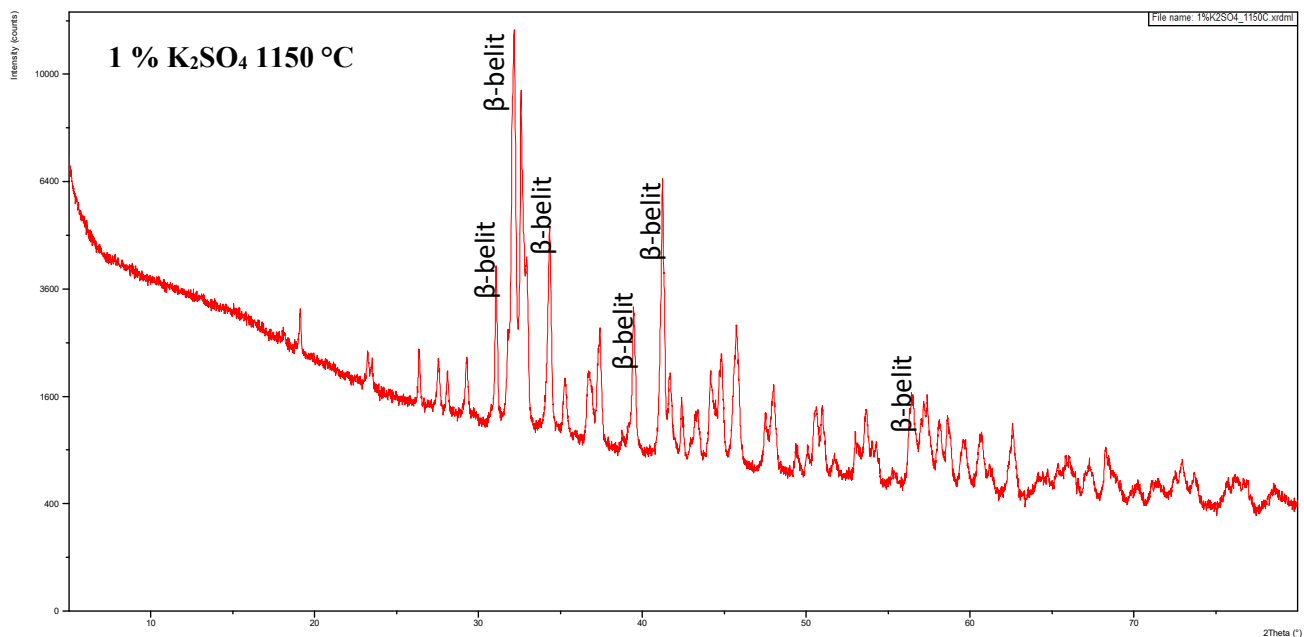
Průběhy rentgenové z XRD analýzy jsou dokumentovány na obrázcích 29 až 35.



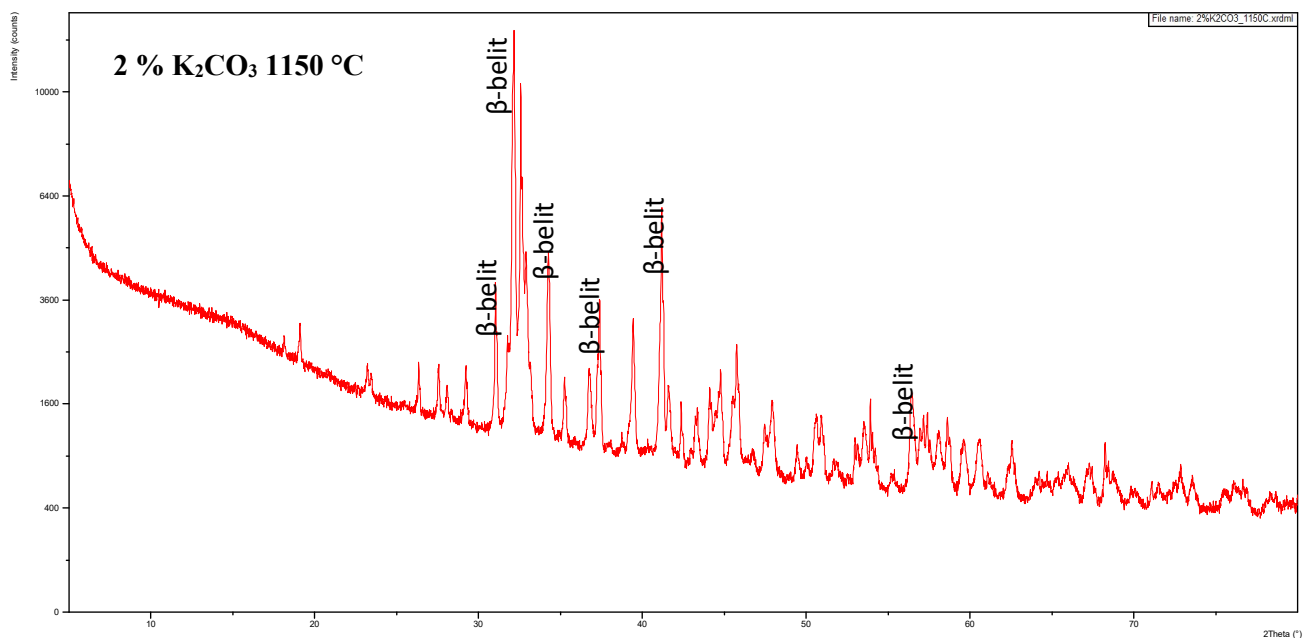
*Obr. 29: XRD záznam referenčního vzorku pálený na teplotu 1150 °C.*



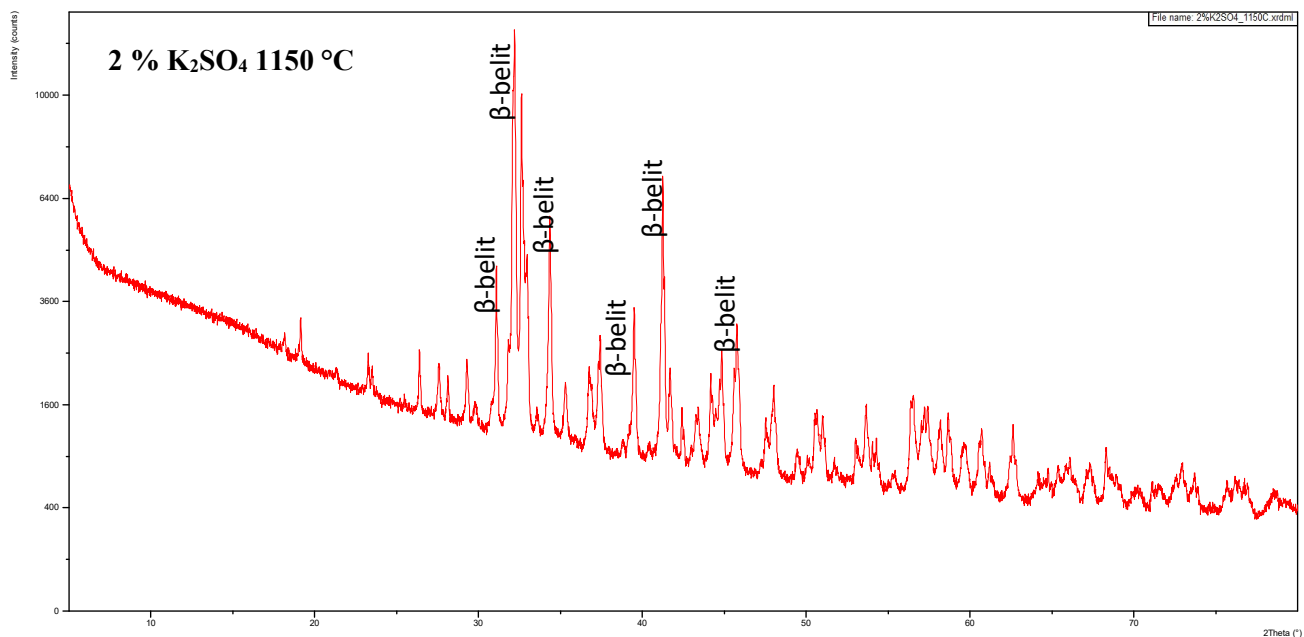
*Obr. 30: XRD záznam vzorku s 1 % K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> pálený na teplotu 1150 °C.*



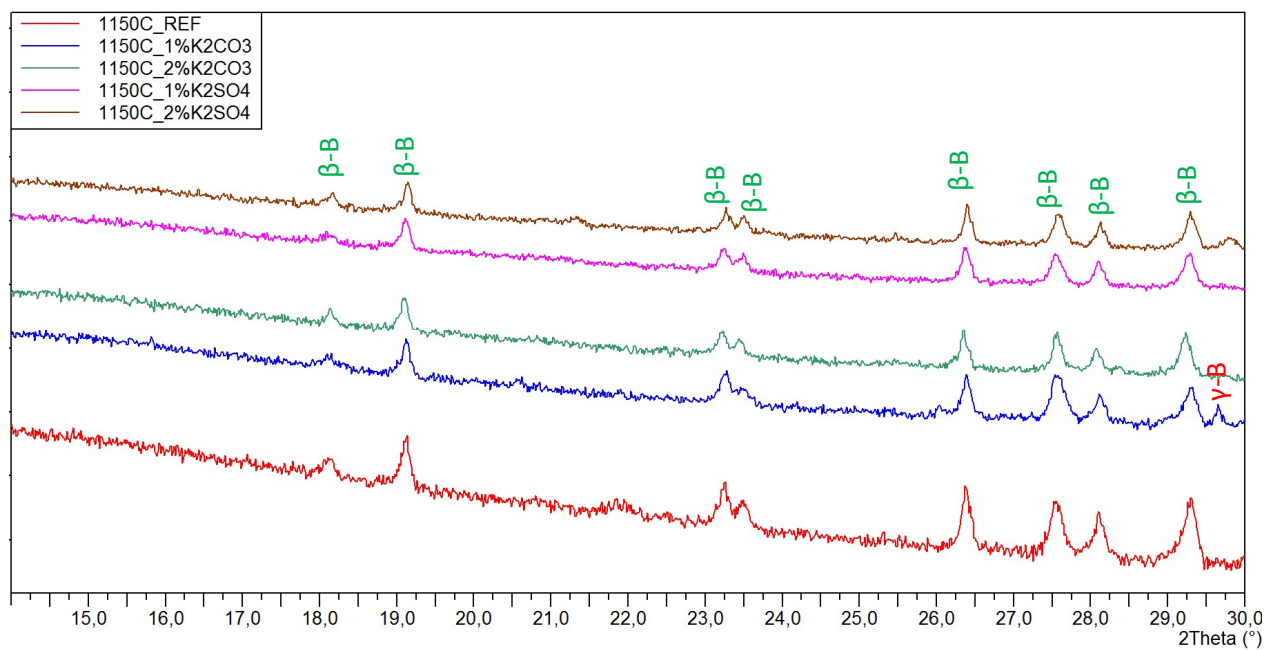
**Obr. 31:** XRD záznam vzorku s 1 %  $K_2SO_4$  pálený na teplotu 1150 °C.



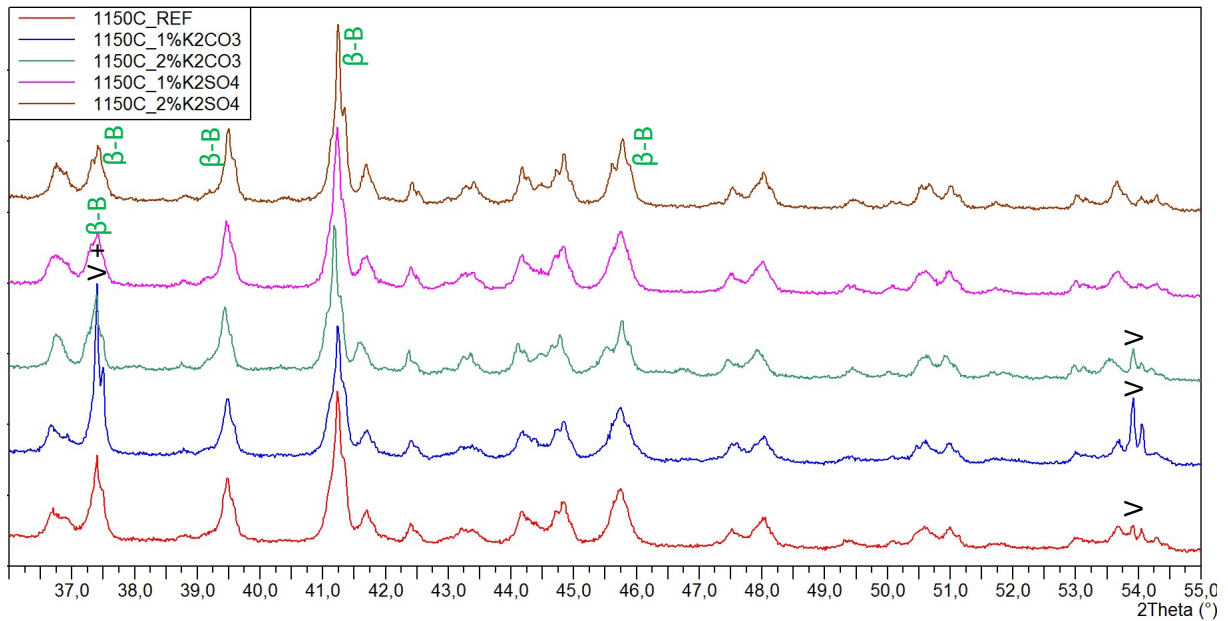
**Obr. 32:** XRD záznam vzorku s 2 %  $K_2CO_3$  pálený na teplotu 1150 °C.



**Obr. 33:** XRD záznam vzorku s 2 %  $K_2SO_4$  pálený na teplotu 1150 °C.



**Obr. 34:** Detail XRD záznamu vzorků pálených na teplotu 1150 °C, 14° až 30° 2Theta.



**Obr. 35:** Detail XRD záznamu vzorků pálených na teplotu 1150 °C, 36° až 55° 2Theta.

V XRD záznamech byly identifikovány následující minerály:

- β – belit; číslo karty ICSD 98-042-1708 (ozn. β-B)
- γ – belit; číslo karty ICSD 98-008-2994 (ozn. γ-B)
- vápno; číslo karty ICDD 01-077-2376 (ozn. V)

Pro oba tyto minerály a volné vápno jsou v tab. 6 rozepsány hlavní vzdálenosti krystalových rovin  $d$  [Å], k nim příslušné úhly  $2\theta$  [°] a jejich intenzita  $I$  [%].

**Tabulka 6:** Vyhodnocení RTG-difrakční analýzy

Označení	Charakteristiky minerálů		
	2Theta[°]	d [Å]	I [%]
β – belit	31,06	2,8770	21,0
	32,137	2,7830	100,0
	34,331	2,6100	42,0
	37,319	2,4076	12,5
	39,474	2,2810	22,0
	41,207	2,1890	51,0
	45,741	1,9820	24,0
	56,471	1,6282	12,0
γ -belit	29,664	3,00990	75,5
CaO	37,377	2,40400	100,0
	53,892	1,69988	49,7

Pomocí Rietveldovy metody kvantitativní fázové analýzy byl stanoven přibližný obsah volného vápna u všech vzorků pálených na teplotu 1150 °C. Stanovený obsah vápna je uveden v tabulce 7.

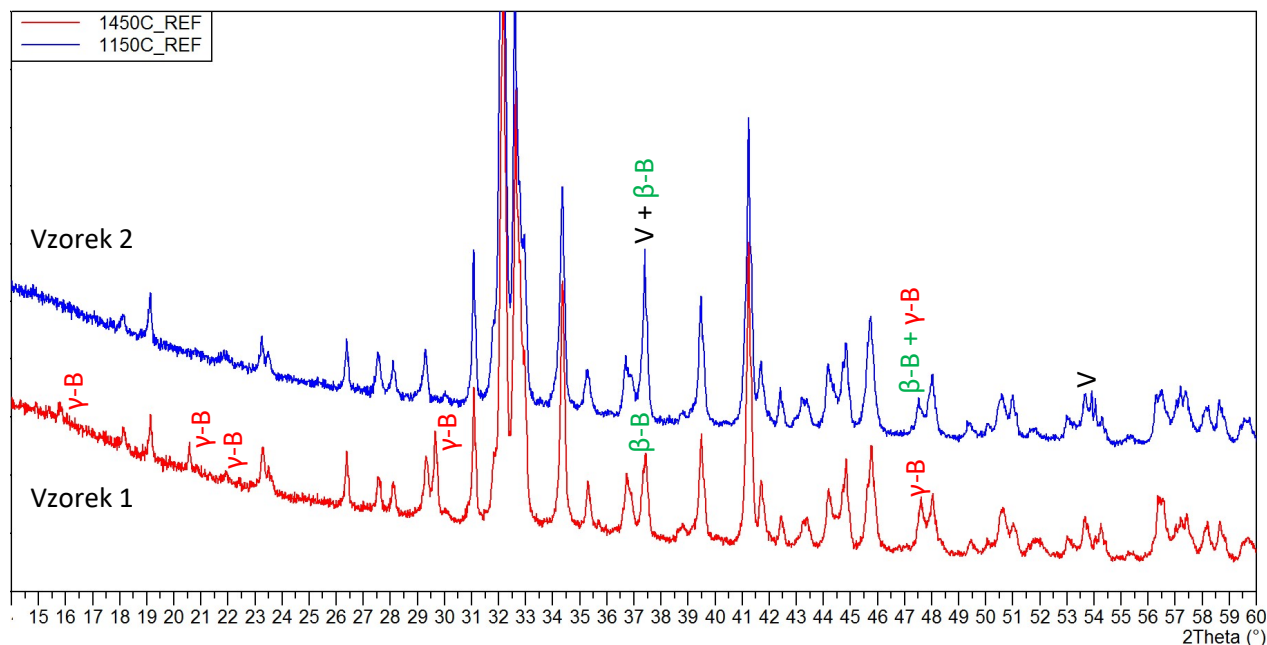
**Tabulka 7:** Stanovený obsah volného CaO pomocí Rietveldovy metody

Označení		Volné CaO [%]
Referenční	-	1,4
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1 %	4,9
	2 %	1,2
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1 %	0,1
	2 %	0,0

Z XRD záznamů je patrné dominantní zastoupení modifikace β-C<sub>2</sub>S ve všech testovaných vzorcích. Dále u vzorků referenčního a s přidavkem K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> byly identifikovány difrakční linie náležející volnému vápnu a u vzorku 1 % K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> pak marginální pík γ-belitu jak je zobrazeno na obr. 35 a uvedeno v tab. 6.

### 5.1.3 Porovnání rentgenogramů pálicích režimů 1450/5 a 1150/3

Pro porovnání mineralogického složení byly pro názornost vybrány pouze referenční vzorky z obou pálicích režimů, viz obr. 36.



**Obr. 36:** Porovnání rentgenogramů pálicích režimů 1450/5 a 1150/3

Při porovnání obou typů pálicích režimů se vycházelo z výsledků uvedených výše. Na obr. 36 jsou znázorněny výrazné rozdíly z průběhu XRD záznamu pro režim 1450/5 a 1150/3.

Základní rozdíly jsou v přítomnosti  $\gamma$ -belitu a volného vápna. Zatímco u referenčního vzorku vypáleného režimem 1450/5 (vzorek 1) nebyla zaznamenána žádná přítomnost volného vápna, u vzorku 2 páleného režimem 1150/3 tomu tak bylo.  $\gamma$ -belit byl pak pravidelně pozorován při pálicí teplotě 1450 °C, a to zřejmě nedostatečného způsobu chlazení.

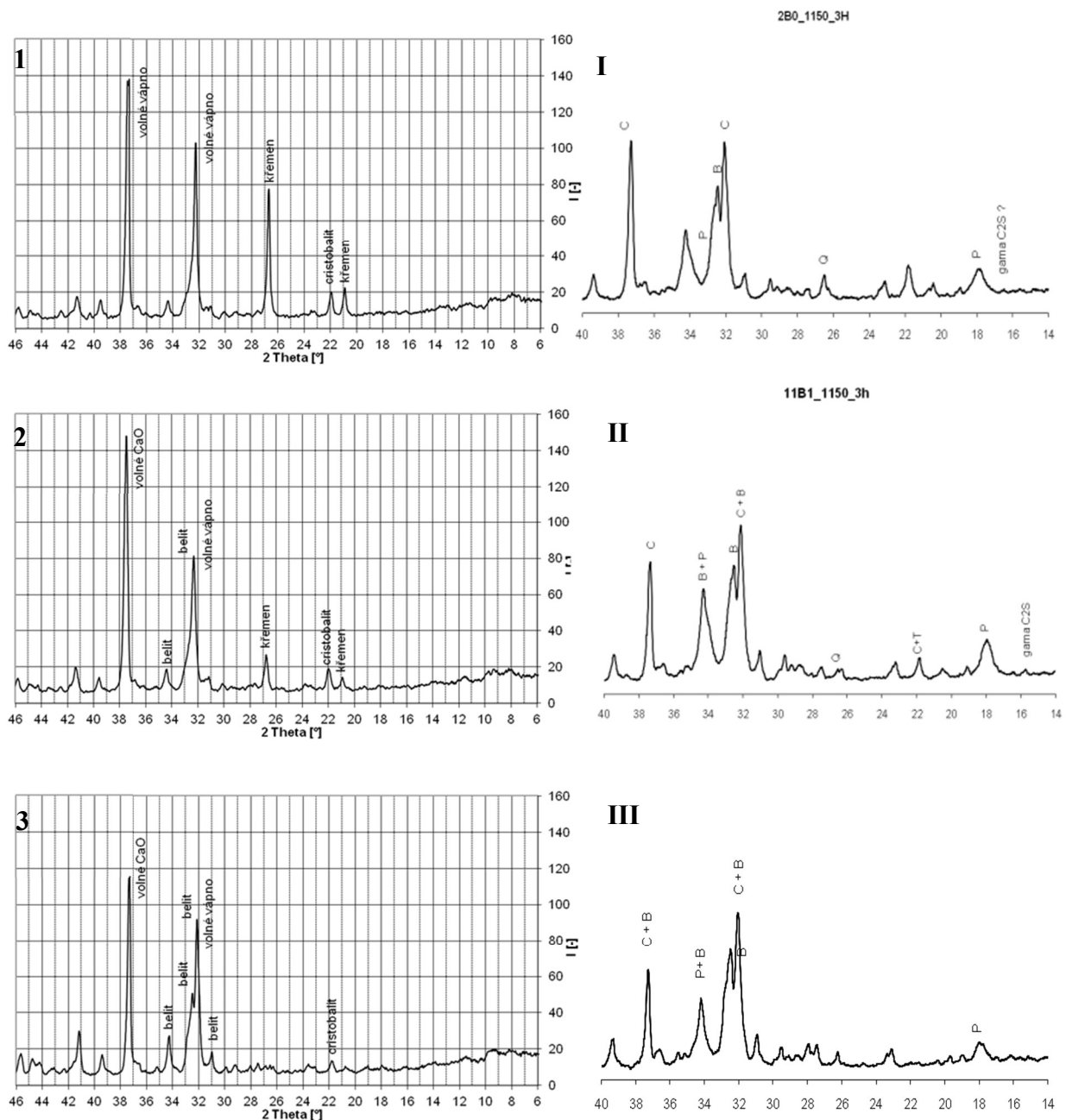
Co se týče vlivu použitých modifikujících přísad, tak jako nejučinnější se projevil přídavek  $K_2SO_4$ , kdy docházel pravidelně k téměř dokonalé syntéze velmi čistého belitu. V případě  $K_2CO_3$  byly prakticky vždy identifikovány difrakční linie náležející buď volnému vápnu (režim 1150/3) nebo  $\gamma$ -belitu (1450/5).

### 5.1.4 Porovnání výsledků s přechozími pracemi

Bylo provedeno porovnání výsledků s předchozími diplomovými pracemi, zabývajícími se výpalem belitického slínku při teplotě 1150 °C (3 hod izotermická výdrž) s přidavkem draselných iontů. Na obr. 37 jsou na levé straně umístěny rentgenogramy z práce Ing. Martina Waltera, jehož belitický slínek byl modifikován 1 a 2 %  $K_2SO_4$ , na pravé straně pak rentgenogramy vzorků modifikovaných 1 a 2 %  $K_2CO_3$  Ing. Petra Přehnalá.

#### Označení vzorků 1, 2, 3

#### Označení vzorků: I, II, III



Obr. 37: Porovnání rentgenogramů přechozích prací. [35] [37]

Poznámka: C = volné vápno, B =  $\beta$ -belit, P = portlandit, Q = křemen

1 – referenční

I – referenční

2 – 1 %  $K_2SO_4$

II – 1 %  $K_2CO_3$

3 – 2 %  $K_2SO_4$

III – 2 %  $K_2CO_3$

Na základě výše provedených analýz a s přihlédnutím k dosaženým výsledkům z předchozích prací je patrné, že se mineralogické složení výrazně liší. V předchozích pracích se sice podařilo syntetizovat belit, ale bylo to dosaženo vždy až se zvyšující se dávkou modifikujících přísad. Dále byly patrné výrazné difrakční linie volného vápna, křemene, portlanditu a nepatrné linie  $\gamma$ -belitu. Oproti tomu se v našem případě podařilo syntetizovat velmi čistý belit, a to již u vzorku referenčního, tzn. bez přísad. Přítomnost volného vápna byla prokázána, ale v podstatně menší míře a jen u vzorků s přídavkem  $K_2CO_3$ , křemen nebylo možné určit z důvodu použití amorfni formy a  $\gamma$ -belit byl pozorován jen ve velmi malém množství.

## 5.2 Vyhodnocení velikosti krystalické mřížky

Vyhodnocení velikosti krystalické mřížky bylo provedeno pomocí programu HighScore Plus. Získané parametry základní buňky pro jednotlivé pálicí režimy s a bez přídavku draselných solí jsou uvedeny v tab. 7 až 10. Vypočtené objemy jednotlivých základních buněk je pak graficky znázorněny v grafech 1 až 2.

**Tabulka 8:** Parametry základní buňky získané z programu Highscore Plus pro teplotu výpalu 1450 °C s přídavkem  $K_2CO_3$ .

1450 °C	Reference		1 % $K_2CO_3$		2 % $K_2CO_3$	
	hodnota	odchylka	hodnota	odchylka	hodnota	odchylka
a [Å]	5,503662	0,000260	5,503125	0,000172	5,504276	0,000137
b [Å]	6,754989	0,000331	6,753167	0,000218	6,755230	0,000174
c [Å]	10,439050	0,000500	10,438170	0,000328	10,441420	0,000259
alfa [°]	90,000000	0,000000	90,000000	0,000000	90,000000	0,000000
beta [°]	117,312500	0,002283	117,286200	0,001525	117,294200	0,001230
gama [°]	90,000000	0,000000	90,000000	0,000000	90,000000	0,000000
objem [Å <sup>3</sup> ]	344,8285		344,7544		344,0145	

**Tabulka 9:** Parametry základní buňky získané z programu Highscore Plus pro teplotu výpalu 1450 °C s přidavkem K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

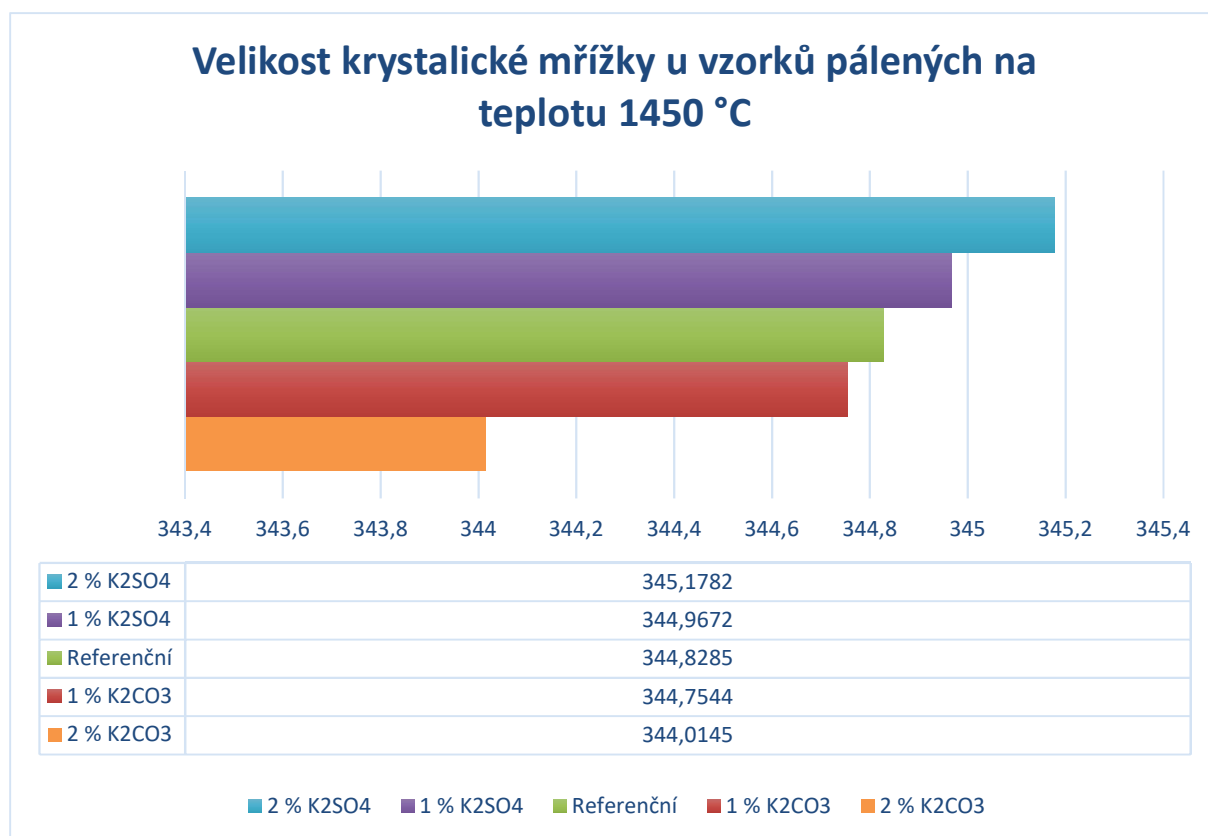
1450 °C	Reference		1 % K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		2 % K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	
	buňka	hodnota	odchylka	hodnota	odchylka	hodnota
a [Å]	5,503662	0,000260	5,503690	0,000156	5,504964	0,000143
b [Å]	6,754989	0,000331	6,754650	0,000198	6,756026	0,000182
c [Å]	10,439050	0,000500	10,445410	0,000297	10,446680	0,000273
alfa [°]	90,000000	0,000000	90,000000	0,000000	90,000000	0,000000
beta [°]	117,312500	0,002283	117,330500	0,001395	117,324400	0,001294
gama [°]	90,000000	0,000000	90,000000	0,000000	90,000000	0,000000
objem [Å <sup>3</sup> ]	344,8285		344,9672		345,1782	

**Tabulka 10:** Parametry základní buňky získané z programu Highscore Plus pro teplotu výpalu 1150 °C s přidavkem K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

1150 °C	Reference		1 % K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>		2 % K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	
	buňka	hodnota	odchylka	hodnota	odchylka	hodnota
a [Å]	5,50617	0,000231	5,507504	0,000377	5,507605	0,000219
b [Å]	6,7527	0,000289	6,753475	0,000467	6,759986	0,000283
c [Å]	10,44037	0,000446	10,442890	0,000729	10,463310	0,000428
alfa [°]	90,000000	0,000000	90,000000	0,000000	90,000000	0,000000
beta [°]	117,2795	0,001922	117,280700	0,003110	117,405800	0,001982
gama [°]	90,000000	0,000000	90,000000	0,000000	90,000000	0,000000
objem [Å <sup>3</sup> ]	345,015		345,2178		345,8420	

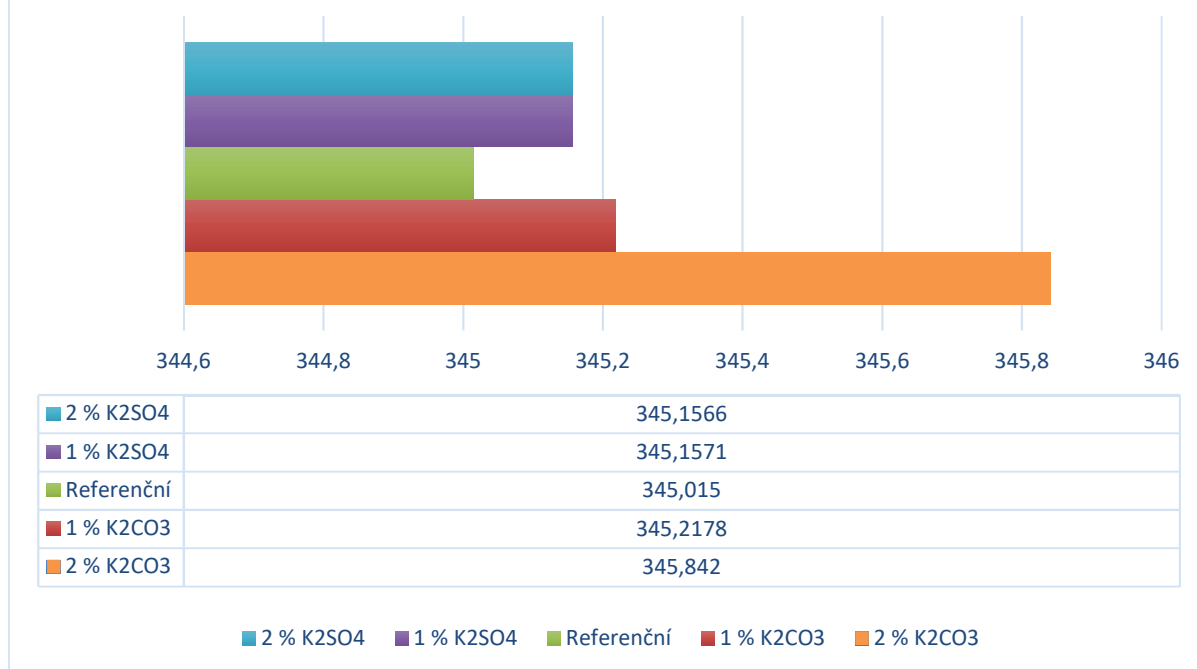
**Tabulka 11:** Parametry základní buňky získané z programu Highscore Plus pro teplotu výpalu 1150 °C s přidavkem K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

1150 °C buňka	Reference		1 % K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		2 % K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	
	hodnota	odchylka	hodnota	odchylka	hodnota	odchylka
a [Å]	5,50617	0,000231	5,506359	0,000188	5,505769	0,000152
b [Å]	6,7527	0,000289	6,754223	0,000236	6,755244	0,000193
c [Å]	10,44037	0,000446	10,444860	0,000360	10,445580	0,000289
alfa [°]	90,000000	0,000000	90,000000	0,000000	90,000000	0,000000
beta [°]	117,2795	0,001922	117,310300	0,001616	117,323100	0,001372
gama [°]	90,000000	0,000000	90,000000	0,000000	90,000000	0,000000
objem [Å <sup>3</sup> ]	345,0150		345,1571		345,1566	



**Graf 1:** Velikost krystalické mřížky vzorků vypálených na teplotu 1450 °C.

## Velikost krystalické mřížky u vzorků pálených na teplotu 1150 °C

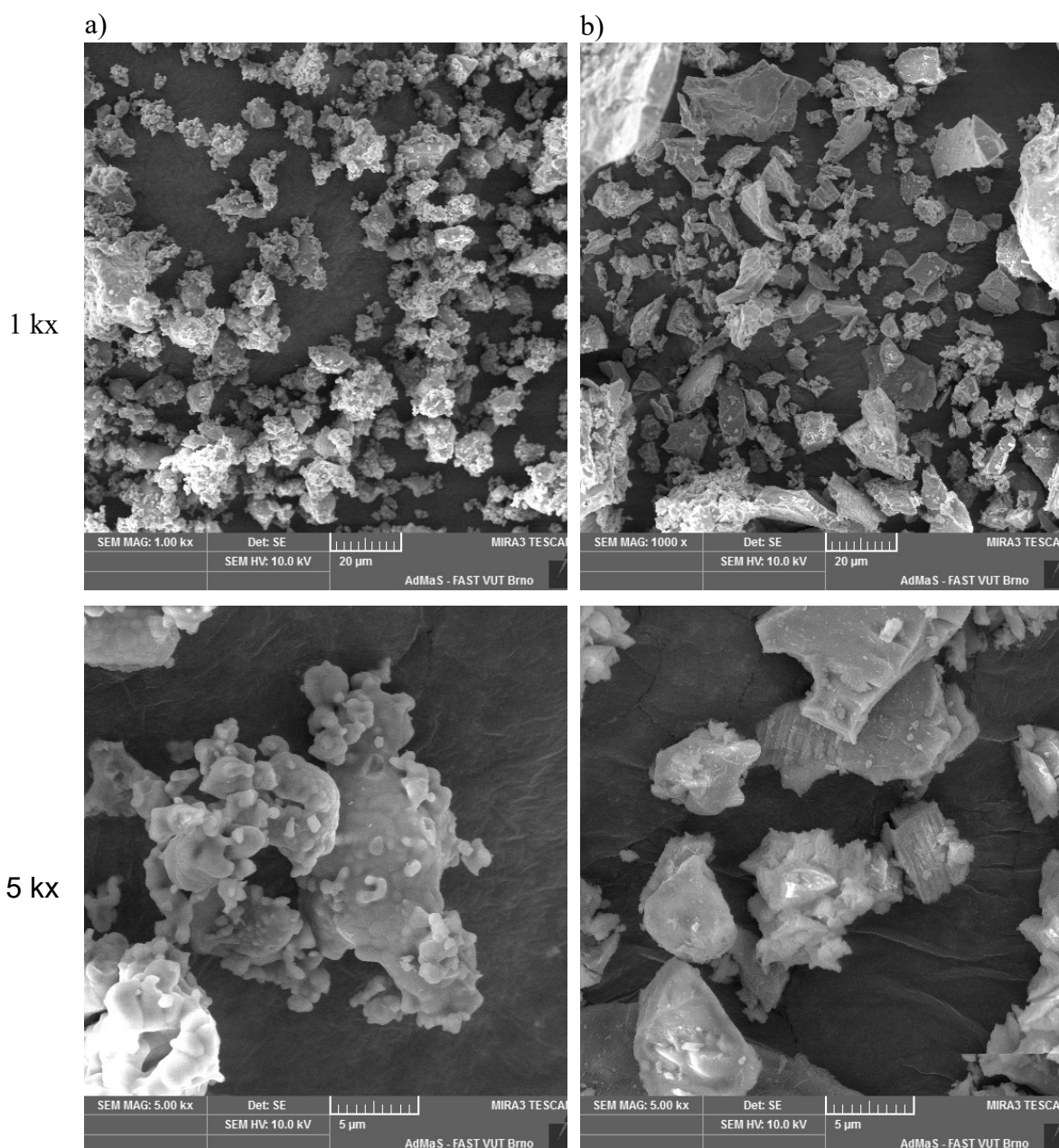


**Graf 2:** Velikost krystalické mřížky vzorků vypálených na teplotu 1150 °C.

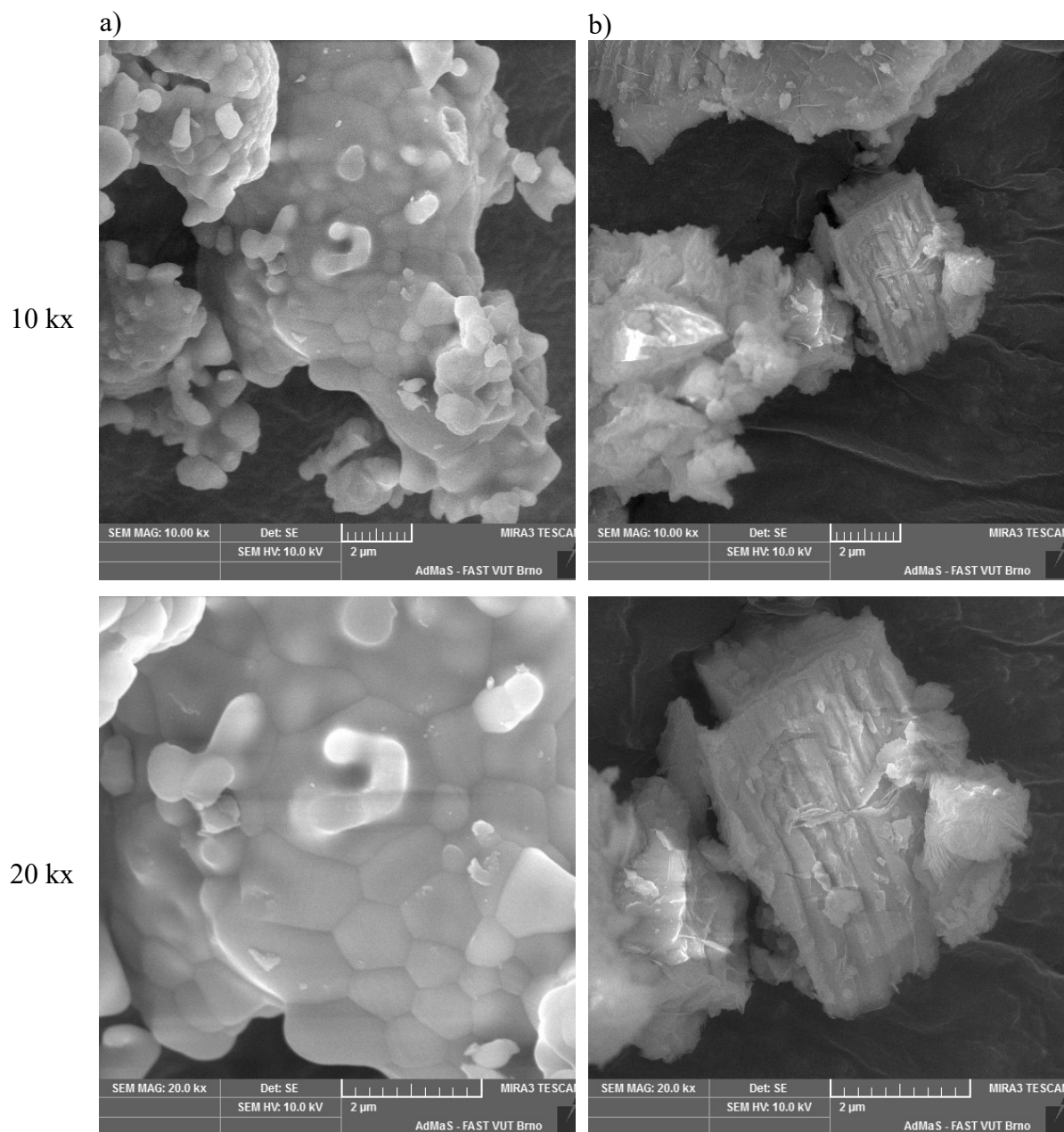
Rozdíl hodnot mezi modifikujícími přísadami při různé teplotě výpalu je dobře viditelný z grafů. Zatímco u 1450 °C se velikost krystalické mřížky s rostoucí dávkou uhličitanu draselného snižovala, při teplotě 1150 °C je to přesně naopak. Hodnoty u vzorků obsahující síran draselný znázorněných v grafu 2 jsou v tomto případě přibližně stejné, liší se pouze nepatrně.

## 5.4 SEM analýza

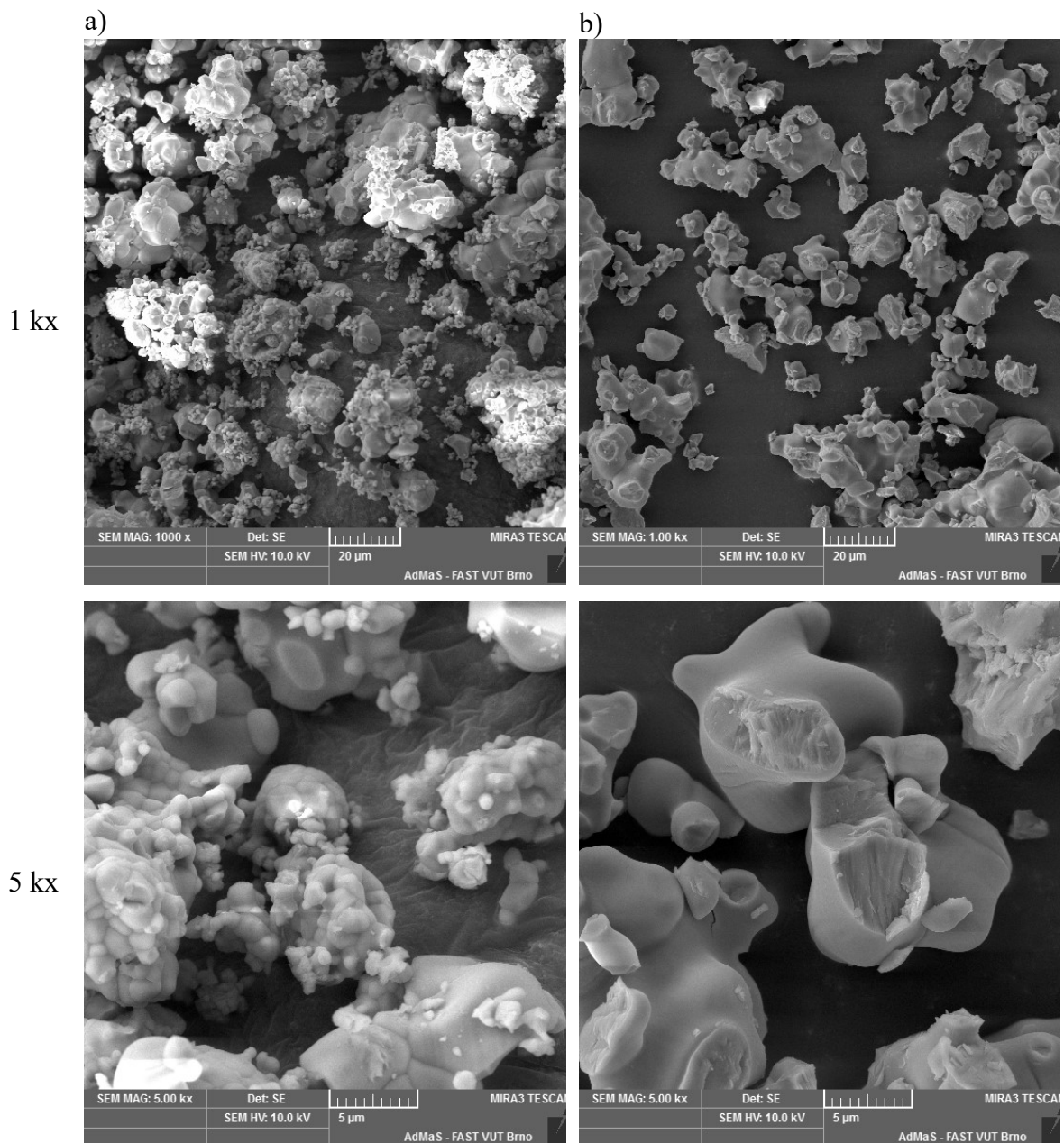
Morfologie zrn slínek sledovaná skenovací elektronovou mikroskopií při zvětšeních 1000 až 20 000 x je dokumentována na obr. 38 až 43.



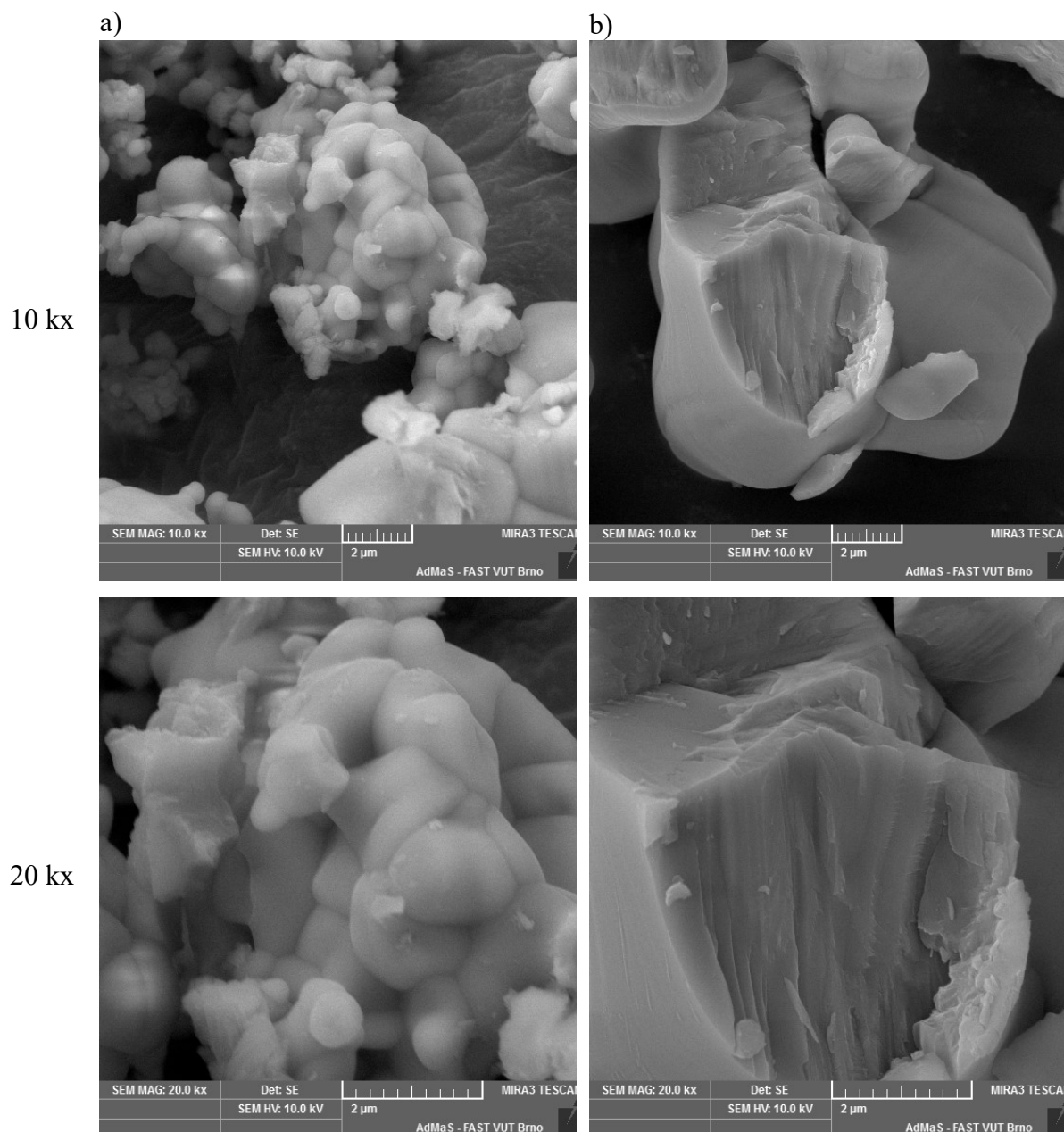
**Obr. 38:** SEM snímky vypálených slínek referenčních směsí při teplotě a) 1150 °C, b) 1450 °C při zvětšení 1000 a 5000 x.



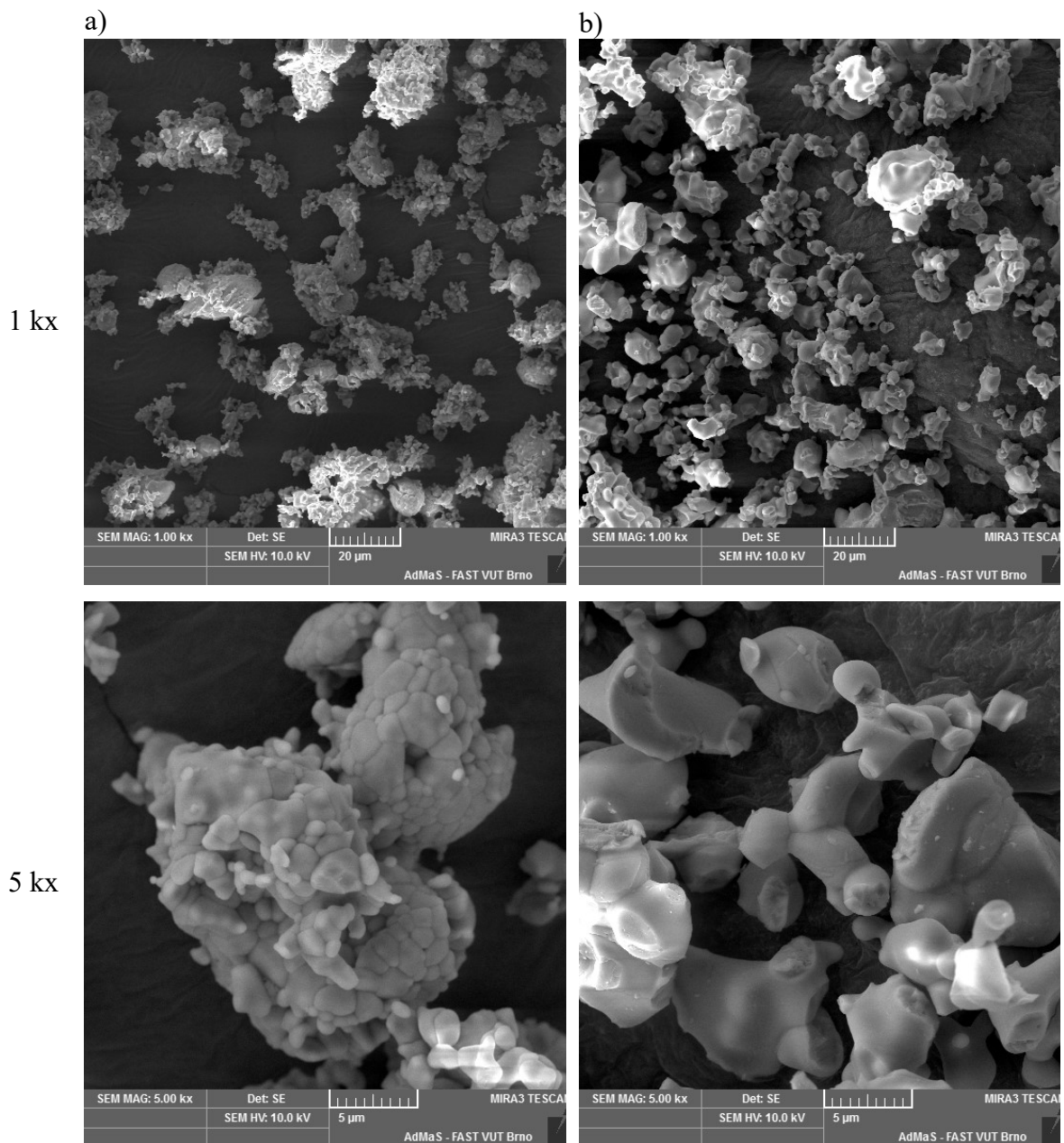
**Obr. 39:** SEM snímky vypálených slínek referenčních směsí při teplotě a) 1150 °C, b) 1450 °C při zvětšení 10 000 a 20 000 x.



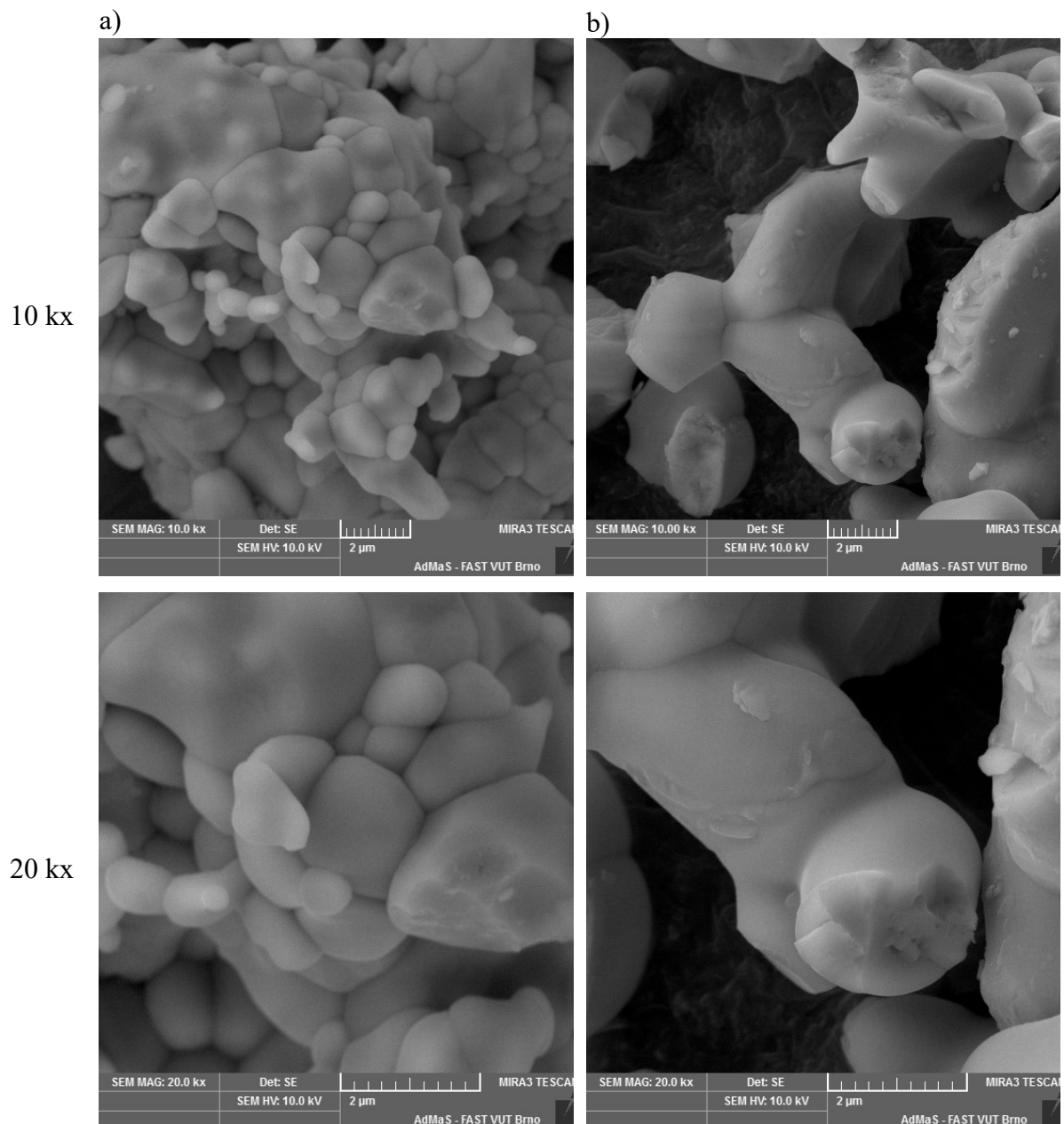
**Obr. 40:** SEM snímky vypálených slínek s přidavkem  $K_2CO_3$  při teplotě a) 1150 °C, b) 1450 °C při zvětšení 1000 a 5000 x.



**Obr. 41:** SEM snímky vypálených slínek s přidavkem  $K_2CO_3$  při teplotě a) 1150 °C, b) 1450 °C při zvětšení 10 000 a 20 000 x.



**Obr. 42:** SEM snímky vypálených slínek s přidavkem  $K_2SO_4$  při teplotě a) 1150 °C, b) 1450 °C při zvětšení 1000 a 5000 x.



**Obr. 43:** SEM snímky vypálených slínek s přidavkem  $K_2SO_4$  při teplotě a) 1150 °C, b) 1450 °C při zvětšení 10 000 a 20 000 x.

Ze snímků je velmi dobře zřejmá rozdílná míra slinutí pro jednotlivé pálicí režimy s a bez přidavku modifikujících přísad.

## Diskuze výsledků

Na základě provedených analýz lze říci:

- Při zvoleném pálicím režimu 1450/5 se podařilo syntetizovat velmi čistý belit. V rentgenogramech všech pěti vypálených slínek byly identifikovány dominantní difrakční linie polymorfni modifikace dicalcium silikátu, tzv.  $\beta$  – belitu. Další modifikace, která byla u vzorků vypálených na danou teplotu identifikována, byla  $\gamma$ . Obecně je tato modifikace ve slíncích nežádoucí, neboť nevykazuje hydraulické vlastnosti. Přestože je bazální linie  $\gamma$  – belitu  $32,8^\circ$  2Theta ( $2,72826 \text{ \AA}$ ) překryta liniemi  $\beta$  – belitu, byla jeho přítomnost určena v úhlovém rozsahu  $14^\circ$  až  $30^\circ$  2Theta podle linií s nižší intenzitou. Největší obsah byl pozorován u referenčního vzorku, podstatně nižší pak pro vzorky 1 % a 2 %  $\text{K}_2\text{CO}_3$ . Vzorky modifikované  $\text{K}_2\text{SO}_4$  jej neobsahovaly. Přítomnost  $\gamma$ -belitu mohla být zapříčiněna nedokonalým chlazením vzorků ihned po vyjmutí z pece, i přestože byla použita doporučená kyselina boritá jako stabilizátor. Jelikož se  $\gamma$ -belit u vzorků s přídavkem síranu draselného nevyskytoval, dá se tato přísada do jisté míry považovat také za účinný stabilizátor.
- Jak u referenčního vzorku, tak i u vzorků s přídavkem draselných solí se při pálicím režimu 1150/3 podařilo syntetizovat poměrně velmi čistý  $\beta$ - $\text{C}_2\text{S}$ . Vedle  $\beta$ - $\text{C}_2\text{S}$ , jako hlavní minerální fáze, byly dále pozorovány i difrakční linie náležející  $\gamma$ -belitu a volného vápna.  $\gamma$ -belit byl obsažen pouze ve vzorku 1 %  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $29,664^\circ$  2Theta ( $3,0099 \text{ \AA}$ ), což mohlo být způsobeno nedokonalým způsobem chlazení tohoto konkrétního vzorku, neboť ani u referenčního vzorku není tato linie patrna. Přítomnost volného vápna byla určena pomocí difrakční linie na pozici  $37,3^\circ$  2Theta. Volné vápno má na této pozici společný pík s  $\beta$ -belitem, avšak podle vzájemných proporcí pozorovaných difrakcí belitu a dále s přihlédnutím k identifikaci píku volného vápna na pozici  $53,892^\circ$  2Theta ( $1,69988 \text{ \AA}$ ) lze usoudit, že je ve vzorcích volné vápno obsaženo. Dále by bylo možné určit obsah vápna při sledování hydratačního procesu, kdy po rozmíchání s vodou by v ranném stádiu hydratace přecházel na portlandit. Studium hydratace se ale z časových důvodů a náročnosti mineralogických rozborů neprovádělo. Linie vápna byly patrné u vzorku referenčního a dále s přídavkem  $\text{K}_2\text{CO}_3$ . Pomocí Rietveldovy metody kvantitativní fázové analýzy bylo největší množství vápna obsaženo ve vzorku 1 %  $\text{K}_2\text{CO}_3$ . Jeho obsah ve vypálených vzorcích signalizuje neúplnou syntézu  $\text{CaO}$  a  $\text{SiO}_2$  na  $\text{C}_2\text{S}$ . Obsah  $\text{SiO}_2$  nebylo možné určit, jelikož byl dávkován v amorfni formě. Jelikož se linie volného vápna u vzorků

s přídavkem  $K_2SO_4$  nevyskytovaly, lze usoudit, že tato přísada mohla pozitivně ovlivnit syntézu belitu při výpalu.

- Co se týče vyhodnocení vzájemných rozdílů mezi jednotlivými pálicími režimy, lze říci, že v obou případech došlo k výrazně dokonalé syntéze  $\beta$ -belitu. V případě měkčího výpalu na teplotu  $1150\text{ }^\circ\text{C}$  se tato teplota jevila jako nedostačující pro dokonalé zreagování vstupních komponentů, jelikož byl ve vzorcích patrný obsah volného vápna. Oproti tomu se při ostřejším výpalu na teplotu  $1450\text{ }^\circ\text{C}$  projevil vliv nedokonalého způsobu chlazení. Co se týče použitých draselných solí, tak jako velmi účinný se ukázal síran draselný (v obou dávkách), který výše uvedené nedostatky dokázal do jisté míry eliminovat a měl tedy nejvýraznější katalytický účinek na tvorbu a stabilizaci  $\beta$ - $C_2S$ .
- Při porovnání dosažených výsledků s dřívějším výzkumem, lze říci, že se podařilo podstatně lépe syntetizovat velmi čistý belit pouze s malým množstvím nežádoucích látek. Možné příčiny různého mineralogického složení mohou být na straně rozdílného použití přístrojového vybavení, a dále hlavně ve způsobu přípravy a následné manipulaci s vypálenými vzorky.
- Z vyhodnocení velikosti krystalické mřížky se nedá jednoznačně říct, zda-li dochází ke zvýšení reaktivity belitu. Použitím draselných solí se předpokládalo vnesení iontů  $K^+$  do vznikající struktury belitu, což by mělo vést k vytvoření novotvarů případně defektů vedoucí k změně velikosti krystalické mřížky. Ze získaných hodnot měla teplota výpalu, druh přísady a její množství rozdílný vliv na velikosti krystalické mřížky. U vzorku vypalovaných na vyšší teplotu, se každá přísada chová jinak. U síranu draselného s jeho rostoucí dávkou se zvyšuje i velikosti krystalické mřížky. Naopak u uhličitanu draselného tato hodnota s rostoucí dávkou klesá, oproti referenci. I při nižší teplotě výpalu, není zcela zřejmé, že by se tato hodnota s rostoucí dávkou zvyšovala.
- Ze snímků ze SEM je patrná různá míra slinování. Evidentní je, že při teplotě  $1450\text{ }^\circ\text{C}$  jsou všechny vzorky slinutější než při teplotě  $1150\text{ }^\circ\text{C}$ . Dále by se dalo říci, že i modifikanty ( $K_2SO_4$  a  $K_2CO_3$ ) podporují slinutí, a to při obou teplotách výpalu. Na snímcích referenčního vzorku vypáleného na teplotu  $1450\text{ }^\circ\text{C}$  jsou patrna dvě zrna s rýhováním, která by mohla náležet  $\alpha'$ -alitu.

## Závěr

Dle zadání se diplomová práce zabývala přípravou čistě belitického slínku za účelem potenciálního zvýšení kinetiky hydratačního procesu formou chemické aktivace. Základ této práce vycházel jednak z dosud provedeného výzkumu v dané problematice, odkud byl převzat pálící režim 1150/3 a dále pak zahraniční literatura, ze které byl převzat základ pro surovinou směs a také pálící režim 1450/5. Pro chemickou aktivaci byly vybrány draselné soli v podobě uhličitanu a síranu draselného ve dvou koncentracích. Následně byly zvoleny pro výpal dva pálící režimy, a to výpal ostřejší 1450/5 a měkčí 1150/3. Pro oba tyto výpaly bylo podstatné, že došlo ke vzniku belitu,  $C_2S$ , i když byly doprovázeny jistými nedostatky. V případě 1450/5, docházelo ke vzniku  $\gamma$ -belitu, jenž vznikl nedokonalým zchlazením vzorků. Naopak u výpalu 1150/3 byla zjištěna přítomnost vápna z důvodu nezreagování všech komponentů přítomných ve směsi. Přítomnost polymorfu  $\alpha$  nebo  $\alpha'$  se pomocí XRD analýzy nedalo jednoznačně prokázat. Přesto se dá říct, že syntéza čistě belitického slínku těmito dvěma způsoby byla úspěšná a s ohledem na předchozí výzkum se podařilo syntetizovat velmi čistý belit. Při porovnávání kvality navržených režimů výpalu došlo k dokonalejší syntéze belitu při ostřejším výpalu, oproti výpalu měkčímu.

Pro další výzkum v této oblasti se doporučuje i nadále se zaměřit na optimalizaci pálících režimů. Především stanovení optimální teploty výpalu s ohledem na dosažené výsledky. Jako možné se jeví vyzkoušení nových pálících teplot v rozmezí stávajících testovaných režimů. Nezbytnou součástí dalšího výzkumu je také stanovení optimální intenzity chlazení slínek tak, aby nedocházelo ke vzniku nežádoucích fází a podrobné studium hydratace takto vypálených slínek.

## Použitá literatura

- [1] POPESCU, C. D.; MUNTEAN, M.; SHARP, J. H. Industrial trial production of low energy belite cement. *Cement and Concrete Composites*, 2003, 25.7: 689-693.
- [2] SULOVSÝ, Petr. Dicalcium silicate doped with. *Advances in Cement Research*, 24.4.
- [3] FRIDRICOVÁ, Marcela. Maltoviny. Brno: VUTIUM, 2006. Vědecké spisy Vysokého učení technického v Brně. Habilitační a inaugurační spisy. ISBN 80-214-3306-X.
- [4] STANĚK, Theodor. Vztah parametrů přípravy belitického cementu a jeho hydraulických vlastností. 2009.
- [5] KACIMI, Larbi, et al. Synthesis of belite cement clinker of high hydraulic reactivity. *Cement and concrete research*, 2009, 39.7: 559-565.
- [6] WESSELSKY, Andreas; JENSEN, Ole Mejlhede. Synthesis of pure Portland cement phases. *Cement and concrete research*, 2009, 39.11: 973-980.
- [7] STANĚK, Theodor; SULOVSÝ, Petr. Active low-energy belite cement. *Cement and Concrete Research*, 2015, 68: 203-210.
- [8] CHATTERJEE, A. K. High belite cements—present status and future technological options: part I. *Cement and concrete research*, 1996, 26.8: 1213-1225.
- [9] HLAVÁČ, Jan. Základy technologie silikátů. SNTL/Alfa Praha, 1988.
- [10] ROVNANÍKOVÁ, PAVLA; ROVNANÍK, PAVEL; KŘÍSTEK, RICHARD. Stavební chemie. 2004.
- [11] VŠIANSKÝ, Dalibor. *Minerální složení pojiva a degradačních produktů historických i recentních betonů*. 2012. PhD Thesis. Masarykova univerzita, Přírodovědecká fakulta.
- [12] LOTHENBACH, Barbara; WINNEFELD, Frank. Thermodynamic modelling of the hydration of Portland cement. *Cement and Concrete Research*, 2006, 36.2: 209-226.
- [13] BÜCHNER, Werner. Průmyslová anorganická chemie: důležité suroviny a meziprodukty. 1. vyd. Praha: SNTL-Nakladatelství technické literatury, 1991. ISBN 80-03-00638-4.

- [14] FRIDRICHOVÁ, Marcela, Karel DVOŘÁK, Dominik GAZDIČ a Iveta HÁJKOVÁ. BJ16 - Maltoviny: modul M02. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební, 2014.
- [15] ARTIOLI, Gilberto; BULLARD, Jeffrey W. Cement hydration: the role of adsorption and crystal growth. *Crystal Research and Technology*, 2013, 48.10: 903-918.
- [16] MAHESWARAN, S., et al.  $\beta$ -Belite cements ( $\beta$ -dicalcium silicate) obtained from calcined lime sludge and silica fume. *Cement and Concrete Composites*, 2016, 66: 57-65.
- [17] VOICU, Georgeta; GHIȚULICĂ, Cristina Daniela; ANDRONESCU, Ecaterina. Modified Pechini synthesis of tricalcium aluminate powder. *Materials Characterization*, 2012, 73: 89-95.
- [18] CUESTA, A., et al. Hydration of C 4 AF in the presence of other phases: A synchrotron X-ray powder diffraction study. *Construction and Building Materials*, 2015, 101: 818-827.
- [19] ARJUNAN, P.; SILSBEE, Michael R.; ROY, Della M. Sulfoaluminate-belite cement from low-calcium fly ash and sulfur-rich and other industrial by-products. *Cement and concrete research*, 1999, 29.8: 1305-1311.
- [20] ŽIVICA, Vladimír. Properties of blended sulfoaluminate belite cement. *Construction and building Materials*, 2000, 14.8: 433-437.
- [21] IACOBESCU, Remus Ion, et al. Synthesis, characterization and properties of calcium ferroaluminate belite cements produced with electric arc furnace steel slag as raw material. *Cement and Concrete Composites*, 2013, 44: 1-8.
- [22] GARTNER, Ellis. Industrially interesting approaches to “low-CO<sub>2</sub>” cements. *Cement and Concrete research*, 2004, 34.9: 1489-1498.
- [23] JIRÁSEK, Jakub; VAVRO, Martin. Nerostné suroviny a jejich využití. Ostrava: Ministerstvo školství, mládeže a tělovýchovy ČR & Vysoká škola báňská-Technická univerzita Ostrava, 2008.
- [24] FUKUDA, Koichiro; TAKEDA, Ayari; YOSHIDA, Hideto. Remelting reaction of  $\alpha$ -Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> solid solution confirmed in Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>-Ca<sub>12</sub>Al<sub>14</sub>O<sub>33</sub> pseudobinary system. *Cement and concrete research*, 2001, 31.8: 1185-1189.
- [25] FUKUDA, Koichiro; MAKI, Iwao; ITO, Suketoshi. Remelting reaction within belite crystals during cooling. *Journal of the American Ceramic Society*, 1992, 75.10: 2896-2898.

- [26] KURDOWSKI, W.; DUSZAK, S.; TRYBALSKA, B. Belite produced by means of low-temperature synthesis. *Cement and concrete research*, 1997, 27.1: 51-62.
- [27] RODRIGUES, Flávio A. Low-temperature synthesis of cements from rice hull ash. *cement and Concrete Research*, 2003, 33.10: 1525-1529.
- [28] MAZOUZI, W., et al. Properties of low temperature belite cements made from aluminosilicate wastes by hydrothermal method. *Cement and Concrete Composites*, 2014, 53: 170-177.
- [29] RUNGCHET, A., et al. Hydrothermal synthesis of calcium sulfoaluminate–belite cement from industrial waste materials. *Journal of Cleaner Production*, 2016, 115: 273-283.
- [30] VOICU, Georgeta, et al. COMPORTAREA IN-VITRO A SILICATULUI DICALCIC OBȚINUT PRIN METODA SOL-GEL IN-VITRO BEHAVIOR OF DICALCIUM SILICATE OBTAINED THROUGH THE SOL-GEL METHOD. *Revista Română de Materiale/Romanian Journal of Materials*, 2011, 41.3: 229-233.
- [31] HeidelbergCement, Case study - New type of clinker significantly reduces CO2 emissions, [online], [cit. 2015-07-30]. Available from: <http://www.heidelbergcement.com/en/new-type-of-clinker>
- [32] HeidelbergCement, BCT-Technology - a new alternative binder concept. *Issue ZKG International* 05/2013 [online]. 2015 [cit. 2015-03-30]. Available from: [http://www.zkg.de/en/artikel/zkg\\_BCT\\_Technology\\_a\\_new\\_alternative\\_binder\\_concept\\_1724597.html](http://www.zkg.de/en/artikel/zkg_BCT_Technology_a_new_alternative_binder_concept_1724597.html)
- [33] BULLERJAHN, F., SCHMITT, D., HAHA, M.B. Effect of raw mix design and of clinkering process on the formation and mineralogical composition of (ternesite) belite calcium sulphoaluminate ferrite clinker. *Cement and Concrete Research*, vol. 59, 2014.
- [34] BARBIER, J.; HYDE, B. G. The structures of the polymorphs of dicalcium silicate,  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ . *Acta Crystallographica Section B: Structural Science*, 1985, 41.6: 383-390.
- [35] WALTER, Martin. *Vlastnosti portlandských cementů s ohledem na ekonomickou a ekologickou efektivitu výroby*. 2013.
- [36] LACH, Vladimír; DAŇKOVÁ, Marcela. *Mikrostruktura stavebních látek*. Vysoké učení technické, 1991.

[37] PŘEHNAL, Petr. Snižování emisí v cementářském průmyslu. 2012.

## Seznam obrázků

Obr. 1 - Semi-kvantitativní vyhodnocení XRD [12].....	11
Obr. 2: Třísložkový diagram CaO-SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , poloha hydraulických pojiv. [15] .....	12
Obr. 3: Schéma úpravy a zpracování materiálu při výrobě cementu. [23].....	17
Obr. 4: Přehled cementáren nacházejících se na území České republiky. [23].....	17
Obr. 5: Schéma reakcí probíhající během výroby portlandského slínku.[23].....	18
Obr. 6: Kalorimetrická křivka. [16] .....	19
Obr. 7: Schéma binárního systému CaO-SiO <sub>2</sub> . [6].....	20
Obr. 8: Nábrus vzorku s belitickými zrny. [14] .....	21
Obr. 9: Struktura polymorfů dikalcium silikátů. [34] .....	23
Obr. 11: Ternární fázové diagram znázorňující vztahy v sub-systému CaO-C <sub>2</sub> F-CA. [6] .....	26
Obr. 12: Znázornění průběhu hydratace alitu. [23].....	28
Obr. 13: Porovnání nárůstu pevnosti cementu. [35].....	31
Obr. 14: Schématický diagram výpalu používaného pro výrobu slínku [19] .....	38
Obr. 15: Úprava vzorků před výpalem.....	47
Obr. 16: Planetový mlýn PULVERISETTE 6 .....	49
Obr. 17: Sušárna Binder FD 53 .....	50
Obr. 18: Superkanthalová pec CLASIC 1017S.....	50
Obr. 19: Krystalografické uspořádání látek .....	51
Obr. 20: Dopadající svazek rovnoběžných rentgenových paprsků. ....	52
Obr. 21: Difraktograf Empyrean .....	53
Obr. 22: Přístroj MIRA3 XMU .....	53
Obr. 23: XRD záznam referenčního vzorku pálený na teplotu 1450 °C.....	54
Obr. 24: XRD záznam vzorku s 1 % K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> pálený na teplotu 1450 °C.....	55
Obr. 25: XRD záznam vzorku s 1 % K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> pálený na teplotu 1450 °C. ....	55
Obr. 26: XRD záznam vzorku s 2 % K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> pálený na teplotu 1450 °C.....	56
Obr. 27: XRD záznam vzorku s 2 % K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> pálený na teplotu 1450 °C. ....	56
Obr. 28: Detail XRD záznamu vzorků pálený na teplotu 1450 °C, 14° až 30° 2Theta. ....	57
Obr. 29: XRD záznam referenčního vzorek pálený na teplotu 1150 °C.....	59
Obr. 30: XRD záznam vzorku s 1 % K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> pálený na teplotu 1150 °C.....	59

Obr. 31: XRD záznam vzorku s 1 % $K_2SO_4$ pálený na teplotu 1150 °C. ....	60
Obr. 32: XRD záznam vzorku s 2 % $K_2CO_3$ pálený na teplotu 1150 °C. ....	60
Obr. 33: XRD záznam vzorku s 2 % $K_2SO_4$ pálený na teplotu 1150 °C. ....	61
Obr. 34: Detail XRD záznamu vzorků pálených na teplotu 1150 °C, 14° až 30° 2Theta.....	61
Obr. 35: Detail XRD záznamu vzorků pálených na teplotu 1150 °C, 36° až 55° 2Theta.....	62
Obr. 36: Porovnání rentgenogramů pálicích režimů 1450/5 a 1150/3 .....	64
Obr. 37: Porovnání rentgenogramů přechozích prací. [35] [37] .....	65
Obr. 38: SEM snímky vypálených slínek referenčních směsí při zvětšení 1000 a 5000 x.....	70
Obr. 39: SEM snímky vypálených slínek referenčních směsí při zvětšení 10 000 a 20 000 x	71
Obr. 40: SEM snímky vypálených slínek s přídavkem $K_2CO_3$ při zvětšení 1kx a 5kx.....	72
Obr. 41: SEM snímky vypálených slínek s přídavkem $K_2CO_3$ při zvětšení 10kx a 20kx .....	73
Obr. 42: SEM snímky vypálených slínek s přídavkem $K_2SO_4$ při zvětšení 1kx a 5kx.....	74
Obr. 43: SEM snímky vypálených slínek s přídavkem $K_2SO_4$ při zvětšení 10kx a 20kx.....	75

## Seznam tabulek

Tabulka 1: Rozdělení uhličitanových hornin .....	13
Tabulka 2: Stupeň hydratace belitu mezi 7. a 90. dnem hydratace SH v %. [37].....	44
Tabulka 3: Složení surovinové moučky pro výpal belitického slínku [6].....	46
Tabulka 4: Složení jednotlivých surovinových směsí pro výpal belitického slínku .....	47
Tabulka 5: Vyhodnocení RTG-difrakční analýzy .....	47
Tabulka 6: Vyhodnocení RTG-difrakční analýzy .....	63
Tabulka 7: Stanovený obsah volného CaO pomocí Rietveldovy metody.....	63
Tabulka 8: Parametry základní buňky pro teplotu výpalu 1450 °C s přídavkem K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> .....	66
Tabulka 9: Parametry základní buňky pro teplotu výpalu 1450 °C s přídavkem K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	67
Tabulka 10: Parametry základní buňky pro teplotu výpalu 1150 °C s přídavkem K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> .....	67
Tabulka 11: Parametry základní buňky pro teplotu výpalu 1150 °C s přídavkem K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	68

## Seznam grafů

Graf 1: Velikost krystalické mřížky vzorků vypálených na teplotu 1450 °C. ....	68
Graf 2: Velikost krystalické mřížky vzorků vypálených na teplotu 1150 °C. ....	69