



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

NÍZKOUHLÍKOVÝ CEMENT (LC3) JAKO UDRŽITELNÉ POJIVO

A LOW CARBON CEMENT (LC3) AS A SUSTAINABLE BINDER

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Adam Kvasnička

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

doc. Ing. Karel Dvořák, Ph.D.

BRNO 2025



Zadání bakalářské práce

Ústav: *Ústav technologie stavebních hmot a dílců*
Student: *Adam Kvasnička*
Vedoucí práce: *doc. Ing. Karel Dvořák, Ph.D.*
Akademický rok: *2024/25*
Studijní program: *B0732A260005 Stavební inženýrství*

Studijní obor: *Stavební materiály a technologie*

Děkan Fakulty Vám v souladu se zákonem č.111/1998 o vysokých školách a se Studijním a zkušebním řádem VUT v Brně určuje následující téma bakalářské práce:

Nízkouhlíkový cement (LC3) jako udržitelné pojivo

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Odvětví výroby cementu je v současnosti zodpovědné za cca 7–8 % celosvětových ročních emisí ekvivalentu CO₂. Pro snížení emisí CO₂ je zásadní projít hodnotovým řetězcem, zejména obsahem slínku v cementu.

Takzvaný slínkový faktor cementu se stává klíčovým prvkem při hodnocení uhlíkové stopy cementu.

Z pohledu uhlíkové stopy se slibnou možností jeví tzv LC3 (Limestone Calcined Clay Cement) cementy. Jedná se o směsný cement, kde je až 50 % slínku nahrazeno směsí pucolánu a vápence. Pucolánová složka je pak vyrobena z kalcinovaného jílu.

Práce se bude věnovat studiu tohoto typu moderního směsného cementu.

Cílem bude studovat možnosti kalcinace surovin a výběr vhodné kombinace složek pro efektivní nízkoenergetický cement.

Cíle a výstupy bakalářské práce:

Cílem práce bude zpracování rešerše v problematice LC3 cementů. Prostudovat proces jejich výroby, složení a vlivu na parametry cementových kompozitu.

V rámci práce proveďte:

- shrňte dostupné poznatky o vývoji a použití LC3 cementů
- vyhledejte dostupné informace/postupy výroby kalcinované složky
- vyhledejte a vyhodnoťte dostupné informace o spolupůsobení jednotlivých složek LC3 cementu
- shrňte dostupné poznatky v oblasti stanovení uhlíkové stopy při výrobě tohoto typu cementu
- proveďte návrh složení modelového LC3 cementu
- proveďte návrh přípravy pucolánové složky
- podle návrhu proveďte experimentální přípravu LC3 cementu a stanovení jeho základních vlastností.

Rozsah práce cca 40-50 stran.

Seznam doporučené literatury a podklady:

1. DUDA, H.,W., *Cement Data-book*, Bauverlag GmbH Wiesbaden und Berlin, 1975
2. Hewlett P., *Leas Chemistry of Cement and Concrete*, 4th Edition
3. L. Scrivener, V.M. John, E.M. Gartner, *Eco-efficient cements: Potential economically viable solutionsfor a low-CO2 cement-based materials industry*, *Cem. Concr. Res.* 114 (2018) 2–26. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2018.03.015>
4. T. Hanein, K.C. Thienel, F. Zunino, et al., *Clay calcination technology: state-of-the-art review by theRILEM TC 282-CCL*, *Mater. Struct.* 55 (2022)

Termín odevzdání bakalářské práce je stanoven časovým plánem akademického roku.

V Brně, dne 11. 11. 2024

L. S.

doc. Ing. Jiří Bydžovský, CSc.
vedoucí ústavu

doc. Ing. Karel Dvořák, Ph.D.
vedoucí práce

prof. Ing. Rostislav Drochytka, CSc., MBA, dr. h. c.
děkan

ABSTRAKT

Tato bakalářská práce se zaměřuje na nízkouhličkový cement (LC³), který představuje jednu z perspektivních cest ke snižování emisí CO₂ ve stavebnictví. LC³ je směsný cement, ve kterém je část slínku nahrazena kalcinovaným jílem a vápencem. Toto složení výrazně snižuje uhlíkovou stopu, aniž by došlo ke zhoršení vlastností cementového kompozitu – naopak je často zlepšuje.

Cílem práce je zpracovat přehled o vývoji, výrobě a vlastnostech LC³, včetně dostupnosti surovin a jejich vhodného zpracování. Teoretická část se věnuje chemickému složení, výrobním procesům a fyzikálně-mechanickým vlastnostem tohoto typu cementu. Praktická část pak zahrnuje návrh modelového LC³ cementu, jeho laboratorní přípravu a základní testování za účelem ověření jeho technických parametrů. Výsledky potvrzují potenciál LC³ jako udržitelného pojiva pro moderní stavebnictví, přičemž ukazují na možnosti jeho dalšího rozvoje a implementace.

KLÍČOVÁ SLOVA

Nízkouhličkový cement (LC³), kalcinovaný jíl, slínek, vápenec, portlandský cement, kaolinit, SCM-(supplementary cementitious materials – přídavné cementové materiály)

ABSTRACT

This bachelor's thesis focuses on low-carbon cement (LC³), which represents one of the promising pathways to reducing CO₂ emissions in the construction industry. LC³ is a blended cement in which a portion of the clinker is replaced by calcined clay and limestone. Thanks to this composition, not only is the carbon footprint significantly reduced, but certain properties of the resulting cement composite are preserved or even improved.

The aim of this thesis is to provide an overview of the development, production, and properties of LC³, including the availability of raw materials and their appropriate processing. The theoretical part addresses the chemical composition, production processes, and physico-mechanical properties of this type of cement. The practical part involves the design of a model LC³ cement, its laboratory preparation, and basic testing to verify its technical parameters. The results confirm the potential of LC³ as a sustainable binder for modern construction, highlighting the possibilities for its further development and implementation.

KEYWORDS

Low-carbon cement (LC³), calcined clay, clinker, limestone, Portland cement, kaolinite, SCM- (supplementary cementitious materials)

BIBLIOGRAFICKÁ CITACE

KVASNIČKA, Adam. Nízkouhlíkový cement (LC³) jako udržitelné pojivo. Brno, 2025. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební, Ústav technologie stavebních hmot a dílců. Vedoucí doc. Ing. Karel Dvořák, Ph.D.

PROHLÁŠENÍ O PŮVODNOSTI ZÁVĚREČNÉ PRÁCE

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci s názvem *Nízkouhlíkový cement (LC³) jako udržitelné pojivo* zpracoval samostatně a že jsem uvedl všechny použité informační zdroje.

V Brně dne 6. 2. 2025

Adam Kvasnička

autor

PODĚKOVÁNÍ

Rád bych touto cestou poděkoval všem, kteří mi pomohli při tvorbě této bakalářské práce. Mé poděkování patří především doc. Ing. Karlu Dvořákovi, Ph.D., za odborné vedení, cenné rady a konzultace při zpracování teoretické části. Dále děkuji Ing. Michalu Kříštofovi a Ing. Andree Jančíkové za jejich vstřícnost a pomoc při realizaci praktické části. Velké díky patří také Bc. Cyrilovi Zemánkovi, s nímž jsme se vzájemně motivovali, podporovali a společně prošli celým procesem psaní našich závěrečných prací. Také děkuji své rodině a přítelkyni za jejich trpělivost, podporu a víru ve mně během celého studia i při psaní této práce. A v neposlední řadě patří mé tiché poděkování i těm drobným rozptýlením ($C_{10}H_{14}N_2$ a C_2H_6O), která mi v nejtěžších chvílích pomáhala najít potřebný klid a nadhled.

OBSAH

ÚVOD.....	1
1 ZÁKLADNÍ INFORMACE O NÍZKOUHLÍKOVÉM CEMENTU LC ³	2
1.1 Značení LC ³ cementu	2
2 POTŘEBNÉ SUROVINY PRO VÝROBU LC ³ CEMENTU A JEJICH KVALITA.....	3
2.1 Slínek	3
2.1.1 Základní suroviny.....	3
2.1.2 Výroba slínku v moderní peci s předkalcinátorem	4
2.2 Kalcinovaný jílu.....	5
2.2.1 Zdroje kaolinitických jílu.....	5
2.2.2 Aktivace jílu	6
2.2.3 Tepelná aktivace.....	6
2.2.4 Mechanická aktivace.....	8
2.2.5 Použití jílu s nižším obsahem kaolinitu.....	9
2.2.6 Hodnocení reaktivity jílu	9
2.3 Vápenec.....	10
2.3.1 Potřebná čistota vápence v LC ³	10
2.4 Sádrovec.....	10
3 SPOLUPŮSOBENÍ JEDNOTLIVÝCH SLOŽEK V LC ³	10
3.1 SPOLUPŮSOBENÍ KALCINOVANÉHO JÍLU VE SMĚSNÉM CEMENTU	11
3.2 Spolupůsobení kalcinovaného jílu, slínku a vápence v LC ³	12
4 VÝROBNÍ PROCES	13
4.1 Návrh směsi.....	13
4.2 Výroba, mletí, homogenizace.....	14
5 FYZIKÁLNÍ A MECHANICKÉ VLASTNOSTI.....	15
5.1 Měrný povrch.....	15
5.2 Doba tuhnutí.....	15
5.3 Mechanické vlastnosti.....	15
6 EMISE CO ₂ A SPOTŘEBA ENERGIE.....	16
7 REALIZACE STAVEB S LC ³ CEMENTEM.....	20
8 CÍL PRÁCE	21
9 METODIKA PRÁCE A POSTUP PRÁCE	21
10 VÝSLEDKY EXPERIMENTÁLNÍ PRÁCE	24
10.1 Etapa I	24
10.1.1 XRF analýza vstupních surovin.....	24

10.1.2	XRD analýza vstupních surovin.....	25
10.1.3	Granulometrie	26
10.1.4	Stanovení pucolánové aktivity kalcinovaného jílu	28
10.1.5	Měrný povrch LC ³ Cementů.....	28
10.2	Etapa II	29
10.2.1	Počátek doby tuhnutí a doba tuhnutí.....	29
10.2.2	Pevnosti v ohybu.....	29
10.2.3	Pevnost v tlaku.....	30
10.3	Etapa III	31
10.3.1	XRD analýza během hydratace.....	31
10.3.2	SEM analýza.....	37
	SHRNUTÍ A DISKUZE VÝSLEDKŮ	39
	ZÁVĚR.....	41
	SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ.....	42
11	SEZNAM OBRÁZKŮ.....	44
12	SEZNAM TABULEK.....	45
13	SEZNAM GRAFU	45
14	SEZNAM ROVNIC.....	45
15	PŘÍLOHA	46
15.1	XRD vstupní suroviny	46
15.2	XRD hydratace	49

ÚVOD

Portlandský cement je jemně mletý anorganický prášek, který po smíchání s vodou tuhne a tvrdne na vzduchu i pod vodou. Jeho základními složkami jsou slínek a regulátor tuhnutí. Jedná se o jeden z nejpoužívanějších materiálů pro výstavbu budov a inženýrské stavby.

Výroba portlandského cementu však produkuje 7–8 % celosvětových ročních emisí ekvivalentu CO₂. Je to způsobeno tím, že portlandský cement se vyrábí zahříváním směsi vápenec a zeminy obsahující potřebné oxidy na teploty okolo 1450 °C. Působením tepla se vápenec rozkládá na oxid vápenatý a oxid uhličitý. Většina celkových emisí CO₂ z výroby cementu vzniká jako důsledek chemické reakce $\text{CaCO}_3 + \text{teplo} \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$; další část emisí souvisí se spalováním uhlí či plynu.

V posledních letech je kladen velký důraz na snižování emisí při výrobě cementu a omezování vypouštění CO₂ do ovzduší. Výroba slínku k těmto emisím přispívá nejvíce. Pro snížení produkce CO₂ tedy můžeme určité procento slínku nahradit jinými materiály, čímž snížíme dopad výroby cementu na životní prostředí [1].

Slínek lze při výrobě cementu nahradit dalšími složkami, jako jsou vysokopecní struska, popílek a vápenec. Využití těchto doplňkových cementových materiálů může razantně snížit emise při výrobě cementu. Technologie pro výrobu LC3 cementu využívá nový doplňkový materiál – kalcinovaný jíl (především kaolinitické jíly) ve spojení s vápencem[2].

1 ZÁKLADNÍ INFORMACE O NÍZKOUHLÍKOVÉM CEMENTU LC³

LC³ cement (Limestone Calcined Clay Cement) je moderní typ směsného cementu, který kombinuje slínek, kalcinovaný jílu, vápenec a sádrovec. Tento materiál využívá synergii mezi těmito složkami, přičemž oxid hlinitý z kalcinovaného jílu reaguje s uhličitánem vápenatým z vápence. Zároveň probíhá pucolánová reakce kalcinovaného jílu a vápenec. Díky této kombinaci je možné dosáhnout vyšší náhrady slínku a vede k vytvoření jemnější a méně kompaktní mikrostruktury. To přináší vynikající mechanické vlastnosti a zlepšenou trvanlivost cementu[3].

Obvykle lze slínek nahradit samotným vápencem jen do 15 %. Pokud bychom chtěli nahradit slínek pouze kalcinovaným jílem je to možné až do 25 %. Při spojení těchto dvou složek se však v laboratorních podmínkách podařilo vyrobit směsi LC³ s obsahem slínku pouhých 40 %. Výroba tohoto cementu je prakticky realizovatelná, protože jíly i vápence jsou globálně dostupné suroviny[3].

LC³ cement je považován za jednu z nejnadějnějších technologií pro snížení emisí CO₂ v cementářském průmyslu. Během deseti let od svého vzniku se stal komerčně dostupným v několika zemích. Průmyslová výroba cementu obsahujícího pouze 50 % slínku v kombinaci se směsí kalcinovaného jílu a vápence se osvědčila v průmyslových zkouškách provedených na Kubě a v Indii. Výroba LC³ nevyžaduje speciální technologie, což z něj činí ekonomicky výhodnou alternativu k tradičním cementům. Studie potvrdily, že směs LC³-50 (50 % slínku, 30 % kalcinovaného jílu, 15 % vápence a 5 % sádry) vykazuje mechanické vlastnosti srovnatelné s běžným portlandským cementem. Toto složení se nejčastěji objevuje v dostupné literatuře, tudíž se stalo základem pro návrh LC³ cementu i v této bakalářské práci. I přes tyto výhody stále existují oblasti, kde je třeba dalšího výzkumu, zejména v optimalizaci výrobního procesu a dlouhodobé trvanlivosti[2].

1.1 ZNAČENÍ LC³ CEMENTU

Označení LC3-X běžně vyjadřuje procentuální obsah slínku (X %) ve směsi. Například LC3-50 označuje směs s 50 % slínku, přičemž zbylých 50 % tvoří kombinace kalcinovaného jílu, vápence a sádry.

V této bakalářské práci však bude použito odlišné označení, a to ve formátu LC³-650 nebo LC³-850. Číselné hodnoty v tomto případě nevyjadřují procentuální obsah slínku, ale slouží k rozlišení vzorků podle použitého kaolinu a teploty jeho kalcinace.

2 POTŘEBNÉ SUROVINY PRO VÝROBU LC³ CEMENTU A JEJICH KVALITA

LC³ se vyrábí ze slínku, vápence, kalcinovaného jílu a sádrovce. Většina studií zaměřených na LC³ využívala jíly s kaolinitem jako hlavním minerálem, který je známý svou vysokou reaktivitou[2].

2.1 SLÍNEK

Portlandský slínek se vyrábí vypalováním surovinové směsi až do dosažení slinutí. Surovinová směs, těsto nebo kal musí být homogenní, což je zajištěno jemným mletím a důkladným promícháním. Portlandský slínek je hydraulický materiál, který musí obsahovat alespoň dvě třetiny své hmotnosti ve formě křemičitanů vápenatých ($3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ a $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$). Zbývající část tvoří slínkové fáze obsahující hliník a železo, spolu s dalšími sloučeninami. Hmotnostní poměr $(\text{CaO}) / (\text{SiO}_2)$ nesmí být menší než 2,0. Obsah oxidu hořečnatého (MgO) nesmí překročit 5 % hmotnosti [4].

2.1.1 ZÁKLADNÍ SUROVINY

Pro výrobu portlandského slínku je důležité přesné dodržování složení surovinové směsi, aby byla zajištěna stabilita výsledného produktu. Povolené odchylky v dávkování jednotlivých složek se pohybují pouze v řádu desetin procenta. Mezi hlavní oxidy obsažené ve slínku patří oxid vápenatý (CaO), oxid křemičitý (SiO₂), oxid hlinitý (Al₂O₃) a oxid železitý (Fe₂O₃). Poměry jsou pečlivě kontrolovány[5].

Suroviny používané pro výrobu portlandského slínku se dělí do tří základních kategorií:

- Hlavní suroviny
- Korekční suroviny
- Zušlechťující přísady

Základními surovinami pro výrobu slínku jsou vápencové a jílové složky. Nejvhodnější jsou snadno melitelné vápence s obsahem více než 75 % hmotnostních CaCO₃, které zároveň obsahují hydraulické oxidy, jako jsou SiO₂, Al₂O₃ a Fe₂O₃, často ve formě jílových minerálů. Pokud jsou vápence nehomogenní, je nutné je velmi jemně namlít a důkladně homogenizovat, aby se zvýšila jejich reaktivita. Vedle vápenců se používají také různé druhy zemin, jako jsou jíly, břidlice, lupky, slíny nebo hlíny. V případě použití vysokoprocentního vápence je nutné provést korekci zeminami, zatímco při dominantním podílu zemin se naopak přidává vysokoprocentní vápenec.

Často však základní suroviny neobsahují dostatečné množství některého z hydraulických oxidů, a proto je nutné je doplňovat nebo korigovat. Nedostatek Fe_2O_3 se řeší přidáním kyzových odprachů nebo železných rud, zatímco nedostatek Al_2O_3 se koriguje bauxitem nebo jinými látkami bohatými na tento oxid. Nedostatek SiO_2 se vyskytuje spíše výjimečně, a pokud k němu dojde, řeší se přidáním spongilitu nebo jemného křemičitého písku, který má však nižší reaktivitu v pevném stavu ve srovnání s jílovými minerály.

Většina nezbytných surovin pro výrobu slínku pochází z přírodních zdrojů a získávají se především prostřednictvím těžby a důlních činností. Nejčastěji se suroviny získávají v otevřených povrchových lomech. Samotný proces zahrnuje vrtání a odstřel hornin, třídění, bagrování, dopravu a následné drcení materiál.

2.1.2 VÝROBA SLÍNKU V MODERNÍ PECI S PŘEDKALCINÁTOREM

Surová moučka, rozemletá na jemnost blízkou jemnosti cementu, nejprve vstupuje do předehříváče složeného ze čtyř nebo pěti cyklonů. Zde je zahřívána horkými plyny z pece na teplotu 700–800 °C, než jsou plyny odváděny do komína. Tato teplota však nestačí k úplné přeměně vápence na vápno, a proto je nutné surovinu dále ohřát v předkalcinátoru, což je speciální jednotka umístěná před pecí.

Před zavedením předehříváčů a předkalcinátorů probíhala veškerá kalcinace přímo uvnitř pece, což vedlo k potřebě dlouhých pecí s dvěma nebo třemi samostatnými podpěrami. Díky moderním technologiím jsou nyní pece kratší a mohou mít větší průměry, což zvyšuje jejich efektivitu.

Po průchodu předkalcinátorem vstupuje surovinová moučka do rotační šikmé pece, která se otáčí konstantní rychlostí. Jak se moučka pohybuje směrem k hořákové zóně, její teplota postupně stoupá až na přibližně 1450 °C. V této chvíli se tvoří hlavní složky slínku, jako jsou C_3S (alít), C_2S (belít) a další fáze. Po vypalovací zóně následuje chladicí zóna, kde se slínek rychle ochlazuje, aby se stabilizovaly hydraulické formy C_3S a C_2S vzniklé při vysokých teplotách. Pokud by byl slínek ochlazován pomalu, ztratil by své hydraulické vlastnosti.

Průchod surovinové moučky první částí pece musí být krátký, aby se omezila velikost počátečních krystalů C_2S . Pokud by krystaly C_2S měly příliš času na růst, staly by se méně reaktivní vůči vápnu, což by ztížilo jejich přeměnu na C_3S v hořákové zóně [6].

2.2 KALCINOVANÝ JÍL

Kalcinované jíly jsou nejvhodnější pucolánové SCM (Supplementary Cementitious Material – doplňkový cementový materiál), které vyhovují ekologickým standardům ve stavebnictví.[7]

Mezi různými druhy jílu, které můžeme použít na výrobu kalcinovaného jílu, jako jsou kaolinit a illit jsou právě kaolinitický jíl celosvětově jedním z nejčastěji využívaných pucolánových materiálů, a to především díky své vyšší pucolánové aktivitě. Hlavní složkou kaolinitu je hydratovaný křemičitan hlinitý, který se chemicky vyjadřuje jako $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$. Při správném tepelném zpracování kaolinit ztrácí svou krystalickou strukturu a získává pucolánovou reaktivitu. Studie ukazují, že kalcinovaný kaolinitický jíl vykazuje vyšší pucolánovou reaktivitu ve srovnání s jinými typy kalcinovaných jílu. Pucolánová reaktivita však závisí na řadě faktorů, jako je teplota kalcinace, doba ohřevu, rychlost dehydroxylace, přítomnost iontů nečistot a způsob provedení kalcinace[8].

Jako doplněk SCM ve směsném cementu má kalcinovaný jíl vliv nejen na vlastnosti čerstvého stavu, jako je zpracovatelnost nebo doba tuhnutí, ale také na mechanické vlastnosti a trvanlivost výsledného materiálu. Konkrétně zlepšuje odolnost vůči síranům, pronikání chloridů a karbonatů. Účinek kalcinovaného jílu na cementové kompozity závisí na řadě faktorů, mezi které patří chemické a mineralogické složení přísady, obsah amorfni fáze, stupeň dehydroxylace, specifický povrch, množství hydroxidu vápenatého v cementové pastě, přítomnost příměsí a poměr vody k pojivu v materiálu[8].

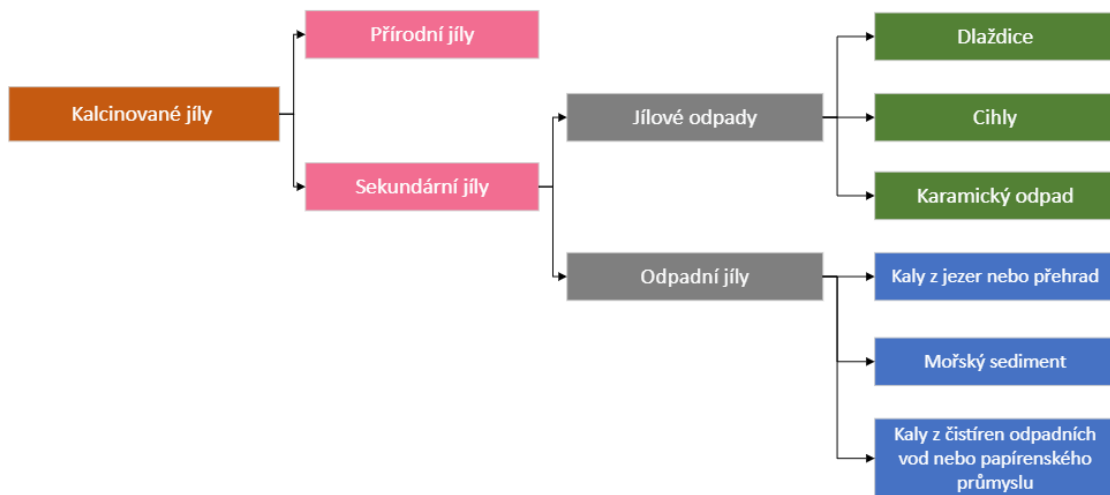
2.2.1 ZDROJE KAOLINITICKÝCH JÍLŮ

Pucolány na bázi kaolinitického jílu jsou dostupné z různých zdrojů, a to jak z přírodních minerálů nebo z průmyslových vedlejších produktů (sekundární jíly). Průmyslové vedlejší produkty lze dále rozdělit do dvou kategorií viz Obr. 1.

Odpadní jíly, které vyžadují aktivační úpravu před použitím. Patří sem například vedlejší produkty z lomů, sedimenty z přehrad, ale hlavně kaly z papírenského průmyslu.

Keramické odpady, jako jsou úlomky cihel nebo keramické zbytky, které již prošly různými stupni tepelného zpracování a mají určitou míru pucolánové reaktivity.

Podle dostupné literatury by tyto kaolinitické jíly mohly být využity jako přídavné cementové materiály ve směsném cementu. V případě odpadních jílu však, přestože vykazují určitou pucolánovou reaktivitu, je obtížné kontrolovat jejich vlastnosti kvůli variabilitě parametrů tepelného zpracování. Pro jejich efektivní využití jako SCM je proto často nutné dodatečné mechanické a tepelné zpracování[7].



Obr. 1 Klasifikace kaolinitických jílů[7]

2.2.2 AKTIVACE JÍLŮ

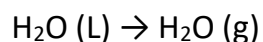
Aby bylo možné dosáhnout vysoké pucolánové reaktivity a kvality, je nezbytné aktivovat jílové materiály. Termín "kalcinovaný jíl" zahrnuje také jíly využívané v keramickém a cihlářském průmyslu, které mají nízkou pucolánovou aktivitu. Na rozdíl od toho technologie aktivovaného jílu umožňuje získat produkt s výrazně vyšší pucolánovou aktivitou, což přispívá jak k úspoře energie, tak ke snížení emisí CO₂. Mezi tyto aktivační metody patří tepelná aktivace a mechanická aktivace[9].

2.2.3 TEPELNÁ AKTIVACE

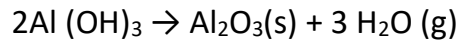
Kalcinací lze změnit krystalickou strukturu kaolinitu na amorfní formu metakaolinitu, čímž se výrazně zvýší chemická reaktivita jílového materiálu. Při tepelném zpracování kaolinitu v rozmezí teplot 500–900 °C vzniká metastabilní metakaolin, který představuje bezvodý hlinitokřemičitan s vysokou reaktivitou[7].

Během kalcinace jílu prochází několika procesy:

- a) Dehydratace – při přibližné teplotě 200 °C dochází k odpařování volné vody a spalování organických látek:

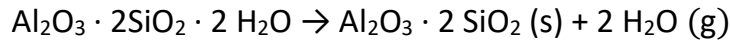


- b) Rozklad – při teplotách 200–400 °C se rozkládá gibbsit, což vede ke vzniku oxidu hlinitého a uvolnění vody:



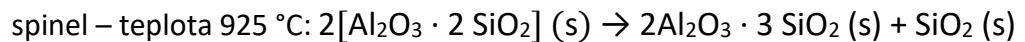
Rov. 1 Rozklad

- c) Dehydroxylace – mezi 500 až 900 °C se mění hmotnost kvůli odstranění hydroxylových skupin, přičemž vzniká amorfni hlinitokřemičitan:

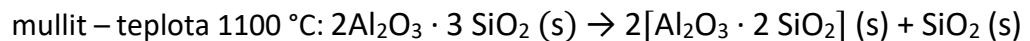


Rov. 2 Dehydroxylace

- d) Rekrystalizace – při teplotách nad 900 °C může docházet k přeskupení molekulární struktury z amorfni fáze metakaolinu na krystalické fáze, jako je spinel nebo mullit:



Rov. 3 Rekrystalizace spinel



Rov. 4 Rekrystalizace mullit

Rozdíly v krystalinitě kaolinitu se projevují především v hydroxylových skupinách, které ovlivňují optimální teplotu dehydroxylace. Kromě krystalinity hrají významnou roli také další faktory, jako je teplota kalcinace, doba trvání kalcinace, rychlost ohřevu, metoda kalcinace a způsob chlazení[7].

Pro kalcinaci jílu jsou využívány tři hlavní technologie: rotační pece, fluidní lože a metoda bleskové kalcinace.[7]

Kalcinace v rotační peci představuje jeden z nejrozšířenějších postupů využívaných při výrobě komerčních metakaolinitů. Toto zařízení se podobá pecím určeným pro výrobu cementu, avšak pracuje za odlišných provozních podmínek. Proces kalcinace probíhá při teplotách mezi 650 až 700 °C po dobu přibližně 3 až 5 hodin, což vede k aglomeraci částic metakaolinitu do pelet o průměru 5 až 10 cm. Tyto pelety jsou následně drceny na požadovanou velikost částic[10].

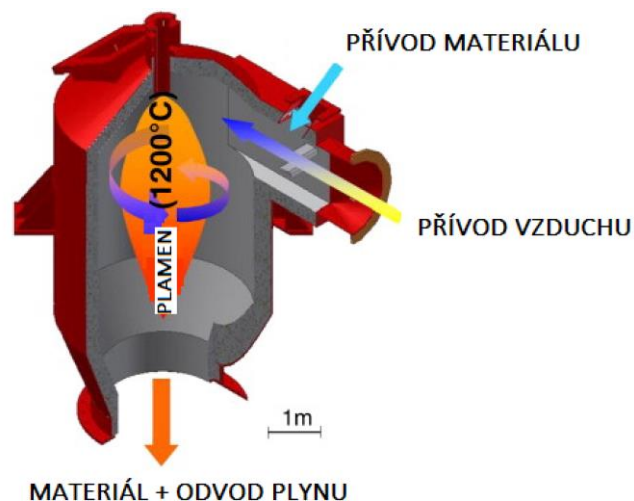
Proces s fluidním ložem výrazně zkracuje dobu kalcinace z hodin na minuty[7].

U bleskové kalcinace bylo vyvinuto několik typů systémů. Následující popis se týká procesu bleskové kalcinace, který je využíván jedním ze dvou francouzských výrobců metakaolinu. Nejprve je nutná předběžná úprava kaolinu, kdy je zapotřebí nejprve

materiál vysušit a podrtit (s odstraněním hrubých částic křemene), a nakonec dosušit při teplotě 100 °C.

V první fázi kalcinace proud horkého vzduchu směřující vzhůru přenáší vysušený jílu na síto o velikosti 200 μm , odkud je materiál přiváděn do kalcinátoru viz. Obr. 2. Částice jílu jsou vystaveny plamenu s teplotou v rozmezí 1000 až 1200 °C, kde dochází k jejich rotaci. V kalcinátoru zůstávají pouze několik desetin sekund (0,5–12 s), což je dostatečná doba k dosažení teploty 700 °C a přeměně na metakaolinu. Následně je materiál odeslán do vzduchových chladicích cyklonů, kde je rychle ochlazen na 100 °C. Nakonec je produkt uložen do sila a před prodejem se nechá vychladnout na pokojovou teplotu[10].

Blesková kalcinace umožňuje opakované využití tepla (rekuperaci), což zvyšuje energetickou účinnost procesu. Studie také ukazují, že tato metoda produkuje metakaolinu s vyšší pucolánovou reaktivitou ve srovnání s jinými kalcinačními postupy[7].



Obr. 2 Schématické znázornění bleskového kalcinátoru používaného při výrobě metakaolinitu [10]

2.2.4 MECHANICKÁ AKTIVACE

Další metoda, jak aktivovat kaolinitický jílu je mechanické kulové mletí. Tímto procesem lze částečně dosáhnout dehydroxylace a aktivace kaolinu. Zároveň může kulové mletí přispět ke zmenšení zrnitosti nečistot, jako je například křemen, což vede ke zlepšení fyzikálních vlastností. Souri a jeho kolegové se zabývali porovnáním fyzikálně-chemických vlastností a chemické reaktivity kaolinu po mechanické a tepelné aktivaci. Výsledky ukázaly, že kaolin zpracovaný mechanickým mletím vykazuje určitý stupeň pucolánové aktivity. Nicméně ve srovnání s materiálem získaným tepelnou aktivací se výrazně liší jak morfologie částic, tak specifický povrch materiálu[7].

2.2.5 POUŽITÍ JÍLU S NIŽŠÍM OBSAHEM KAOLINITU

Metakaolin vyrobený kalcinací jílu s vysokým obsahem kvalitního kaolinitu má velkou nevýhodou kvůli omezené dostupnosti vysoce kvalitních ložisek a konkurence s dlouhodobě etablovanými odvětvími, jako je keramický a papírenský průmysl. Cena takového čistého metakaolinu je 2–3krát vyšší než cena portlandského cementu. Jsou tu však běžné jíly, které se hojně vyskytují v zemské kůře a které se na takové aplikace nehodí. Pokud jsou navíc přítomny doprovodné minerály, například křemen nebo živec, může být průmyslové využití takového materiálu v některých případech omezené. Kalcinované jíly z těchto běžných zdrojů představují pucolánové materiály s vysokým potenciálem pro další snižování obsahu slínku ve směsných cementech[11][2].

Studie prokázaly, že jílovité materiály s obsahem kaolinitu 40 % a více jsou široce dostupné a při správném tepelném zpracování lze získat vysoce reaktivní pucolán, jehož reaktivita je srovnatelná s metakaolinem. Provedené výzkumy ukázaly, že směs LC³-50 (50 % mletého slínku, 30 % kalcinovaného jílu, 15 % vápence a 5 % sádry) s obsahem kaolinitu kolem 40 % poskytuje mechanické vlastnosti srovnatelné s referenčním portlandským cementem. Studie navíc naznačila, že přítomnost sekundárních materiálů, jako je křemen, další jílové minerály a oxidy železa, nemá výrazný vliv na výslednou reaktivitu pucolánu ani na vlastnosti cementu[2].

Dostupnost a kvalita kaolinitických jílu tedy nepředstavují překážku pro produkci materiálů LC³[2].

2.2.6 HODNOCENÍ REAKTIVITY JÍLU

Hodnocení reaktivity kalcinovaných běžných jílu je složitější než u čistých systémů kvůli jejich heterogennímu, chemickému a mineralogickému složení, typy jílových minerálů, obsah kaolinitu a přítomnost doprovodných minerálů. Všechny tyto faktory ovlivňují jednak reaktivitu, tak i optimální teplotu kalcinace. Nedávné studie ukazují, že kvalitu jílového ložiska lze kvalitativně posoudit na základě poměru obsahu Al₂O₃/SiO₂ v surovině a ztráty hmotnosti spojené s odstraňováním hydroxylových (OH⁻) skupin ze struktury.

Také byl vyvinut nový způsob zkoušení reaktivity tzv. R³ pucolánový test a Chapelle test, který umožňuje charakterizovat pucolánovou reaktivitu kalcinovaných jílu. Tento test poskytuje spolehlivé výsledky již po 6 dnech testování při 20 °C nebo po 1 dni při zvýšené teplotě 40 °C v izotermickém kalorimetru. Uvolňování tepla během testu je lineárně korelováno s pevností malt a směsí v tlaku. Tento přístup tak nabízí efektivní způsob hodnocení reaktivity kalcinovaných jílu[11].

2.3 VÁPENEC

Vápenec je sedimentární hornina, jejíž hlavní složkou je uhličitán vápenatý (CaCO_3) s příměsí dolomitu, sideritu, křemene, jílových látek a fosilních zbytků. Uhličitán vápenatý se v přírodě objevuje v různých polymorfních formách, přičemž běžně ho najdeme jako kalcit nebo aragonit. Syntetickým způsobem byla vytvořena další forma nazývaná vaterit.

Je to hornina s nízkou pórovitostí a dobrými izolačními i tepelnými vlastnostmi. Na Mohsově stupnici tvrdosti dosahuje hodnoty 3, což z něj činí měkký materiál, který se snadno zpracovává[12].

2.3.1 POTŘEBNÁ ČISTOTA VÁPENCE V LC³

V LC³ cementech se vápenec s nižší čistotou ukázali jako vhodné pro použití, neboť chemické složení vápence nemá zásadní vliv na vývoj pevnosti. I když pouze malá část vápence reaguje s fázemi oxidu hlinitého v cementu a kalcinovaném jílu, vznikají karboaluminátové fáze, zatímco zbytek vápence zůstává nereagující ve formě plniva. Tento proces ukazuje, že vápenec nižší kvality, které se často hromadí po oddělení od čistějších materiálů, mohou být pro LC³ stále vhodné. Výzkumy ukazují, že i jiné uhličitany mohou vykazovat podobné reakce jako kalcit, ale s odlišnou kinetikou. Reaktivitu vápence a jeho slučitelnost s kalcinovaným jílem lze účinně hodnotit pomocí metod R³ a zkoušek s vápnem.[3]

2.4 SÁDROVEC

Během výroby cementu se k ostatním složkám přidává síran vápenatý, jehož účelem je regulace tuhnutí. Tento materiál může být do procesu zapojen ve formě sádrovce (dihydrátu síranu vápenatého, $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$), hemihydrátu síranu vápenatého ($\text{CaSO}_4 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$) nebo anhydritu (bezvodého síranu vápenatého CaSO_4), případně jako směs těchto forem. Sádrovec i anhydrit mají přírodní původ. Síran vápenatý však lze získat také jako vedlejší produkt v některých průmyslových procesech. Tyto vedlejší zdroje zahrnují například odsíření spalin, kde se síran vápenatý vzniká jako vedlejší produkt (energósádrovec) a může být efektivně využit[13].

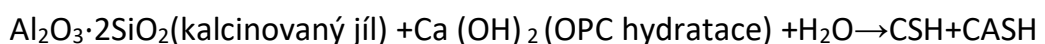
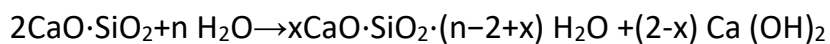
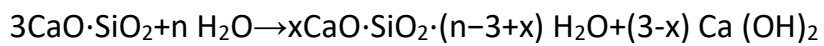
3 SPOLUPŮSOBENÍ JEDNOTLIVÝCH SLOŽEK V LC³

LC³ představuje typ cementu, kde dochází nejen k reakcím běžných cementových složek, ale také k interakci oxidu hlinitého z kalcinovaného jílu a uhličitanu z vápence.

Současně probíhá klasická pucolánová reakce kalcinovaného jílu a vápenec zde působí jako plnivo. Tato kombinace vytváří synergii mezi třemi hlavními komponenty – slínkem, kalcinovaným jílem a vápencem.

3.1 SPOLUPŮSOBENÍ KALCINOVANÉHO JÍLU VE SMĚSNÉM CEMENTU

Je obecně známo, že klíčovými chemickými procesy v kalcinovaných jílových směsných cementech jsou hydratace C_3S a C_2S , které vedou k tvorbě C-S-H gelu a hydroxidu vápenatého. Gel C-S-H, představující přibližně dvě třetiny všech hydratačních produktů, je zásadní pro zajištění pevnosti cementové matrice. Po úplné hydrataci cementové pasty tvoří hydroxid vápenatý více než 20 % její hmotnosti. Přítomnost hydroxidu vápenatého zároveň přispívá k lepší odolnosti proti karbonizaci a kyselé korozi tím, že udržuje vysokou alkalitu v cementovém systému. Obohacení hydroxidu vápenatého může vyvolat reakce s aktivními složkami, jako jsou aktivní oxidy křemičité, křemičitany nebo uhličitany obsažené v jemném či hrubém kamenivu. Tyto reakce, známé jako Alkali-Silica Reaction (ASR) nebo Alkali-Carbonate Reaction (ACR), mohou způsobovat praskání a následnou degradaci materiálu.



Když je kalcinovaný jíl použit jako částečná náhrada slínku, jeho pucolánové složky, obsahující křemičitany a hlinitany, mohou reagovat s hydroxidem vápenatým a tím zmírňovat expanzivní účinky reakcí ASR a ACR. Tyto reakce navíc vedou k tvorbě doplňkových cementových sloučenin, jako jsou C-S-H, C-A-H a C-A-S-H. Výzkumy ukázaly, že SCC (supplementary cementitious compounds-doplňkové cementové sloučeniny) vykazují vlastnosti podobné produktům vznikajícím během hydratačního procesu OPC. Vlastnosti SCC jsou ovlivněny především poměrem metakaolinu a hydroxidu vápenatého[7].

3.2 SPOLUPŮSOBENÍ KALCINOVANÉHO JÍLU, SLÍNKU A VÁPENCE V LC³

Hydratace slínku zůstává nejvýznamnější chemickou reakcí v systému LC³. Reaktivní složky obsažené v kalcinovaném jílu reagují s portlanditem, čímž vznikají hydráty hlinitanů a gely C-S-H a C-A(S)-H. Kromě těchto reakcí probíhají také synergické interakce mezi slínkem, kalcinovaným jílem, vápencem a sádrou.

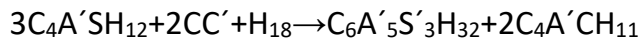
Během kalcinace vznikají amorfni produkty z metakaolinu (Al₂O₃·2SiO₂), které slouží jako zdroj reaktivity pucolánového materiálu. Tyto produkty reagují s portlanditem vytvořených hydratací portlandského cementu a vytvářejí hydráty hlinitanů a gely C-S-H a C-A(S)-H. Role vápence v systému LC³ je specifická a liší se od ostatních systémů s kalcinovaným jílem.

Přítomnost vápencového prášku podporuje tvorbu hemi-karboaluminátu (C₄A \bar{C} _{0.5}H₁₂, Hc) a mono-karboaluminátu (C₄A \bar{C} H₁₁, Mc) a zároveň stabilizuje ettringit. V systému LC³ vápencový prášek reaguje s hlinitanovými fázemi (pocházejícími ze slínku nebo kalcinovaného jílu) a hydroxidem vápenatým za vzniku hemi – a mono-karboaluminátů, čímž se zlepšují fyzikální a chemické vlastnosti LC³ produktů. Přidání vápencového prášku rovněž minimalizuje přeměnu ettringitu (C₆A \bar{S} ₃H₃₂) na monosulfaluminát (C₄A \bar{S} H₁₂), protože fáze vápníku vázaného na karboaluminát a ettringit jsou stabilnější než uhličitan vápenatý a monosulfaluminát.

Výsledky studií, které sledovaly pomocí XRD hydratační produkty systému LC³ v různých časových intervalech – po 1 dni, 28 dnech a 90 dnech zjistily, že množství ettringitu bylo podobné jak u referenčního portlandského cementu, tak u systému LC³-50 ve všech sledovaných časových obdobích. Po 28 dnech a 90 dnech hydratace se však v systému LC³-50 objevily produkty hemi-karboaluminát a mono-karboaluminát, které nebyly nalezeny v referenčních vzorcích PC. Tento rozdíl zdůrazňuje unikátní hydratační reakce probíhající v systému LC³.

Tvorba monokarboaluminátu vápenatého probíhá podle stechiometrického pravidla: v přebytku vápenatých iontů obsažených ve vodném roztoku pórů může jeden mol metakaolinu vstoupit do reakce s jedním molem hydroxidu vápenatého (CH), což vede ke vzniku jednoho molu monokarboaluminátu vápenatého. Z tohoto důvodu je hmotnostní poměr kalcinovaného jílu a vápence v systému LC³ běžně stanoven na 2:1, což odpovídá přibližně 50% obsahu metakaolinu v kalcinovaném jílu [7].





(Chemický zápis cementu) $A' = \text{hlinitany}$, $A = \text{Al}_2\text{O}_3$, $C = \text{CaO}$, $C' = \text{CO}_2$,

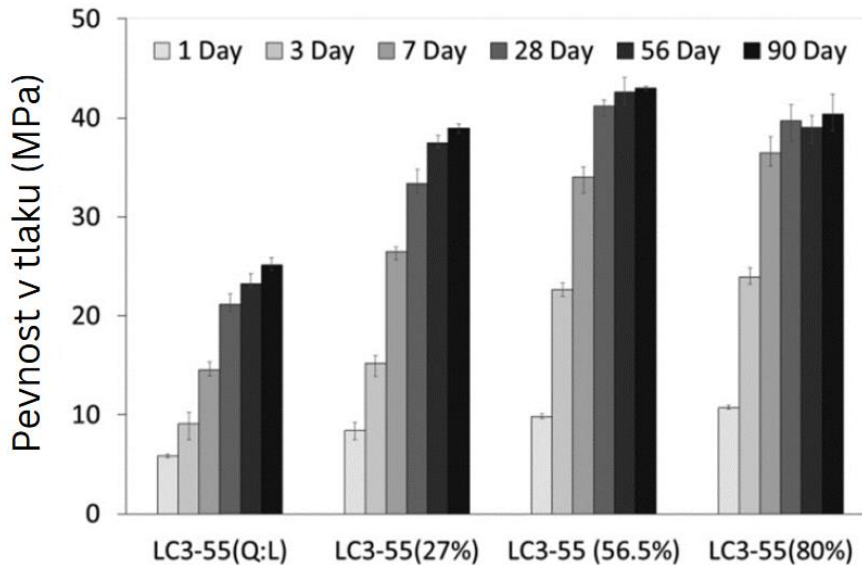
$\text{CH} = \text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{H} = \text{H}_2\text{O}$, $\text{S} = \text{SiO}_2$, $\text{S}' = \text{SO}_3$

4 VÝROBNÍ PROCES

4.1 NÁVRH SMĚSI

Složení LC³ cementu se od běžného portlandského cementu (OPC) liší. Nejčastěji zkoumaná směs LC³ obsahuje 50 % slínku, přičemž poměr kalcinovaného jílu k vápenci je 2:1. Optimální poměr složek však závisí na chemických a fyzikálních vlastnostech slínku. Jelikož reaktivita kalcinovaného jílu a vápence je ovlivněna množstvím dostupného hydroxidu vápenatého v systému, obsah alitu a belitu ve slínku hraje klíčovou roli při určování množství jílu, které může reagovat. Přestože byly provedeny studie s jíly obsahujícími illit nebo montmorillonit, jejich reaktivita je obecně nižší ve srovnání s kaolinitem. To činí kaolinit nejvhodnějším minerálem pro výrobu LC³[3].

Výsledky studií ukázaly, že obsah kaolinitu v jílech nad 60 % nemá výrazný vliv na další zlepšení pevnosti v tlaku viz. Obr. 3 Vliv obsahu kaolinitu v kalcinovaném jílu (27 %, 56,5 % a 80 %) na vývoj pevnosti v tlaku LC 3 . LC³-55(Q:L) obsahuje křemen místo jílu, zatímco LC³-55(x%) obsahuje kalcinovaný jíl s x% obsahem kaolinitu[3]Obr. 3. Některé studie naznačují že by mohl jíl s větším množstvím kaolinitu mít negativní vliv na hydrataci fází slínku, zejména belitu, která je poté méně intenzivní[14]. Výzkumy naznačují, že reaktivní množství kalcinovaného kaolinitu v LC³ je přímo úměrné obsahu alitu a belitu[3].



Obr. 3 Vliv obsahu kaolinitu v kalcinovaném jílu (27 %, 56,5 % a 80 %) na vývoj pevnosti v tlaku LC 3 . LC³-55(Q:L) obsahuje křemen místo jílu, zatímco LC³-55(x%) obsahuje kalcinovaný jíl s x% obsahem kaolinitu[3]

4.2 VÝROBA, MLETÍ, HOMOGENIZACE

LC³ se vyrábí buď společným mletím, nebo smícháním jeho složek, kterými jsou slínky, vápenec, kalcinovaný jíl a sádrovec do homogenní směsi. Výroba LC³ cementu zahrnuje dvě klíčové fáze – kalcinaci jílu a následné mletí a míchání složek. Společné mletí slínku, vápence, kalcinovaného jílu a sádry odhalilo, že odlišná tvrdost těchto složek – měkká struktura vápence a jílu oproti tvrdšímu slínku – způsobuje, že se částice cementu rozdělí do dvou velikostních skupin zrn. Zatímco jílové a vápencové částice bývají obvykle rozemlety na velmi jemný prášek, částice slínku zůstávají hrubší. Dalším faktorem, který snižuje efektivitu společného mletí cementových složek, je údajně povlakování mlecího zařízení jemnými práškovými částicemi, jako jsou kalcinované jíly.

Pro zajištění správné hydratace jílu a vápence, která vyžaduje přítomnost CH vznikajícího při hydrataci slínkových fází, je nezbytné jemnější mletí slínku [28]. Jednou z navrhovaných alternativ je oddělené mletí jílu a vápence, po němž následuje jejich kombinace s mletou sádrou a slínkem. Tímto způsobem lze lépe optimalizovat vlastnosti jednotlivých složek. Výzkumy také ukázaly, že beton LC³ lze úspěšně vyrobit smícháním portlandského cementu s předem rozemletou směsí vápence a kalcinovaného jílu přímo v betonové míchačce[3].

Tento proces lze realizovat ve stávajících kulových mlýnech nebo jiných běžně používaných mlecích zařízeních, což usnadňuje jeho implementaci v cementárenském průmyslu. Ověřovací testy ukázaly, že beton s LC³ lze vyrábět stejnými technologiemi

jako běžné portlandské a směsné cementy. Při mezimletí LC³ může jemnost jílu mírně ovlivnit dobu tuhnutí, která však zůstává v normálním rozmezí a lze ji regulovat vhodnými přísadami [2].

Při použití LC³ cementů je důležité věnovat zvýšenou pozornost jejich vlastnostem. Jedním z hlavních témat, které se intenzivně řeší, je kompatibilita s chemickými přísadami. Tyto cementy se chovají jinak než běžné cementy, a proto může být nutné upravit složení nebo dávkování přísad, aby směs fungovala správně [3].

5 FYZIKÁLNÍ A MECHANICKÉ VLASTNOSTI

5.1 MĚRNÝ POVRCH

LC³ cementy mají výrazně vyšší měrný povrch než běžné portlandské cementy, především kvůli obsahu jemně mletého kalcinovaného jílu. Hodnota měrného povrchu může podle Blainovy metody dosahovat až 600 m²/kg, zatímco u běžného cementu bývá kolem 300 m²/kg.

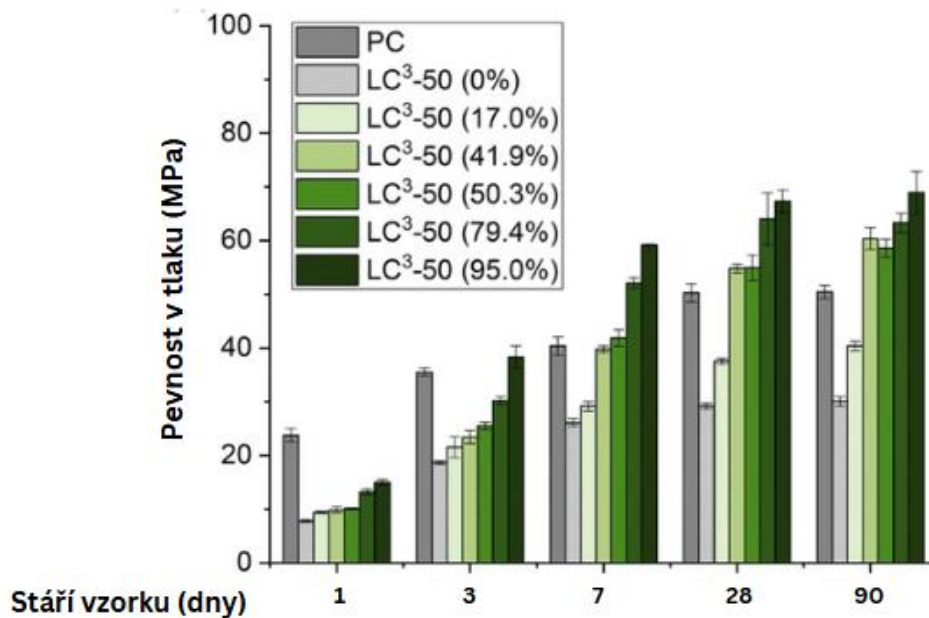
5.2 DOBA TUHNUTÍ

Vědci uvádějí, že LC³ cement zpravidla tuhne rychleji než portlandský cement nebo cementy s příměsí popílku, a to zejména díky rychlejší hydrataci a vyššímu obsahu hlinitých složek. Nicméně doba tuhnutí může kolísat v závislosti na konkrétním složení cementu a podmínkách prostředí – v některých případech může být srovnatelná s portlandským cementem.

5.3 MECHANICKÉ VLASTNOSTI

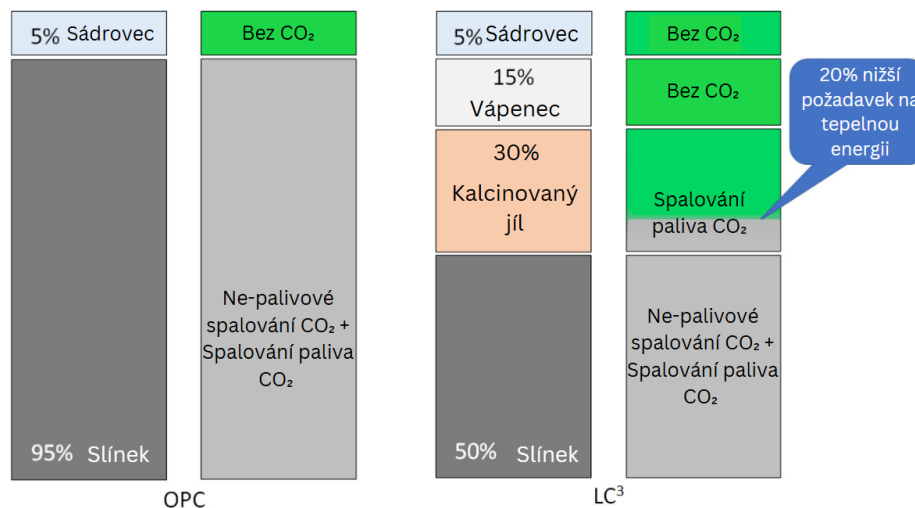
Prvotní výsledky naznačují, že na vývoj pevnosti mají významný vliv faktory, jako jsou velikost částic jednotlivých složek, složení slínku, teplota a obsah alkálií [15][3].

Mechanické vlastnosti systému LC³, zejména tlaková a smyková pevnost, byly předmětem experimentálního výzkumu. Jednou z hlavních výhod LC³ je možnost snížit podíl slínku až na 40–50 %, aniž by došlo ke zhoršení mechanických vlastností. Výsledky ukazují, že pevnost LC³ během prvního dne bývá výrazně nižší než u portlandského cementu, avšak po sedmi dnech již dosahuje srovnatelných, nebo dokonce vyšších hodnot. Po 28 dnech je pak pevnost LC³ plně srovnatelná s OPC jak můžeme vidět viz. Obr. 4 a v některých případech jej dokonce překonává. [3][16][7][15].



Obr. 4 Pevnost v tlaku malt LC 3 -50 (z různým procentuálním obsahem kaolinitu v surovém jílu) vůči OPC[7]

6 EMISE CO₂ A SPOTŘEBA ENERGIE

Obr. 5 Porovnání množství emisí OPC a LC³ [3]

Jedním z hlavních přínosů cementu LC³ proti tradičnímu portlandskému cementu (OPC) je výrazné snížení spotřeby energie a emisí CO₂ během výroby. LC³ využívá kombinaci kalcinovaného jílu a vápence, což umožňuje snížit podíl energeticky náročného slínku až o 50 %, přičemž cement si zachovává srovnatelné technické vlastnosti s OPC. V konkrétním systému LC³-50 je možné dosáhnout úspory přibližně 730 MJ/t paliv ve srovnání s OPC, zatímco emise CO₂ mohou být sníženy až o 33 %. Tyto

výpočty jsou sice závislé na použité metodologii – například cradle-to-gate (zahrnuje všechny fáze výroby produktu od těžby surovin až po okamžik, kdy produkt opustí výrobní závod) nebo gate-to-gate (sleduje pouze proces uvnitř konkrétního výrobního závodu, od přijetí vstupních surovin až po výstup produktu) – ale relativní přínosy LC³ zůstávají konzistentní napříč různými scénáři. Zásadním faktorem je zejména výrazně nižší kalcinační teplota jílu (kolem 800 °C), která je podstatně nižší než kalcinační teplota slínku (1450 °C), a to se pozitivně projevuje na celkové energetické bilanci výroby. Dále kalcinace jílu nevede k uvolňování CO₂ z dekarbonace, jak je tomu u slínku, což představuje další významný ekologický benefit viz. Obr. 8.

Přestože jíly vyžadují určitý energetický vstup na kalcinaci, jejich celková spotřeba energie je pouze asi 60 % ve srovnání se slínkem a jejich emise představují zhruba 30 % emisí z výroby slínku. Ačkoli některé alternativní materiály jako struska nebo popílek mají téměř nulovou environmentální stopu (jelikož jsou vedlejšími produkty jiných průmyslů), jejich použití je omezeno čím dál větší nedostupností. LC³ v tomto ohledu představuje vyvážené řešení – kombinuje výhodné environmentální vlastnosti s dobrou dostupností surovin.

Přímé srovnání různých typů cementu je sice složité kvůli vlivům jako je přeprava, druh paliva nebo rozdíly v surovinách, ale obecný trend je zřejmý – LC³ vykazuje v naprosté většině případů nižší emise a spotřebu energie než OPC. I když v některých scénářích může být energetická náročnost LC³ vyšší než u struskových cementů, jeho výhodou zůstává širší dostupnost surovin a menší dopady na počáteční pevnost betonu.

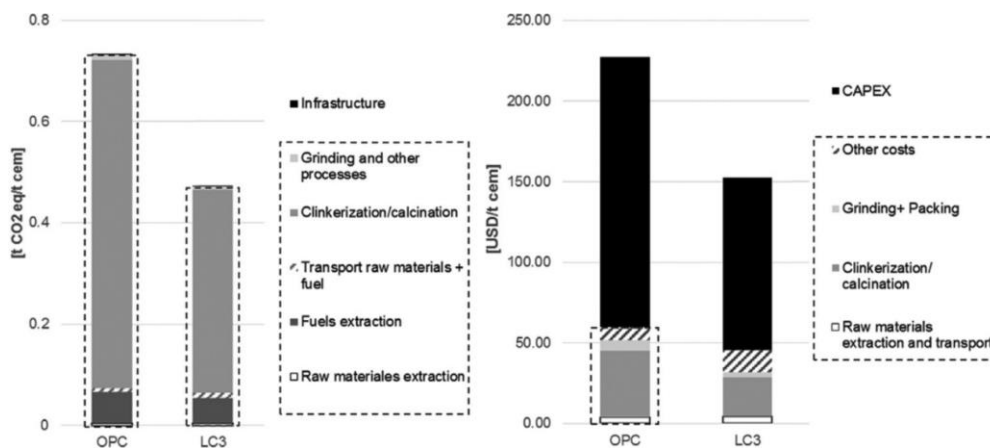
Studie provedená na Kubě ukazuje, že bez ohledu na použitou technologii (pilotní výroba, očekávaná výroba na Kubě nebo nejlepší dostupná technologie) je LC³ cement vždy schopen snížit emise CO₂ přibližně o 30 % ve srovnání s OPC. Zajímavé je, že i „nejhorší“ varianta LC³ v pilotním měřítku vychází z hlediska emisí lépe než „nejlepší“ OPC vyráběný s využitím nejmodernějších technologií. Tento rozdíl je částečně způsoben i měkčí strukturou LC³, která zjednodušuje mletí a snižuje spotřebu elektrické energie v tomto procesu. Musíme ale brát v potaz, že kdybychom chtěli využít oddělené mletí suroviny, jak bylo zmíněno v kapitole 4.2, energetická náročnost procesu by se zase zvýšila. Výsledky jsou zobrazené viz. Obr. 6 a Obr. 8.

Detailní hodnocení životního cyklu, provedené jak na Kubě, tak Indian Institute of Technology (IIT) v Madrasu, potvrzuje tyto trendy. IIT studie ukazuje, že LC³-50 cement vede ke 30% snížení emisí CO₂ ve srovnání s OPC a přibližně 10% snížení ve srovnání s PPC. Navíc při výrobě betonu s pevností 50 MPa vykazuje LC³-50 nižší emise CO₂ i oproti cementu na bázi popílku, což podtrhuje jeho účinnost i při náročnějších konstrukčních požadavcích.

Pokud by se cement typu LC³ plošně využíval místo OPC, potenciální globální úspory by byly enormní. Odhaduje se, že by mohlo jít až o 1,353 miliardy tun CO₂ ročně. Tato úspora vychází z celkové světové produkce cementu, která v roce 2019 činila přibližně 4,1 miliardy tun, přičemž významný podíl připadá na rozvojové země jako Čína nebo Indie.

Kromě environmentálních benefitů lze LC³ vyrábět i ekonomicky efektivněji. Existují nízkoinvestiční strategie, například přestavba stávajících pecí na mokrý slínek na kalcinátory jílu. Tyto upravené linky mohou využít stávající části výrobního řetězce, jako je sušení a mletí surovin. Toto složení výrazně snižuje uhlíkovou stopu, aniž by došlo ke zhoršení vlastností cementového kompozitu. Blesková kalcinace navíc snižuje spotřebu energie o dalších 12 % oproti standardní kalcinaci, a zároveň emise CO₂ o 21 %. Výsledky můžeme vidět viz. Obr. 7.

Z výše uvedeného textu vyplývá, že LC³ cement představuje jednu z nejperspektivnějších alternativ k tradičnímu OPC, a to jak z hlediska udržitelnosti, tak i technické proveditelnosti a dostupnosti. V kontextu globální snahy o dekarbonizaci stavebního průmyslu jde o klíčový nástroj s potenciálem dosáhnout významného snížení emisí CO₂ bez nutnosti zásadních kompromisů ve výkonnosti nebo výrobních nákladech[7][3][2].



Obr. 6 Srovnání environmentálních a finančních nákladů mezi běžným portlandským cementem (OPC) a cementem LC³ (na bázi kalcinovaného jílu a vápence) ve scénáři nejlepší dostupné technologie (BAT) ukazuje, že LC³ dosahuje nižších emisí CO₂ (t CO₂ eq/t cem – tuny ekvivalentu CO₂ na tunu cementu) i nižších výrobních nákladů (USD/t cem – americké dolary na tunu cementu), přičemž se jednotlivé fáze výroby dělí na: těžba surovin (Raw materials extraction), těžba paliv (Fuels extraction), doprava surovin a paliva (Transport raw materials + fuel), slinkování/kalcinace (Clinkerization/calcination), mletí a další procesy (Grinding and other processes), náklady na infrastrukturu (Infrastructure), mletí a balení (Grinding + Packing), ostatní náklady (Other costs) a investiční náklady (CAPEX – Capital Expenditures)[3].

	Technologie	energie (MJ)	Emise (kg CO₂)
Kalcinovaná hlína	Pec (průmyslová zkouška)	4234	393
	Renovovaná pec	3088	249
	Bleskový kalcinátor	2734	196

Obr. 7 Porovnání technologií kalcinace jílu z hlediska energetické náročnosti a emisí CO₂[17].

Kategorie	Obsah slínku	Teplota kalcinace (°C)	Emise CO₂, kg CO₂ ekv./tunu jílu nebo cementu	Spotřeba energie v MJ/tunu jílu nebo cementu
Jíl	-	Renovovaná pec	249	3088
	-	Bleskový kalcinátor	196	2734
LC ³	50 %	~800 ^a , 1450 ^b	550	3990
C ³	85 %	~800 ^a , 1450 ^b	610	4070
OPC	90 %	1450 ^b	820	4720

Obr. 8 Porovnání technologií pro kalcinaci jílu a cementových systémů z hlediska emisí CO₂ a spotřeby energie a) teplota kalcinace jílu b) teplota kalcinace slínku C3) Směsný cement s kalcinovaným jílem[7]

7 REALIZACE STAVEB S LC³ CEMENTEM

LC³ cement nachází uplatnění v různých regionech světa a v rozmanitých typech staveb. Celkem bylo realizováno více než 25 projektů, které demonstrují jeho praktické využití a ekologický přínos. Nejvýznamnější stavbou je vzorový dům v indickém Jhansi, postavený z 98 % z LC³. V Indii se LC³ dále použil při výstavbě kanceláří švýcarského velvyslanectví v Dillí, pro silnice, chodníky a hráze. V Latinské Americe, zejména na Kubě, vznikly domy, testovací plochy, sochy i městská infrastruktura z LC³ materiálů [18].



Obr. 9 Vzorový dům v Jhansi



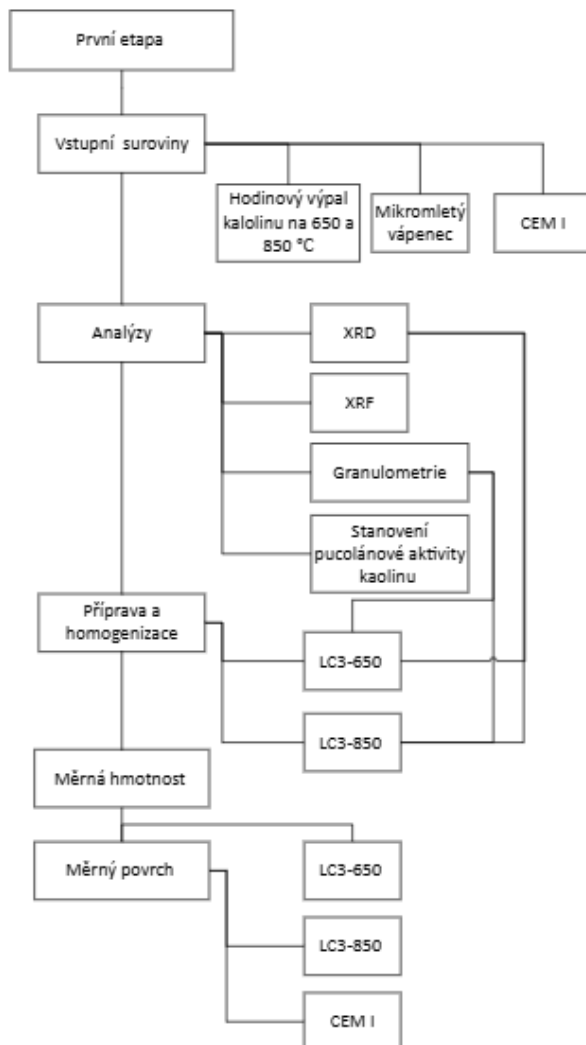
Obr. 10 Švýcarské velvyslanectví v Dillí

8 CÍL PRÁCE

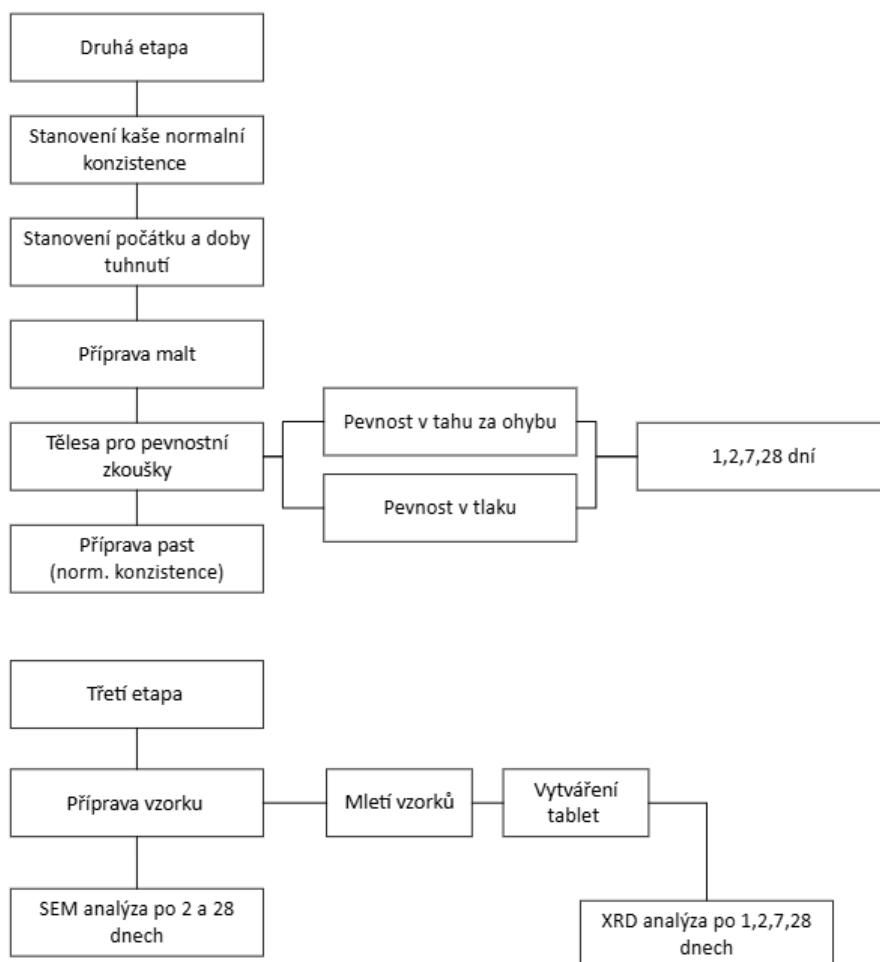
Tato práce se zabývá pilotním návrhem LC³ cementu s kaolinem kalcinovaným při dvou různých teplotách (650 a 850 °C). Cílem je laboratorní příprava dvou LC³ cementů a následné stanovení základních technologických vlastností, mezi které patří stanovení normální konzistence cementové kaše, počátek a doba tuhnutí, pevnost v tahu za ohybu a pevnost v tlaku. Dále bude posouzena hydratace cementových past na základě XRD a SEM analýzy. Vlastnosti připravených dvou typů LC³ cementů budou porovnány s vlastnostmi běžně dostupného portlandského cementu, konkrétně CEM I 42,5 R Mokrý.

9 METODIKA PRÁCE A POSTUP PRÁCE

Metodika je znázorněna vývojových diagramech na Obr. 11 a Obr. 12



Obr. 11 Vývojový diagram první etapy



Obr. 12 Vývojový diagram druhé a třetí etapy

Práce byla rozdělena do tří etap.

V první etapě byly provedeny základní analýzy použitých vstupních surovin pro výrobu LC³ cementů. Za účelem ověření chemického složení použitých surovin byla provedena rentgenová fluorescenční spektroskopie (XRF) na sekvenčním vlnově disperzním spektrometru (Axios, PANalytical B.V., Almelo) s 2,4 kW a Rh anodou. Kontrola mineralogického složení byla provedena pomocí rentgenové difrakční analýzy na multifunkčním difraktometru (XRD, Empyrean, PANalytical B.V., Almelo) s Cu anodou a K α zdrojem záření s parametry: $\lambda = 1,540598 \text{ \AA}$, napětím 45 kV, proudem 40 mA. Pro kvalitativní analýzu difrakčních záznamů byl použit program HighScore Plus software (3,0e; PANalytical B.V., Almelo) s využitím databáze ICSD (z roku 2012). Kvantifikace byla provedena Rietveldovou metodou. Granulometrie vstupních surovin byla analyzována prostřednictvím laserové granulometrie suchou cestou na přístroji (Malvern Mastersizer 2000, Malvern Panalytical,).

Kaolín (Horní Bříza) byl vypálen v laboratorní vysokoteplotní superkanthalové peci (Clasic 2017 S, Clasic CZ s.r.o., Řevnice) na dvě teploty: 650 a 850 °C s izotermickou výdrží 1 hodina. Na takto připravených metakaolinech byla následně stanovena pucolánová aktivita pomocí Chapelle testu DLE NORMY NF P 18-513. Po vstupních analýzách byly jednotlivé složky v poměru:

- 55 % CEM I 42,5 R
- 15 % vápence
- 30 % metakaolinu

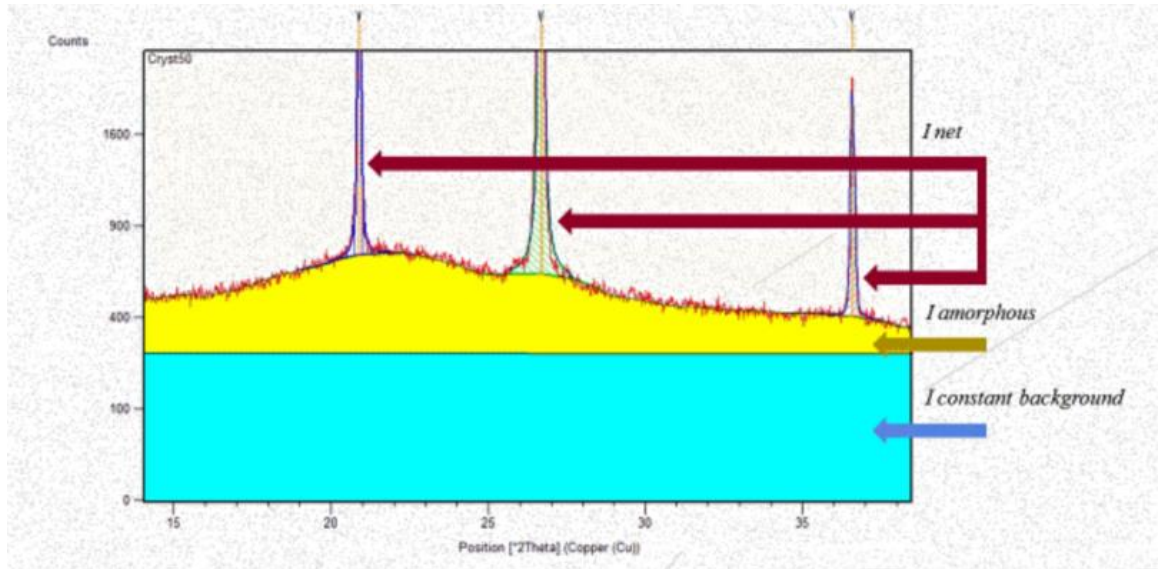
naváženy v celkovém množství 3 kg a následně po dobu 24 h homogenizovány. U takto připravených směsí dvou typů LC³ cementu a referenčního cementu byl stanoven měrný povrch dle Blaine na automatickém přístroji (PC-Blaine Star).

Ve druhé etapě byly ze dvou typů LC³ cementů a referenčního portlandského cementu CEM I 42,5 R připraveny cementové malty, které byly následně testovány dle příslušných norem. Složení odpovídalo normovým požadavkům, konkrétně: 450 g cementu, 225 g vody a 1350 g standardního normového písku. U cementů LC³ byl použit ještě plastifikátor v množství 0,4 ml (Chrysoplast) Pevnost v tahu za ohybu a pevnost v tlaku v intervalech po 1, 2, 7 a 28 dnech byla stanovena dle normy ČSN EN 196–1 *Metody zkoušení cementu – Část 1: Stanovení pevnosti* na trámečcích 40x40x160 mm. Rovněž byl stanoven index aktivity. Současně byly připraveny cementové kaše, u kterých byla připravena kaše normální konzistence na zkoušení počátku a doby tuhnutí dle normy ČSN EN 196–3 *Metody zkoušení cementu – Část 3: Stanovení dob tuhnutí a objemové stálosti*. Byly rovněž vytvořeny vzorky cementových past 20x20x100 mm určené pro sledování vývoje mineralogického složení v průběhu hydratačního procesu.

Třetí etapa se zaměřila na sledování mineralogického složení během hydratace pomocí XRD a SEM analýzy. Vyhodnocení RTG analýzy se uskutečnilo prostřednictvím Software Panalytical HighScore+ 3, který byl použit k identifikaci jednotlivých fází. Dále se stanovil i obsah amorfní fáze metodou „konstantní intenzity pozadí“, při které je krystalinita vzorku definována jako poměr intenzity difrakčních píků k součtu všech naměřených intenzit – lze ji vypočítat podle rovnice, kde Cryst je krystalinita v procentech, Inet je plocha krystalických píků, Itot. je celková plocha a Iconst.bgr. je plocha konstantního pozadí. Je třeba poznamenat, že i zcela krystalický vzorek má určitou intenzitu pozadí, která vzniká nedokonalostmi vzorku, optikou rentgenového přístroje, fluorescencí vzorku a rozptylem. Tato konstantní intenzita pozadí je od celkové

intenzity odečtena [XX]. Intenzita pozadí byla určena oddělením všech krystalických píků. Výpočty obsahu amorfní fáze byly provedeny pomocí programu Panalytical HighScore+ 3 [19]. Pro výpočet se použila rovnice:

$$Cryst = \frac{100 \cdot \sum I_{net}}{\sum I_{tot} - \sum I_{const. bgr.}}$$



Obr. 13 Graf znázorňující proces vyhodnocování obsahu amorfní fáze z XRD diagramu.

Po ukončení každé fáze hydratace byly vzorky umrtveny v technickém lihu a uchovány pro další analýzu.

Následně byla provedena skenovací elektronová mikroskopie (SEM) na přístroji (TESCAN MIRA 3 XMU), která poskytla vizuální doplnění výsledků získaných z XRD analýzy a umožnila porovnat vývoj mikrostruktury jednotlivých cementových past v čase 2 a 28 dnů a mezi různými typy cementu (LC³-650, LC³-850 a CEM I).

10 VÝSLEDKY EXPERIMENTÁLNÍ PRÁCE

10.1 ETAPA I

10.1.1 XRF ANALÝZA VSTUPNÍCH SUROVIN

Na základě výsledků rentgenové fluorescenční (XRF) analýzy, které jsou uvedeny v následujících tabulkách, bylo zjištěno, že všechny analyzované vstupní suroviny vyhovují požadavkům na chemické složení. Obsah jednotlivých sledovaných prvků a sloučenin se nachází v předepsaných mezích, což potvrzuje jejich vhodnost pro další technologické zpracování.

Tab. 1 Mikromletý vápenec XRF

Obsah (%)								
CaO	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	SO ₃	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	Ostatní	Σ
95,533	0,773	0,237	1,719	0,167	0,042	0,251	1,278	100

Tab. 2 Kaolín Horní Bříza XRF

Obsah (%)								
CaO	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	SO ₃	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	Ostatní	Σ
0,114	0,193	38,453	57,038	0,062	1,26	0,82	2,06	100,00

Tab. 3 CEM I 42,5 R

Obsah (%)								
CaO	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	SO ₃	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	Ostatní	Σ
64,509	1,096	4,39	19,862	3,555	0,766	3,882	1,9415	100,00

Tab. 4 Kalcinovaný jííl 650°C

Obsah (%)								
CaO	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	SO ₃	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	Ostatní	Σ
0,092	0,168	38,851	56,46	0,05	1,274	0,847	2,257	100,00

Tab. 5 Kalcinovaný jííl 850°C

Obsah (%)								
CaO	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	SO ₃	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	Ostatní	Σ
0,121	0,17	38,603	56,701	0,045	1,319	0,848	2,194	100,00

10.1.2 XRD ANALÝZA VSTUPNÍCH SUROVIN

Pro přehlednost jsou na následujících obrázcích zobrazeny difraktogramy jednotlivých cementů, difraktogramy ostatních surovin jsou součástí přílohy.

Na základě výsledků rentgenové difrakční analýzy (XRD) bylo zjištěno, že všechny analyzované vstupní materiály vykazují odpovídající fázové složení. Identifikované fáze odpovídají očekávaným strukturám, což potvrzuje vhodnost těchto materiálů pro další použití v navrženém technologickém procesu.

Tab. 6 XRD analýza

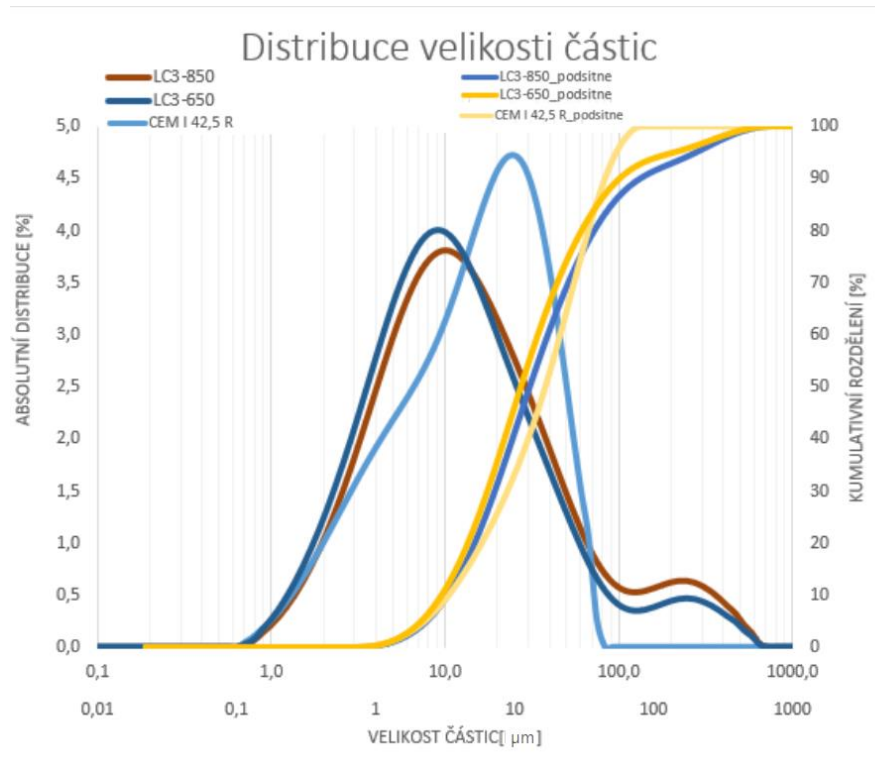
	Mikromletý vápenec	Kaolín Horní Bříza	Kalcinovaný jííl na 650 °C	Kalcinovaný jííl na 850 °C
Minerály	%			
Křemen	0,6	7,5	38,85	37,58
Kaolin	0	73,3	0	0
Ortoklas	0	5,5	0,33	0,57
Muskovit	0	13,7	27,12	25,54
Kalcit	99,4	0	0	0
Amorfní fáze	-	-	33,7	36,31
Σ	100	100	100	100

Tab. 7 XRD analýza

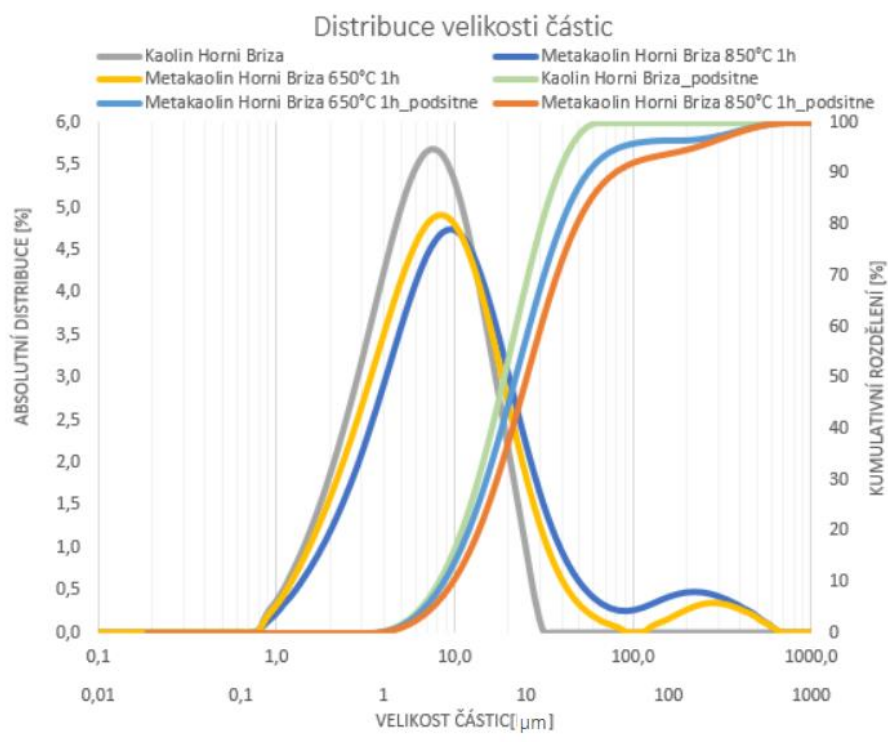
	CEM I 42,5 R	LC3 650	LC3 850
Minerály	%		
C3S	70	51	50,1
C2S	7,5	1,2	0,8
C4AF	9,4	6,4	5,9
C3A	3	2,8	2,5
CaO	0	0	0
Portlandit	0,8	1	0,8
Kalcit	5	24,7	27,6
Sádrovec	1,3	1,2	1,1
Hemihydrát	2,6	1,4	1,5
Anhydrit	0,1	0	0
Ostatní	0,3	10,3	9,7
Σ	100	100	100

10.1.3 GRANULOMETRIE

Jednotlivé vstupní suroviny byly podrobeny laserové granulometrii.



Graf 1 Granulometrie cementu



Graf 2 Granulometrie kaolínu a kalcinátů

Z grafů distribuce velikosti částic je patrné, že jednotlivé suroviny mají rozdílné granulometrické vlastnosti. Kaolin a metakaolin vykazují úzkou distribuci s maximem

mezi 5–10 μm , přičemž střední hodnota kaolinu se pohybuje kolem 7,55 μm . Naopak CEM I dosahuje průměrné velikosti částic kolem 15 μm a směsi LC³ se pohybují přibližně kolem 10 μm , což představuje znatelný rozdíl. Cement i LC³ směsi vykazují širší distribuci s více vrcholy, které zahrnují i hrubší částice. Celkově lze říci, že všechny materiály vykazují rozložení odpovídající jejich funkci ve směsi.

10.1.4 STANOVENÍ PUCOLÁNOVÉ AKTIVITY KALCINOVANÉHO JÍLU

Kaolin byl vypálen na teplotu 650 a 850 °C a podroben analýze pucolánové aktivity prostřednictvím Chapelle testu.

Tab. 8 Pucolánová aktivita kalcinovaného jílu

Vzorky	P.A. (mg Ca(OH) ₂ /g pucolánu)
Kalcinovaný jíl na 650 °C	1306,3
Kalcinovaný jíl na 850 °C	1254,2

Porovnáním pucolánové aktivity dvou vzorků kalcinovaného jílu lze konstatovat, že jíl kalcinovaný při teplotě 650 °C vykazuje vyšší pucolánovou aktivitu (1306,3 mg/g) než jíl kalcinovaný při 850 °C (1254,2 mg/g). Oba vzorky však dosahují hodnot, které svědčí o dostatečné pucolánové aktivitě a oba jsou tedy vhodné pro přípravu LC³ cementu.

10.1.5 MĚRNÝ POVRCH LC³ CEMENTŮ

Měrný povrch cementových směsí LC³ byl stanoven metodou Blaine.

Tab. 9 Měrný povrch LC³ cementu

Vzorky	Měrný povrch (cm ² /g)
LC ³ - 650	7700
LC ³ - 850	7160

U vzorku LC³-650 byla naměřena hodnota 7700 cm²/g, zatímco u vzorku LC³-850 činil měrný povrch 7160 cm²/g. Oba vzorky tedy vykazují velmi vysoký měrný povrch v srovnání s referenčním cementem CEM I, jehož měrný povrch je v rozmezí 2900–3400 cm²/g. Měrný povrch použitého cementu typu CEM I činí 3300 cm²/g.

10.2 ETAPA II

10.2.1 POČÁTEK DOBY TUHNUTÍ A DOBA TUHNUTÍ

Pro stanovení dob tuhnutí byla nejprve vytvořena kaše normální konzistence u tří typů cementu – CEM I, LC³-650 a LC³-850.

Tab. 10 Zkoušky cementu

Zkoušky		CEM I	LC ³ -650	LC ³ -850
Počátek tuhnutí (min)		185	190	190
Doba tuhnutí (min)		225	270	270
Kaše normální konzistence (ml)		140	230	230
Pevnost v tahu za ohybu (MPa)	1 dne	1,6	1,5	1,5
	2 dny	5,5	3,2	2,6
	7 dní	8,2	5,5	5,3
	28 dní	8,5	9,1	8,2
Pevnost v tlaku (MPa)	1 dne	4,6	4,4	4,6
	2 dny	19,8	9,7	9,4
	7 dní	35,5	26,1	21,5
	28 dní	43,8	48,1	33,2

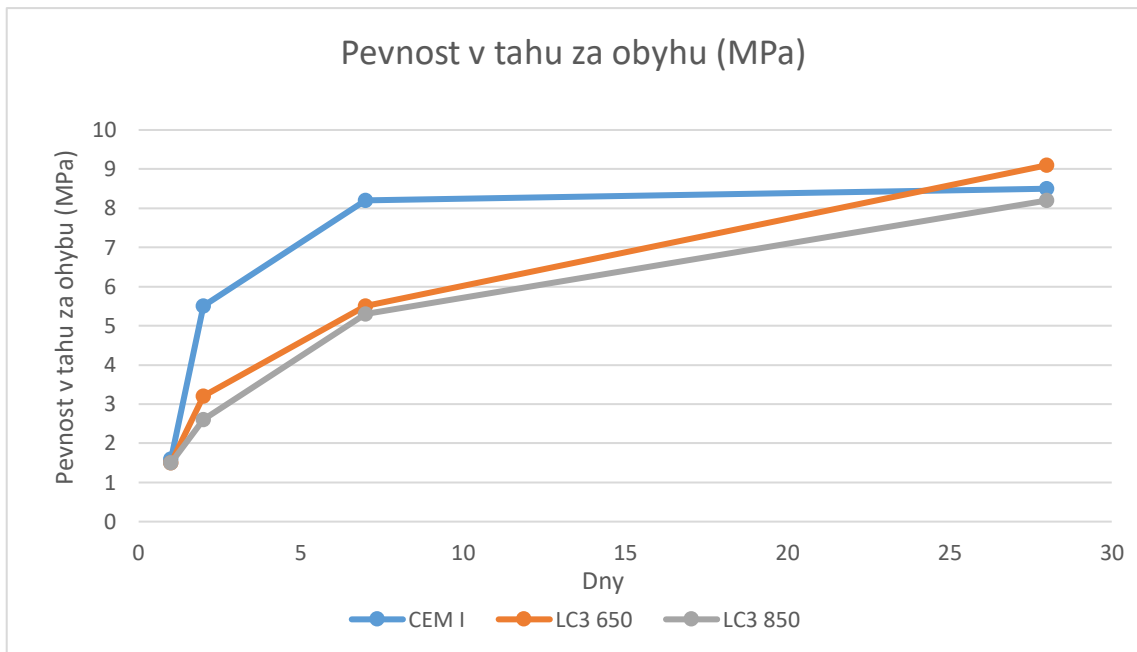
Z výsledků v Tab. 10 je patrné, že portlandský cement CEM I vyžaduje výrazně méně vody (140 ml) ve srovnání s LC³ cementy, které vykazují shodnou hodnotu 230 ml.

U klasického portlandského cementu CEM I byl počátek tuhnutí zaznamenán po 185 minutách. Oproti tomu cementy LC³ vykazovaly počátek tuhnutí mírně později, a to po 190 minutách. Z výsledků je patrné, že zatímco počátek tuhnutí se mezi referenčním a LC³ cementem příliš neliší, LC³ cementy mají znatelně delší dobu tuhnutí než reference.

10.2.2 PEVNOSTI V OHYBU

Pevnost v tahu za ohybu byla stanovena pomocí trojbodového ohybového testu na cementových trámečcích 40x40x160 mm.

Obr. 14 zobrazuje vývoj pevnosti v tahu za ohybu v čase (1 den, 2 dny, 7 dní a 28 dní) u tří typů cementů – CEM I, LC³-650 a LC³-850.



Obr. 14 Pevnost v tahu za ohybu

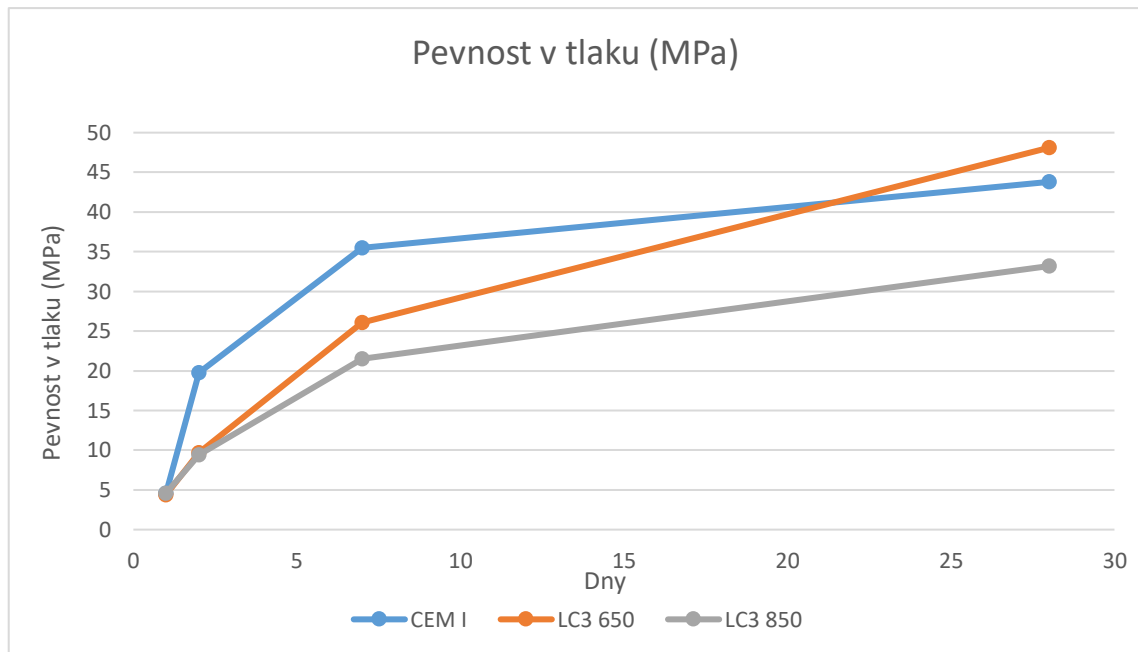
Na první pohled je patrné, že v počátečních stádiích (1 a 2 dny) vykazuje CEM I vyšší pevnosti než LC³ cementy. Po 2 dnech má CEM I hodnotu 5,5 MPa, zatímco LC³-650 a LC³-850 dosahují pouze 3,2 MPa a 2,6 MPa. To ukazuje na pomalejší náběh pevnosti u LC³ cementů v rané fázi hydratace.

Po 7 dnech se rozdíl mezi všemi vzorky začínají srovnávat – CEM I dosahuje 8,2 MPa, LC³- 650 má 5,5 MPa a LC³- 850 5,3 MPa.

Po 28 dnech však LC³-650 cement CEM I překonává: LC³-650 dosahuje nejvyšší hodnoty 9,1 MPa, zatímco CEM I zůstává na 8,5 MPa. LC³- 850 je na 8,2 MPa, čímž se výsledkově téměř srovnává s CEM I.

10.2.3 PEVNOST V TLAKU

Zkouška pevnosti v tlaku byla provedena na rozlomených trámečcích z předešlé zkoušky tahu za ohybu. Cílem bylo sledovat vývoj pevnosti v čase u tří různých typů cementu – CEM I, LC³-650 a LC³-850. Výsledky jsou přehledně zobrazeny ve Obr. 15.



Obr. 15 Pevnost v tlaku

Z Obr. 15 je zřejmé, že v prvních dnech (1 a 2 dny) vykazuje portlandský cement CEM I výrazně vyšší pevnosti než obě LC³ směsi. Například po 2 dnech CEM I dosahuje 19,8 MPa, zatímco LC³-650 pouze 9,7 MPa a LC³-850 9,4 MPa. Tento rozdíl ukazuje na pomalejší náběh mechanických vlastností u LC³ cementů v počáteční fázi hydratace.

Po 7 dnech se rozdíly zmenšují – CEM I má 35,5 MPa, LC³-650 dosahuje 26,1 MPa a LC³-850 21,5 MPa.

Největší změna nastává po 28 dnech, kdy LC³-650 dosahuje nejvyšší hodnoty 48,1 MPa, čímž předčí i CEM I, který dosahuje 43,8 MPa. LC³-850 má v tomto stadiu hodnotu 33,2 MPa, což je nižší než u CEM I, ale stále ukazuje na stabilní nárůst pevnosti.

10.3 ETAPA III

10.3.1 XRD ANALÝZA BĚHEM HYDRATACE

Za účelem sledování vývoje fázového složení cementových past v průběhu hydratace byla využita metoda rentgenové difrakce (XRD). Měření byla provedena po 1, 2, 7 a 28 dnech zrání. U cementové pasty z CEM I postupně ubývalo hlavních slínekových minerálů, zejména C₃S, a zároveň přibývalo produktů hydratace, jako je portlandit a ettringit. Nejvíce se změny projevily v prvním týdnu. Celkově průběh hydratace odpovídal běžnému chování portlandského cementu a probíhal podle očekávání. LC³-850 během hydratace. Postupně ubývalo hlavních slínekových fází, zejména C₃A, která klesla z 24,6 % na 7,9 % po 28 dnech. Naopak přibývalo produktů hydratace, jako je

ettringit a portlandit. Významně rostl také obsah kalcitu. Od 7. dne se ve vzorku začala objevovat fáze hemikarbonátu. Ve stáří 28 dní se navíc nově objevila fáze monokarbonátu.

Během hydratace LC³- 650 docházelo k postupnému úbytku aktivních slínkových fází, především C₃A, která poklesla z 27,1 % na 7,1 % ve 28 dnech. Zároveň výrazně rostl obsah kalcitu, který dosáhl 41,2 %, a také množství ettringitu. Od 7. dne se ve vzorcích začíná objevovat fáze označená jako hemikarbonát. Ve 28 dnech byl detekován výskyt monokarbonátu o polovinu větší než u LC³-850.

Kompletní soubor XRD měření, včetně dalších časových intervalů, je uveden v příloze.

Tab. 11 Minerologické složení během hydratace CEM I

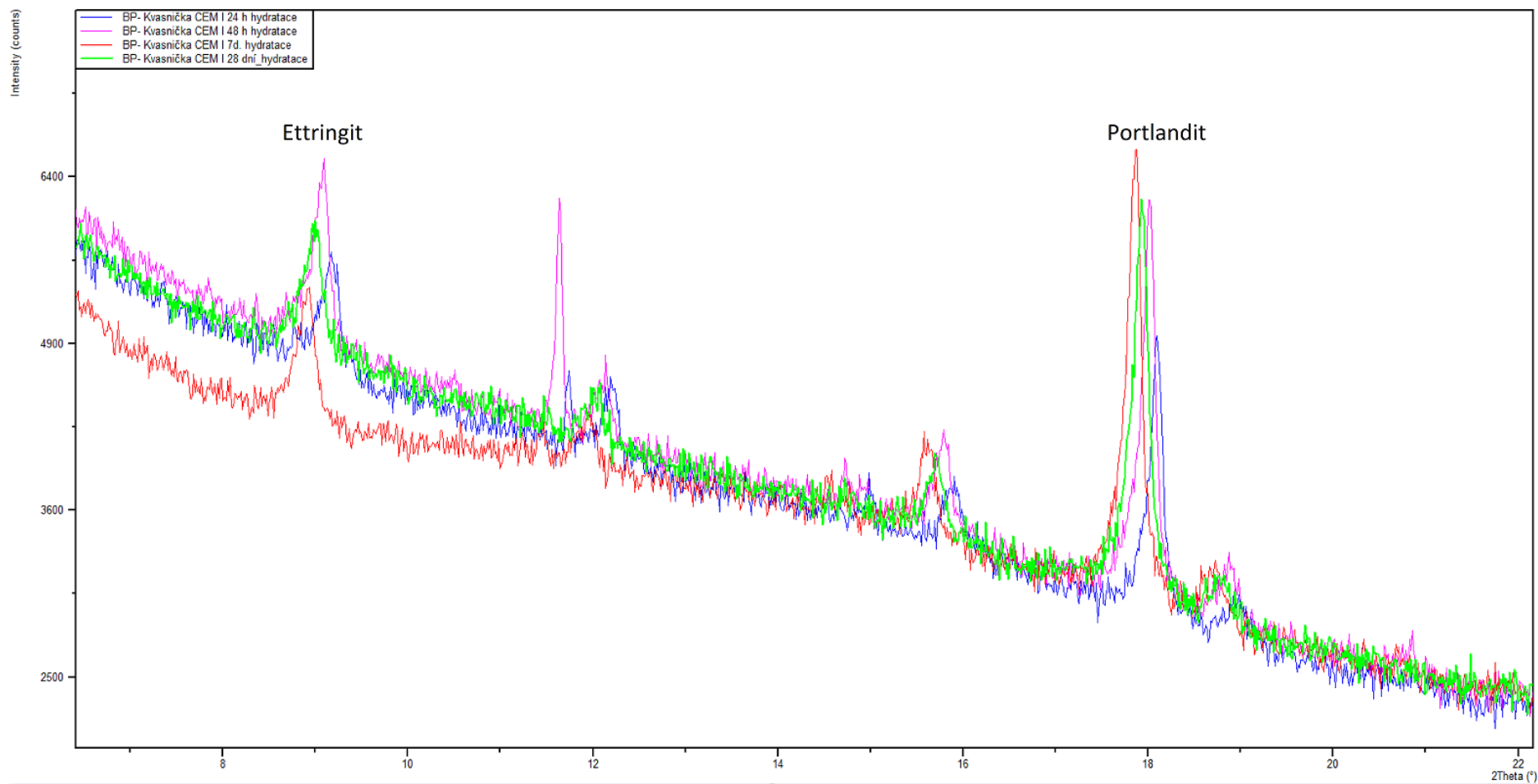
Minerály	1 den [%]	2 dny [%]	7 dní [%]	28 dní [%]
C ₃ S	45,3	35,85	26,58	24,94
C ₂ S	9,0	3,72	4,31	4,26
C ₄ AF	10,8	10,35	12,15	12,86
C ₃ A	3,5	2,9	1,41	1,91
Portlandit	7,9	12,89	19,01	17,81
Kalcit	7,7	5,9	6,16	6,08
Ettringit	10,4	14,25	14	14,16
Ostatní	2,8	4,9	4,4	4,87
Amorfní fáze (CSH gel)	2,6	9,24	12,0	13,1

Tab. 12 Minerologické složení během hydratace LC³- 850

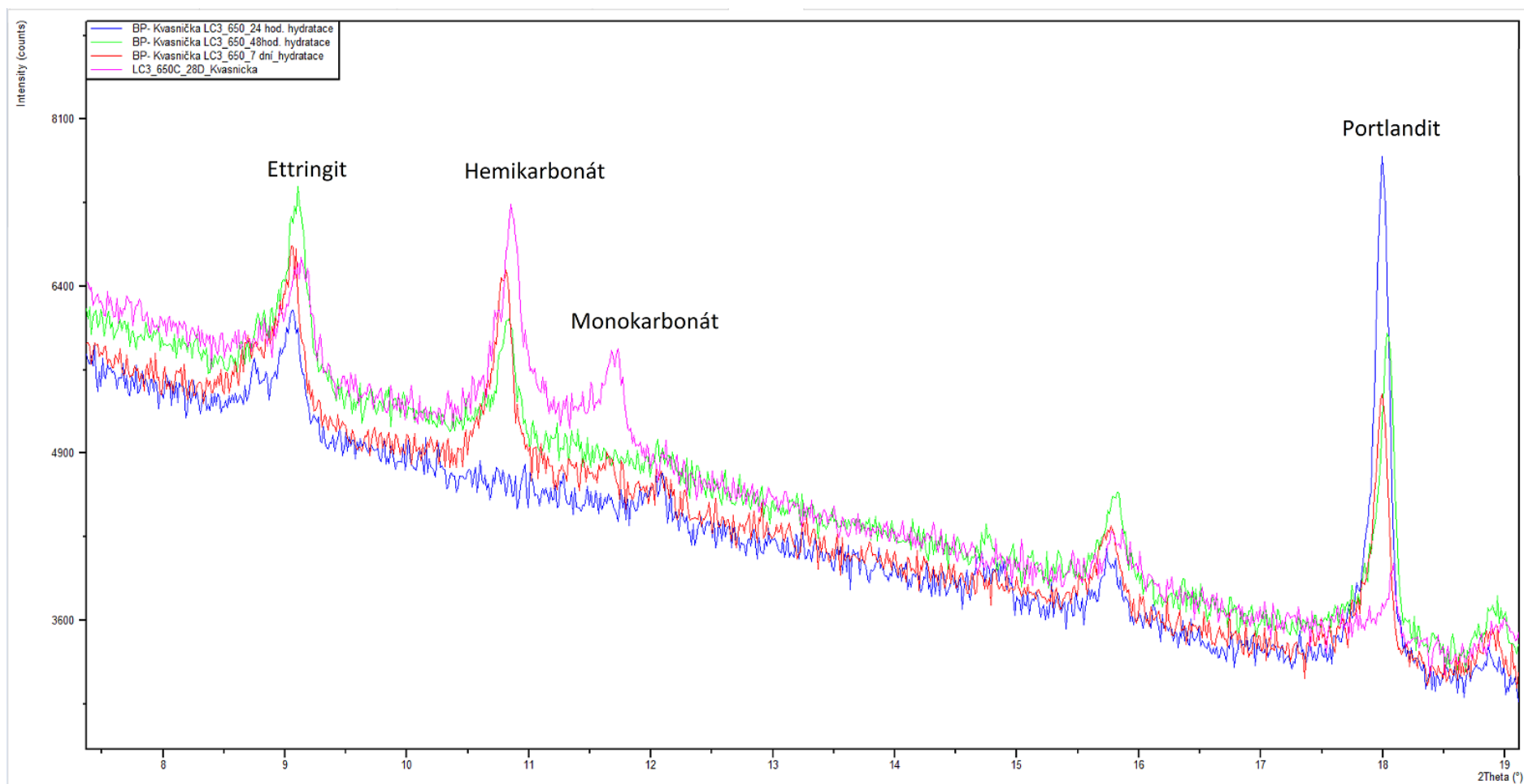
Minerály	1 den [%]	2 dny [%]	7 dní [%]	28 dní [%]
C ₃ S	16,81	17,73	10,11	5,03
C ₂ S	2,32	3,17	2,31	2,74
C ₄ AF	4,85	5,26	3,94	1,27
C ₃ A	0,68	0,5	0,41	0,0
Portlandit	6,7	6,92	7,67	0,32
Kalcit	21,52	23,78	22,46	23,63
Křemen	5,12	5,33	4,89	5,67
Ettringit	8,34	7,42	12,55	9,11
Hemikarbonát	0,0	0,0	0,61	6,11
Monokarbonát	0,0	0,0	0,0	5,16
Ostatní	1,98	1,95	2,92	4,65
Amorfní fáze (CSH gel)	31,7	27,9	32,1	36,3

Tab. 13 Minerologické složení během hydratace LC³ – 650

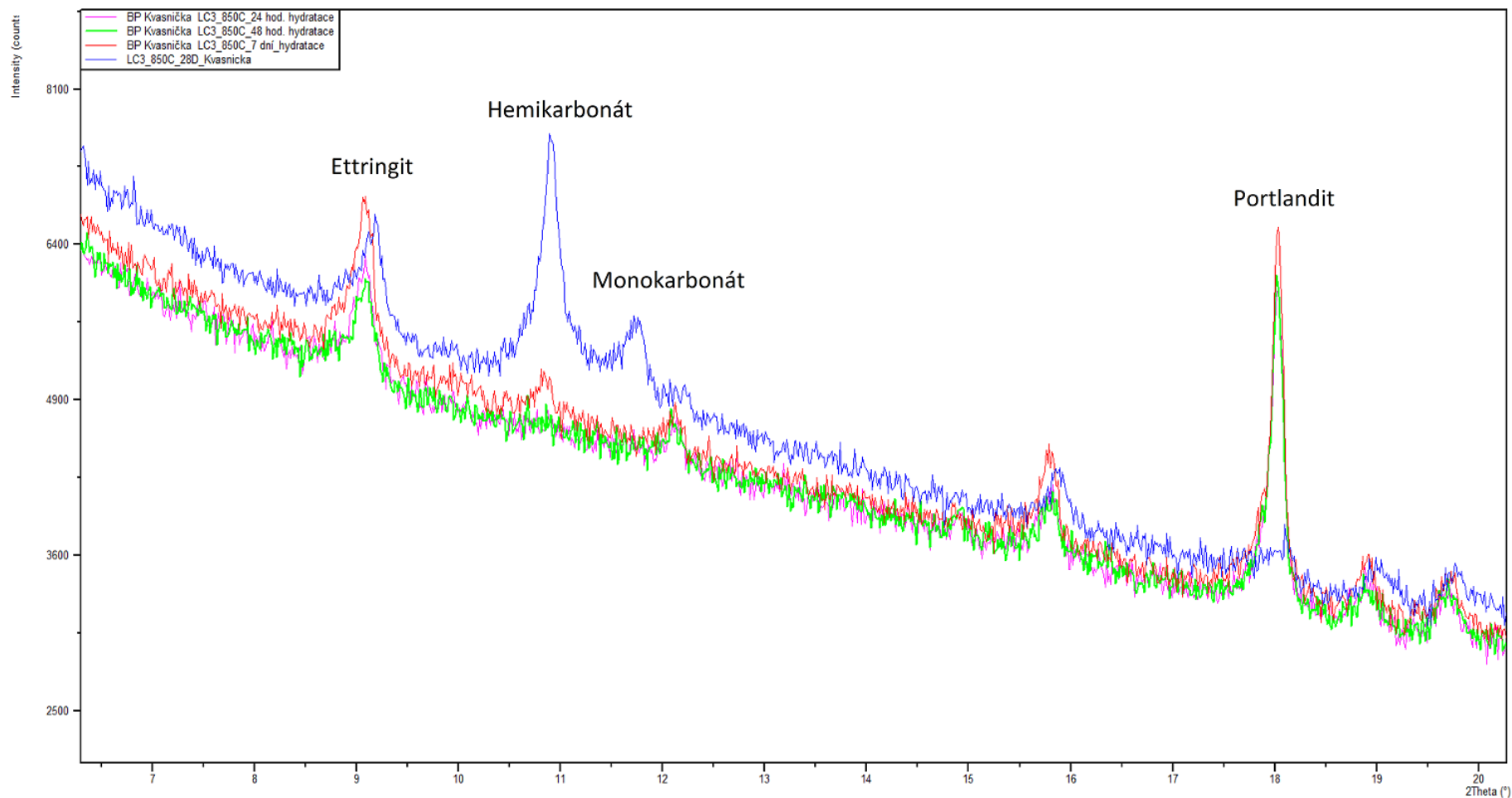
Minerály	1 den [%]	2 dny [%]	7 dní [%]	28 dní [%]
C ₃ S	18,55	7,81	6,1	4,43
C ₂ S	0,68	3,66	3,01	2,12
C ₄ AF	4,11	3,66	2,56	0,81
C ₃ A	1,23	0,63	0,53	0,0
Portlandit	9,04	7,89	5,05	0,44
Kalcit	20,68	23,94	30,66	25,7
Sádrovec	0,41	0,00	0,00	0,0
Křemen	5,61	5,77	6,7	4,87
Ettringit	7,46	12,18	13,18	7,3
Hemikarbonát	0,0	1,76	3,92	4,8
Monokarbonát	0,0	0	0	8,73
Ostatní	0,68	3,1	3,62	3,18
Amorfní fáze (CSH gel)	31,6	29,6	24,7	37,6



Obr. 16 CEM I hydratace



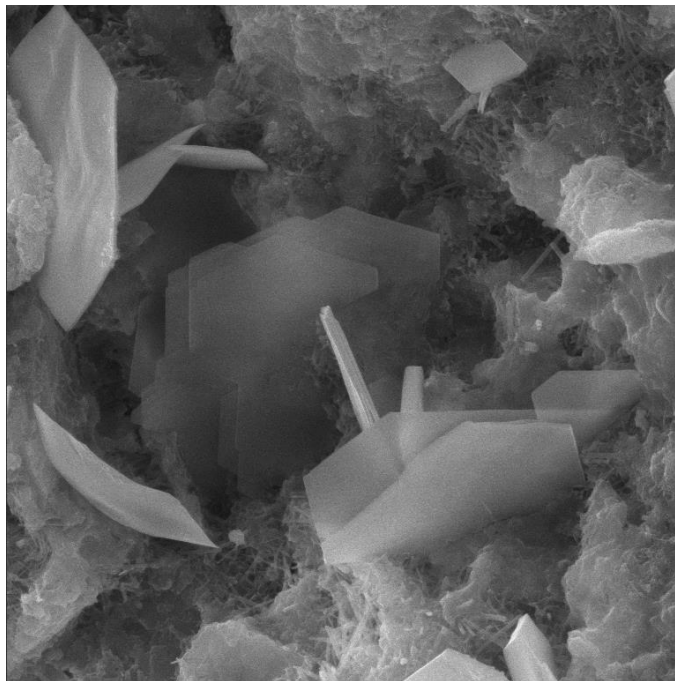
Obr. 17 LC³-650 hydratace



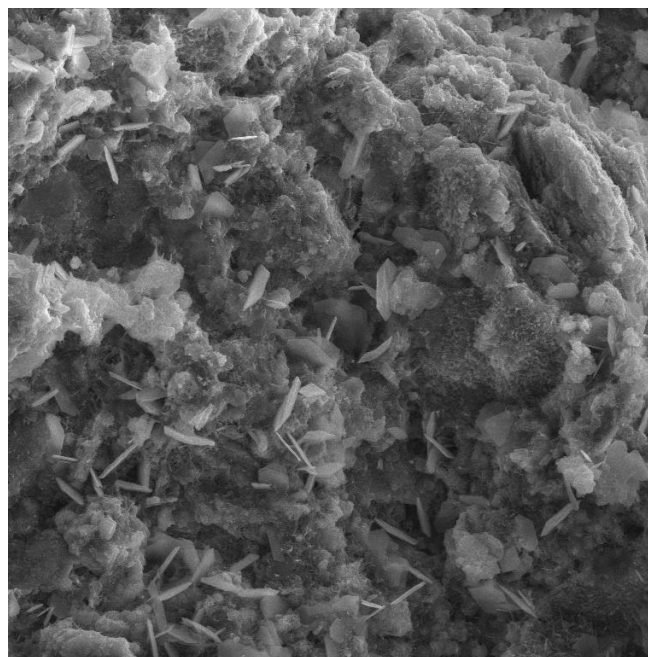
Obr. 18 LC³-850 hydratace

10.3.2 SEM ANALÝZA

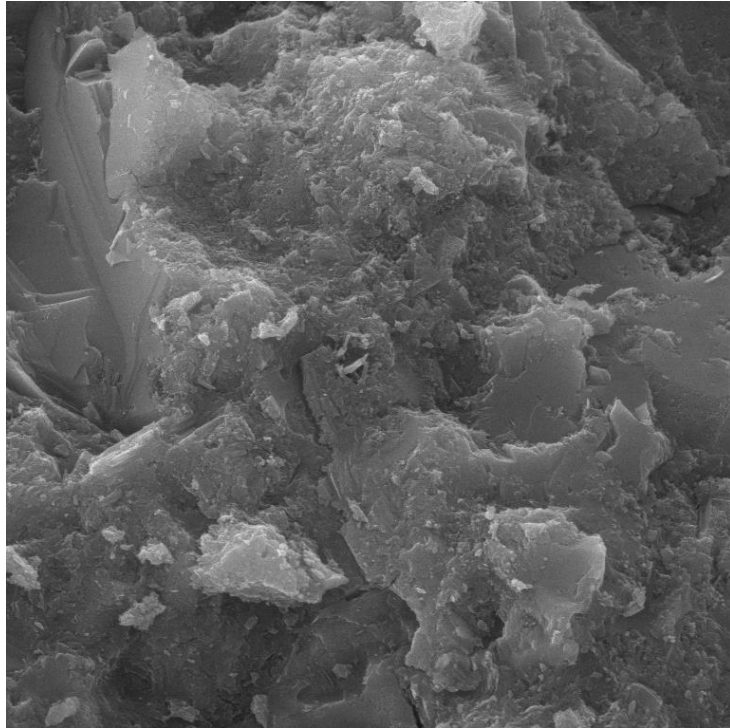
Byly pořízeny snímky pomocí elektronové mikroskopie (SEM), které umožnily detailní pozorování mikrostruktury zkoumaných vzorků.



Obr. 19 Snímek SEM hemikarbonátu v LC³-850



Obr. 20 Snímek SEM hemikarbonát v LC³-650



Obr. 21 Snímek SEM CEM I

Z těchto snímků je patrné, že ve vzorcích LC³ cementu se nacházejí fáze hemikarbonátu a monokarbonátu (destičkovité útvary), které jsou výsledkem reakce kalcinovaného jílu s vápenatými složkami. Naopak ve vzorcích cementu typu I tyto fáze pozorovány nebyly.

SHRNUTÍ A DISKUZE VÝSLEDKŮ

V praktické části bakalářské práce byly připraveny dva typy LC³ cementu s metakaolinem kalcinovaným při teplotách 650 °C a 850 °C. Výsledky byly porovnány s běžně dostupným portlandským cementem CEM I 42,5 R. Cílem bylo zhodnotit základní fyzikální, mechanické a mikrostrukturní vlastnosti cementových kompozitů a posoudit vhodnost LC³ jako nízkouhlíkové alternativy.

Při stanovení normální konzistence byla zaznamenána vyšší potřeba vody u LC³ cementů ve srovnání s referenčním CEM I. Tento výsledek odpovídá očekávání vyplývajícímu z teoretické části – vyšší měrný povrch LC³ způsobený přítomností jemného kalcinovaného jílu zvyšuje absorpční schopnost systému.

Na rozdíl od některých závěrů z literatury, kde se uvádí urychlené tuhnutí LC³ směsí, byly v rámci této práce zjištěny spíše prodloužené doby tuhnutí ve srovnání s referenčním portlandským cementem. Tento výsledek může být ovlivněn například reaktivitou použitého metakaolinu. Je možné, že vyšší jemnost a sorpční schopnost kalcinovaného jílu zdržují nástup hlavních hydratačních reakcí.

Výsledky mechanických zkoušek ukázaly, že do 7. dne dosahoval portlandský cement CEM I vyšších hodnot pevnosti v tlaku i ohybu než oba testované typy LC³ cementu. Tento vývoj odpovídá předpokladům – nižší obsah slínku a pomalejší nástup pucolánových reakcí v LC³ systémech zpomaluje vývoj počáteční pevnosti. Po 28 dnech však došlo k výraznému zlepšení. LC³-650 dosáhly vyšších pevností než CEM I, což potvrzuje efekt pozdějšího, ale stabilního nárůstu pevnosti typického pro cementy s pucolánovou složkou.

Při porovnání obou variant LC³ cementů se ukázalo, že LC³ s kaolinem kalcinovaným při 650 °C vykazoval lepší mechanické vlastnosti než LC³-850. Tato odlišnost může být způsobena nižší reaktivitou metakaolinu vzniklého při vyšší teplotě kalcinace.

Rentgenová difrakční analýza poskytla detailní informace o hydratačních produktech, které vznikají v systému LC³. Ve vzorcích LC³ byly detekovány specifické fáze hemikarbonátu a monokarbonátu, jejichž přítomnost nebyla u CEM I prokázána. Tyto fáze vznikají reakcí vápenatých iontů s hlinitými složkami z metakaolinu za přítomnosti uhličitánů. Jejich vznik je považován za charakteristický rys LC³ systémů a přispívá k

optimalizaci mikrostruktury, zlepšení pevnosti a dlouhodobé trvanlivosti. Tento poznatek potvrzuje synergický efekt, který vzniká při současném použití kalcinovaného jílu a vápence.

Pomocí rastrovací elektronové mikroskopie (SEM) byly analyzovány rozdíly v mikrostruktuře mezi cementy LC³ a portlandským cementem. U LC³ vzorků byla pozorována méně kompaktní a jemnější struktura, která je typická pro cementy s vysokým obsahem pucolánových složek. Byla potvrzena přítomnost hemikarbonátu a monokarbonátu v LC³ systému.

ZÁVĚR

Tato bakalářská práce se zabývala problematikou nízkouhlíkového cementu typu LC³ (Limestone Calcined Clay Cement) jakožto potenciální alternativy k běžnému portlandskému cementu z hlediska snížení emisí CO₂ a zvýšení udržitelnosti ve stavebním průmyslu. V teoretické části byly podrobně popsány vlastnosti jednotlivých složek LC³ systému, principy jejich vzájemného spolupůsobení a technologické aspekty výroby. Důraz byl kladen na výběr vhodného kalcinovaného jílu a optimalizaci jeho reaktivity, stejně jako na pochopení hydratačních procesů a environmentálních přínosů.

V rámci experimentální části byly připraveny dvě varianty LC³ cementu s použitím metakaolinu kalcinovaného při teplotách 650 °C a 850 °C, které byly porovnány s komerčně dostupným cementem CEM I 42,5 R. Na základě provedených zkoušek bylo zjištěno, že LC³ cementy vykazují srovnatelné nebo v delším časovém horizontu dokonce lepší mechanické vlastnosti než běžný portlandský cement, a to i při významném snížení obsahu slínku. Zvláště u varianty LC³ s metakaolinem kalcinovaným při 650 °C byl zaznamenán příznivější vývoj pevnosti, pravděpodobně díky vyšší pucolánové aktivitě. Naopak vyšší teplota kalcinace mohla vést k částečné ztrátě reaktivity vlivem rekrystalizace.

Z hlediska mikrostruktury bylo prokázáno, že LC³ systém vytváří specifické hydratační fáze – hemikarbonát a monokarbonát – které se v běžném cementu nevyskytují a přispívají ke zlepšení dlouhodobé stability a trvanlivosti.

Celkově lze říci, že LC³ cement představuje plnohodnotnou, technicky proveditelnou a environmentálně výhodnou alternativu k tradičnímu cementu. Jeho zavedení do běžné stavební praxe může významně přispět ke snižování emisí skleníkových plynů bez nutnosti zásadních kompromisů ve výkonových parametrech materiálu.

SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] BARCELO, Laurent; KLINE, John; WALENTA, Gunther a GARTNER, Ellis. Cement and carbon emissions. Online. *Materials and Structures*. 2014, roč. 47, č. 6, s. 1055-1065. ISSN 1359-5997. Dostupné z: <https://doi.org/10.1617/s11527-013-0114-5>. [cit. 2025-02-28].
- [2] SCRIVENER, Karen; MARTIRENA, Fernando; BISHNOI, Shashank a MAITY, Soumen. Calcined clay limestone cements (LC3). Online. *Cement and Concrete Research*. 2018, roč. 114, s. 49-56. ISSN 00088846. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2017.08.017>. [cit. 2025-02-28].
- [3] SHARMA, Meenakshi; BISHNOI, Shashank; MARTIRENA, Fernando a SCRIVENER, Karen. Limestone calcined clay cement and concrete: A state-of-the-art review. Online. *Cement and Concrete Research*. 2021, roč. 149. ISSN 00088846. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2021.106564>. [cit. 2025-02-28].
- [4] PEŘKA, Lukáš. *Druhy a složení cementů podle ČSN EN 197-1: TP 2.4 : technická pomůcka k činnosti autorizovaných osob*. Metodické a technické pomůcky k činnosti autorizovaných osob. Praha: Informační centrum ČKAIT, 2011. ISBN 978-80-87438-13-8.
- [5] ŠAUMAN, Zdeněk. *Maltoviny I=01*. Učeb. texty vys. šk. Brno: PC-DIR, 1993. ISBN 80-214-0509-0.
- [6] AÏTCIN, P.-C. Portland cement. Online. In: *Science and Technology of Concrete Admixtures*. Elsevier, 2016, s. 27-51. ISBN 9780081006931. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100693-1.00003-5>. [cit. 2025-03-10].
- [7] CAO, Yubin; WANG, Yanru; ZHANG, Zuhua; MA, Yuwei a WANG, Hao. Recent progress of utilization of activated kaolinitic clay in cementitious construction materials. Online. *Composites Part B: Engineering*. 2021, roč. 211. ISSN 13598368. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2021.108636>. [cit. 2025-03-22].
- [8] MOHAMMED, Siline. Processing, effect and reactivity assessment of artificial pozzolans obtained from clays and clay wastes: A review. Online. *Construction and Building Materials*. 2017, roč. 140, s. 10-19. ISSN 09500618. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.02.078>. [cit. 2025-03-22].
- [9] MORARI DO NASCIMENTO, Gustavo (ed.). *Clay and Clay Minerals*. Online. IntechOpen, 2021. ISBN 978-1-83969-563-6. Dostupné z: <https://doi.org/10.5772/intechopen.95640>. [cit. 2025-03-25].
- [10] SAN NICOLAS, R.; CYR, M. a ESCADEILLAS, G. Characteristics and applications of flash metakaolins. Online. *Applied Clay Science*. 2013, roč. 83-84, s. 253-262. ISSN 01691317. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.clay.2013.08.036>. [cit. 2025-03-22].
- [11] ALMENARES, Roger S.; VIZCAÍNO, Leng M.; DAMAS, Salvador; MATHIEU, Antoni; ALUJAS, Adrian et al. Industrial calcination of kaolinitic clays to make reactive pozzolans. Online. *Case Studies in Construction Materials*. 2017, roč. 6, s. 225-

232. ISSN 22145095. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.cscm.2017.03.005>. [cit. 2025-03-22].
- [12] PETRÁNEK, Jan. *Usazené horniny: jejich složení, vznik a ložiska*. Praha: Nakladatelství Československé akademie věd, 1963.
- [13] PEŘKA, Lukáš. *Druhy a složení cementů podle ČSN EN 197-1: TP 2.4: technická pomůcka k činnosti autorizovaných osob*. Metodické a technické pomůcky k činnosti autorizovaných osob. Praha: Informační centrum ČKAIT, 2011. ISBN 978-80-87438-13-8.
- [14] CARDINAUD, Guillemette; ROZIÈRE, Emmanuel; MARTINAGE, Olivier; LOUKILI, Ahmed; BARNES-DAVIN, Laury et al. Calcined clay – Limestone cements: Hydration processes with high and low-grade kaolinite clays. Online. *Construction and Building Materials*. 2021, roč. 277. ISSN 09500618. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.122271>. [cit. 2025-02-28].
- [15] WANG, Lei; UR REHMAN, Nazaib; CUROSU, Iurie; ZHU, Zhou; BEIGH, Mirza Abdul Basit et al. On the use of limestone calcined clay cement (LC3) in high-strength strain-hardening cement-based composites (HS-SHCC). Online. *Cement and Concrete Research*. 2021, roč. 144. ISSN 00088846. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2021.106421>. [cit. 2025-04-01].
- [16] DHANDAPANI, Yuvaraj; SAKTHIVEL, T.; SANTHANAM, Manu; GETTU, Ravindra a PILLAI, Radhakrishna G. Mechanical properties and durability performance of concretes with Limestone Calcined Clay Cement (LC3). Online. *Cement and Concrete Research*. 2018, roč. 107, s. 136-151. ISSN 00088846. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2018.02.005>. [cit. 2025-04-01].
- [17] CANCIO DÍAZ, Yudiesky; SÁNCHEZ BERRIEL, Sofia; HEIERLI, Urs; FAVIER, Aurélie R.; SÁNCHEZ MACHADO, Inocencio R. et al. Limestone calcined clay cement as a low-carbon solution to meet expanding cement demand in emerging economies. Online. *Development Engineering*. 2017, roč. 2, s. 82-91. ISSN 23527285. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.deveng.2017.06.001>. [cit. 2025-04-15].
- [18] LC3 in use – applications [online]. [s.d.] [cit. 2025-05-26]. Dostupné z: <https://lc3.ch/lc3-in-use-applications/>.
- [19] JANSEN, D.; STABLER, Ch.; GOETZ-NEUNHOEFFER, F.; DITTRICH, S. a NEUBAUER, J. Does Ordinary Portland Cement contain amorphous phase? A quantitative study using an external standard method. Online. *Powder Diffraction*. 2011, roč. 26, č. 1, s. 31-38. ISSN 0885-7156. Dostupné z: <https://doi.org/10.1154/1.3549186>. [cit. 2025-05-19].

11 SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1 Klasifikace kaolinitických jílů[7].....	6
Obr. 2 Schematické znázornění bleskového kalcinátoru používaného při výrobě metakaolinitu [10].....	8
Obr. 3 Vliv obsahu kaolinitu v kalcinovaném jílu (27 %, 56,5 % a 80 %) na vývoj pevnosti v tlaku LC 3 . LC ³ -55(Q:L) obsahuje křemen místo jílu, zatímco LC ³ -55(x%) obsahuje kalcinovaný jíl s x% obsahem kaolinitu[3].....	14
Obr. 4 Pevnost v tlaku malt LC 3 -50 (z různým procentuálním obsahem kaolinitu v cemen surovém jílu) vůči OPC[7].....	16
Obr. 5 Porovnání množství emisí OPC a LC ³ [3]	16
Obr. 6 Srovnání environmentálních a finančních nákladů mezi běžným portlandským cementem (OPC) a cementem LC ³ (na bázi kalcinovaného jílu a vápence) ve scénáři nejlepší dostupné technologie (BAT) ukazuje, že LC ³ dosahuje nižších emisí CO ₂ (t CO ₂ eq/t cem – tuny ekvivalentu CO ₂ na tunu cementu) i nižších výrobních nákladů (USD/t cem – americké dolary na tunu cementu), přičemž se jednotlivé fáze výroby dělí na: těžba surovin (Raw materials extraction), těžba paliv (Fuels extraction), doprava surovin a paliva (Transport raw materials + fuel), slinkování/kalcinace (Clinkerization/calcination), mletí a další procesy (Grinding and other processes), náklady na infrastrukturu (Infrastructure), mletí a balení (Grinding + Packing), ostatní náklady (Other costs) a investiční náklady (CAPEX – Capital Expenditures)[3]	18
Obr. 7 Porovnání technologií kalcinace jílu z hlediska energetické náročnosti a emisí CO ₂ [17].	19
Obr. 8 Porovnání technologií pro kalcinaci jílu a cementových systémů z hlediska emisí CO ₂ a spotřeby energie a) teplota kalcinace jílu b) teplota kalcinace slínku C3) Směsný cement s kalcinovaným jílem[7].....	20
Obr. 9 Vzorový dům v Jhansi	20
Obr. 10 Švýcarské velvyslanectví v Dillí.....	20
Obr. 11 Vývojový diagram první etapy	21
Obr. 12 Vývojový diagram druhé a třetí etapy	22
Obr. 13 Graf znázorňující proces vyhodnocování obsahu amorfní fáze z XRD diagramu.	24
Obr. 14 Pevnosti v tahu za ohybu	30
Obr. 15 Pevnost v tlaku	31
Obr. 16 CEM I hydratace	34
Obr. 17 LC ³ -650 hydratace	35
Obr. 18 LC ³ -850 hydratace	36
Obr. 19 Snímek SEM hemikarbonátu v LC ³ -850	37
Obr. 20 Snímek SEM hemikarbonát v LC ³ -650	37
Obr. 21 Snímek SEM CEM I.....	38
Obr. 22 CEM I	46
Obr. 23 Mikromletý vápenec	46
Obr. 24 Kalcinovaný jíl 650 °C.....	47
Obr. 25 Kalcinovaný jíl 850 °C.....	47
Obr. 26 LC ³ -850.....	48
Obr. 27 LC ³ -650.....	48

Obr. 28 Hydratace CEM I 1 den	49
Obr. 29 Hydratace CEM I 2 dny	49
Obr. 30 Hydratace CEM I 7 dní	50
Obr. 31 Hydratace CEM I 28 dní	50
Obr. 32 Hydratace LC ³ -650 1 den	51
Obr. 33 Hydratace LC ³ -650 2 dny	51
Obr. 34 Hydratace LC ³ -650 7 dní	52
Obr. 35 Hydratace LC ³ -650 28 dní	52
Obr. 36 Hydratace LC ³ -850 1 den	53
Obr. 37 Hydratace LC ³ -850 2 dny	53
Obr. 38 Hydratace LC ³ -850 7 dní	54
Obr. 39 Hydratace LC ³ -850 28 dní	54

12 SEZNAM TABULEK

Tab. 1 Mikromletý vápenec XRF	25
Tab. 2 Kaolín Horní Bříza XRF	25
Tab. 3 CEM I 42,5 R	25
Tab. 4 Kalcinovaný jííl 650°C	25
Tab. 5 Kalcinovaný jííl 850°C	25
Tab. 6 XRD analýza	26
Tab. 7 XRD analýza	26
Tab. 8 Pucolánová aktivita kalcinovaného jíílu	28
Tab. 9 Měrný povrch LC ³ cemnetu	28
Tab. 10 Zkoušky cementu	29
Tab. 11 MIneralogické složení během hydratace CEM I	32
Tab. 12 MIneralogické složení během hydratace LC ³ - 850	32
Tab. 13 MIneralogické složení během hydratace LC ³ – 650	33

13 SEZNAM GRAFU

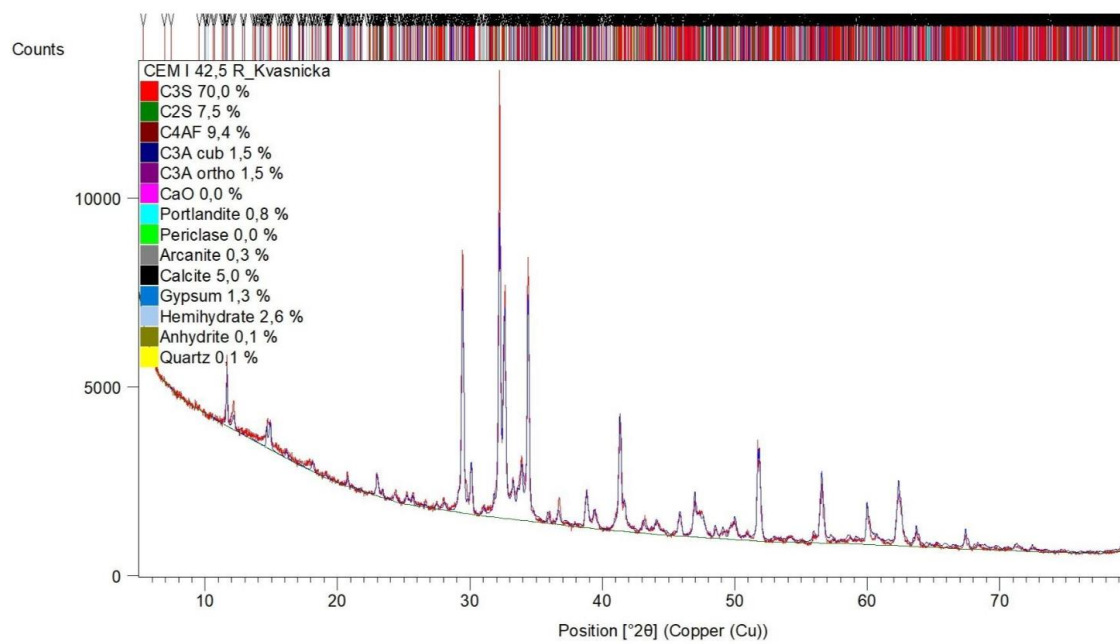
Graf 1 Granulometrie cementu	27
Graf 2 Granulometrie kaolínu a kalcinátů	27

14 SEZNAM ROVNIC

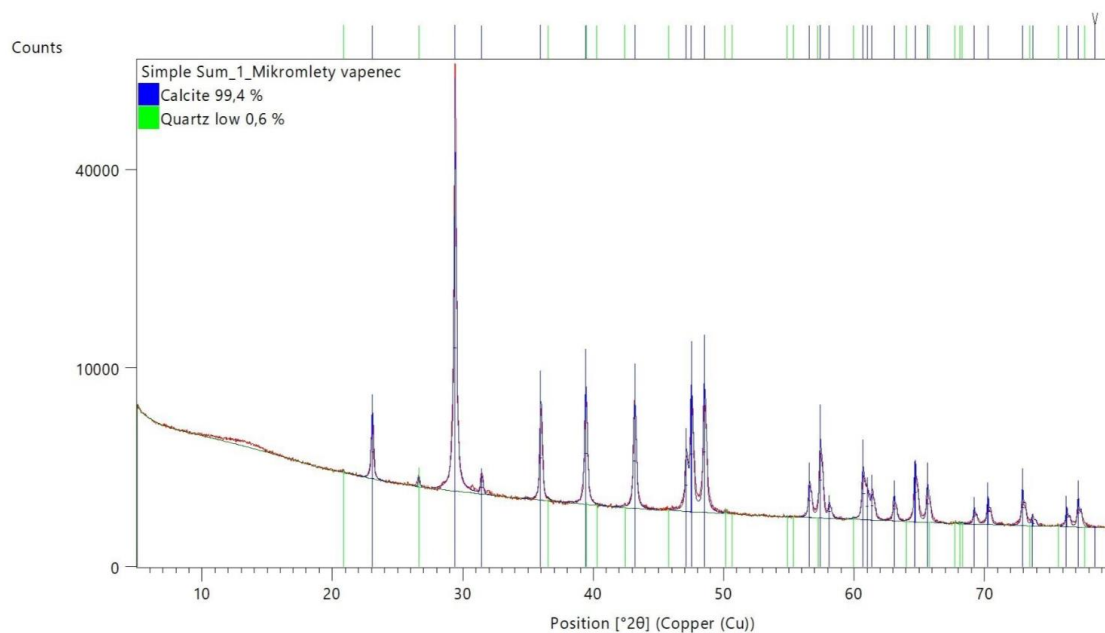
Rov. 1 Rozklad	7
Rov. 2 Dehydroxylace	7
Rov. 3 Rekrystalizace spinel	7
Rov. 4 Rekrystalizace mullit	7

15 PŘÍLOHA

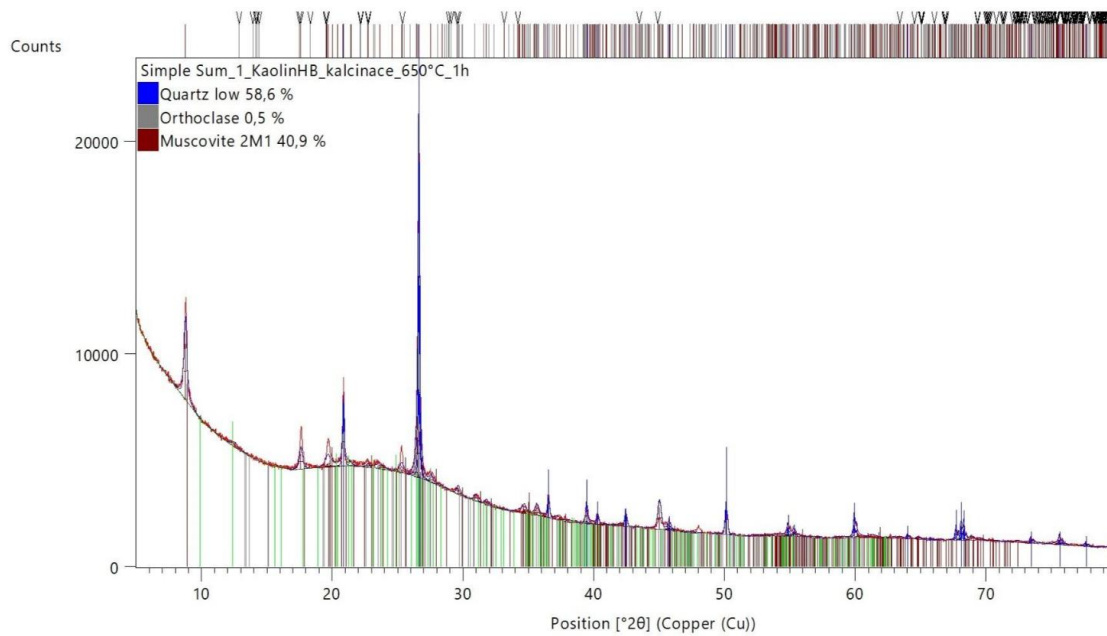
15.1 XRD VSTUPNÍ SUROVINY



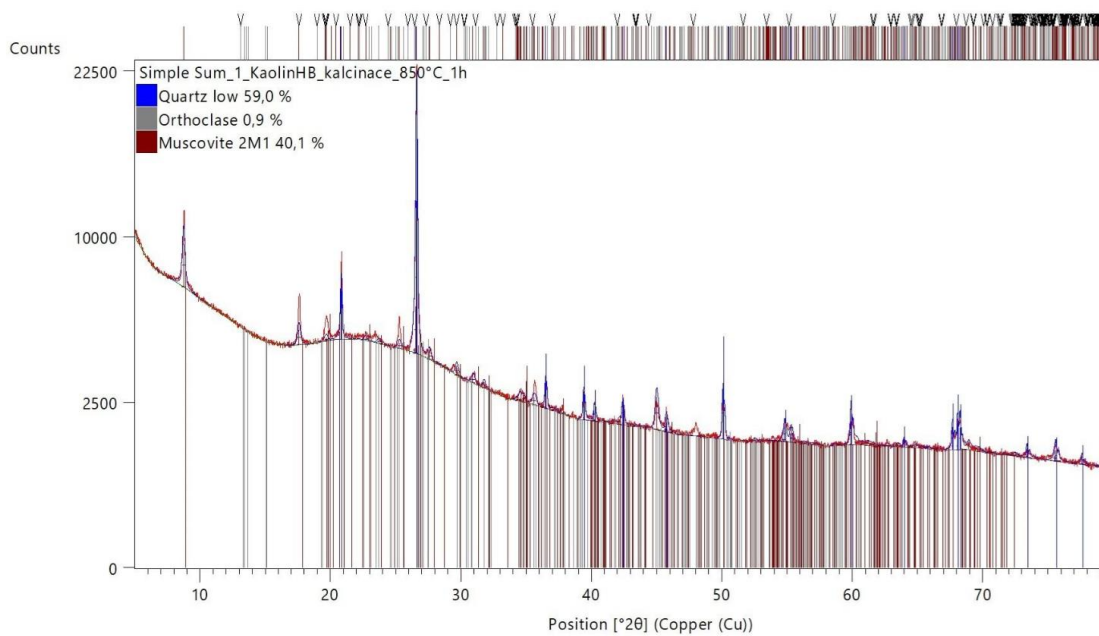
Obr. 22 CEM I



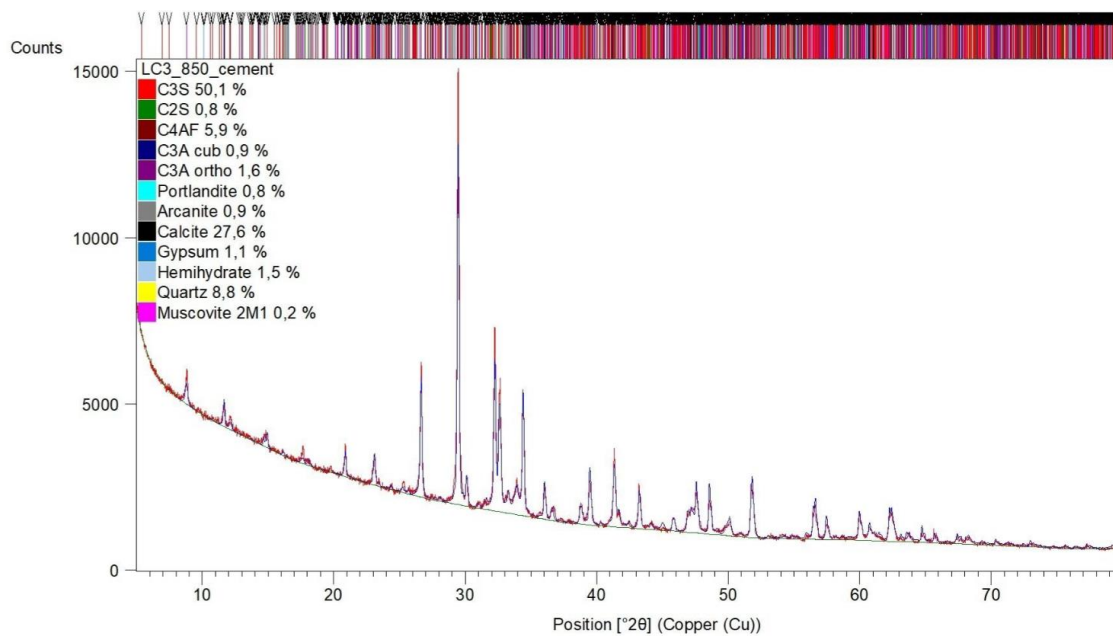
Obr. 23 Mikromletý vāpenec



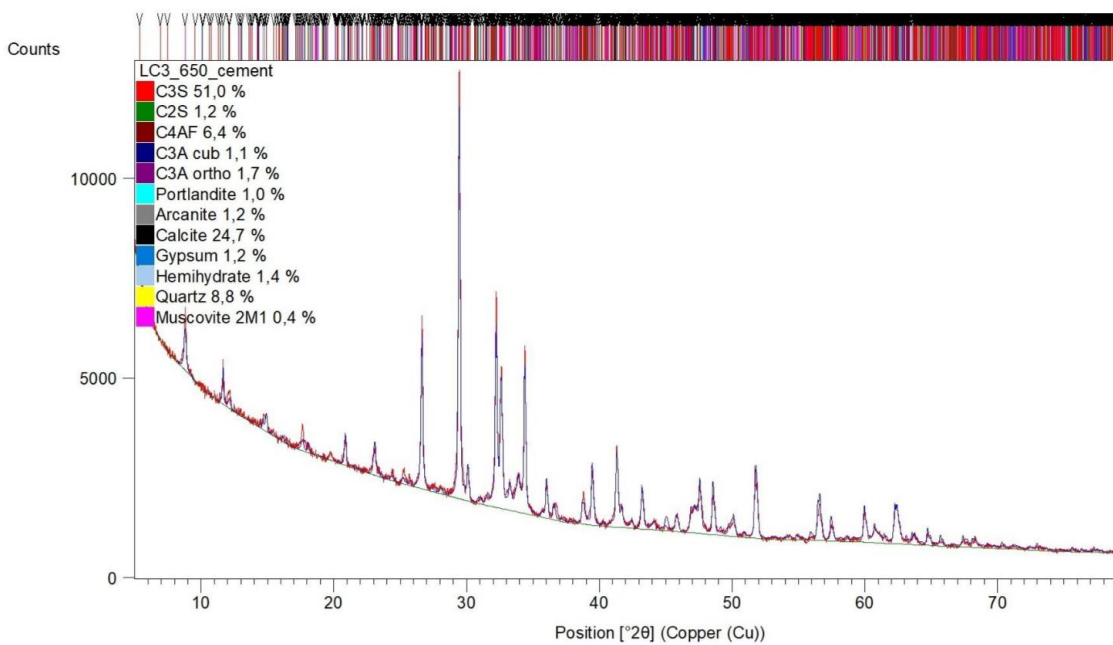
Obr. 24 Kalcinovaný jíł 650 °C



Obr. 25 Kalcinovaný jíł 850 °C

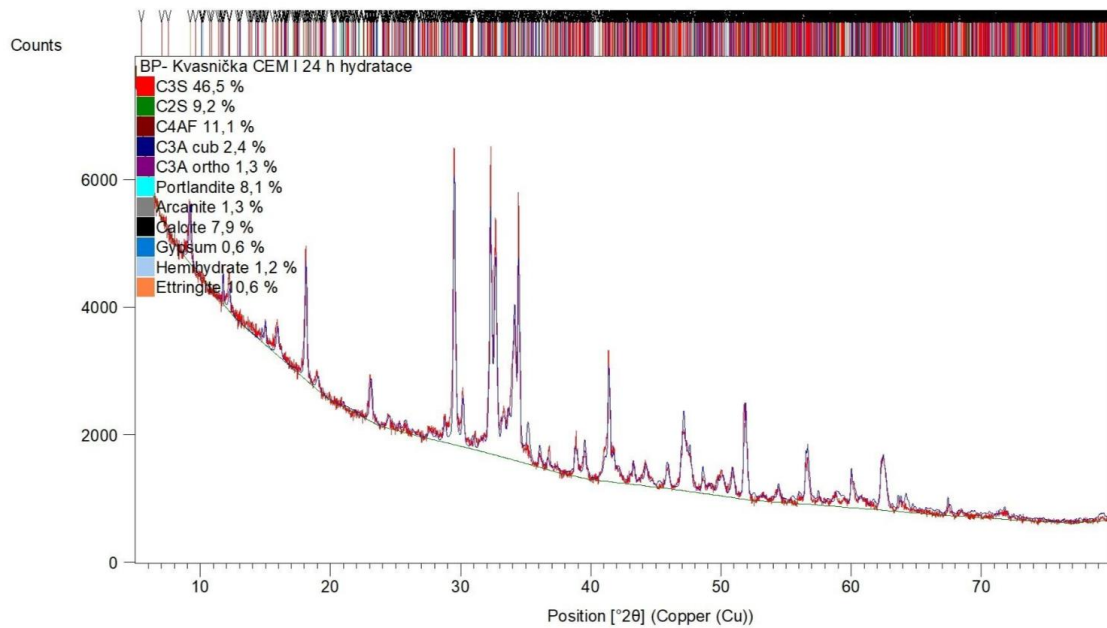


Obr. 26 LC³-850

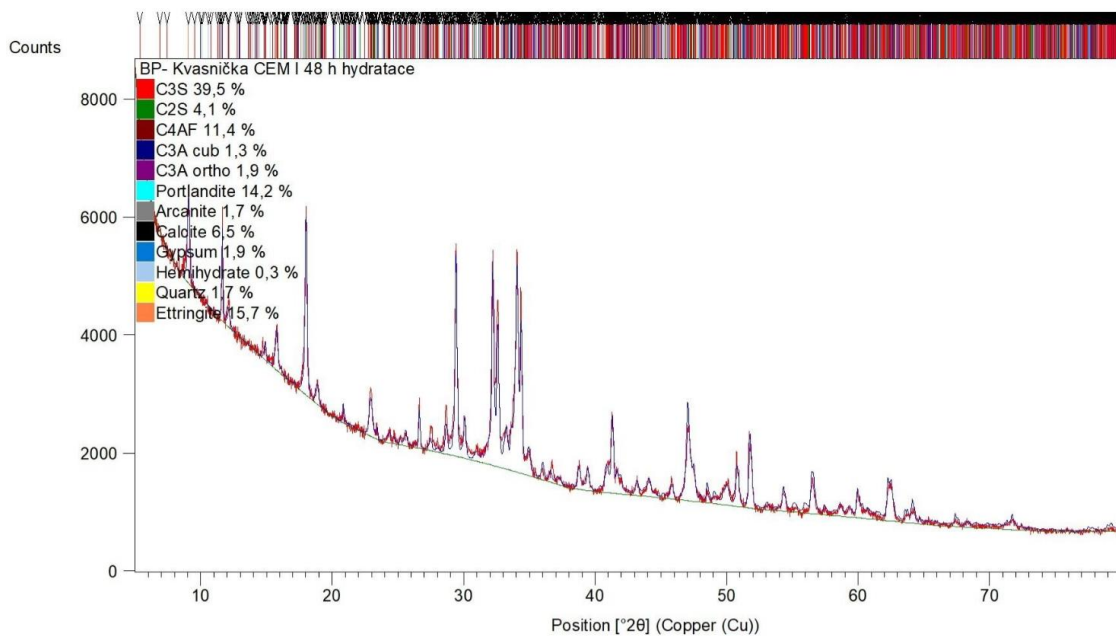


Obr. 27 LC³-650

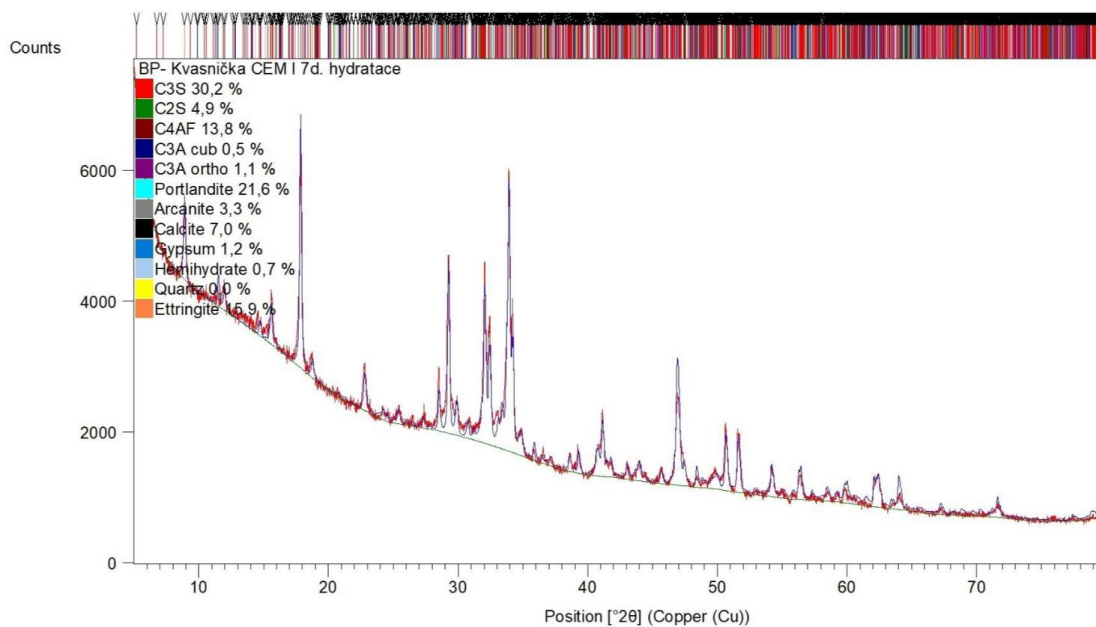
15.2 XRD HYDRATACE



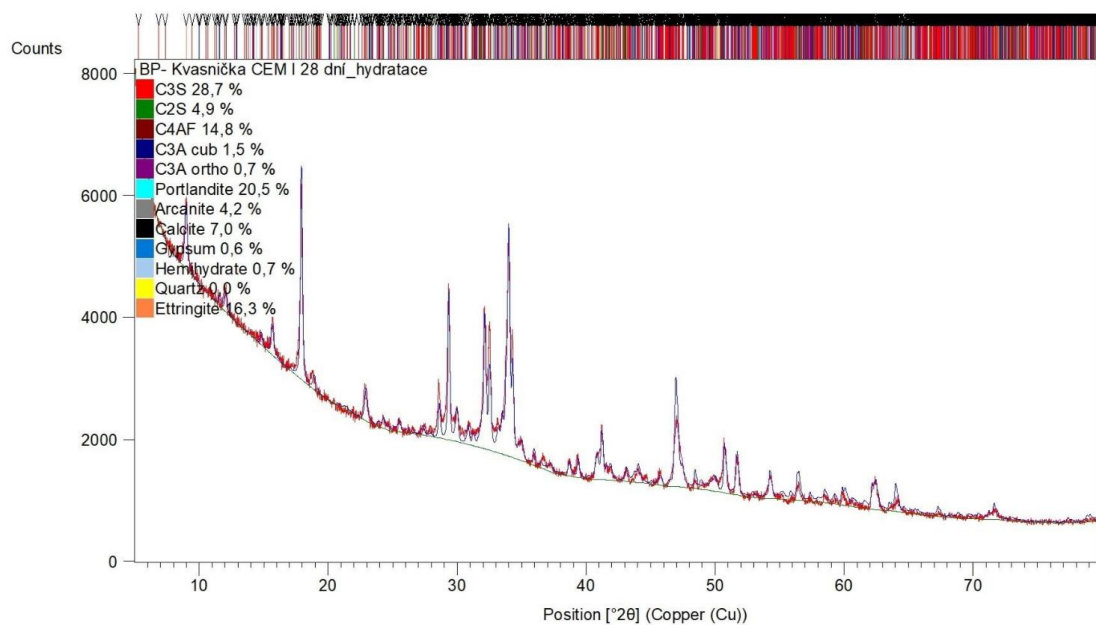
Obr. 28 Hydratace CEM I 1 den



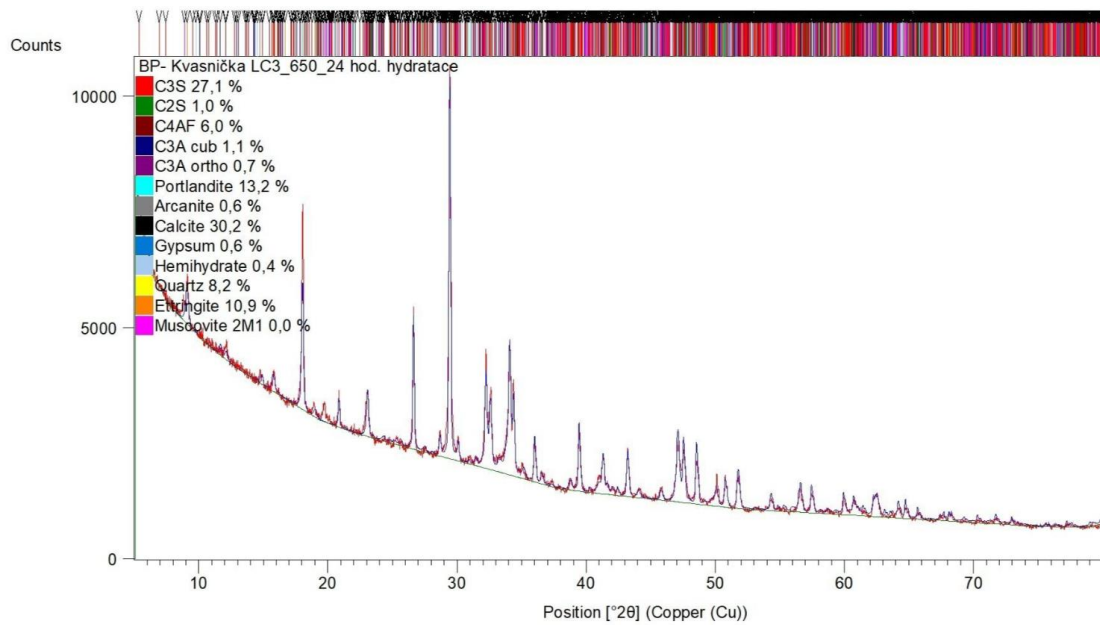
Obr. 29 Hydratace CEM I 2 dny



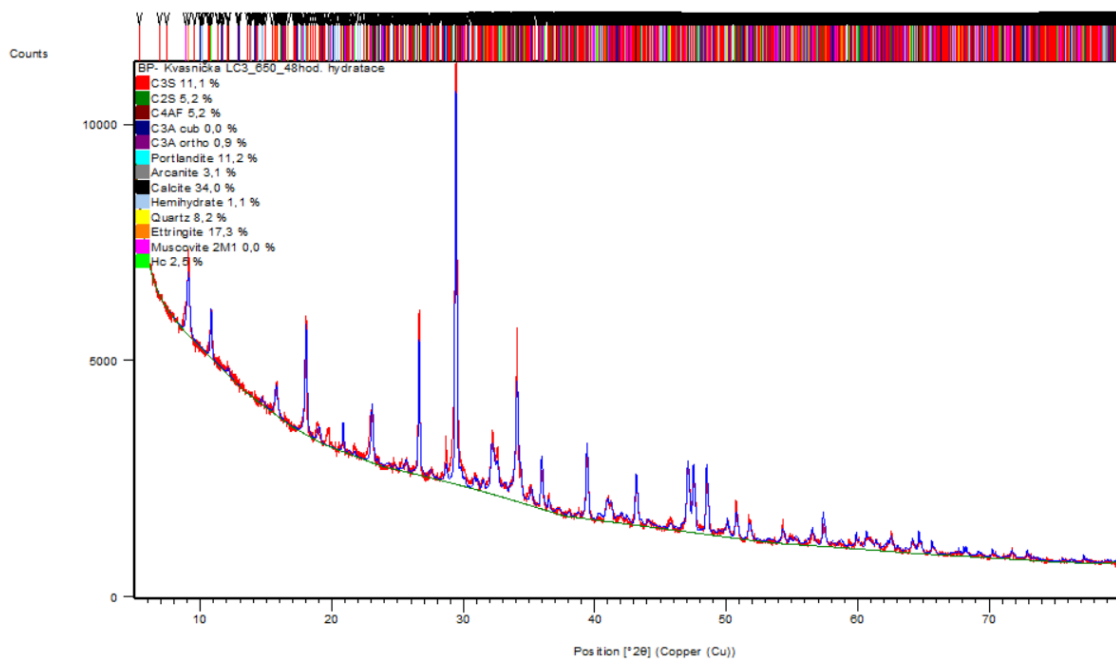
Obr. 30 Hydratace CEM I 7 dní



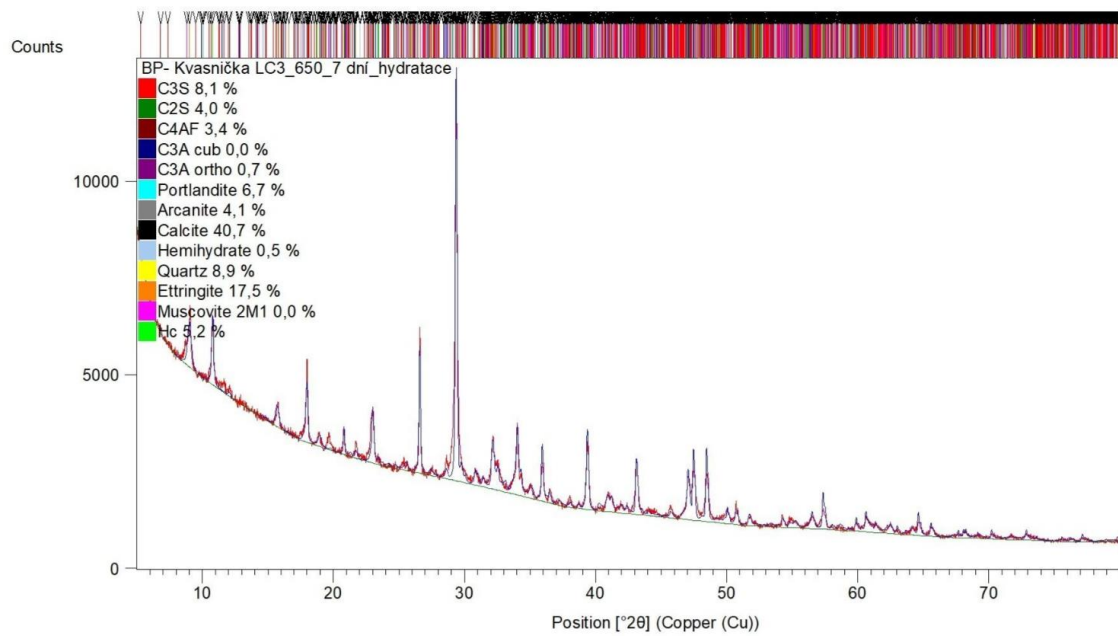
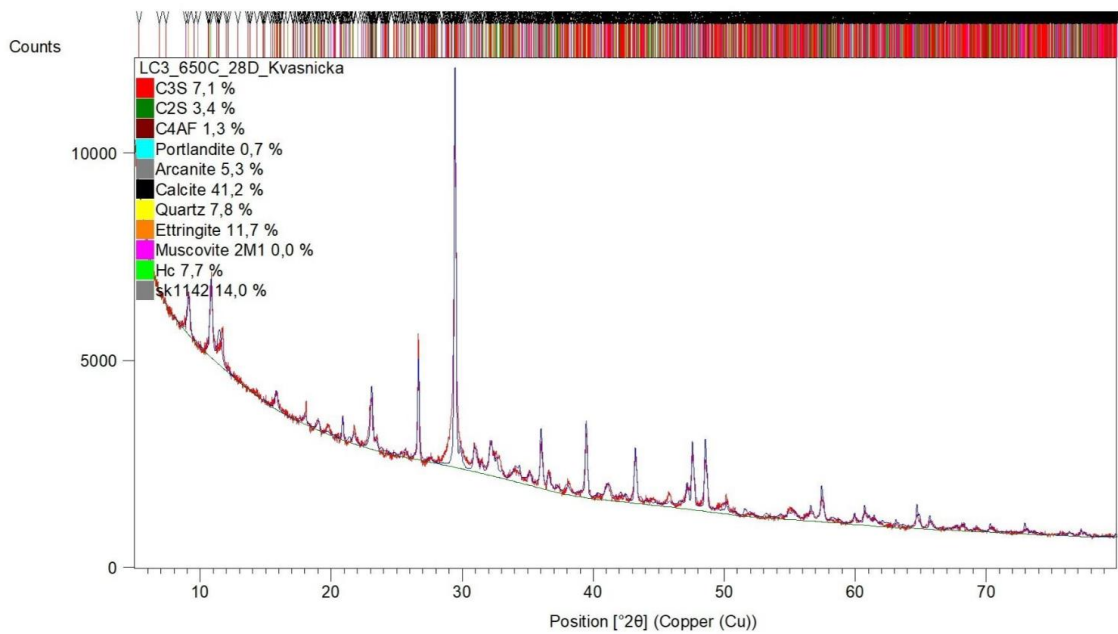
Obr. 31 Hydratace CEM I 28 dní

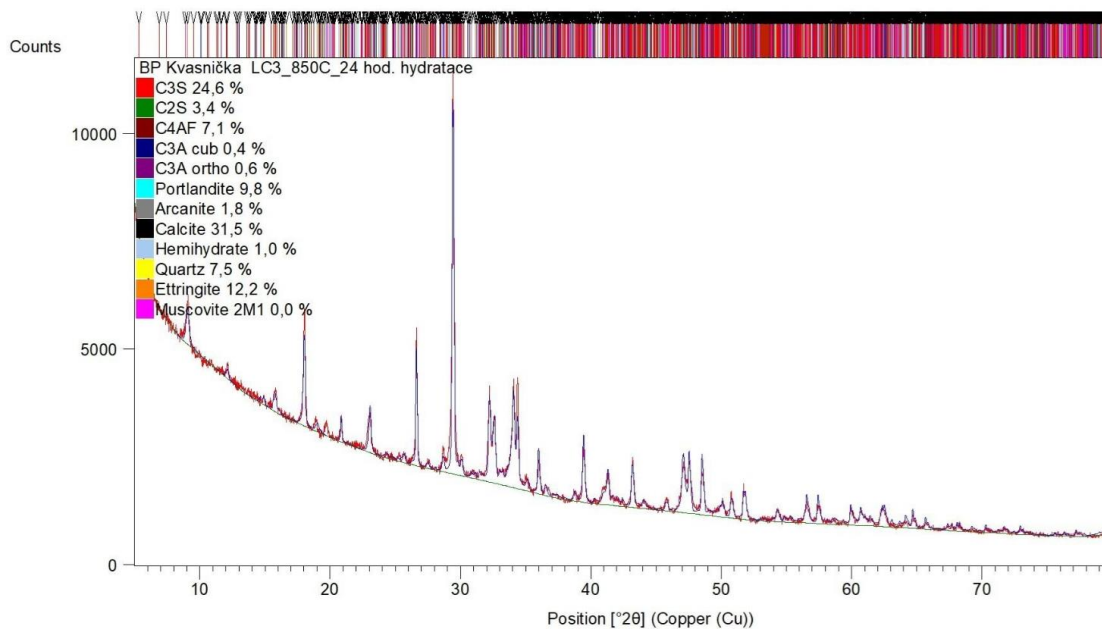


Obr. 32 Hydratace LC³-650 1 den

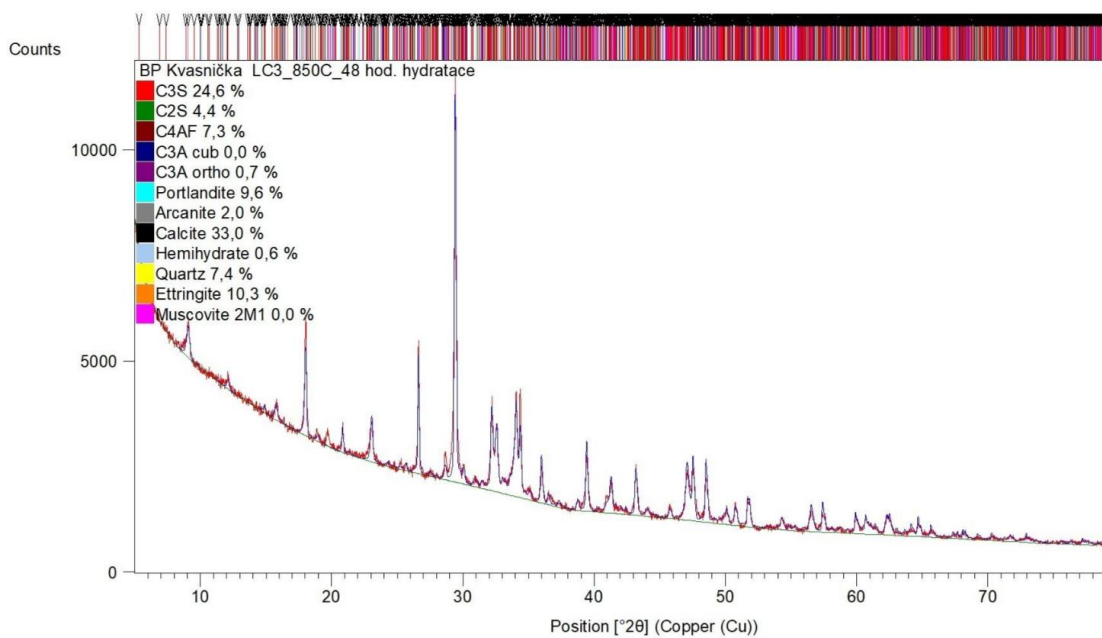


Obr. 33 Hydratace LC³-650 2 dny

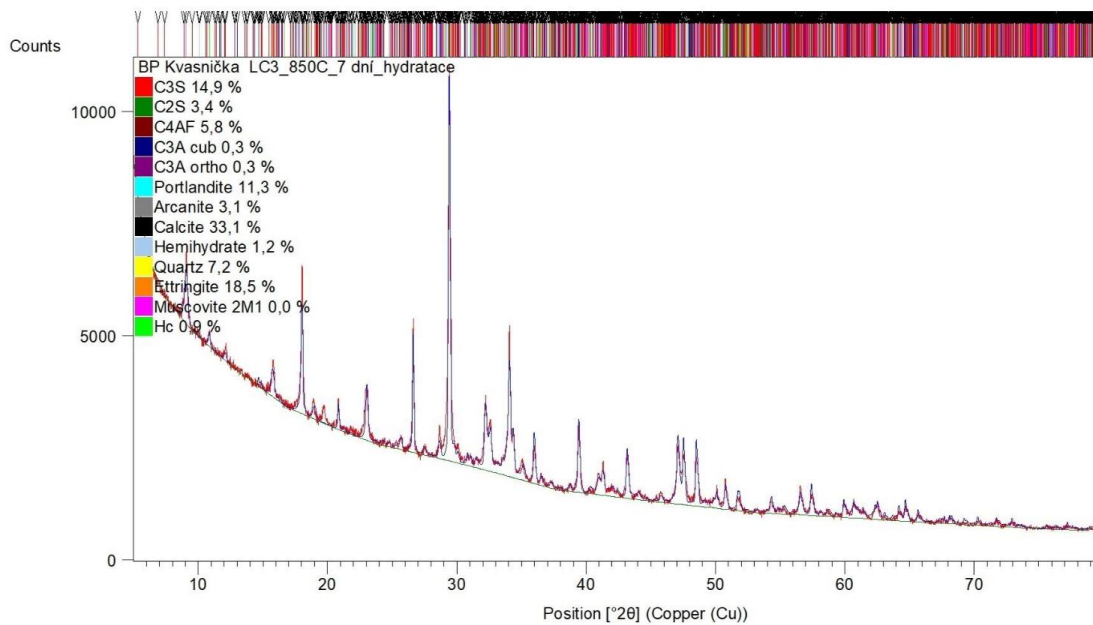
Obr. 34 Hydratace LC³-650 7 dníObr. 35 Hydratace LC³-650 28 dní



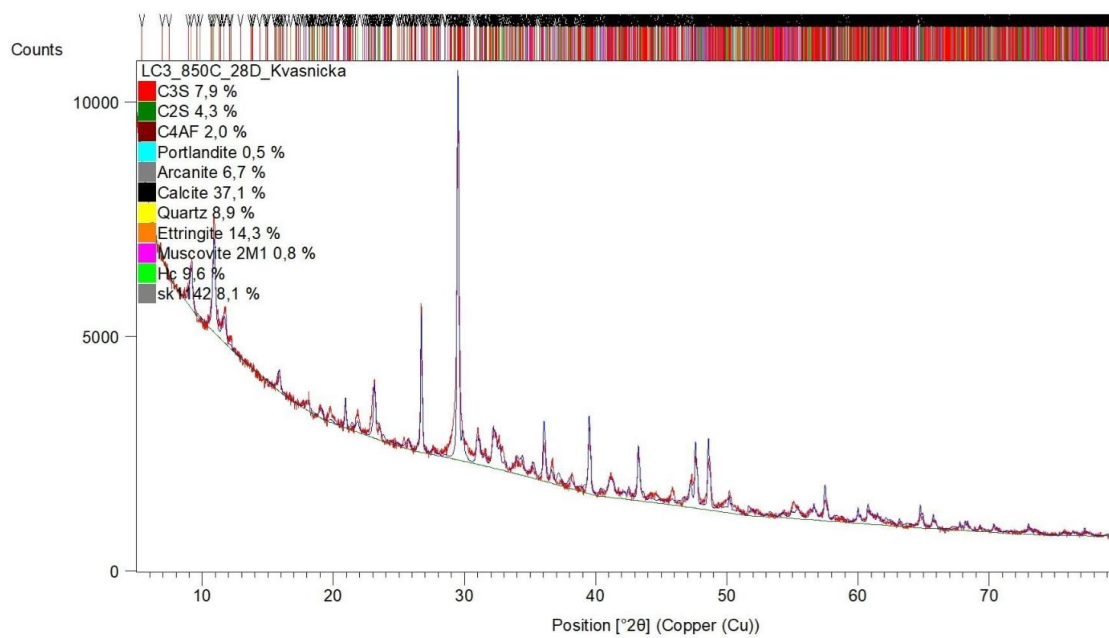
Obr. 36 Hydratace LC³-850 1 den



Obr. 37 Hydratace LC³-850 2 dny



Obr. 38 Hydratace LC³-850 7 dní



Obr. 39 Hydratace LC³-850 28 dní