

VĚDECKÉ SPISY VYSOKÉHO UČENÍ TECHNICKÉHO V BRNĚ

*Edice Habilitační a inaugurační spisy, sv. 216*

*ISSN 1213-418X*

**Marcela Fridrichová**

**MALTOVINY**

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ  
Fakulta stavební  
Ústav technologie stavebních hmot a dílců

**Doc. Ing. Marcela Fridrichová, CSc.**

**MALTOVINY**

**BINDERS**

TEZE PŘEDNÁŠKY K PROFESORSKÉMU JMENOVACÍMU ŘÍZENÍ  
V OBORU  
STAVEBNĚ MATERIÁLOVÉ INŽENÝRSTVÍ



BRNO 2006

## **KLÍČOVÁ SLOVA**

alfa-sádra, dehydratace v roztoku soli, fluidní popílek, hydraulické vápno, slinek, belitický cement, hydratační proces

## **KEY WORDS**

alpha-gypsum, dehydration in a salt solution, fluidized ash, hydraulic lime, clinker, belitic cement, process of hydration

## **OBSAH:**

PŘEDSTAVENÍ AUTORKY	4
ÚVOD	5
I. SÁDRA - Příprava $\alpha$ -sádry dehydratací v roztoku soli	5
1. Vývoj laboratorního modelu	6
2. Optimalizace dehydratačního režimu	8
2.1 Mineralogie a morfologie připravených vzorků	8
2.2 Technologické vlastnosti připravených vzorků	9
2.3 Odvození vztahu pro výpočet nutné doby přeměny dihydrát-hemihydrát	10
2.4 Návrh mechanismu vzniku jednotlivých forem sádry	13
II. VÁPNO - Vypalované hydraulické vápno na bázi fluidního popílku	16
1. Složení vypálených slinků	17
1.1. Chemické složení	17
1.2. Mineralogické složení	19
1.3 Technologické vlastnosti	20
1.4 Sledování hydratačního procesu	21
III. CEMENT - Zvýšení hydraulicity belitických cementů	22
1. Fázové složení vypálených belitických slinků	23
2. Technologické vlastnosti belitických cementů	24
3. Průběh hydratačního procesu belitických cementů	24
ZÁVĚR	26
VÝHLED BUDOUCÍ ČINNOSTI	27
LITERATURA	28
ABSTRACT	30

## Představení autorky

**Marcela Fridrichová** (narozena 8.6.1953 v Brně) v roce 1977 absolvovala VUT v Brně, Fakultu stavební, obor Materiálové inženýrství. Od roku 1977 až doposud, s přetržkou v letech 1994 až 1997 (jednatelka firmy Rosomac, s.r.o. – výroba suchých maltových směsí) působí na Ústavu technologie stavebních hmot a dílců Fakulty stavební VUT v Brně. V roce 1991 byla po habilitačním řízení na FAST VUT jmenována docentkou. Je členkou pedagogické rady oboru M a členkou komise pro státní doktorské zkoušky oboru Fyzikální a stavebně materiálové inženýrství na FAST VUT v Brně. Dále je členkou redakční rady vědeckého časopisu *Ceramics – Silikáty* a odborným garantem rady vědeckých konferencí SILICHEM Brno a Maltoviny.

V letech 2000 až 2006 spolupracovala na řešení výzkumných úkolů v oboru vývoje sádrových a anhydritových pojiv, stínících, zejména barytových omítek, využívání průmyslových odpadů (fluidních popílků a betonového recyklátu) jako druhotných surovin při přípravě stavebních hmot. Byla hlavní řešitelkou ukončeného grantového projektu GA 103/03/1599 „Využití betonových recyklátů v cementářství“ a spoluřešitelkou ukončených grantových projektů GA 103/00/1185 „Možnosti využití popílků s vyšším obsahem síranů ve stavebnictví“ a GA 103/03/1598 „Možnost využití fluidních popílků ve stavebnictví a pro zneškodnění jiných odpadů“, v současnosti je spoluřešitelkou schváleného tříletého projektu GA 103/06/1829 „Polyfunkční využití energetických odpadů ve stavebnictví a ekologii“. Je rovněž spoluřešitelkou rezortního projektu MPO 1H-PK/ 43 „Výzkum a vývoj systému ochrany proti škodlivému ionizujícímu záření s využitím sekundárních surovin“ a koordinátorkou výzkumného záměru řešeného na THD VUT v Brně MSM 261100008-DT2 a úspěšně oponovaného výzkumného záměru MSM 0021630511-DT1. Dále byla spoluřešitelkou čtyř úspěšně obhájených projektů FRVŠ.

Výsledky své práce publikovala v odborných tuzemských (9) a zahraničních (3) časopisech, v monografii (1), na tuzemských i zahraničních konferencích (79). Je spoluautorkou skript *Mikrostruktura stavebních látek* a autorkou 8 odborných příruček v oboru.

Mimoškolní odborná činnost je zaměřena na provádění expertíz a poskytování konzultací v oboru maltovin a struktury stavebních látek. Od roku 1991 vypracovala 14 odborných posudků pro Grantovou agenturu ČR a 12 expertíz pro stavební praxi. Dále se rovněž podílela na realizaci třech významných inženýrských děl, a to *Vědecko-výzkumná příprava, vývoj a zavedení výroby suchých maltových směsí se síranovými pojivy pro firmu Rosomac* (v roce 2002), *Výzkum a vývoj systému stínění proti ionizujícímu záření X-RAY Stop* (v roce 1995 až 1998) a *Vývoj a zavedení výroby systému suchých omítkových směsí strojních s tuzemskými přísadami pro vápenku Čebín* (v roce 1992).

Na pedagogické činnosti se podílí od roku 1981, kdy vedla cvičení a od roku 1989 začala samostatně přednášet jednotlivé předměty na oboru Stavebně materiálového inženýrství. V současné době přednáší a cvičí 2 předměty v bakalářském studiu, přednáší 2 předměty v magisterském studiu a 1 předmět v doktorském studiu. V rámci svého působení na oboru M zavedla 4 nové předměty. Kromě přímé výuky se zapojuje do vedení diplomových prací (celkem 33), prací studentské tvůrčí činnosti a od roku 2000 je školitelkou doktorandů (celkem 11), z toho pět již úspěšně studium ukončili a jeden plánuje ukončení v roce 2006.

Absolvovala 3 zahraniční vědecké stáže, TH Lipsko, MISI Moskva, TU Graz a 8 odborných stáží, VÚSH Brno, TB Stockholm Švédsko, cementárna Čížkovice, Prachovice a Ostrava, vápenka Mokrý, VÚMO Praha a Wacker Chemie SRN.

# ÚVOD

Pojem maltoviny je specificky český výraz pro anorganická stavební pojiva, jejichž hlavními reprezentanty jsou sádra, vápno a portlandský cement. Jelikož jde o tři chemicko mineralogické typy pojiv, jejichž vývoj logicky vyplynul ze složení nejfrekventovanějších hornin zemského povrchu, lze jen ztěží předpokládat vznik a vývoj nového druhu pojiva obdobného významu jako mají tato stávající. Ačkoli první dvě jmenované maltoviny jsou nesrovnatelně starší než cement, jehož počátky výroby spadají teprve do 19. století, jsou dnes již všechny tři zcela běžně průmyslově produkovány v požadované kvalitě a požadovaném množství.

Dalo by se tedy říci, že výzkum v oblasti dalšího vývoje a výroby maltovin již není nutný. Pravda je však taková, že věda a výzkum postupuje stále dopředu i v této starobylé oblasti lidské činnosti, přičemž se v zásadě ubírá dvěma, též navzájem se ovlivňujícími směry. První z nich je zaměřen na vývoj nových či inovaci stávajících výrobních technologií a druhý na zlepšování ochrany životního prostředí, zde především na využívání odpadních surovin. Oba mají v konečném výsledku přispět ke zkvalitnění života lidské populace. Příklady výzkumu realizovaného v tomto duchu pro oblast všech tří druhů maltovin jsou uvedeny níže.

## I. SÁDRA

### Příprava $\alpha$ -sádry dehydratací v roztoku soli

#### Úvod

Na rozdíl od vápenců postrádá Česká republika téměř úplně zdroje čistého přírodního sádrovce. To se v historickém pohledu projevilo tím, že se zde velmi úspěšně vyvinula a rozvinula po stránce vědecko výzkumné i komerční výroba a zpracování vápenných a vápenatokrěmičitých pojiv, avšak výroba a použití síranových pojiv byla zcela opomíjena. S nedávno realizovanou desulfatací energetických výrob a následnou produkcí energosádrovce se však vytvořil předpoklad pro vývoj, zpracování a stavební využití síranových pojiv a výrobků produkovaných na jejich bázi. Některé z nich se již staly běžnou součástí stavební praxe, další je třeba kvůli chybějícím tuzemským technologiím dosud dovážet, a tudíž v důsledku určité cenové bariéry je jejich rozšíření stále problematické. Do této skupiny náležejí zvláště velmi kvalitní výrobky na bázi  $\alpha$ -sádry.

Alfa-sádra je jednou ze dvou forem hemihydrátu síranu vápenatého, přičemž druhou je tzv.  $\beta$ -sádra. Obě formy jsou zcela shodné po stránce chemicko mineralogické, konkrétně jde o půlhydrát síranu vápenatého krystalizujícího v soustavě tetragonální, liší se však svojí morfologií, determinovanou způsobem jejich vzniku. Obecně platí, že pokud při dehydrataci sádrovce uniká voda ve formě páry, dochází k významné destrukci původního sádrovcového zrna. Vzniklý produkt, charakterický vysokým povrchem vnějším a zejména vnitřním, následně velkou spotřebou záměsové vody a tudíž nízkými pevnostmi, se označuje jako  $\beta$ -sádra. Pokud naopak při dehydrataci sádrovce dochází k úniku vody ve skupenství kapalném, má tento proces jen velmi malý až zanedbatelný destruktivní účinek na původní zrna. Produkt takového dehydratačního způsobu, charakteristický velmi dobře vyvinutými masivními zrny, tudíž nízkou spotřebu záměsové vody a vysokými pevnostmi, se označuje jako  $\alpha$ -sádra. Únik vody ve skupenství kapalném může být vyvozen jednak dehydratací sádrovce za zvýšené teploty a tlaku v autoklávu tzv. hydrotermálním způsobem, anebo za zvýšené teploty při atmosférickém tlaku v roztoku soli tzv. beztlakovým způsobem.

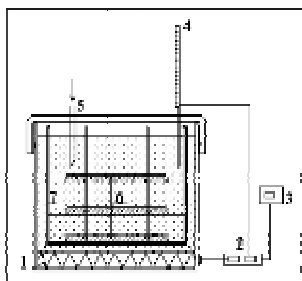
Vývoj v oblasti přípravy  $\alpha$ -sádry způsobem dehydratace v roztoku soli naráží na stěžejní problém téměř úplné absence literárních podkladů jak v úrovni technologické tak i teoretické.<sup>1</sup> Při jejím řešení bylo proto nutné opírat se především o původní výzkum nejvhodnějšího technologického postupu včetně vývoje prototypové laboratorní aparatury, což se samozřejmě neobešlo bez základního výzkumu teoretických podkladů výroby.

Výzkum v oblasti sádrových pojiv je proto z důvodu původnosti řešení v dalším demonstrován právě na tomto způsobu.

## 1. Vývoj laboratorního modelu

Po úvodní studii bylo sestaveno velice jednoduché laboratorní zařízení pro dehydrataci sádrovce v roztoku soli<sup>2</sup>, které bylo v dalším postupně zdokonalováno. Ačkoli vlastnosti produktu, připraveného v úvodní studii, zdaleka nedosahovaly kvality  $\alpha$ -sádry, byla tato část velice důležitá pro další postup, neboť prokázala směry, kterým je třeba se vyhnout, a naopak naznačila cestu, kterou bude třeba nadále se ubírat. Vyhodnocením každého následujícího kroku byly postupně určeny parametry ovlivňující nutnou dobu přeměny dihydrátu na hemihydrát, vytvořen spolehlivý fyzikálně chemický popis kinetiky tohoto procesu, stanoveny podmínky vymývání vzniklého produktu a provedena optimalizace sušícího procesu. Zpětnou vazbou pak byl vývoj stále dokonalejší laboratorní aparatury a vytčeným cílem optimalizace režimu dehydratačního zařízení pro přípravu  $\alpha$ -sádry v roztoku soli na takové technické úrovni, která by měla být podkladem pro sestavení poloprovodního funkčního modelu.

Základem první verze aparatury byla dehydratační nádoba, která byla z technického hlediska navržena jako nádoba s dvojitým dnem. Ve spodní části byla instalována topná spirála ovládaná regulační jednotkou. Jak patrně ze schématu na obr. 1, sestávala regulační jednotka z teploměru Vertex s nastavitelným spínacím kontaktem, který ovládá spínač topné spirály.



Obr. 1: Schéma laboratorní aparatury:

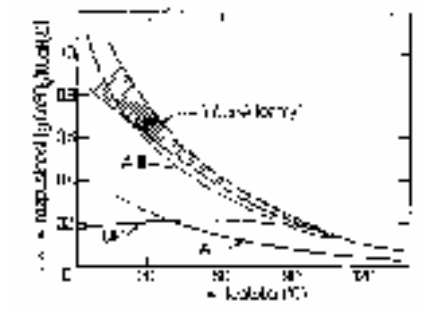
1 – topná spirála, 2 – spínač spirály, 3 – zdroj el. proudu, teploměr Vertex, 4 – přívodní trubice vroucí vody, 5 – sádrovec umístěný v textilních sáčkách, 6 – konstrukce drátěného nosiče

Dehydratační nádoba byla dále doplněna víkem osazeným nosičem teploměru, přívodní trubicí pro doplňování vody a otvorem pro sledování vodoznaku. Promytí a sušení vzniklého produktu bylo realizováno mimo dehydrátor. Z důvodu dokonalého promytí vzniklé sádry a zrychlení procesu dehydratace byla navržena speciální konstrukce nosiče vzorku, jehož základem byly tři plošiny umístěné nad sebou, které umožnily horizontální vkládání tenkých sáčků se sádrovcem. Princip vymývání dehydratačního roztoku ze vzniklého produktu, které musí proběhnout nad

<sup>1</sup> Prakticky veškeré dostupné literární zdroje uvádějí k problematice přípravy  $\alpha$ -sádry dehydratace v roztoku soli následující text: „účinnost soli se vysvětluje tím, že umožňují rychlejší převod tepla, takže dehydratace může probíhat za nízkých teplot (105 až 115°C). Voda přitom uniká v tekuté fázi, což umožňuje vznik  $\alpha$ -CaSO<sub>4</sub>·0,5H<sub>2</sub>O. Podle Edjuka a Baumanna závisí účinek dehydratace na druhu soli, její kationtové i aniontové složce a koncentraci. Účinnost roste v pořadí SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, J<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup> a Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> a Na<sup>+</sup>. Dobré výsledky byly v praxi získány s roztokem chloridu vápenatého a hořečnatého. Nevýhodou dehydratace sádrovce v roztocích uvedených solí je to, že získanou směs je nutno co nejdříve zpracovat. Proto se tomuto způsobu výroby bude muset věnovat ještě hodně výzkumné práce. [Vavřín, F: Maltoviny]

<sup>2</sup> Během řešení výzkumného zadání byl jako základní surovina používán energosádrovec Počerady. V průběhu vývoje dehydratačního zařízení byl jako základní sůl pro přípravu dehydratačního roztoku používán vždy chlorid vápenatý. Jeho účinnost byla v dalším porovnávána s chloridem sodným, hořečnatým aj.

bodem ekvivalentní rozpustnosti dihydrát – hemihydrát, viz obr.2, spočíval v tom, že dehydratovaná  $\alpha$ -sádra, stále umístěná v tkaninovém sáčku, byla postupně vkládána do nádob s čistou vařící vodou, obměna vody byla dvacetinásobná. Aby se minimalizovala doba manipulace s mokrou  $\alpha$ -sádrrou, byla v bezprostřední blízkosti dehydratační aparatury umístěna laboratorní sušárna, do které bylo možné vymytý vzorek uložit během několika sekund.

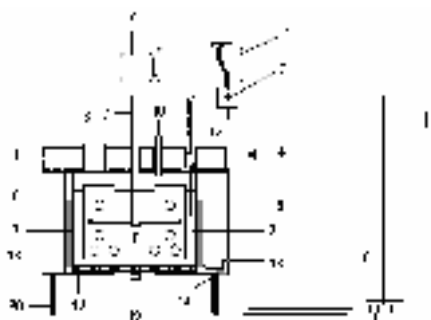


Obr.2: Rozpustnost dihydrátu (DH), hemihydrátu (HH) a anhydritu (A) ve vodě – plnou čarou uvedeny rozpustnosti stabilních forem (z různých pramenů, podle Gmelina, 1961)

Vyhodnocením účinnosti popsané první verze se dospělo k závěru, že pro dehydrataci nebude vhodná statická ukládka sádrovce, nýbrž dynamický způsob dehydratace sádrovce ve vzhledu kapaliny, při kterém se výrazně zvětší reakční povrch a následně zkrátí dehydratační doba.

Druhá verze dehydrátoru, která již respektovala podmínku dehydratace sádrovce ve vzhledu, uvedený předpoklad potvrdila, neboť oproti dehydrataci ve statickém uspořádání vedla ke zkrácení nutné doby přeměny dihydrátu na hemihydrát za jinak stejných podmínek z řádu hodin na řád minut. Nevýhodou této druhé verze však stále zůstávala nutnost manipulace se vzniklou  $\alpha$ -sádrrou. Proto se při závěrečném návrhu dehydratačního zařízení vycházelo z potřeby převést všechny kroky přípravy  $\alpha$ -sádry do jediné komory, viz obr. 3 a 4.

Stěžejním úkolem procesu přípravy  $\alpha$ -sádry v jediné dehydratační komoře bylo vyřešení takového způsobu odstranění dehydratačního roztoku ze vzniklého produktu, který by na rozdíl od všech dříve realizovaných verzí umožnil jeho vypírku nikoli přetržitou, nýbrž kontinuální. Toto zadání vyvolalo nutnost zcela nové koncepce konstrukčního řešení. V principu byla aparatura navržena jako dvouplášťová nádoba, vyhřívaná elektrickým přímotopným tělesem zabudovaným v meziplášti. Nádoba byla osazena víkem se zabudovaným míchadlem, regulační jednotkou, vpustí pro přívod promývací vody a manipulačním otvorem. Dno nádoby bylo vyřešeno jako dvojité, přičemž jeho horní perforovaná část byla řešena jako vlastní filtrační jednotka. Odpadní voda byla odváděna výpustí s ventilem zabudovanou do spodní pevné části dna přes vývěvu.



Obr.3: Schéma finální aparatury na výrobu  $\alpha$ -sádry

- |                             |                                 |                            |
|-----------------------------|---------------------------------|----------------------------|
| 1-El. motor                 | 9-otvor pro odběr vzorků        | 14-Zásuvka pro el. kabel   |
| 2-Převodovka                | 10-přívodní trubice vroucí vody | 15- Propustka pro odsávání |
| 3-Spínač                    | 11-plášť víka                   | 16- Vnější plášť           |
| 4-Stavěcí šroub             | 12-teploměr Vertex              | 17-Dehydratační nádoba     |
| 5-Stojan                    | 13-Kontrolka topení             | 18- El.přímotopné těleso   |
| 6-Spínač el. topného tělesa |                                 | 19- Filtrační dno          |
| 7-Hnací hřídel              |                                 |                            |
| 8-Lopatka                   |                                 |                            |





Obr.4: Fotografie celého zařízení

Takto navržená a následně sestavená aparatura byla po provedení zkušebních dehydratací vyhodnocena jako zcela vyhovující, a tudíž finální laboratorní verze, která je zároveň bez problémů převoditelná již i do podmínek poloprovozu.

Jednotlivé kroky přípravy  $\alpha$ -sádry na tomto finálním zařízení lze shrnout tak, že se nejprve naplní dehydratační nádoba do dvou třetin objemu dehydratačním roztokem dané koncentrace a započne se s vytápěním. Po docilení teploty cca 100 °C se vsype do dehydratačního roztoku dávka sádrovce. Nádoba se osadí víkem s teplotním čidlem a míchadlem, které se připojí k hnací jednotce, a započne se s mícháním. Po náběhu teploty na požadovanou dehydratační výši následuje izotermická výdrž, po kterou probíhá vlastní dehydratace. Po ukončení dehydratace se provede vypírka sádry vroucí vodou a po odfiltrování promývací vody se při teplotě 115 °C suší do konstantní hmotnosti po dobu cca 12 hodin.

## 2. Optimalizace dehydratačního režimu

Dehydratační proces na vyvinuté aparatuře byl optimalizován na základě vyhodnocení účinnosti zvolených průběhů dehydratačního režimu. Režim byl navržen pro dehydratační roztok  $\text{CaCl}_2$  o koncentraci od 25 do 45% hm. a o teplotě od 105 °C do 115 °C za neměnného způsobu vypírky a sušení. Efektivita navržených dehydratačních režimů byla posuzována komplexně na základě vyhodnocení nutné doby přeměny, chemicko mineralogického složení, morfologie a technologických vlastností vzniklého produktu. Vlastnosti připravených vzorků byly konfrontovány s vlastnostmi komerční  $\alpha$ -sádry Knauf a sádry připravené na dřívější verzi aparatury. Značení připravených vzorků v dalším textu odpovídá danému dehydratačnímu režimu, tak např. označením C25/105 se rozumí:

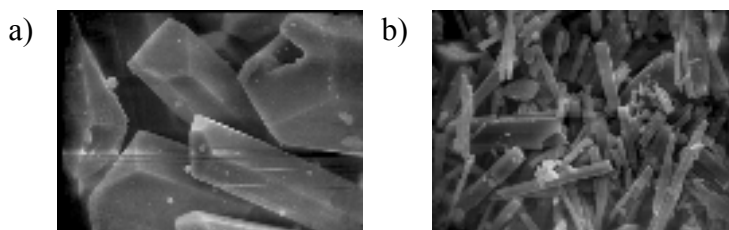
- C .....chlorid vápenatý jako sůl použitá k přípravě dehydratačního roztoku
- 25.....koncentrace dehydratačního roztoku v [%]
- 105.....teplota dehydratačního roztoku v [°C] .

### 2.1 Mineralogie a morfologie připravených vzorků

Během přípravy  $\alpha$ -sádry zvoleným režimem byly vždy provedeny čtyři odběry vzorku, a to cca 10 minut před a cca 10 minut po předpokládaném konci dehydratace, po ukončené vypírce a po ukončeném sušení. Odebrané vzorky byly sledovány RTG-difrakční analýzou, elektronovou mikroskopií a termickou analýzou.

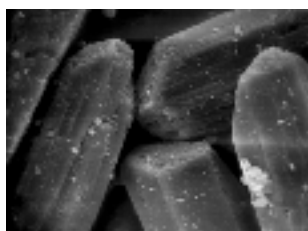
Provedenými zkouškami bylo prokázáno, že pro kvalitu vzniklého produktu jsou naprosto nevhodné extrémní parametry, tj. na jedné straně režim charakterizovaný koncentrací a teplotou dehydratačního roztoku  $\text{CaCl}_2$  25/105, kdy reakce probíhá natolik pozvolna, že po technologicky únosnou dobu nenastane ani počátek přeměny sádrovce na hemihydrát. Na druhé straně při režimu charakterizovaném koncentrací a teplotou dehydratačního roztoku  $\text{CaCl}_2$  45/105 a výše probíhá dehydratace a sušení tak vysokou rychlostí a za tak zvýšené teploty, že dojde k výraznému zhoršení morfologie a následně i technologických vlastností vzniklého produktu. Nejvhodnější se ukazují dehydratační režimy, kdy roztok  $\text{CaCl}_2$  má koncentraci cca 30 až 40 % a jeho dehydratační teplota se pohybuje kolem 110 °C, tedy takové, kdy nutná doba přeměny dihydrátu na hemihydrát

činí 20 až 70 minut. Ukázkou změn morfologie ovlivněné daným dehydratačním režimem uvádí obr. 5.



Obr. 5: Morfologie  $\alpha$ -sádry připravené režimem a) C 30/105 b) C 45/115

Pro posouzení vlivu chemismu použitého dehydratačního roztoku byla též uskutečněna dehydratace sádrovce v roztoku chloridu sodného, a to již jen jedním vybraným režimem **N25/105**. Na rozdíl od vzorku **C25/105**, u něhož ani po 120 minutách nebyl ještě pozorován počátek dehydratace a určitý podíl  $\beta$ -hemihydrátu se vytvořil až v průběhu sušící periody, byla při tomto experimentu úplná přeměna dihydrátu na hemihydrát pozorována již po době dehydratace 105 minut. Lze se proto přiklonit k názoru, že rychlost dehydratace je determinována látkovým množstvím a nikoli hmotností soli použité k přípravě dehydratačního roztoku. Morfologie vzorku **N25/105** byla po jednotlivých dehydratačních odběrech a po promytí téměř dokonalá, tvořená masivními, zcela hladkými automorfními zrny. Velice dobrou morfologii měla i zrna po vysušení, ačkoli zde již bylo patrné počínající rýhování povrchu krystalů, viz obr.6.



Obr. 6: Morfologie  $\alpha$ -sádry připravené režimem N 25/105

## 2.2 Technologické vlastnosti připravených vzorků

Technologické vlastnosti vzorků připravených různými dehydratačními režimy v roztoku chloridu vápenatého a též jedním vybraným dehydratačním režimem v roztoku chloridu sodného uvádí tab.1. Tabulka dále uvádí i technologické vlastnosti referenční  $\alpha$ -sádry Knauf.

Tab.1: Technologické vlastnosti

Sledované vlastnosti	Označení vzorku											
	Knauf	N25/ 105	C25/ 105	C30/ 105	C35/ 105	C35/ 110	C40/ 105	C40/ 110	C40/ 115	C45/ 105	C45/ 110	C45/ 115
<b>Jemnost mletí</b>												
zbytek na síť [%] 0.063 mm	-	-	14,0	1,2	1,4	1,3	1,3	1,94	1,5	0,32	0,1	1,0
<b>Tuhnutí</b>												
Norm.konzistence [-]	0,4	0,31	0,5	0,33	0,42	0,45	0,35	0,42	0,44	0,55	0,48	0,42
Počátek [ min ]	12	2:55	0:40	6:40	1:50	2:55	5:10	3:10	6:10	11:10	6:50	5:30
Doba [ min ]	15	4:00	1:50	9:10	2:58	4:40	7:30	4:15	9:50	12:05	10:05	7:25
<b>Pevnost v tlaku [ MPa ]</b>												
3 dny	11,7	5,19	0,21	1 6,9	12,5	19,6	13,3	16,6	20,5	14,5	20,5	11,9
7 dnů	18,3	21,4	0,2	22,7	17,6	19	31,8	24,6	18,5	6,2	8,2	13,4
14 dnů	21,6	23,1	0,5	20,6	21,3	19,5	29,9	22,5	16,5	14,4	19,2	11,2
28 dnů	23,7	22,7	0,4	23,4	21,4	21,3	30,3	22,8	17,3	14,5	19,2	11,2

Vzorky s nejlepší morfologií dokonale hladkých a masivních zrn vykázaly nejnižší hodnoty vodního součinitele pro kaši normální konzistence a následně nejvyšší pevnosti. Naopak vzorky, jejichž morfologie nebyla zcela dokonalá, vyžadovaly zvýšený podíl záměsové vody, a dále měly jen nižší pevnosti. Vůbec nejhorší byl vzorek dehydratovaný režimem 25/105 v roztoku  $\text{CaCl}_2$ . Ani během 120 minutového dehydratačního procesu nedošlo totiž u tohoto vzorku k přeměně dihydrátu na  $\alpha$ -hemihydrát a pouze během sušení vzniknul nízký podíl  $\beta$ -hemihydrátu. Proto z něj připravený hydratovaný vzorek vykázal jen mizivé pevnosti. Jak je z tabulky dále patrné, podstatně lepší vlastnosti byly stanoveny u vzorku připraveného stejným režimem, avšak v roztoku  $\text{NaCl}$ , neboť během dehydratace tohoto vzorku  $\alpha$ -hemihydrát již bez problému vznikal. Pevnosti všech sáder rostly v podstatě do 7 dnů uložení, později měl rozptýl výsledků již pouze statistický ráz.

### 2.3 Odvození vztahu pro výpočet nutné doby přeměny dihydrát-hemihydrát

Hodnoty nutné doby přeměny stanovené pro jednotlivé dehydratační režimy byly uspořádány a porovnány s obdobnými údaji naměřenými v dřívější etapě na předchozí dehydratační aparatuře. Ačkoli se objem dehydratační komory i koncentrace sádrovcové suspenze u obou zařízení lišil, byly dosažené časy pro odpovídající si režimy přibližně stejné. Proto byly výsledky jak dřívější tak i nové využity pro konkretizaci příslušných koeficientů v rovnici odvozené pro výpočet nutné doby přeměny dihydrátu na hemihydrát takto:

přeměnu dihydrátu na hemihydrát, tj. chemicky



je možné z hlediska rychlostní závislosti chápat jako kinetickou rovnici obecného tvaru:

$$A \rightarrow B + C \quad (2)$$

kde:  $A$  ... výchozí látka ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )  
 $B, C$  ... produkty ( $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}; \text{H}_2\text{O}$ ).

Při popisu reakčních rychlostí se vychází z koncentrací výchozí látky a produktu v počátečním čase  $t=0$  a v obecném čase  $t$ . Jestliže pro koncentraci výchozí látky v čase  $t=0$  zavedeme označení  $a$ , přičemž koncentrace produktu v tomto čase je nulová, a jestliže v obecném čase  $t$  je koncentrace vzniklého produktu označena symbolem  $x$ , nabude v obecném čase  $t$  koncentrace výchozí látky hodnoty  $a_t = (a-x)$ . Potom je rychlost fyzikálně chemického děje  $v$  chápána jako přírůstek produktu za čas

$$v = \frac{dx}{dt} \quad (3)$$

V souladu s teorií reakční kinetiky lze rychlost přeměny dihydrátu na hemihydrát dále vyjádřit obecným vztahem:

$$\frac{dx}{dt} = k' \cdot (a-x)^n \quad (4)$$

kde:  $dx/dt$  ... rychlost děje  
 $(a-x)$  ... koncentrace výchozí látky v čase  $t$   
 $k'$  ... rychlostní konstanta  
 $n$  ... reakční řád.

Jednotlivé fyzikálně-chemické děje se liší řádem reakce  $n$ , jehož hodnota není zpravidla větší než 2 a může jít i o necelé číslo. Za předpokladu, že  $n < 1$ , lze čas nutný k přeměně dihydrátu vypočítat následovně<sup>3</sup>:

$$\int \frac{1}{(a-x)^n} dx = \int k' dt \quad (4.1)$$

$$(a-x)^{1-n} = k' \cdot t \cdot (n-1) + a^{1-n} \quad (4.2)$$

V čase úplné přeměny nabude koncentrace výchozí látky hodnoty  $(a-x)=0$ . Po dosazení do rov. (4.2.) lze dobu přeměny dihydrátu na hemihydrát vyjádřit tvarem:

$$t = \frac{a^{1-n}}{k' \cdot (1-n)}, \quad (4.3)$$

Doba úplné přeměny dihydrátu na hemihydrát je podle rov. (4.3) nepřímou závislá na hodnotě rychlostní konstanty  $k'$ , která je dle Arrhenia funkcí teploty  $T$ :

$$k' = A' \cdot e^{\frac{-E_a}{R \cdot T}}, \quad (5)$$

kde: $k'$ ... rychlostní konstanta	[mol.l <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> ]
$A'$ ... frekvenční faktor	[mol.l <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> ]
$E_a$ ... aktivační energie	[J.mol <sup>-1</sup> ]
$R$ ... plynová konstanta	[J.K <sup>-1</sup> .mol <sup>-1</sup> ]
$T$ ... teplota	[K]

Pro další řešení byl vysloven předpoklad, že velikost frekvenčního faktoru  $A'$  bude záviset na těch veličinách, které charakterizují průběh osmotického děje<sup>4</sup>, tj. na koncentraci a teplotě dehydratačního roztoku. Veličinou popisující a kvantifikující osmózu je osmotický tlak  $P$ , který z kinetického hlediska souvisí s četností srážek mezi částicemi rozpuštěné látky a membránou. Lze říci, že analogicky závislosti frekvenčního faktoru na počtu srážek molekul u reakcí v plynném stavu, pro který byla jeho kinetická představa vytvořena, bude i u dějů v roztocích záviset hodnota frekvenčního faktoru na počtu srážek částic rozpuštěné látky, a tedy na osmotickém tlaku. Podle Van't Hoffova vztahu osmotický tlak závisí na molární koncentraci roztoku  $c$  a teplotě  $T$ :

$$P = c \cdot R \cdot T \quad (6)$$

Předpokládanou závislost  $A' = f(c, T)$  lze pak navrhnout ve tvaru:

$$A' = \overline{A'} \cdot c \cdot (T - T_o), \quad (7)$$

kde:  $\overline{A'}$ ... měrný frekvenční faktor osmotického děje, při kterém je koncentrace roztoku rovna  $c=1 \text{ mol. l}^{-1}$  a teplota má hodnotu  $T_o = 273,15 \text{ K}$ .

<sup>3</sup> Z obecných matematických zákonitostí vyplývá, že řešení rovnice (4) závisí na velikosti hodnoty  $n$ . Jestliže  $n \geq 1$ , proměnná  $a_i$  se bude pouze asymptoticky přibližovat ose  $t$ , a z fyzikálně-chemického hlediska výchozí látka nebude nikdy zcela spotřebována. Naopak jestliže  $n < 1$ , funkce vykáže průsečík s osou  $t$  a fyzikálně-chemicky dojde k úplnému zreagování výchozí látky. Ke druhé skupině dějů náleží i přeměna dihydrátu na hemihydrát.

<sup>4</sup> Možná souvislost osmózy s dehydratací sádrovce v roztoku soli je popsána níže v rámci návrhu mechanismu dehydratačního procesu. Podle ní je transport dehydratované vody ze sádrovce do roztoku soli vyvolán dějem fyzikálně blízkým osmóze či samotným osmotickým dějem, přičemž obecnému fyzikálnímu pojetí rozpouštědla a roztoku zde odpovídá hydrátová voda a dehydratační roztok.

Po dosazení do rovnice (5) a následně do rovnice (4.3) nabude vztah pro výpočet nutné doby přeměny dihydrátu na hemihydrát tvaru:

$$t = \frac{a^{(1-n)}}{(1-n)} \cdot \frac{e^{\frac{E_a}{R \cdot T}}}{A' \cdot c \cdot (T - T_o)} \quad (4.4)$$

Pro konkrétní podmínky daného experimentu lze rovnici (4.4) zjednodušit, neboť některé proměnné nabudou charakteru konstant. Jelikož bylo použito vždy stejného poměru mezi dávkou sádrovce a objemem dehydratačního roztoku, stává se proměnná  $a$  v podmínkách daného pokusu konstantou. Potom je i výraz  $a^{(1-n)} / (1-n)$  roven konstantě, neboť reakční řád  $n$  je pro danou fyzikálně-chemickou reakci charakteristickou, a tudíž konstantní veličinou. Z téhož důvodu je pro danou fyzikálně-chemickou reakci konstantní i měrný frekvenční faktor. Obě konstanty pak můžeme shrnout do společného koeficientu  $\alpha$ , jehož dosazením do rov. (4.4) nabude původní výraz tvaru:

$$t = \frac{\alpha \cdot e^{\frac{E_a}{R \cdot T}}}{c \cdot (T - T_o)} \quad (4.5)$$

Jelikož i aktivační energie je charakteristikou daného fyzikálně-chemického děje, lze výraz  $E_a/R$  v exponentu rov. (4.5) považovat za konstantu  $\beta$ . Rovnici (4.5) je potom možné upravit do konečného tvaru:

$$t = \frac{\alpha \cdot e^{\frac{\beta}{T}}}{c \cdot (T - T_o)} \quad (4.6)$$

Uvedená závislost bere v úvahu pouze dvě veličiny ovlivňující průběh dehydratačního procesu, a to koncentraci a teplotu dehydratačního roztoku. Z porovnání získaných výsledků na původní statické a pozdější dynamické dehydratační aparatuře však vyplynulo, že nutnou dobu dehydratace ovlivňuje i další veličina, kterou je reakční povrch, zde reprezentovaný proměnnou *měrný povrch*,  $S [m^2 \cdot kg^{-1}]$ .

Uvedené rozšíření proměnných lze promítnout do vztahu (7) pro frekvenční faktor. Z analogie s podobně matematicky vyjádřenými fyzikálně-chemickými závislostmi lze frekvenční faktor vyjádřit jako funkci měrného povrchu ve tvaru:

$$A' = A'_1 \cdot c \cdot S \cdot (T - T_o), \quad (7.1)$$

kde:  $A'_1$  měrný frekvenční faktor pro jednotkové hodnoty měrného povrchu reagující látky, koncentrace i teploty dehydratačního roztoku

Po dosazení lze rovnici (4.4) napsat ve tvaru:

$$t = \frac{a^{(1-n)}}{(1-n)} \cdot \frac{e^{\frac{E_a}{R \cdot T}}}{A'_1 \cdot c \cdot S \cdot (T - T_o)}, \quad (4.7)$$

anebo po úpravách provedených vzhledem ke konstantním podmínkám daného pokusu a zjednodušení výpočtu:

$$t = \frac{\alpha \cdot e^{\frac{\beta}{T}}}{c' \cdot S \cdot (T - T_0)}, \quad (4.8)$$

kde:  $c'$ ..... molální koncentrace [ $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ ]

Statistickým postupem vyjádřené koeficienty  $\alpha$  a  $\beta$  pak umožnily konkretizovat rovnici (4.8) ve tvaru:

$$\tau = \frac{e^{\frac{27698,31}{T} - 58,8184}}{S \cdot c' \cdot (T - T_0)} \quad (4.9)$$

Pro ilustraci hodnověrnosti odvozené rov. (4.9) jsou v tab. 2 uvedeny experimentálně stanovené a výpočtově odvozené časy nutné doby přeměny v závislosti na zvoleném dehydratačním režimu a za použití chloridu vápenatého jako dehydratačního roztoku.

Tab. 2: Porovnání hodnot skutečně naměřených a vypočtených dle rov. (4.9)

Teplota [K]	Nutná doba přeměny pro různé koncentrace dehydratačního roztoku $\text{CaCl}_2$ [min]							
	30 %		35 %		40 %		45 %	
	Naměř.	Vypoč.	Naměř.	Vypoč.	Naměř.	Vypoč.	Naměř.	Vypoč.
378	82	78	74	67	60	59	47	52
383	--	--	30	27	20	23	18	21
388	--	--	--	--	12	10	8	8

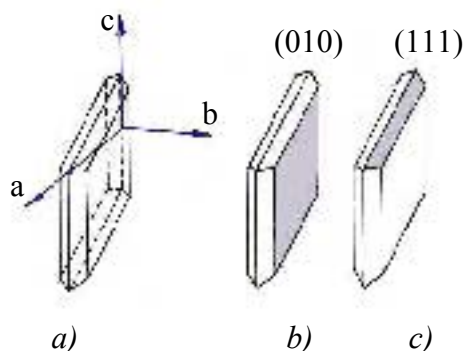
Experimentálně bylo prokázáno, že uvedená rovnice vykazuje platnost pro výpočet nutné doby přeměny dihydrátu na hemihydrát na všech vyvinutých aparaturách bez ohledu na velikost dehydratační komory, způsob vsádky sádrovce a zřejmě i druh dehydratační chloridové soli (zkoušeny byly dvě, a to  $\text{CaCl}_2$  a  $\text{NaCl}$ , pro které byla platnost konkretizované rovnice (4.9) prokázána).

## 2.4 Návrh mechanismu vzniku jednotlivých forem sádry

V rámci problematiky spojené se síranovými pojivy byly paralelně zkoumány možnosti přípravy  $\alpha$ -sádry nejen způsobem dehydratace v roztoku soli, ale též způsobem hydrotermálního zpracování v autoklávu, přičemž výsledky byly srovnávány i s vlastnostmi laboratorně připravené  $\beta$ -sádry. Na základě výsledků uskutečněných studií a experimentálních prací byl pak mj. navržen i popis mechanismu vzniku jednotlivých forem hemihydrátové sádry.

Východiskem odvození byl předpoklad, že dehydratací uvolňovaná krystalová voda bude ze sádrovcových zrn přednostně unikat těmi rozhraními, která se vyznačují nejnižšími vazebnými silami. Je logické, že těmto místům budou odpovídat směry nejdůležitějších štěpných ploch. Zda se uplatní jediný či více směrů štěpnosti, bude záviset jednak na krystalografických charakteristikách sádrovce a současně na podmínkách dehydratace. Sádrovec se vyznačuje dokonalou štěpností podle (010) a zřetelnou podle (111), viz obr.7, 8. Nabízí se tedy, že morfologie dehydratací vzniklého hemihydrátu může odpovídat tvarům lístkovitým, pokud bude voda unikat a zrno se destruovat pouze ve směru hlavní štěpnosti, ale i prizmatickým, pokud se uplatní též štěpnost podle (111). Lze však připustit i takovou situaci, kdy voda bude ze sádrovcového zrna odcházet velmi šetrným způsobem, který nevyvolá jeho zjevné porušení. I když vzhledem k reorganizaci krystalové mřížky dojde i zde ke změně morfologie, budou vzniklá zrna vnějším ohraničením odpovídat dokonalým a masivním monokrystalům hemihydrátu. Jak výše

uvedeno, tvorba popsaných morfologických forem je podmíněna způsobem dehydratace, konkrétně jde o rozdíl mezi vnější tenzí a tenzí uvnitř sádrovcového zrna.



Obr. 7: Schéma krystalu sádrovce a) hlavní směr krystalových os b) směr štěpnosti (010) c) směr štěpnosti (111)



Obr. 8: Zrna energosádrovce Počerady, zvětšení 2000x

Jsou-li zrna sádrovce dehydratována při normálním atmosférickém tlaku pouze zvýšením teploty, nabývá vnitřní tenze páry vyšších hodnot než tlak vnější. K tomuto jevu dochází proto, že ustanovující se rozhraní lze chápat jako kapiláry, a podle fyzikálních zákonitostí je tenze páry v kapiláře vždy větší než tenze páry vnější. Vzniklým tlakovým rozdílem pak nastává snadná destrukce původního zrna v hlavním směru štěpnosti (010), jejímž důsledkem je více či méně rozlískovaná pseudomorfóza po sádrovci. Uvedeným mechanismem tedy vzniká  $\beta$ -sádra, viz obr.8.



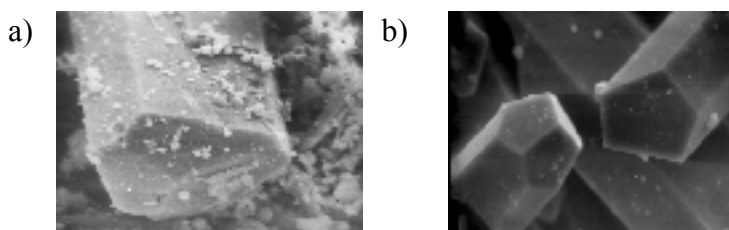
Obr. 9: Xenomorfní zrna  $\beta$ -sádry připravené dehydratací za teploty 150°C a za normálního atmosférického tlaku, zvětšení 2000x

Další případ nastane tehdy, je-li vnější tlak zvýšen a dehydratace probíhá v prostředí nasycené vodní páry tak, jak je tomu za běžných podmínek při autoklávování. Těmito vnějšími vlivy se zmenší rozdíl mezi vnější a vnitřní tenzí par natolik, že molekuly vody, uvolňované z krystalové mřížky po dosažení kritické hodnoty kinetické energie, budou nuceny unikat už ne jenom podle hlavního, nýbrž i podle vedlejšího směru štěpnosti. Výsledkem bude vydělení hemihydrátových novotvarů z původního sádrovcového zrna podle popsaných směrů štěpnosti, a to ve formě hypautomorfních subtilních tyčinkovitých zrn  $\alpha$ -sádry.



Obr. 10: Hypautomorfni zrna  $\alpha$ -sádry připravené v autoklávu dehydratačním režimem 135°C/8 hod bez mineralizátoru, zvětšení 2000x

Na rozdíl od obou předchozích předpokládá třetí případ naprostou absenci vodní páry. Jde tedy o děj výhradně v kapalném prostředí, který nastává při zcela ideálním dehydratačním režimu v autoklávu (zpravidla jen za použití mineralizátoru) a vždy při dehydrataci v roztoku soli. I zde budou mít molekuly hydrátové vody tendenci opouštět po dosažení kritické hodnoty kinetické energie své rovnovážné polohy v krystalu sádrovce. Avšak únik vody ze sádrovce v tomto prostředí, které postrádá expanzivní charakter páry, bude pouze důsledkem usměrněných srážek jednotlivých molekul vody, a nevyvolá proto zřejmé destrukční poruchy. Za usměrňenost toku molekul zodpovídá opět rozdíl mezi tenzí uvnitř dehydratujícího se sádrovcového zrna a tenzí vnějšího prostředí, zde odpovídající podle Raoultových vztahů rozdílu mezi tenzí rozpouštědla a roztoku. Únik vody z původních sádrovcových zrn bude tedy důsledkem děje velmi podobného osmóze, snad dokonce přímo osmózy, a jeho důsledkem bude vznik  $\alpha$ -sádry ve formě velkých prizmatických zrn.



Obr.11: Automorfni zrna  $\alpha$ -sádry připravená a) v autoklávu dehydratačním režimem 135°C/8 hod za použití 0,03 % kyseliny jantarové jako mineralizátoru b) v roztoku NaCl dehydratačním režimem N25/105, zvětšení 2000x

### Závěr k problematice přípravy $\alpha$ -sádry dehydratací v roztoku soli

Lze konstatovat, že na laboratorní úrovni byl vyvinut a jako konstrukční prototyp vyroben jednokomorový dehydrátor pro přípravu  $\alpha$ -sádry beztlakovým způsobem v roztoku soli, který je bez problémů převoditelný do poloprovozních podmínek.

Vhodné parametry dehydratačního režimu lze předem vypočítat z rovnice (4.9) pro optimální dobu přeměny, a to nejen pro roztok chloridu vápenatého, ale i chloridu sodného, který se ukazuje jako velmi nadějný, a patrně i pro další soli. Bylo prokázáno, že nutná doba přeměny souvisí mj. i s molekulovou hmotností použité dehydratační soli, a tudíž jako nejvhodnější se jeví molární, event. molární vyjádření koncentrace dehydratačního roztoku.

Závěrem lze konstatovat, že za podmínky správně zvoleného dehydratačního režimu a správně vedeného sušení produktu je možné na vyvinutém prototypovém zařízení získat  $\alpha$ -sádro vysoké kvality, která je rovnocenná komerčním  $\alpha$ -sádrám připravovaným hydrotermálně v autoklávu.



## II. VÁPNO

### Vypalované hydraulické vápno na bázi fluidního popílku

#### Úvod

V České republice se využívá k výrobě elektrické energie hlavně tepelných elektráren. Je to dáno geografickou polohou státu a reliéfem krajiny, který neumožňuje v dostatečné míře využít k uspokojení poptávky jiný zdroj, a také tím, že na území České republiky se nalézají četná ložiska uhlí. I když existuje řada velmi perspektivních alternativních zdrojů, jejich příspěvek se může pohybovat v řádu jen několika procent. Proto budou s největší pravděpodobností ještě dlouhou dobu obstarávat výrobu elektrické energie elektrárny tepelné. Spalování uhlí však s sebou přináší řadu problémů. Jedná se především o emise, a to zejména  $\text{SO}_x$ , při jejichž úniku do atmosféry ve velkém množství vznikají tzv. kyselá deště a jejichž negativní vliv na životní prostředí je všeobecně znám. Jedním z používaných způsobů k odstranění  $\text{SO}_x$  je relativně nová fluidní technologie spalování.

Na rozdíl od běžného odsiřování, které čistí kouřové plyny až po spalování v dalším stupni procesu v pračce za kotlem, fluidní technologie umožňuje likvidaci škodlivin přímo v kotli. Vlastní spalování zde probíhá tak, že se drobně drcené palivo přivádí do kotle s regulovaným množstvím spalovacího vzduchu, a to pod hladinu lože. Lože je umístěno ve spodní části fluidního kotle. Tvoří ho struska, vápenec, případně inert. Působením přiváděného vzduchu vrstva vře a chová se jako kapalina, odtud název fluid – kapalina, přičemž palivo vyhořívá s účinností až 90 %. Vápenec, který je přimícháván k palivu, slouží k reakci s oxidem siřičitým vznikajícím oxidací síry obsažené v uhlí a uvolňované během hoření. Reakcí vápence s  $\text{SO}_2$  vzniká tuhý produkt, který je součástí popela a který je dle technologických míst odvalu blíže označován jako fluidní popílek ložový a filtrový.

Fluidní popílků mají výrazně odlišné vlastnosti oproti popílkům vysokoteplotním neboli klasickým. Co do mineralogické skladby sestávají fluidní popílků vedle křemene z hlinitokřemičité amorfni fáze, nerozpustného anhydritu a volného vápna. Díky tomuto složení vykazují po rozmíchání s vodou určité zpevnění vlivem probíhajících hydratačních procesů, ovšem jejich využití jako samostatného pojiva je vysoce riskantní z důvodu objemové a termodynamické nestability. Jde o to, že hydratace fluidních popílků se po stránce kvalitativní ubírá cestou tvorby ettringitu a sádrovce z výše zmíněných reaktivních složek, tj. anhydritu, hlinitokřemičité fáze a volného vápna. Ke vzniku hydrosilikátů, hydroaluminátů a hydroaluminátferitů vápenatých prakticky nedochází, neboť jim příslušející nehydratované vápenaté fáze jsou ve fluidních popílcích zastoupeny pouze marginálně. Toto je způsobeno nízkou teplotou spalování, při které je téměř vyloučena tvorba vápenatých fází adičním způsobem a při které může pouze v nepatrné míře docházet ke vzniku aluminátů a feritů vápenatých za nižších teplot způsobem substitučním. Vzhledem k chemismu a částečně i mineralogii fluidních popílků lze však připustit, že by mohly být v určité limitní koncentraci zapracovány do pojiv příbuzného chemicko mineralogického složení, přičemž jako takovéto pojivo se přímo nabízí portlandský cement. Výzkumné práce zabývající se tímto směrem využití fluidních popílků samozřejmě již existují, dospívají však většinou k závěru, že zvláště s ohledem na zajištění objemové stálosti vzniklého směsného cementu smí být dávkování fluidních popílků jen poměrně nízké.

Proto řešená problematika předpokládala využití fluidních popílků pro výrobu takových hydraulických pojiv, do kterých by byly spotřebovávány v podstatně vyšších dávkách. Bylo navrženo odzkoušet, zda takovéto maltoviny bude možné připravit jak cestou přímého smíchávání fluidních popílků s příslušným pojivem, které se pak budou typově blížit tzv. umělým neboli směsným hydraulickým vápnům, tak i cestou využití fluidních popílků na straně surovinových vstupů pro vypoal maltovin typu tzv. přírodního neboli vypalovaného hydraulického vápna. V obou

případech jde o vývoj maltoviny, která by se dobře uplatnila všude tam, kde je zapotřebí pojiva s dostatečnou plasticitou, ale zároveň i určitou pevností a objemovou stálostí, tedy především v průmyslu výroby maltových a omítkových směsí.

Výzkum v oblasti přípravy vypalovaného hydraulického vápna na bázi fluidního popílku, který je níže popsán, byl doposud realizován ve dvou etapách. Stávající etapa navazuje na předchozí studii, která byla zaměřena na prvotní posouzení reálnosti přípravy hydraulického pojiva s fluidním popílkem jako základní součástí surovinové báze a měla zodpovědět dvě stěžejní otázky. První z nich se týkala toho, zda výpalem surovinové moučky, připravené z fluidního popílku jako nositele hydraulických oxidů a vysokoprocenního vápence, lze vůbec vypálit materiál obsahující hydraulické slinkové minerály. Druhá otázka byla vázána na kladný výsledek první, a spočívala v tom, zda při výpalu hydraulické maltoviny nedochází k tepelnému rozkladu síranu vápenatého, a tudíž k nežádoucímu zpětnému uvolnění oxidů síry do okolní atmosféry.

V rámci studie bylo zjištěno, že výpalem vápna a fluidního popílku, jako dvou základních složek surovinové moučky, hydraulické pojivo připravit lze a že při tomto procesu v rozsahu pálicích teplot 1100°C až 1250°C nedochází k uvolňování SO<sub>3</sub>. Na základě těchto výsledků byly pro další práci sestaveny dvě základní varianty dvousložkové surovinové moučky, z nichž první zahrnovala vysokoprocenní vápenec a fluidní popílek filtrový v poměru 2:1 (dále vzorek A) a druhá opět vysokoprocenní vápenec a fluidní popílek ložový v poměru 2,5:1 (dále vzorek B). Kromě těchto dvousložkových variant surovinové moučky byly připraveny jejich trojsložkové analogy s Fe-korekcí. Skladba trojsložkové surovinové moučky z vápence, filtrového popílku a Fe-korekce vykazovala poměry 2:1:0,06 (dále vzorek C), trojsložková surovinová moučka s popílkem ložovým měla složení 2,5:1:0,1 hm. dílů (dále vzorek D).

Kvůli posouzení event. tepelného rozkladu CaSO<sub>4</sub> byly vzorky surovinových mouček nejprve podrobeny chemické analýze a poté laboratorně vypáleny na čtyři různé teploty od 1100 °C do 1250 °C. U vypálených slinků byla znovu uskutečněna chemická analýza a rozbor fázového složení. Následně byly vzorky rozduřeny na požadovanou jemnost a podrobeny zkouškám pevnosti v tlaku. Paralelně byl u vzorků sledován průběh hydratačního procesu<sup>5</sup>.

## **1. Složení vypálených slinků**

Vypálené slinky byly podrobeny chemické analýze a stanovení fázového složení metodou RTG-difrakční analýzy a optické mikroskopie.

### **1.1 Chemické složení**

Aby bylo možné posoudit vliv pálicí teploty na zpětný rozklad CaSO<sub>4</sub>, byl porovnáván chemismus surovinových mouček s chemismem příslušných vzorků po výpalu. Kvůli objektivitě vyhodnocení bylo chemické složení mouček přepočteno na nový základ, zmenšený o ztrátu žíháním, tedy na teoretický stav po výpalu, viz tab. 3 až 6.

---

<sup>5</sup> K experimentálním pracím byly použity fluidní popílky z elektrárny Hodonín a vysokoprocenní vápenec z cementárny Mokrý. Z téže cementárny byla i Fe-korekce, která byla přidávána v trojsložkových surovinových moučkách C a D.

Tab. 3: Chemické složení surovinových mouček

	Vzorek A	Vzorek B	Vzorek C	Vzorek D
<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	0,02	0,01	0,01	0,01
<b>SiO<sub>2</sub></b>	14,1	12,3	12	12,8
<b>MnO</b>	0,02	0,01	0,04	0,03
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	3	1,41	3,79	3,11
<b>MgO</b>	1,83	1,02	1,72	1,06
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	7,16	5,76	6,22	5,93
<b>TiO<sub>2</sub></b>	0,23	0,19	0,21	0,19
<b>CaO</b>	40,8	44,35	43,16	42,2
<b>SO<sub>3</sub></b>	2,79	2,54	2,71	2,58
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	0,12	0,05	0,06	0,03
<b>K<sub>2</sub>O</b>	0,39	0,33	0,28	0,31
<b>ztráta žiháním</b>	28,9	31,9	29,61	31,1
<b>Σ</b>	99,36	99,87	99,81	99,35

Tab.4: Chemické složení surovinových mouček po odečtu ztráty žiháním v % hm.

	Vzorek A	Vzorek B	Vzorek C	Vzorek D
<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	0,03	0,01	0,01	0,01
<b>SiO<sub>2</sub></b>	19,87	18,08	17,06	18,63
<b>MnO</b>	0,03	0,01	0,06	0,04
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	4,23	2,07	5,39	4,53
<b>MgO</b>	2,58	1,5	2,45	1,54
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	10,09	8,46	8,84	8,63
<b>TiO<sub>2</sub></b>	0,32	0,28	0,3	0,28
<b>CaO</b>	57,53	65,18	61,36	61,44
<b>SO<sub>3</sub></b>	3,96	3,73	3,85	3,76
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	0,17	0,07	0,09	0,04
<b>K<sub>2</sub>O</b>	0,55	0,48	0,4	0,45
<b>ztráta žiháním</b>	0	0	0	0
<b>Σ</b>	99,36	99,87	99,81	99,35

Tab. 5: Chemické složení vypálených slinků

	vzorek A				vzorek B			
	1100°C	1150°C	1200°C	1250°C	1100°C	1150°C	1200°C	1250°C
<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	0,027	0,034	0,034	0,035	0,009	<0,005	<0,005	0,011
<b>SiO<sub>2</sub></b>	19,81	20,32	20	17,82	20,94	19,3	20,23	18,68
<b>MnO</b>	0,046	0,048	0,046	0,043	0,025	0,024	0,025	0,026
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	3,97	4,12	3,96	3,84	2,42	2,2	2,34	2,4
<b>MgO</b>	2,27	2,33	2,16	1,95	1,39	1,22	1,27	1,2
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	9,36	9,55	9,7	8,71	8,8	8,42	8,72	8,18
<b>TiO<sub>2</sub></b>	0,32	0,324	0,321	0,286	0,3	0,29	0,292	0,27
<b>CaO</b>	59,33	57,6	59,03	62,41	61,25	63,46	62,39	64,79
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	0,18	0,17	0,117	0,097	0,1	0,086	0,048	0,044
<b>K<sub>2</sub>O</b>	0,37	0,287	0,286	0,22	0,34	0,379	0,216	0,217
<b>SO<sub>3</sub></b>	3,86	3,87	4,01	4,06	3,59	3,73	3,71	3,69
<b>volné CaO</b>	30,05	23,24	15,43	15,99	33,29	25,79	20,41	19,63

Tab. 6: Chemické složení vypálených slinčků

	vzorek C				vzorek D			
	1100°C	1150°C	1200°C	1250°C	1100°C	1150°C	1200°C	1250°C
<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	0,024	0,015	0,025	0,024	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005
<b>SiO<sub>2</sub></b>	20,06	18,99	17,36	17,79	20,87	19,64	18,09	18,47
<b>MnO</b>	0,08	0,075	0,085	0,073	0,085	0,69	0,062	0,062
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	6,02	5,62	5,98	5,63	6,12	5,2	4,78	4,57
<b>MgO</b>	2,33	2,08	1,89	1,98	1,45	1,3	1,17	1,2
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	9,38	9,27	8,49	8,64	8,71	8,51	7,84	7,99
<b>TiO<sub>2</sub></b>	0,32	0,307	0,277	0,283	0,298	0,283	0,259	0,264
<b>CaO</b>	56,67	58,97	60,43	61,29	57,96	60,76	63,48	62,66
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	0,169	0,143	0,119	0,088	0,097	0,075	0,054	0,055
<b>K<sub>2</sub>O</b>	0,304	0,288	0,265	0,194	0,352	0,334	0,207	0,256
<b>SO<sub>3</sub></b>	3,85	3,83	3,88	3,94	3,64	3,79	3,7	3,78
<b>volné CaO</b>	27,28	14,62	13,56	12,13	30,92	25,92	17,05	14,68

U všech čtyř vzorků A až D se chemické složení surovinových mouček přepočtené na stav bez ztráty žíháním a z nich různými teplotami vypálených slinčků vždy poněkud lišilo. Pozorované změny však s teplotou výpalu nevykazovaly žádnou pravidelnou tendenci, a tedy měly pouze statistickou povahu. Jelikož se uvedené týká nejen CaO, MgO, alkálií a hydraulických oxidů, ale též sledovaného SO<sub>3</sub>, je jasné, že ve daném rozsahu páticích teplot 1100 – 1250 °C k rozkladu CaSO<sub>4</sub> nedocházelo.

Z chemismu slinčků lze dále, dle stanoveného obsahu volného vápna, soudit na ovlivnění tvorby slinčkových minerálů výškou páticí teploty. U všech čtyř vzorků A až D volné vápno s rostoucí teplotou výrazně klesalo, a tudíž je možno konstatovat, že bylo postupně spotřebováváno k intenzivnější tvorbě vápenatých silikátových, aluminátových a feroaluminátových fází. Přídavek Fe-korekce v surovinové bázi C i D lze proto vyhodnotit jednoznačně pozitivně, neboť se pravidelně projevil poklesem obsahu volného CaO oproti dvousložkovým bázím A a B. Nejnížší obsah volného vápna vykázal slinčok C vypálený na teplotu 1250 °C, což předznamenává nejvyšší podíl nových slinčkových minerálů.

## 1.2 Mineralogické složení

Mineralogické složení bylo sledováno RTG-difrakční analýzou a u vzorků podrobených výpalu na 1250°C též optickou mikroskopií.

Z průběhu rentgenogramů vyplynulo, že se zvyšující se páticí teplotou docházelo ke zlepšování fázového složení vypálených slinčků. Postupně se totiž snižoval obsah volného vápna, gehlenitu a anhydritu, které byly hlavními identifikovanými fázemi při výpalu na 1100 °C, a naopak vzrůstal podíl belitu, brownmilleritu a u páticí teploty 1250 °C došlo již i k počátečnímu vzniku alitu.

Reakcí mezi vápnem, hlinitou amorfní fází z popílku a anhydritu rovněž z popílku došlo ke vzniku minerálu C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>CaSO<sub>4</sub>, tzv. Kleinovy soli, což potvrzuje, že anhydrit se přednostně vázal do tohoto minerálu a proto se nerozkládal. Z dalších minerálů byla ve všech vzorcích identifikována přítomnost volného vápna, CaO, a dále též slinčkového minerálu brownmilleritu, C<sub>4</sub>AF. Podle chemismu a známého mechanismu tvorby slinčkových minerálů lze vedle vyjmenovaných minerálů předpokládat i přítomnost trikalciualuminátu, jehož bazální difrakční linie však koinciduje s velmi intenzivními liniemi volného CaO a β-C<sub>2</sub>S, a proto není vyhodnotitelná.

Optické mikroskopii byly podrobeny pouze slinčky vypálené na teplotu 1250 °C. Všechny vykázaly přítomnost belitu, který však byl mimořádně jemnozrný, a proto nemohl být metodou bodové integrace objektivně kvantifikován. Ze subjektivního vizuálního vyhodnocení však bylo zřejmé, že kromě belitu, který vytvářel velmi drobná hnědě zbarvená zrna, je ve všech vzorcích

dále zastoupen i C<sub>3</sub>A a brownmillerit. Vzorky C a D mimo to vykazovaly přítomnost modře zbarvených zrn alitu. Jeho množství bylo ve vzorku D nižší než ve vzorku C, kde bylo odhadnuto na cca 10 %.

K provedeným mineralogickým rozborům lze závěrem konstatovat, že nejvhodnější složení měly slinky vypálené na 1250 °C, z nichž lepší mineralogii vykazaly vzorky C a D ze surovinové moučky s Fe-korekcí. Tato podle provedených analýz působila jako intenzifikátor pálicího procesu a vedle vyššího podílu C<sub>4</sub>AF umožnila především intenzivnější tvorbu β-C<sub>2</sub>S a vznik počátečních podílů alitu. Ze srovnání vzorků C a D měl dle výsledků optické mikroskopie lepší skladbu vzorek C, u něhož byl pozorován vyšší obsah alitu.

### 1.3 Technologické vlastnosti

Vzhledem k malé výtěžnosti výpalů byly u vzorků provedeny pouze zkoušky pevnosti na mikrotrámečcích z cementových past připravených s vodním součinitelem subjektivně odpovídajícím kašim normální konzistence. Výsledky měření jsou uvedeny v tab. 7 a 8.

Tab. 7: Technologické vlastnosti vzorků A a B

Sledovaná vlastnost	Refer. vzorek <sup>+</sup>	Vzorek A				Vzorek B			
		1100°C	1150°C	1200°C	1250°C	1100°C	1150°C	1200°C	1250°C
<b>Vodní součinitel w [-]</b>	0,32	0,53	0,44	0,36	0,36	0,55	0,45	0,41	0,39
<b>Pevnost v tlaku [MPa]</b>									
1 den	16,3	1,4	3,0	10,6	12,2	0,6	1,4	6,0	6,4
3 den	26,1	2,3	4,9	14,4	14,8	1,1	1,7	7,7	7,5
7 den	39,1	3,0	5,6	14,9	19,0	1,6	2,0	8,9	10,1
28 den	53,9	9,8	13,6	21,7	28,3	6,3	6,3	14,8	19,0
56 den	61,9	16,2	16,5	26,2	31,2	10,8	8,8	17,6	22,2
90 den	67,4	18,9	19,7	35,8	38,3	13,2	13,3	17,9	24,0

<sup>+</sup> CEM II/B-S32,5N

Tab. 8: Technologické vlastnosti vzorků C a D

Sledovaná vlastnost	Refer. vzorek <sup>+</sup>	Vzorek C				Vzorek D			
		1100°C	1150°C	1200°C	1250°C	1100°C	1150°C	1200°C	1250°C
<b>Vodní součinitel w [-]</b>	0,32	0,52	0,36	0,3	0,31	0,54	0,47	0,34	0,37
<b>Pevnost v tlaku [MPa]</b>									
1 den	16,3	0,7	9,6	13,4	14,7	0,8	1,2	9,6	7,4
3 den	26,1	1,4	13	15,8	20,1	1,2	2,3	14,6	8,6
7 den	39,1	3,6	14,6	18,6	29,7	1,4	2,2	18,9	13,7
28 den	53,9	4,1	18,4	22,9	47,2	4,3	5,5	27,5	28,6
56 den	61,9	6,4	24,8	30,2	57,2	9,0	12,9	33,6	37,5
90 den	67,4	7,7	24,7	33,1	59,0	10,0	14,3	42,2	42,2

<sup>+</sup> CEM II/B-S32,5N

I přes subjektivní stanovení požadovaného množství záměsové vody odpovídaly příslušné hodnoty vodního součinitele přímo úměrně podílu volného CaO ve slincích. Pevnosti všech vzorků byly závislé na teplotě výpalu, a tudíž na jejich fázovém složení. U vzorků s vysokým podílem gehlenitu a nízkým podílem belitu, tj. při teplotě 1100 °C a 1150 °C, byly pevnosti velice nízké. K jejich výraznému nárůstu došlo při pálicí teplotě 1200 °C a zejména pak 1250 °C. Nejvyšší pevnosti, již velice blízké referenčnímu struskoportlandskému cementu, měl vzorek C vypálený na 1250 °C s nejvyšším obsahem alitu. Z hlediska časové závislosti vykazovaly všechny vzorky při uložení v prostředí nasycené vodní páry přibližně logaritmický nárůst pevností. Přesto u vzorků vypálených na teplotu 1100 °C a 1150 °C dosahovaly pevnosti dlouhodobé zpravidla jen počátečních pevností odpovídajícího vzorku vypáleného na teplotu 1250 °C. Je tedy zřejmé, že

hydraulicita slinků vypalovaných do teploty 1150 °C je zcela nedostatečná, naopak nad 1250 °C již velmi dobrá.

#### 1.4 Sledování hydratačního procesu

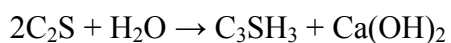
Metodou RTG-difrakční analýzy byl v počátečních stádiích hydratace ve všech vzorcích identifikován portlandit jako hydratační zplodina volného vápna. Vedle něj vzorky, které byly vypáleny na teplotu 1100 °C, vykazaly jako nové hydratační zplodiny ettringit, sádrovec, nízký podíl monosulfátu a většinou i  $C_4AH_{13}$ . Mechanismus vedoucí k tvorbě popsaných minerálů byl zřejmě takový, že přítomná Kleinova sůl přešla do monosulfátu, zatímco na znech  $C_3A$  s dostupným podílem rozpouštějícího se anhydritu II se vytvořil ettringit. Postupnou difusí vody do vnitřních částí zrn  $C_3A$  docházelo k jeho hydrataci na minerál  $C_4AH_{13}$ , který se kvůli transportní zábraně tvořené ettringitem na jeho povrchu jen minimálně zúčastňoval další reakce s dosud přítomným anhydritem II, a ten proto postupně přecházel pouze na dihydrát. Při vyšších pálicích teplotách docházelo obvykle kvůli absenci anhydritu II pouze ke vzniku monosulfátu z Kleinovy soli a minerálu  $C_4AH_{13}$  z  $C_3A$ . Jenom výjimečně byl ve vzorcích identifikován i ettringit, přičemž není vyloučeno, že jeho identifikační linie odpovídaly hlinitoželezitému trisulfátu,  $C_3(AF)3CaSO_4 \cdot 32H_2O$ , vznikajícímu z  $C_4AF$ .

S dobou uložení docházelo u popsaných hydratačních zplodin pouze k nevýrazným kvantitativním změnám. Tyto spočívaly v určitém snížení obsahu portlanditu některých vzorků, který s přítomným  $CO_2$  zreagoval na kalcit. Hydratovaný kalciumsulfoaluminátový systém zůstal prakticky beze změn. Avšak vedle toho bylo pozorováno postupné snižování difrakčních linií náležejících belitu, resp. i alitu, které zprostředkovaně signalizuje tvorbu jinak amorfních C-S-H fází.

Termické analýze byly podrobeny jen slinky vypálené na 1250 °C. Na čáře diferenciálně termické vykazaly všechny analyzované vzorky nejprve velmi hlubokou, zpravidla zdvojenou endotermní prodlevu, která odpovídala dehydrataci všech přítomných hydratačních produktů, tzn. C-S-H fází, ettringitu, monosulfátu,  $C_4AH_{13}$  a sádrovce. Po krátkém indiferentním pásmu na tuto prodlevu navázal ostrý endoeffekt dehydroxilace  $Ca(OH)_2$ , který přešel v hlubokou a někdy zdvojenou endoprodlevu rozkladu uhličitanu vápenatého. Vzhledem ke komplikovanosti první endotermie byly kvantifikaci čáry termogravimetrické podrobeny pouze endotermické prodlevy rozkladu  $Ca(OH)_2$  a  $CaCO_3$ . Na základě stanovených ztrát žháním byl proveden výpočet obsahu  $H_2O$ , připadajícího na  $Ca(OH)_2$  a  $CaCO_3$ , který byl kvůli objektivnímu posouzení průběhu hydratačního procesu vztažen na základ po odečtu celkové ztráty žháním:

$$\sum Z\check{Z}_p = (\Delta Z\check{Z}_p + \Delta Z\check{Z}_k \cdot \frac{M_{H_2O}}{M_{CO_2}}) \cdot \frac{100}{100 - \sum Z\check{Z}}$$

U vzorků A a B, které byly čistě belitické, bylo dále možné z vypočtené podílu vody na hydroxid a karbonát vápenatý stechiometricky stanovit množství belitu zhydratovaného mezi prvním a devadesátým dnem uložení :



$$\Delta C_2S_{HYDR} = \left( \sum Z\check{Z}_{p90d} - \sum Z\check{Z}_{p1d} \right) \cdot \frac{2M_{C_2S}}{M_{H_2O}}$$

Míra hydratace těchto dvou vzorků pak byla posuzována na základě srovnání podílu zhydratovaného  $\Delta C_2S_{HYDR}$  s podílem původního  $C_2S$ , viz tab. 9, jehož obsah byl vypočten stechiometricky přes obsah  $SiO_2$  v daném slinku:

$$C_2S = SiO_2 \cdot \frac{M_{C_2S}}{M_{SiO_2}}$$

Tab. 9: Kvantifikace hydratačních zplodin

Sledovaný parametr	Označení vzorku			
	A 1250°C	B 1250°C	C 1250°C	D 1250°C
$\sum Z\check{Z}_p$ [%] 1 den	3,97	5,24	2,84	2,90
3 den	4,33	5,72	3,53	3,73
90 den	6,04	6,79	4,55	5,23
$\sum Z\check{Z}_{p 90d} - \sum Z\check{Z}_{p 1d}$ [%]	2,07	1,55	1,71	2,33
$\sum C_2S$ [%]	51,00	54,00	---	---
$C_2S_{hydr}$ [%]	39,00	30,00	---	---

U všech vzorků se s dobou uložení zvyšoval obsah  $Ca(OH)_2$  vyjádřený jako  $\sum Z\check{Z}_p$ , který odpovídá hydrataci belitu, event. i alitu. Kvantifikace tohoto parametru poměrně dobře korespondovala i s vývojem pevností. Z toho vyplývá, že ke zpevňování struktury slinků docházelo v podstatě jen vlivem hydratace belitu, event. alitu a přínos od tvorby hydratovaných kalciumsulfosaluminátových fází byl jen okrajový. Z kvantifikace vzorků A a B je zřejmé, že i přes téměř stejný původní obsah  $C_2S$  ve slinku je zhydratovaný podíl této fáze prakticky o čtvrtinu vyšší u vzorku A. Nižší míra hydratace vzorku B pak byla v souladu i s dosahovanými pevnostmi, které byly ve srovnání se vzorkem A podstatně nižší.

### Závěr k problematice vypalovaného hydraulického vápna na bázi fluidního popílku

Závěrem lze konstatovat, že při vhodné skladbě a vhodném pálicím režimu vzniká ze surovinové moučky na bázi vysokoprocenního vápence a fluidního popílku slinek s hydraulickými schopnostmi, díky nimž dosahuje po proběhlé hydrataci velmi dobrých technologických vlastností. Problematickou okolnost, týkající se možného rozkladu anhydritu, lze považovat za vyřešenou identifikací Klainovy soli, která vzniká interakcí mezi síranem vápenatým a v systému zastoupenými kalciumalumináty. Pro další ověření byly uskutečněny i podrobné chemické rozborů vypálených slinků, kterými bylo jednoznačně potvrzeno, že ve zkoumaném intervalu pálicích teplot k rozkladu  $CaSO_4$  nedochází.

## III. CEMENT

### Zvýšení hydraulicity belitických cementů

#### Úvod

Problematika zvýšení hydraulicity belitických cementů byla řešena v souvislosti s využitím podsítného recyklátů ze stavebních a demoličních odpadů jako jedné ze surovin pro výpal portlandských slinků.

I když stavební sutě tvoří v České republice výrazný podíl na celkové produkci odpadních látek, jsou dnes již ve velké míře recyklovány a ve stavebnictví zpětně využívány. Tak např. v roce 2005 činily stavební sutě přes 36 % produkce všech odpadů, s tím, že v plánu odpadového hospodářství ČR byla stanovena jejich recyklace a zpětné využití ve stavebnictví na hodnotu 50 % do konce r. 2005 a na hodnotu 75 % do konce r. 2012. Recyklace stavebních sutí totiž vede k výraznému omezení zátěže životního prostředí, neboť přispívá ke snížení objemu odpadů ukládaných na skládky, určené především pro nevyužitelné odpady komunální, a zároveň umožňuje nemalou úsporu primárních surovin, zejména stavebního kamene a šterkopísků, kterým je v řadě případů rovnocennou náhradou.

Při recyklaci zůstává prakticky nevyužita pouze jejich nejnížší frakce, tzv. podsítné. Jelikož podsítné má po stránce kvalitativní velmi podobnou chemickou skladbu jako suroviny pro výpal portlandského slinku, byla uskutečněna studie jeho možného využití v tomto směru. Bylo

prokázáno, že jako surovina k výpalu slinku podsítné recyklátů využitelné je, ovšem pouze v kombinaci s vysokoprocentním vápencem, neboť obsahuje jen velmi nízký podíl CaO a naopak vysoké procento SiO<sub>2</sub>. Dále bylo experimentálně zjištěno, že mnohem více než příprava běžného alitického slinku je efektivnější příprava slinku belitického.

Efektivita tohoto řešení spočívá jednak ve využití zvýšeného podílu podsítného a dále v podstatně nižší náročnosti na tepelnou energii během pálicího procesu. Výsledky provedeného výzkumu totiž dospěly k závěrům, že pro výpal belitického slinku je možné dávkovat vyšší podíl podsítného k vysokoprocentnímu vápenci, daný poměrem 1:2,25, než u běžného slinku alitického, kde tento poměr činí minimálně 1:3. Výpal belitického slinku mimo to probíhal zcela bez problémů v laboratorní peci při teplotě 1250 °C, resp. v modelové rotační peci při teplotě žárového konce cca 1400°C, zatímco minimální teplota laboratorního výpalu slinku alitického byla 1450 °C. Vedle popsaných pozitivních stránek výpalu belitického slinku však bylo zároveň ověřeno, že belitický cement na bázi modifikace  $\beta$ -C<sub>2</sub>S se vyznačuje jen velmi nízkou hydratační rychlostí a zřejmě i hydraulickou schopností. Z tohoto důvodu byla experimentálně odzkoušena možná modifikace belitického cementu urychlovači, avšak toto řešení nevedlo k žádnému progresivnímu zlepšení dané situace. Proto byla v dalším navržena možnost úpravy samotné surovinové moučky, která by vyvolala strukturní změny, a tudíž zvýšení reaktivity  $\beta$ -C<sub>2</sub>S či potencionální tvorbu vysokoteplotních modifikací C<sub>2</sub>S. K uvedené úpravě bylo navrženo použití K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, potaše. Vzhledem k existenci minerálu KC<sub>23</sub>S<sub>12</sub> se totiž předpokládalo, že draselné ionty by mohly ochotně substituovat ionty vápenaté ve struktuře C<sub>2</sub>S, tím by mohlo dojít v důsledku strukturních poruch ke zvýšení vnitřní energie systému a následně ke zvýšení hydraulicity. Postupovalo se tak, že byla provedena modifikace surovinové moučky dávkou K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> v řadě 0, 2 a 4 % (dále vzorky B0, B2 a B4), vzniklé vzorky byly podrobeny poloprovoznímu výpalu v modelové rotační peci s následnou studií fázového složení, technologických vlastností a průběhu hydratačního procesu.

## 1. Fázové složení vypálených belitických slinků

Metodou mikroskopické bodové integrace bylo stanoveno, že vzorek B0 je čistě belitický slinek, ve vzorku B2 se kromě belitu objevovaly stopově krystaly alitu a slinek B4 obsahoval navíc nepatrné množství volného CaO, lemovaného přechodně vzniklými krystaly alitu. Ve slinku B2 a B4 bylo patrné lamelování belitických zrn, svědčící o přítomnosti vysokoteplotních modifikací belitu  $\alpha$ - a  $\alpha'$ -C<sub>2</sub>S. V mezerní hmotě všech vzorků převládá C<sub>3</sub>A nad C<sub>4</sub>AF. Zastoupení jednotlivých slinkových minerálů bylo ve všech vzorcích přibližně stejné, viz tab. 10.

Změna fázového složení vzorků modifikovaných byla evidentní i z rentgenogramů belitických cementů. Zatímco vzorek nemodifikovaný obsahoval čistě  $\beta$ -C<sub>2</sub>S, vykázaly oba modifikované slinky mimo něj též přítomnost vysokoteplotních modifikací  $\alpha'$ - i  $\alpha$ -C<sub>2</sub>S.

Vliv modifikace uhličitánem draselným se tedy projevil příznivěji než byl původní předpoklad, a to tak, že jako intenzifikátor pálicího procesu umožnil i při relativně nízké pálicí teplotě, viz výše, tvorbu vysokoteplotních modifikací C<sub>2</sub>S, které mají oproti  $\beta$ -C<sub>2</sub>S lepší hydraulické schopnosti. Vedle popsaných minerálů byly v rentgenogramech slinků modifikovaných 2 % a 4 % potaše pozorovány také difrakce náležející arkanitu, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Tab.10: Fázové složení slinků v hm. %

Fáze	Označení slinku		
	B0	B2	B4
C <sub>3</sub> S	-	stopy	0,2
C <sub>2</sub> S	85	84,3	85,6
C <sub>3</sub> A	9,4	9,8	8,8
C <sub>4</sub> AF	5,6	5,9	5
Cvol	-	-	0,4
<b>Celkem</b>	100	100	100



## 2. Technologické vlastnosti belitických cementů

Po převodu belitických slinků na cementy semletím s 5 % sádrovce byly stanoveny jejich základní technologické vlastnosti, viz tab. 11.

Tab.11: Technologické vlastnosti belitických cementů

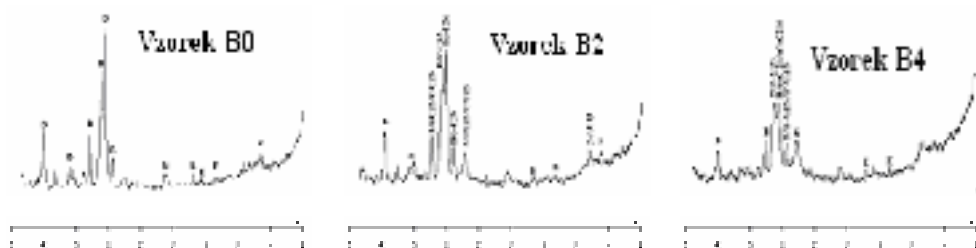
Sledovaná vlastnost	Vzorek B0	Vzorek B2	Vzorek B4
<b>Jemnost mletí - Blaine</b> [ $\text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$ ]	400	400	400
<b>Tuhnutí - Normální hustota</b> [-]	0,27	0,30	0,50
Počátek tuhnutí [hod:min]	0:20	0:03	=> 0:00
Doba tuhnutí [hod:min]	0:39	0:08	=> 0:00
<b>Pevnost v tlaku</b> [MPa] – 1 den	5,6	4,8	0,9
3 dny	14,8	9,1	6,1
7 dnů	14,2	17,9	10,8
14 dnů	14,4	26,2	13,5
28 dnů	14,2	32,9	17,2
<b>Pevnost v tahu za ohybu</b> [MPa] – 1 den	2,4	2,4	1,0
3 den	4,5	4,5	2,6
7 dny	3,9	5,5	3,4
14 dnů	3,2	8,7	3,4
28 dnů	3,6	6,9	4,3

Značný nárůst vodního součinitele vzorku B4 byl vyvolán tím, že ihned po nadávkování vody začínal tento vzorek tuhnut, a proto byl kvůli zpracovatelnosti dodatečně zředován vodou. Jelikož efekt rychlého tuhnutí byl pozorován i u vzorku B2, došlo se k závěru, že se síran draselný, identifikovaný ve slincích modifikovaných potaši, chová jako vysoce účinný urychlovač tuhnutí. Mechanismus jeho působení spočívá v tvorbě podvojného síranu vápenatodraselného, a tudíž vyvázání sádrovce jako regulátoru tuhnutí, přičemž cement pak tuhne jako slinek. Prvotní rychlé zpevnění je potom dáno okamžitou hydratací  $\text{C}_3\text{A}$  na  $\text{C}_4\text{AH}_{13}$ . Pro potvrzení uvedené hypotézy bylo ke vzorku cementu B4 přidáno dalších 6 % sádrovce stechiometricky vypočtených na vyvázání  $\text{K}_2\text{SO}_4$  a udržení koncentrace  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  jako regulátoru tuhnutí na minimální výši 4 %. Provedená úprava se projevila při zachování původního vodního součinitele jednak zlepšením konzistence rozmíchané pasty a dále prodloužením tuhnutí na počátek rovný 5 minutám a dobu tuhnutí rovnou 1,5 hodině.

Ke sledovaným technologickým vlastnostem lze dále konstatovat, že provedená modifikace vedla k zásadnímu zlepšení pevností cementu B2. Pevnosti cementu B4 byly negativně ovlivněny jednak příliš vysokou hodnotou vodního součinitele a dále i předčasným tuhnutím cementové pasty před zaformováním zkušebních těles.

## 3. Průběh hydratačního procesu belitických cementů

Hydratační proces byl sledován prostřednictvím stanovení mineralogického složení cementových past po předem zvolené době hydratace.



Obr.12: Rentgenogramy cementových past, 14dnů hydratace

Z rentgenogramů vzorků, viz obr.1, bylo zřejmé, že obsah  $\beta$ -C<sub>2</sub>S v cementové pastě B0 se s dobou uložení snižoval jen nepatrně, naopak výrazný pokles jeho obsahu nastal u cementové pasty B4. U žádného vzorku nebyl pozorovatelný portlandit. Jediným identifikovatelným novým hydratačním produktem vzorku B0 byl ettringit, ke kterému v případě vzorků B2 a B4 přibyl minerál C<sub>4</sub>AH<sub>13</sub>. Jeho přítomnost potvrzuje teorii o tvorbě podvojného síranu ze sádrovice a arkanitu, která má za následek přímou reakci C<sub>3</sub>A s vodou na uvedenou C-A-H fázi. Při vyhodnocení termické analýzy byl na čáře diferenciálně termické pozorován nejprve společný endoeffekt dehydratace C-S-H fází, ettringitu, C<sub>4</sub>AH<sub>13</sub> a podvojného síranu. Po navazujícím indiferentním pásmu křivka v některých případech pokračovala malou endotermou dehydroxilace Ca(OH)<sub>2</sub> a byla zakončena endoeffektem rozkladu CaCO<sub>3</sub>. Kvantifikace fázového složení, uskutečněná z čáry termogravimetrické, je uvedena v tab. 12.

Tab. 12: Kvantifikace hydratačního procesu cementových past

Sledovaný parametr	Doba hydratace											
	1 den			3 dny			7 dnů			14 dnů		
	B0	B2	B4	B0	B2	B4	B0	B2	B4	B0	B2	B4
Obsah Ca(OH) <sub>2</sub> v cementové pastě [%]	0	0	0	0	0	0	0	0	2,8	0	1,2	4,1
Obsah CaCO <sub>3</sub> v cementové pastě [%]	1,9	3,0	4,5	2,3	4,54	5,9	2,1	3,9	3,5	2,1	3,4	2,4
Obsah CaO z Ca(OH) <sub>2</sub> a CaCO <sub>3</sub> v cem. pastě [%]	1,1	1,7	2,5	1,3	2,5	3,3	1,2	2,2	4,1	1,2	2,8	4,5
Obsah CaO z Ca(OH) <sub>2</sub> a CaCO <sub>3</sub> vztaž. na cement [%]	1,3	2,2	3,6	1,6	3,2	4,7	1,4	3,0	5,9	1,4	3,7	6,5
Obsah C <sub>3</sub> S <sub>2</sub> H <sub>3</sub> v cem. pastě [%]	6,5	10,3	15,4	7,7	15,5	20,1	7,2	13,5	24,9	7,3	17,3	27,5
Podíl zhydratovaného C <sub>2</sub> S na cement [%]	7,9	13,4	22,4	9,5	19,6	29,1	8,8	18,3	36,3	8,9	22,7	40,2
Podíl nezhydratovaného C <sub>2</sub> S na slinok [%]	76,7	70,2	62,1	75,0	63,7	55,0	75,6	65,1	47,5	75,6	60,5	43,4

Lze říci, že kinetika hydratace belitických cementů je řízena úbytkem C<sub>2</sub>S, neboť ten je jejich hlavní pojivou složkou. Experimentálně bylo prokázáno, že rychlosti úbytku dosud nezhydratovaného C<sub>2</sub>S vyhovuje za laboratorních podmínek uložení (T=konst., w=konst.) kinetická reakce I. řádu, daná obecným vztahem:

$$\frac{dx}{dt} = k' \cdot (a - x) \quad (1)$$

a po úpravě exponenciální závislosti:

$$(a - x) = a \cdot e^{-k' \cdot t}, \text{ resp.} \quad (2)$$

$$C_2S_t = C_2S_0 \cdot e^{-k' \cdot t}, \quad (3)$$

kde: C<sub>2</sub>S<sub>t</sub> ..... obsah dosud nezhydratovaného C<sub>2</sub>S v cementové pastě, vztažený na slinok, v době hydratace t [%]

C<sub>2</sub>S<sub>0</sub> ..... obsah C<sub>2</sub>S ve slinok [%]

t ..... doba hydratace [dny]

k' ..... rychlostní konstanta [den<sup>-1</sup>].

Z příslušných hodnot uvedených v tab. 3 byla rovnice (3) konkretizována pro jednotlivé belitické cementy ve tvaru:

$$\text{cement B0: } C_2S_t = 79,4 \cdot e^{-0,0047 \cdot t}, \quad (4)$$

$$\text{cement B2: } C_2S_t = 74,3 \cdot e^{-0,0170 \cdot t}, \quad (5)$$

$$\text{cement B4: } C_2S_t = 70,0 \cdot e^{-0,0394 \cdot t}, \quad (6)$$

Z uvedených rovnic lze dále vyjádřit např. dobu, za kterou zhydratuje 95 %  $C_2S$ , tj. jeho převážná část, a hydratační proces tak bude prakticky ukončen. Pro vzorek cementu B0 se tato doba činí cca 640 dnů, u vzorku B2 175 dnů a u vzorku B4 pouze 75 dnů.

Ačkoliv dosažené výsledky jsou nepochybně zatíženy určitou chybou měření, jsou vypočtené rozdíly natolik významné, že z nich lze učinit závěr o oprávněnosti provedené modifikace surovinové moučky pro výpal belitického cementu.

### **Závěr k problematice zvýšení hydraulicity belitických cementů**

Z výsledků popsaného výzkumu vyplynulo, že jedinou možností vedoucí ke zvýšení hydraulicity belitu je zásah do jeho struktury, který je nutný provést na úrovni surovinové moučky. Prokázalo se, že navržená modifikace uhlíčanem draselným je skutečně účinná. Dle přítomnosti vysokoteplotních modifikací  $\alpha$ - $C_2S$  a  $\alpha'$ - $C_2S$  ve slínku se lze domnívat, že potaš působí jako intenzifikátor pálicího procesu, přičemž navazujícími technologickými zkouškami a studiem hydratačního procesu byla tato domněnka víceméně potvrzena.

Závěrem lze shrnout, že výsledný efekt uskutečněné modifikace byl natolik přínosný, že při dávce 2 % potaše se 28 denní pevnosti zvýšily až na hodnotu 33 MPa oproti původním 14 MPa belitického cementu referenčního.

## **ZÁVĚR**

Na příkladech výzkumu realizovaného v oblasti technologie výroby sádry, vápna a cementu je demonstrován hlavní trend výzkumu a vývoje v celém průmyslu výroby maltovin. Ten není samozřejmě možný bez znalosti a nových poznatků z vědeckých oborů a průběžného rozvoje technických oborů. Zde např. bylo pravidelně využíváno novodobých analytických metod a teoretických podkladů z oblasti mineralogie a fyzikální chemie v částech základního výzkumu, jakož i nových konstrukčních prvků, jejichž využití bylo umožněno rozvojem automatických regulačních jednotek v části aplikovaného výzkumu.

## VÝHLED BUDOUCÍ ČINNOSTI

V okruhu pedagogické činnosti se předpokládá pokračování ve výuce stávajících předmětů, event. v budoucnu předmětů souvisejících. Z hlediska zaměření oboru by bylo žádoucí posílení výuky učební látky spadající nyní do předmětu „Maltoviny“, resp. jeho rozdělení na dva předměty, a to „Cementářství“ a „Vápenictví a sádrařství“, pro které by byly vypracovány náležité učební osnovy. Nadále bude probíhat vedení diplomantů, výchova doktorandů a předpokládá se výběr a výchova vhodného nástupce.

Vědecko výzkumná činnost bude i nadále orientována na vývoj hydraulických, síranových, event. dalších anorganických pojiv především s využitím druhotných surovin. Výzkum bude stejně jako doposud podporován mezioborovými teoretickými podklady, zejména z oblasti fyzikální chemie, silikátové chemie a mineralogie.

Aplikovaný výzkum bude orientován na vývoj, zavedení výroby a uvedení na trh dalších výrobků typu suchých matových směsí. Např. v současné době je za podpory MPO ČR dokončován vývoj unikátního systému stínění proti ionizujícímu záření X-Ray Stop, jemuž bude nutno v budoucnu přizpůsobit určité technologické uzly ve výrobě suchých maltových směsí a nové výrobky této řady bude nutné uvést na tuzemský i zahraniční trh.

V publikační činnosti se zaprvé předpokládá dokončení učebních textů pro výuku stávajících předmětů. Co se týče odborných příspěvků, bude zintenzivněna snaha o jejich uveřejňování ve významných periodících, zejména zahraničních. I napříště bude organizována pedagogicko vědecká konference Maltoviny a mezinárodní kongres Silichem, v obou případech se snahou o zvýšení odborné a mezinárodní prestiže. Rovněž se předpokládá další spolupráce s redakční radou časopisu *Ceramics*.

## LITERATURA

- [1] STARK, J.,; WICHT, B. Zur Historie des Gipses, *ZKG International*, Nr. 10/1999, 52 r., p. 527-533.
- [2] ŠATAVA, V. Equilibrium in the System  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ - $\text{H}_2\text{O}$ , *Journal of the American Ceramic Society*, 1974.
- [3] ŠATAVA, V. Die Kinetik der Dehydratation von Gipstein in flüssigem Wasser, *Zement-Kalk-Gips*, Nr. 6/1971.
- [4] FISCHER, K. W., USCHMANN, W.: Die Erzeugung von Alpha-Hemihydratgips in technischen Salzlösung, *Silikatechnik* 15 (1964) Nr. 11.
- [5] FRIDRICHOVÁ, M.; ZEMÁNKOVÁ/HA VLÍČKOVÁ, Š.; ZLÁMAL, P.; DVOŘÁK, J., Beitrag zur Dehydratation vom Gipstein in Salzlösungen. In FISCHER, H-B. *16. ibausil-Internal. Baustofftagung*, 1<sup>st</sup> ed. Weimar: F. A. Finger Institut Bauhaus-Univ. Weimar 2006. p.897-904, ISBN 3-00-018263-2.
- [6] FRIDRICHOVÁ, M., NOVÁK, J., DVOŘÁKOVÁ, V. Vývoj zpomalovače tuhnutí sádry. *Beton Technologie Konstrukce Sanace 2001*, vol. 1, no. 5, ISSN 1213-3116, p. 35-37.
- [7] FRIDRICHOVÁ, M., NOVÁK, J., ZEMÁNKOVÁ, Š. Alpha-gypsum preparation in a salt solution, In FISCHER, H-B. *15. ibausil-Internal. Baustofftagung*, 1<sup>st</sup> ed. Weimar: F. A. Finger Institut Bauhaus-Univ. Weimar 2003, p.189-198, ISBN 3-00-010932-3.
- [8] FRIDRICHOVÁ, M., ZEMÁNKOVÁ, Š. Příprava alfa-sádry v roztoku soli. Zborník prednášok z IX. Medzinárodnej konferencie *Construmat 2003 – Conference about structural materials*. 1<sup>st</sup> ed. Štúrovo, Stavebná fakulta STU v Bratislave, 2003, p. 132 – 134, ISBN 80-227-1926-9.
- [9] FRIDRICHOVÁ, M. Vývoj a vlastnosti  $\alpha$ -sádry. In SIČÁKOVÁ, A. a kol. *Zborník príspevkov zo VII. vedeckej konferencie s medzinárodnou účasťou*. 1<sup>st</sup> ed. Košice: Technická univerzita v Košiciach Stavebná fakulta, 2002, p. 75-78, ISBN 80-7099- 816-4.
- [10] FRIDRICHOVÁ, M.; DVOŘÁK, K.; VEHOVSKÁ, L.; KULÍSEK, K. Verwertung der Fließbettflugaschen zur Herstellung von hydraulischen Bindemitteln. In FISCHER, H-B. *16. ibausil-Internal. Baustofftagung*, 1<sup>st</sup> ed. Weimar: F. A. Finger Institut Bauhaus-Univ. Weimar 2006. p.905-912, ISBN 3-00-018263-2.
- [11] FRIDRICHOVÁ, M.; WAGNER, Š; DVOŘÁK, K. Směsné hydraulické pojivo na bázi fluidního popílku, *Konference – Ekologie a nové stavební hmoty a výrobky*, 2006, BRNO, ISBN 80-239-7146-8, p. 273 – 279.
- [12] DVOŘÁK, K.; BENDA, J. Příprava maltoviny typu hydraulického vypalovaného vápna. In *Maltoviny 2005*. Brno, VUT v Brně. 2005. p. 38 - 45. ISBN 80-214-3081-8.
- [13] FRIDRICHOVÁ, M., DVOŘÁK, K., FRIDRICH, R. Omítky. Vydavatelství ERA, Brno 2005, ISBN 80-7366-004-0.
- [14] BELLMANN, F.; MÖSER, B.; STARK, J.: New approaches to ordinary Portland cement hydration in the early hardening stage. *Proceedings of the 11th ICCI*, 2003, Durban.
- [15] STARK, J., MASER, B.; BELLMANN, F.: Ein neues Modell der Zementhydratation. In. *Ibausil – 15. Internationale Baustofftagung*, 24.-27. September 2003, Weimar. Band 1., s. 15-31. F.A.Finger-Institut für Baustoffkunde, Bauhaus-Universität Weimar. ISBN 3-00-010932-3.
- [16] STANĚK, J. Vlastnosti belitického slínku. In VUSTAH *Sborník přednášek VII. konference „Nové stavební hmoty a výrobky“*. 1<sup>st</sup> ed. Brno: Výzkumný ústav stavebních hmot, 2003, p. 58 – 68.
- [17] STARK, J.; MÖSER, B.; BELLMANN, F.: New Approaches to Ordinary Portland Cement Hydration in the Early Hardening Stage. In the proceedings of : *The 5th International Symposium on Cement and Concrete*. Shanghai, Tongji University Press 2002.

- [18] FRIDRICHOVÁ, M., KULÍSEK, K., BRAUNER, J. Utilization of Recycled Concrete Materials in the Cement Industry, *Cemento Hormigón*. Ediciones cemento, S.L. Madrid 2006. ISSN 0008-8919.
- [19] FRIDRICHOVÁ, M., GEMRICH, J. Building Recyclates as a Partial Material Source for Portland Clinker Baking. *Cement International*, Verlag Bau + Technik GmbH, Erkrath 2006, ISSN 1610-6199.
- [20] FRIDRICHOVÁ, M.; BRAUNER, J.; ZLÁMAL, P.; NOVÁK, J. Rohmehlmodifikation zum Brennen des Belitklinkers. In FISCHER, H-B. 16. *ibausil-Internal. Baustofftagung*, 1<sup>st</sup> ed. Weimar: F. A. Finger Institut Bauhaus-Univ. Weimar 2006. p.147-154, ISBN 3-00-018263-2.
- [21] FRIDRICHOVÁ, M. Kinetika hydratace belitického cementu. In *Ceramics – Silikáty*, Institute of Chemical Technology, Prague and Institute of Inorganic Chemistry, Academy of Sciences of the Czech Republic, Praha 2006, ISSN 0862-5468.
- [22] FRIDRICHOVÁ, M., VEHOVSKÁ, L., ZLÁMAL, P. Kinetics of belitic cement hydration, *Sborník konference Termanal 2005*, Slovak University of Technology, 1<sup>st</sup>ed. Stará Lesná, 2005.

## ABSTRACT

The conception binder is a specific Czech expression for inorganic building bonding agents. The main representatives of these materials are gypsum, lime and Portland cement. These are three types of binding materials, the development of which followed as the logical consequence from the composition of most frequent rocks of the Earth's surface. It is therefore hard to expect a development of a new binder of similar importance. All these three binders are currently produced industrially in demanded quality and therefore it could be said that further research of this materials is not necessary. However the science and the research continue to make progress also in this ancient area of human activity and they go in principle in two directions. The first direction is concentrated on the development of new and on the innovation of existing technologies and the second on the improvement of environmental protection, primarily on the utilization of waste raw materials. Examples of such research for all three binder types are the subject of the presented theses.

The research in the area of gypsum binders is illustrated on the development of unconventional method of  $\alpha$ -gypsum preparation in the salt solution. The mentioned subject refers to the main problem of nearly total absence of literature sources and therefore it was necessary to base the work predominantly only on original research. The results of this research can be summarized so, that there was developed the prototype of the structural dehydrator for the preparation of  $\alpha$ -gypsum by the pressure free method which is transferable into pilot plant conditions. The parameters of the dehydration process can be selected in advance, following the equation derived for the optimal transformation time of gypsum into hemihydrate. Under the conditions of correctly selected dehydration mode and correctly controlled drying process of the product it is possible to obtain on the developed pilot equipment  $\alpha$ -gypsum of high quality.

The research in the area of lime binders is illustrated on the development of the binder type obtained by burning hydraulic lime with fluid bed fly ash which is a component of the raw mix composition. The solution of these problems called to find the answer to two fundamental questions. The first question concerns the problem whether it is possible to burn the hydraulic lime at all, and the second if during this process the decomposition of the calcium sulphate doesn't take place accompanied by the release of  $\text{SO}_x$  into atmosphere. The experimental works showed that the assumption of the hydraulic lime formation based of fluid bed fly ash was correct. The obtained product contained besides negligible quantity of alite, mainly belite,  $\text{C}_3\text{A}$  and brownmillerite as hydraulic minerals and owing to the Kleins-salt the feared decomposition of calcium sulphate takes not place. The final version of the developed binder showed very positive economical balance and very good technological properties.

The problems of increasing the hydraulic properties of belitic cements, which represents the research in the area of cement binders, was solved in connection with the utilization of recycled materials from building wastes as one of the components for burning of Portland clinker. It was proved that in combination with limestone the recycled materials can be utilized. The burning of clinker was without problems in the laboratory and in the pilot equipment too. In the same time it was found out that the belitic cement based only on  $\beta\text{-C}_2\text{S}$  has very low hydraulic power. Therefore the modification of raw mix was proposed which caused structural changes and by it the increase of  $\beta\text{-C}_2\text{S}$  reactivity or the possible formation of high-temperature  $\text{C}_2\text{S}$  modifications. The use of  $\text{K}_2\text{CO}_3$  was proposed for the mentioned treatment and it was proved that the proposed procedure is really effective. The method made possible the formation of high-temperature modifications of  $\alpha$  - and  $\alpha'$ -  $\text{C}_2\text{S}$  and owing to their reactivity the hydraulic power was substantially improved and consequently the physico-chemical properties of the belitic cement were improved too.