

VĚDECKÉ SPISY VYSOKÉHO UČENÍ TECHNICKÉHO V BRNĚ

*Edice Habilitační a inaugurační spisy, sv. 427*

*ISSN 1213-418X*

**Martin Tchingnabé Palou**

**NÍZKOENERGETICKÉ  
ANORGANICKÉ SPOJIVÁ  
V SÚSTAVE**

**CAO-SIO<sub>2</sub>-AL<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-FE<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SO<sub>3</sub>-(H<sub>2</sub>O)**

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

Fakulta chemická

Ústav chemie materiálů

**Doc. Dr. Ing. Martin Tchingabé Palou**

**Nízkoenergetické anorganické spojivá v sístave  
CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SO<sub>3</sub>-(H<sub>2</sub>O)**

Low-Energy inorganic binders  
in CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SO<sub>3</sub>-(H<sub>2</sub>O) system

**Téza prednášky k profesorskému menovaciemu riadeniu  
v odbore „Chémia, technológia a vlastnosti materiálov“**



**Brno 2012**

**Kľúčové slová**

Oxidové systémy spojív, hydráty, nízkoenergetické cementy, alternatívne suroviny a palivá, nanocementy

**Keywords**

Binder oxide systems, hydrates, low-energy cements, alternative raw materials and fuels, nanocements

© Martin Tchingnabé Palou, 2012

ISBN 978-80-214-4542-0

ISSN 1213-418X

## OBSAH

I. ÚVOD .....	5
II. VÝVOJ NÍZKOENERGETICKÝCH SAB CEMENTOV .....	6
III. LABORATÓRNA PRÍPRAVA NÍZKOENERGETICKÝCH SAB CEMENTOV .....	10
IV. ŠTÚDIUM HYDRATAČNÝCH VLASTNOSTÍ MODELU SAB CEMENTOV .....	11
V. VYUŽITIE ALTERNATÍVNYCH SUROVÍN PRI VÝPALE PORTLANDSKÉHO SLINKU .....	13
VI. NÍZKOENERGETICKÉ SPOJIVÁ NA BÁZE ZMESOVÝCH PORTLANDSKÝCH CEMENTOV .....	21
VII. VYUŽITIE ALTERNATÍVNYCH PALÍV PRI VÝPALE PORTLANDSKÉHO SLINKU .....	23
VIII. NANOCEMENT .....	24
IX. ZÁVER .....	28
X. ABSTRACT .....	29
XI. ZOZNAM POUŽITEJ LITERATÚRY .....	30

## *Predstavenie autora*

### **Doc. Dr. Ing. Palou Tchingnabé Martin**

Dátum a miesto narodenia: 3. 09. 1962, Dissing-Léré, Čadská republika

#### **Tituly a vedecké hodnosti:**

- 1983 – 1985 DEUG (Diplome d'Études Universitaires et Générales), Université de N'Djamena, République du Tchad
- 1987 – 1992 Chemický inžinier (Ing.), CHTF SVŠT Bratislava,
- 1992 – 95 Interné doktorandské štúdium Doktor (Dr.) ekvivalent (PhD.), CHTF, STU Bratislava
- 2003 Habilitácia (doc.), CHPTF, STU, Bratislava.

#### **Zamestnanie:**

1995 – FCHPT STU, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, SR

2008 – Čiastočné zamestnanie na FCH VUTBrPurkyňova 464/118, 612 00 Brno, ČR

#### **Vedecké a publikačné činnosti**

Základné a aplikované vedeckovýskumné aktivity v oblasti silikátových materiálov a silikátového priemyslu, autor alebo spoluautor výrobnotechnologických projektov.

- Člen riešiteľského kolektívu Copernicus CIPA CT 940105
- Zástupca grantu VEGA 2/703/0571/085/20
- Zodpovedný riešiteľ grantu VEGA1/0245/03
- Zodpovedný riešiteľ grantu VEGA 1/0571/08
- Spoluriešiteľ grantu APVT No. 20-015904
- Zodpovedný riešiteľ grantu VEGA No. 1/0934/11
- Zástupca zodpovedného riešiteľa grantu VEGA 2/0064/12

Doposiaľ autor alebo spoluautor 33 článkov v časopisoch registrovaných vo WOS s IF, 1 monografia, 5 príspevkov v zborníkoch svetových alebo Európskych kongresov, 42 príspevkov v zborníkoch odborných konferencií, 1 patent a pod. Práce boli citované viac než 80 x inými autormi. Recenzent pre zahraničné a domáce časopisy, domáce a zahraničné granty.

#### **Pedagogická činnosť**

Prednášky, semináre a laboratórne cvičenia vo všetkých stupňoch štúdií (bakalárske, inžinierske a doktorandské). Garant predmetov: Anorganické spojivá, Keramické materiály, Špeciálna technológia anorganických materiálov, Procesy a zariadenia silikátového priemyslu, Keramické materiály a spojivá a pod. Školiteľ 5 doktorandov, 14 diplomantov a 13 bakalárov. Členom v odborových komisiách doktorského štúdia „Chémia materiálov“ a „Anorganická technológia a materiály“.

#### **Udelené štátne vyznamenanie a ceny**

Úrad priemyselného vlastníctva SR ÚPV SR udelil doc. Dr. Ing. Martinovi Palouovi čestné uznanie ceny „JÁNA BAHÝĽA 2010“ v kategórii „Stredné a veľké podniky s 50 a viac zamestnancami“ v súvislosti s vynálezom „Patent SK 286943 – Spôsob výroby portlandského slinku s využitím kryštalickej vysokopečnej trosky“.

Iné aktivity: Člen TNK 40 (Technická normalizačná komisia) pre maltoviny, vápenca vláknocementové výrobky, člen výboru pre certifikáciu CO-SMK. 2003-2005 reprezentoval Slovensko na zasadnutí Európskej komisie pre cement a stavebné vápno (CEN/TC 51).

## I. ÚVOD

Cementársky priemysel patrí k priemyselným odvetviam s najvyššou spotrebou prírodných surovín a energie. Vo svete sa produkuje približne 2,30 miliárd ton cementu s priemernou emisiou 0,75 až 0,85 ton CO<sub>2</sub> na jednu tonu vyrobeného cementu, čo predstavuje 5 až 8 % podielu celosvetovej emisií CO<sub>2</sub>. Podstatná časť emisie CO<sub>2</sub> pochádza z termického rozkladu vápenca a zo spaľovania fosilných palív. Energetická spotreba výroby jednej tony cementu, suchým spôsobom v modernej krátkej rotačnej peci a s výmenníkmi tepla, pohybuje medzi 3,0 až 3,5 GJ. Energetická náročnosť výroby cementu spojená s emisou skleníkových plynov viedla odborníkov, vedcov, technológov, environmentalistov a výrobcov k vývoju nízkoenergetických spojív v sustáve CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SO<sub>3</sub>-(H<sub>2</sub>O) a k rozvoju binárnych až ternárnych zmesových cementov. Zúžitkovávanie vhodných priemyselných odpadov a vedľajších produktov, jednak na výrobu portlandského slinku a jednak na prípravu nízkoenergetických spojív v sustáve CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SO<sub>3</sub>-(H<sub>2</sub>O) a zmesových cementov by bolo nesporne veľkým prínosom. Z tohto pohľadu existujú aj obrovské možnosti efektívneho nakladania s odpadmi vo forme energetického zhodnocovania. V posledných rokoch sa v cementárskom priemysle pri výpale portlandského slinku vo veľkom využívajú rôzne alternatívne palivá (opotrebované pneumatiky, kaly odpadových vôd, plasty, papiere, odpady z mäsovo kotných múčok a ďalšie). Veľkým prínosom pre znižovanie energetickej náročnosti a environmentálnych dopadov výroby cementov sú nízkoenergetické sulfoaluminátové belitové cementy. Ich prínos spočíva v zníženej teplote výpalu slinku o 200 °C oproti teplote výpalu portlandského slinku (1450 °C) a tým v zníženej energetickej náročnosti ich výroby. Ďalej dochádza k významnému zníženiu emisie CO<sub>2</sub>. Tento pozitívny efekt je daný zníženou energetickou náročnosťou ich výroby – zníženou spotrebou fosilných palív. Surovinové zmesi obsahujú menej karbonátových surovín, ale viac priemyselných odpadov (elektrárenský popolček, troska, karbidové vápno, kaly z výroby hliníka a ďalšie).

Práca sumarizuje niektoré výsledky autora v oblasti vývoja a aplikácie nízkoenergetických cementov na báze sulfoaluminátových belitových cementov a nových zmesových cementov. Prínos autora pre vedeckú komunitu ako aj pre študentov je zhrnutý do šiestich samostatných kapitol. Ku každej kapitole sú uvedené vlastné publikácie autora.

Súhrn výsledkov práce autora je nasledovný:

- Aplikácie algoritmu na výpočet rovnovážnych fázových asociácií v oxidovom systéme CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SO<sub>3</sub> a následne na identifikáciu asociácií relevantných pre sulfoaluminátové belitové cementy (SAB).
- Využitie alternatívnych surovín pri výrobe portlandského slinku, zmesových cementov a sulfoaluminátových belitových cementov, čo výrazne pomohlo pri riešení problematiky znižovania emisie CO<sub>2</sub> a energetickej náročnosti výroby cementov.
- Štúdium hydratačných pochodov SAB cementov (mechanizmus, kinetiky vzniku ettringitu a podmienky jeho stability), čo prinieslo nové vedecké poznatky v oblasti silikátovej chémie.
- Štúdium vplyvu fosforečnanov vápenatých a apatitov z alternatívnych palív na báze mäsovo-kostnej múčky na reaktivitu surovinovej zmesi pri výpale portlandského slinku v rotačnej peci. Dosiahnuté výsledky boli inšpiráciou k výskumu syntetických bioanorganických materiálov pre medicínske aplikácie.
- Syntéza a charakterizácia nanocementú”. Táto téma predstavuje zaujímavú oblasť budúceho výskumu cementu na molekulárnej úrovni.
- Patent s názvom „Spôsoby výroby portlandského slinku s využitím kryštalickej vysokopečnej trosky: Patentový spis 286943, 2009“, ktorý dnes umožňuje páliť slinok vo VSH Turňa nad Bodvou s najnižším emisným faktorom CO<sub>2</sub> vo svete.

## II. VÝVOJ NÍZKOENERGETICKÝCH SAB CEMENTOV

Hlavným motívom, ktorý stál pri zrode výskumu sulfoaluminátových belitových (ďalej len SAB) cementov, bola predstava o znížení skleníkových plynov a energetickej náročnosti výpalu portlandského slinku [1-13]. Príprava surovinovej múčky, výpal slinku pri teplote 1450 °C a mletie cementu si vyžaduje v najmodernejšom cementárskom závode so suchým spôsobom 3300 kJ/kg slinku [2]. Okrem energetickej náročnosti, príprava portlandského cementu je sprevádzaná mnohými negatívnymi dopadmi na životné prostredie (devastácia prírody ťažbou surovín a emisia CO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, prachu a pod).

Spotreba cementu sa nepatrne zvyšuje jednak v dôsledku dynamického ekonomického vývoja mnohých štátov, jednak kvôli požiadavke spoločností na náročné stavebné infraštruktúry. Doposiaľ bolo vyvinuté úsilie o vývoj a prípravu zmesových cementov pri zužitkovaní sekundárnych alebo alternatívnych prírodných surovín [14-20] a iných tzv. nízkoenergetických cementov, tiež nazývanými ako „ecocementy“.

Sulfoaluminátové belitové cementy (SAB) predstavujú novú generáciu nízkoenergetických cementov, ktoré sa dajú pripraviť v teplotnom intervale 1200 – 1250 °C. Hlavné mineralogické fázy sú C<sub>2</sub>S, C<sub>4</sub>A<sub>3</sub> $\bar{S}$ , C<sub>4</sub>AF, C $\bar{S}$  [21-23]. Ako ďalšie fázy sa vyskytujú CF, CF<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>F, C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>, C<sub>2</sub>AS, CA a iné. Obsah voľného vápna sa pohybuje v rozmedzí od 2 – 10 %, pričom takéto cementy majú dobré vlastnosti po hydratácii [5]. Hlavným nositeľom vysokých počiatkových pevností je v SAB cementoch minerál C<sub>4</sub>A<sub>3</sub> $\bar{S}$ , známy ako „Kleinova zlúčenina“ [24]. Táto fáza vytvára v prítomnosti C $\bar{S}$  v procese hydratácie ettringit, ktorý má rovnaké fázové zloženie, ale odlišné fyzikálno-mechanické vlastnosti [24,25]. Bežné SAB cementy sú pripravené tak, aby obsahovali nasledovné tri slinkové minerály: C<sub>2</sub>S, C<sub>4</sub>A<sub>3</sub> $\bar{S}$ , C<sub>4</sub>AF. Slinkové fázy prítomné v SAB cemente sa nevyskytujú ako stechiometrické zlúčeniny, ale nachádzajú sa ako tuhé roztoky. Kryštálová mriežka nemá dokonalý tvar, ale obsahuje rôzne druhy lokálnych defektov. SAB cementy sa prejavujú predovšetkým týmito základnými vlastnosťami [26,27]:

- rýchlym počiatkovým nárastom pevnosti pri tuhnutí a tvrdnutí
- majú vyššie konečné pevnosti ako portlandský cement
- majú schopnosť expandovať v procese tuhnutia a tvrdnutia
- vykazujú vysokú ohňovzdornosť, mrazuvzdornosť a odolnosť proti korózii.

Prírodné vápence sú prakticky jediným zdrojom CaO pri výrobe cementového slinku. Sprievodným zdrojom sa môže stať vysokopecná troska použitá priamo do páliaceho procesu, ktorej dispozície sú však s ohľadom na rozsah výroby cementu príliš obmedzené. Navyše existujú jej štandardné typy využitia formou hydraulických prísad do portlandského cementu, resp. profiluje sa jej využitie formou alkalických betónov. Elektrárenské popolčky sú spravidla chudobné na CaO. Súčasná špecifická spotreba tepla pre výpal slinku v moderných cementárskych závodoch sa pohybuje nad 3300 kJ/kg slinku. Veľká časť tejto energie sa spotrebováva na dekarbonizáciu surovinovej zmesi a na krytie tepelných strát pecného systému pri výpale na teplotu 1450 °C [2]. Z toho vyplýva, že tepelnú spotrebu na chod výrobného zariadenia možno účinne znižovať buď znížením obsahu vápenca v surovinovej múčke alebo znížením teploty výpalu. S ohľadom na termický rozklad vápenca cementársky priemysel prispieva nezanedbateľným spôsobom k emisii CO<sub>2</sub> a tým aj tvorbe skleníkového efektu. Jediným spôsobom aspoň čiastočného zníženia emisií CO<sub>2</sub> je preto zníženie zastúpenia vápenca v surovinovej zmesi alebo zužitkovanie vedľajších produktov a priemyselných odpadov. Zníženie obsahu vápenca v surovinovej zmesi vedie k belitovým cementom s nízkou počiatkovou pevnosťou, nevhodnou pre väčšinu priemyslových aplikácií. Prítomnosť C<sub>4</sub>A<sub>3</sub> $\bar{S}$  a C $\bar{S}$  zabezpečuje rast počiatkových pevností [26, 31] a spolu s C<sub>2</sub>S tvoria nový slinok označený ako „sulfoaluminátový belitový cement-SAB“ [21,23, 27,30,32,34].



## Algoritmus výpočtu

Postup výpočtu fázového zloženia sústavy pre jej určené chemické zloženie bolo možné aplikovať aj na výpočet zloženia surovinových zmesí pre zadané celkové zloženie surovinovej zmesi. Surovinové zložky nadobudli pritom funkciu fáz predchádzajúcich výpočtov. Pri výpočte sa vychádza z ľubovoľného dostupného počtu surovinových zložiek, ktorými môžu byť prírodné suroviny a tiež aj priemyslové odpady [11-13, 21, 23, 28, 31].

Výpočet mineralogického zloženia sulfoalumináto – belitových cementov, ak poznáme chemické zloženie surovinových komponentov, je možný pomocou programu v Quick Basicu. Program vypočítava mineralogické zloženie SAB – cementového slinku v rámci systému piatich oxidov  $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SO}_3$ , pričom ich obsah prepočíta na 100% - né zastúpenie v surovinovej zmesi a neberie ohľad na zastúpenie minoritných zložiek v surovinovej zmesi. Pomocou databázy asociácií, pričom pojem asociácia predstavuje päťzložkové rovnovážne mineralogické fázy, je možné v aktuálnej koncentračnej oblasti vypočítať fázové zloženie na základe zloženia surovinovej zmesi. Princípom výpočtu je systematická generácia matíc piatich koexistujúcich slinkových fáz (minerálov) a zostavovanie a riešenie lineárnych rovníc pre určenú surovinovú zmes.

Zo všetkých vypočítaných surovinových zložení majú fyzikálny význam len tie, ktorých obsah všetkých žiadaných mineralogických zložiek je nami prijateľný.

Na základe výsledkov výpočtov tohto programu možno rozhodnúť o vhodnej alebo optimálnej surovinovej skladbe pre výrobu slinku.

Príklad počítaných surovinových zmesí spolu s vyšetrením vlastností pripravených cementov dokumentujú dlhoročné práce kolektívu OKSC. Výsledky prác jasne potvrdzujú, ako výrazne vlastnosti cementov (i pri ich nominálne rovnakom chemickom zložení) závisia od povahy surovín, obsahu minoritných (nebilancovaných) oxidov ( $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{TiO}_2$ , atď.), zrnitosti, reaktivity surovín ako aj ďalších parametrov, súvisiacich s teplotným režimom výpalu a pecnou atmosférou.

Tab. 1. Matematický postup pre výpočet potenciálnych slinkových minerálov v SAB cementoch.

Minerály	$\text{C}_2\text{S}$	$\text{C}_4\text{AF}$	$\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$	$\text{C}\bar{\text{S}}$	$\text{C}_{\text{voľné vápno}}$
Oxidy	X [%]	Y [%]	Z [%]	V [%]	T [%]
CaO	65,12	46,16	36,75	41,20	100
$\text{SiO}_2$	34,88	0	0	0	0
$\text{Al}_2\text{O}_3$	0	20,98	50,13	0	0
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	0	32,86	0	0	0
$\text{SO}_3$	0	0	13,12	58,80	0

### Postup výpočtu jednotlivých minerálov:

$$\text{C}_2\text{S} = 172,244 \text{ g.mol}^{-1}$$

$$\text{C}_4\text{AF} = 485,94 \text{ g.mol}^{-1}$$

$$\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}} = 610,26 \text{ g.mol}^{-1}$$

$$\text{C}\bar{\text{S}} = 136,14 \text{ g.mol}^{-1}$$

$$\text{SO}_3 = 80,06 \text{ g.mol}^{-1}$$

$$\text{CaO} = 56,08 \text{ g.mol}^{-1}$$

$$\text{SiO}_2 = 60,08 \text{ g.mol}^{-1}$$

$$\text{Al}_2\text{O}_3 = 101,96 \text{ g.mol}^{-1}$$

$$\text{Fe}_2\text{O}_3 = 159,70 \text{ g.mol}^{-1}$$

Ako bolo spomenuté, fázová oblasť, aktuálna pre SAB cementy, je definovaná fázovými simplexami, v ktorých jednou z prítomných fáz je  $\text{C}_2\text{S}$ .  $\text{C}_3\text{S}$  ako fáza vyžadujúca vysoké teploty pre jej tvorbu, je nahradená slinkovým minerálom  $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$  známym pod meno „Kleinova



zlúčenina“. Táto fáza, podobne ako  $C_3S$  v PC zabezpečuje vývoj počiatkovej pevnosti a reguluje do značnej miery fyzikálne a mechanické vlastnosti SAB cementov. Ďalšími minoritnými fázami sulfoaluminátového slinku sú  $C_4AF$  a  $C\bar{S}$ . Jednou z koexistujúcich fáz slinku je aj voľné vápno  $CaO$  (C) [9,11,12]. Práve jeho prítomnosť zabezpečuje tvorbu  $C_3S$  pri zvýšenej teplote nad  $1250\text{ }^\circ\text{C}$ . Prítomnosť  $C\bar{S}$  v slinku SAB je žiaduca kvôli doplnkovej saturácii síranov, požadovaných pri tvorbe ettringitu.

Tab. 2. Asociácie fáz aktuálne pre sulfoaluminátové belitové cementy v rámci sústavy C – S – A – F –  $\bar{S}$  [11-13].

1.  $C_2S - C - C_3A - C_4AF - C_4A_3\bar{S}$
2.  $C_2S - C - C_2F - C_4AF - C\bar{S}$
3.  $C_2S - C - C_4AF - C_4A_3\bar{S} - C\bar{S}$
4.  $C_2S - C_3S_2 - F - C_2AS - C\bar{S}$
5.  $C_2S - C_3A - C_{12}A_7 - C_4AF - C_4A_3\bar{S}$
6.  $C_2S - C_{12}A_7 - C_4AF - CA - C_4A_3\bar{S}$
7.  $C_2S - CA - CF - CF_2 - C_4A_3\bar{S}$
8.  $C_2S - CA - CF - C_4AF - C_4A_3\bar{S}$
9.  $C_2S - CA - CF_2 - C_2AS - C_4A_3\bar{S}$
10.  $C_2S - C_2F - CF - C_4AF - C_4A_3\bar{S}$
11.  $C_2S - C_2F - CF - C_4A_3\bar{S} - C\bar{S}$
12.  $C_2S - C_2F - C_4AF - C_4A_3\bar{S} - C\bar{S}$
13.  $C_2S - CF - CF_2 - C_4A_3\bar{S} - C\bar{S}$
14.  $C_2S - CF_2 - F - C_2AS - C_4A_3\bar{S}$
15.  $C_2S - CF_2 - F - C_2AS - C\bar{S}$
16.  $C_2S - CF_2 - F - C_4A_3\bar{S} - C\bar{S}$
17.  $C_2S - CF_2 - C_2AS - C_4A_3\bar{S} - C\bar{S}$
18.  $C_2S - F - C_2AS - C_4A_3\bar{S} - C\bar{S}$

Z vyššie uvedených dôvodov je asociácia kompatibilných fáz č. 3 ( $C_2S - C - C_4AF - C_4A_3\bar{S} - C\bar{S}$ ) vhodná na vývoj a výrobu nového slinku. Optimalizácia teploty výpalu a obsahu voľného vápna umožňujú zabezpečiť prítomnosť  $C_3S$  v slinku.

#### Vlastné prínosy autora v danej oblasti

1. Palou, M.T. Development of low-energy cements based on Portland and calciumsulfoaluminate clinker minerals. In *Non-traditional Cement and Concrete III, Proceedings of the International Symposium, Brno, 10. - 12. June 2008*, 537-543. ISBN 978-80-214-3642-8.
2. Palou, M. T., Ghorab, H. Y., Ayadi, A.: Development and application of low-energy cements In: Proc. 2nd Int. Conf. African Materials Research Society, 8th to 11th December 2003, published by University of Witwatersand, South Africa, Ed. Y. Ballim, A.G. Every, S. Lucky, D.C. Levendis, pp. 73-74 (2004). ISBN 0-620-31513-X.

3. Palou, M.T.: Budúcnosť cementu a cement budúcnosti. Zborník *Medzinárodná konferencia, Inovačné trendy vo výrobe stavebných látok -Cement 2008, Stará Lesna 15.- 17. 10. 2008*. Ed. CEMDESIGN, spol. s r. o. Trenčín, 2008.
4. Strigáč J., Krištín, J., Sahu S., Palou M. T., Majling J. An approach to refine the Bogue's phase composition of sulfoaluminate belite cement. In *Proceedings of the 10<sup>th</sup> ICCG, Goteborg (Sweden), June 2-6, 1997*. Ed. by H. Justnes, 1997, pp. 3v009. ISBN 91-630-5497-3.
5. Palou, M.T. Výskum a prax v cementárskom priemysle. Zborník *Kvalita cementu – II. odborný seminár 2008*, Smolenice, 28.- 29. 2. 2008. Ed. Výskumný ústav stavebných hmot, a.s., s. 79-87. ISBN 978-80-254-1460-6.
6. Palou, M.T., Ifka, T., Jamnický, M., Smrčková, E., Kovár, V. Cement a jeho budúcnosť. *CD príspevkov SILITECH 2010, VIII. celoštátny odborný seminár Gabčíkovo, 28.05.2010*. Ed. E. Smrčková, FCHPT STU, 2010, ISBN 978-80-227-3299-4.
7. Strigáč J., Palou T.M., Krištín J., Majling J. Morphology and chemical composition of minerals inside the phase assemblage  $C-C_2S-C_4A_3\bar{S}-C_4AF-C\bar{S}$  relevant to sulphoaluminate belite cements. *Ceram-Silikaty*, 2000, 44 (1) 26-34.
8. Palou M. T., Majling J. A procedure to calculate the raw mixtures composition of (sulfoaluminate) cements. In *Proceedings of the International Symposium on Non-Traditional Cement and Concrete, Brno 10-13 June 2002*. Ed. by Bílek V., Keršner Z., 2002, BUT, 121-124. ISBN 80-214-2130-4.

### III. LABORATÓRNA PRÍPRAVA NÍZKOENERGETICKÝCH SAB CEMENTOV

SAB cementy prináležia k 5-zložkovému oxidovému systému, ktorý obsahuje okrem oxidov portlandského slinky C-S-A-F aj  $\bar{S}$ . Analýzou koexistencie fáz v tomto 5-zložkovom oxidovom systéme sa identifikovalo 58 5-zložkových asociácií fáz [13,14]. Doposiaľ bolo publikovaných niekoľko prác so zameraním sa na asociáciu fáz  $C_4A_3\bar{S} - C_2S - C_4AF - C\bar{S} - C$  [11-13, 27-33], v rámci ktorej boli pripravené SAB cementy. Pre asociáciu fáz  $C_4A_3\bar{S} - C_2S - C_2AS - C\bar{S} - C$  bol vyvinutý program, ktorý slúži na predpovedanie priebehu ako aj produktov hydratačných reakcií SAB cementov v tomto 5-fázovom systéme [10,11,34]. Priemyselné a laboratórne sulfoaluminátové belitové slinky sú pripravované tak, aby sa v nich prevažne vyskytovali tieto tri nasledovné slinkové minerály  $C_2S$ ,  $C_4A_3\bar{S}$ ,  $C_4AF$  a obsahujú určité množstvo voľného vápna a voľného anhydritu. Slinkové fázy prítomné v SAB cemente nie sú prítomné ako stechiometrické zlúčeniny, ale nachádzajú sa ako tuhé roztoky.

#### Vlastné prínosy autora v danej oblasti

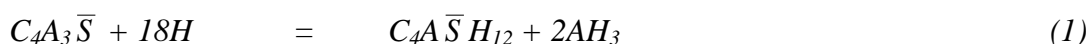
1. Palou, M.T., Majling, J. Preparation of the high iron sulfoaluminate belite cements from raw mixtures incorporating industrial wastes. *Ceram-Silikaty*, 1995, 39, 63-67.
2. Palou, M., T., Majling, J., Janotka, I., Dan, E., Popescu, D. Investigations of blended low energy cement. *Ceram-Silikaty*, 1998, 42(4), 105-111.
3. Palou, M.T., Majling J., Dovál M., Kozánková J., Mojumdar SC. Formation and stability of crystallohydrates in the non-equilibrium system during hydration of SAB cements. *Ceram-Silikaty*, 2005, 49, 230-236.
4. Palou M. T., Smrčková E. The use of fly ashes for synthesis of sulfoaluminate belite cements. Sborník přednášek VI. konf. Nové stavební hmoty a výrobky, Brno (ČR), 16.- 18. októbra 2002. Ed. VUSTAH Brno, s. 164-167.
5. Janotka I., Drábik M., Palou M. T. Performance of mortars made from binary sulphoaluminate – belite (85 wt %) Portland cement (15 wt %) blend. In *Proceedings of the 15th Int. conf. IBAUSIL, Weimar (Germany), Sept. 24-27, 2003*. Ed. Bauhaus-Universität Weimar, band 1, pp. 0635-0644. ISBN 3-00-010932-3.
6. Palou M, Majling J, Janotka I. The performances of blended cements based on sulfoaluminate belite and Portland cement. In *Proceedings of the 11th International Congress on the Chemistry of Cement (ICCC); "Cement's Contribution to the Development in the 21<sup>st</sup> Century, Durban, South Africa, 11-16 May 2003*. Edit. by Grieve G, Owens G, editors. pp. 1896-1902 (ISBN 0-9584085-8-0).

## IV. ŠTÚDIUM HYDRATAČNÝCH VLASTNOSTÍ MODELU SAB CEMENTOV

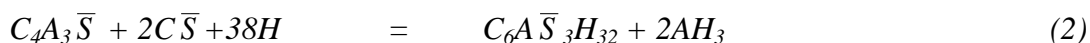
Pri voľbe asociácie fáz je nutné vychádzať z podobnosti hydratačných produktov s PC. Ako bolo spomenuté v úvode, pri hydratácii SAB cementov zo systému  $C_2S - C - C_4AF - C_4A_3\bar{S} - C\bar{S}$  vznikajú podobné hydratačné produkty, ktoré vznikajú pri reakcii PC s vodou: CSH, ettringit ( $C_6A\bar{S}_3H_{32}$ ), gibbsit ( $AH_3$ ), portlandit ( $CH$ ), hydrogranát ( $C_3AH_6$ ) a monosulfát ( $C_4A\bar{S}H_{12}$ ) [34-42]. Z toho dôvodu, najskúmanejšia asociácia je  $C_2S - C - C_4AF - C_4A_3\bar{S} - C\bar{S}$ .

Priebehy hydratačných reakcií pri tvorbe makrokryštalických hydratačných fáz sú nasledovné:

Hneď po zamiešaní SAB cementu s vodou prebieha reakcia „Kleinovej zlúčeniny“ s vodou podľa rovnice



V prítomnosti anhydritu alebo sadrovca vzniká ettringit podľa nasledujúcej rovnice:



alebo v prítomnosti anhydritu (sadvorca) a voľného vápna (portlanditu) podľa rovnice



V neskorších hodinách reaguje dikalciumsilikát s vodou za vzniku CSH-gélu a hydroxidom vápenatým.



V danom heterogénnom systéme môže prebiehať sekundárna reakcia medzi sadrovcom, hydroxidom vápenatým a gibbsitom za vzniku ettringitu.



Iná možná sekundárna reakcia je tvorba gehlenhydrátu podľa rovnice:



### Vlastné prínosy autora v danej oblasti

1. Palou M. T., Majling J. Hydration of the model sulphoaluminate-belite cements composed of blends of minerals with classified particle sizes. *Ceram-Silikaty*, 1997, 41 (4) 125-133.
2. Palou, MT; Majling, J. Effects of sulfate, calcium and aluminium ions upon the hydration of sulphoaluminate belite cement. *Jour. Therm. Anal.*, 1996, 46, 549-556.
3. Palou, M.T. Majling, J. Hydration in the system  $C_4A_3\bar{S} - C\bar{S} - CH - H$ . *Jour. Therm. Anal.*, 1996, 46, 557-563.
4. Smrckova, E. Palou, M.T. Tomkova, V. Application of conduction calorimeter for study of the reactivity of  $C_2S$  in the system  $C_2S - C_4A_3\bar{S} - H$ . *Jour. Therm. Anal.*, 46, 597-605.

5. Palou, M; Majling, J; Drabik, M; et al. Ettringite & its chromate analogue, structure and thermal stability. *Solid State Phenomena*, 2003, 90-91, 395-400.
6. Palou, M. Majling, J. Hydraulic activity of  $C_4A_3Cr$  in presence of  $C_4A_3\bar{S}$ . *Jour. Therm. Anal. Calorim.*, 2003, 71,367-373.
7. Doval M., Palou M., Majling J. Upgrade of hydraulicity of some cement phases synthesised by sol-gel method. *Adv. Appl. Ceram.*, 2006, 105, 197-200.
8. Doval M., Palou M., Kovar, V. Hydration and microstructure of binder compounds containing  $C_2AS$  and  $C_2S$  synthesized by sol-gel method. *Ceram-Silikaty*, 2006, 50,106-114.
9. Doval, M. Palou, M. Kovár, V. Heat evolution and mechanism of hydration in  $CaO-Al_2O_3-SO_3$  system. *Ceram-Silikaty*, 2005, 49, 104-108.
10. Palou M., Majling J., Smrčková E. Forecast of hydratation reactions of sulfoaluminate belite cement leading to gehlenite hydrate and ettringite. In *the Proceeding of the XVI conf. on thermal analysis and calorimetry THERMANAL 2003*, Stará Lesná, Oct. 8-10, 2003, Ed. Fajnor V. Š, Smrčková E., Šimon P., STU Bratislava, 2003, SL 3 (6 pages), ISBN 80-227-1955-2.
11. Dovál, M., Palou, M., Kovár, V. The kinetics of ettringite formation. In *Proceedings of the IVth conf. on science, research and applications in the field of binding materials*, Maltoviny 2005, Brno 12. Dec. 2005. Ed. by M. Fridrichová, VUT Brno 2005, 31-37. ISBN 80-214-3081-8.
12. Palou, M., Dovál, M. Hydration characteristics of  $C_2AS-C_4A_3\bar{S}-C\bar{S}-C_2S$  system. . In *the Proceedings of International Symposium on Non-traditional cement and concrete II, Brno (Czech Republic), June 14-16, 2005*. Edit. by V. Bílek, Z. Keršner, BrnoUniversity of Technology, 261-268, 2005. ISBN 80-214-2853-8.
13. Doval, M. Palou, M. Mojumdar, SC. Hydration behavior of  $C_2S$  and  $C_2AS$  nanomaterials, synthesized by sol-gel method. *Jour. Therm. Anal. Calorim.*, 2006, 86, 595-599.

## V. VYUŽITIE ALTERNATÍVNYCH SUROVÍN PRI VÝPALE PORTLANDSKÉHO SLINKU

Pre výrobu portlandského cementu sa surovinové zložky nastavujú takým spôsobom, aby celkové chemické zloženie surovinovej zmesi vykazovalo pomer základných oxidov v toleranciách daných známymi modulmi. Výhodou takéhoto postupu je jednoduchosť výpočtových operácií.

Mineralogické zloženie slinku sa overuje experimentálnymi postupmi. Najčastejšie však postačuje výpočet mineralogického zloženia slinku postupom podľa Bogua. Tento postup je taktiež veľmi jednoduchý a pozostáva z vyčíslenia niekoľkých algebraických vzťahov.

V našich predchádzajúcich prácach sme poukázali na jednoduché programované výpočtové postupy pomocou ktorých sa v grafickej podobe vytvára obraz o zmenách mineralogického zloženia slinkov v závislosti od zmien chemického zloženia surovinových zmesí [4]. Postup sa ukázal ako výhodný napríklad v prípadoch opisu vzťahu chemického a mineralogického zloženia neštandardných sulfoaluminátových – belitových slinkov, ktorých požadované vlastnosti sa môžu realizovať v rámci viacerých, spravidla päťfázových asociácií fáz.

V tomto prípade sa uvažovaný postup aplikuje na optimalizáciu surovinovej zmesi pre výrobu portlandského cementu, pozostávajúcu z viacerých surovinových zložiek. Dve surovinové zložky sú v rámci modelových výpočtov obvykle vápenec a ílová zložka, a dve predstavujú priemyslové odpady, teda vysokopecnú trosku a elektrárenský popolček. Konečným cieľom postupu je možnosť posúdenia výhodnosti, resp. nevýhodnosti kombinácie viacerých surovinových zložiek s ohľadom na dosahované mineralogické zloženie slinku, ako aj s ohľadom na možnosti zužitkovania priemyselných odpadov.

### **Simplistický postup výpočtu mineralogického zloženia oxidových sústav**

Výpočet mineralogického zloženia v prípade ľubovoľnej oxidovej sústavy známeho chemického zloženia, pozostávajúcej výlučne z rovnovážnych kryštalických fáz, je triviálny, ak poznáme stechiometriu každej zo zúčastnených fáz danej sústavy. V takomto prípade sa jedná o zostavenie a riešenie sústavy lineárnych rovníc. Ak je pri takomto výpočte obsah niektorej z fáz záporný, potom obrazne povedané, bod predstavujúci chemické zloženie sústavy sa nenachádza v objeme telesa, ktorého vrcholy ležia v bodoch, predstavujúcich chemické zloženia (stechiometriu) zúčastnených fáz.

Základom výpočtu mineralogických zložení týmto spôsobom je známa subsolidusová koexistencia fáz určitej oblasti sústavy alebo sústavy ako celku. Za týchto okolností fázový „priestor“ pozostáva z príľahlých trojuholníkov, v ktorých vrcholoch sa nachádzajú koexistujúce fázy v prípade trojzložkových sústav, z príľahlých tetraédrov v prípade štvorzložkových sústav alebo mnohostenov definovaných v rámci päť-, alebo šesťzložkových sústav. Základným prvkom výpočtu je stanovenie priesečníkov úsečky vo fázovom priestore daného poriadku so stenami mnohostenov, ktoré daný fázový priestor vytvárajú. Konečné body úsečky môžu výhodne predstavovať napríklad chemické zloženia dvoch („vyžiháných“) surovinových zložiek. Body úsečky predstavujú potom množinu binárnych surovinových zmesí.

V prvom kroku výpočtu sa postupne pre zloženie dané východiskovým bodom úsečky zostavujú a riešia lineárne rovnice pre všetky do úvahy pripadajúce asociácie fáz. Daný bod leží vo fázovom simplexe, pre ktorý je počítaný obsah každej z jeho fáz vyjadrený kladným číslom. V ďalšom postupe sa jednotkovým krokom napočítavajú nové chemické zloženia surovinových zmesí pozdĺž danej úsečky a riešia lineárne rovnice pre aktuálnu asociáciu fáz. Záporný obsah niektorej z fáz simplexu znamená, že daný bod surovinovej zmesi sa už nachádza v susednom simplexe, ktorého identitu je potrebné určiť už uvedeným postupom. Výsledkom výpočtu je počítaný obsah fáz v priesečníkoch úsečky so stenami simplexov. Fázové zloženia sústavy,

zodpovedajúce týmto priesečníkom, ako aj fázové zloženia zodpovedajúce východiskovému a koncovému bodu úsečky označujeme ako singulárne fázové zloženia.

Konečným výsledkom takto vedených výpočtov je potom určenie zmien fázového zloženia sústavy v závislosti od pomeru surovinových zložiek (resp. od obsahu druhej zložky surovinovej zmesi) a ich výhodná grafická reprezentácia bez ohľadu na počet zložiek sústavy.

### Závislosť mineralogického zloženia portlandského cementu od zmien jeho surovinového zloženia

Slinok portlandského cementu štandardne pozostáva z nasledovných majoritných fáz:  $C_3S$ ,  $C_2S$ ,  $C_3A$  a  $C_4AF$ . Minoritnými fázami slinku môžu byť  $CaO$  (C), ako nerovnovážna fáza,  $MgO$  (M), ako rovnovážna fáza a obyčajne alkalické sírany v závislosti od chemického zloženia surovinovej zmesi.

V našom prípade sme chemické zloženia surovinovej zmesi uvažovali v rámci päťzložkovej sústavy oxidov  $MgO$ ,  $CaO$ ,  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$  a  $Fe_2O_3$ . Vychádzalo sa zo subsolidusovej koexistencie fáz tejto sústavy tak, aby sa dala odvodiť na základe niektorých našich prác [11-14]. Prítomné fázy sa považovali za stechiometrické zlúčeniny. Chemické zloženie surovinových zložiek sa nachádza v Tabuľke 3.

Tab. 3. Chemické zloženie surovinových zložiek (hm. % oxidov).

Surovina	MgO	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Vápenec	0,33	53,06	2,15	1,05	0,36
Íl	0,99	1,65	63,04	15,43	6,94
Troska	10,08	40,14	37,79	6,96	1,09
Popol	1,34	3,20	58,02	22,99	11,88

Vysokopečná troska vykazuje značné zastúpenie  $MgO$ , preto sa výpočty namiesto štvorzložkovej sústavy realizovali v rámci päťzložkovej sústavy oxidov [43-56].

Pri prvom výpočte sa vychádzalo z chemických zložení vápenca a ílu. Za východiskový bod úsečky sa volilo surovinové zloženie, odpovedajúce 16,00 hm. % obsahu ílu a za koncový bod úsečky zloženie s obsahom 17,20 hm. % ílu. Výsledky výpočtu sa nachádzajú v Tab. 4.

Tab. 4. Fázové zloženie „spekov“ pri singulárnych zloženiach surovinovej zmesi vápenec – íl.

Obsah ílu (hm. %)	Zastúpenie fáz (%)										A. F.	SZ
	M	C	C <sub>3</sub> A	C <sub>3</sub> S	C <sub>4</sub> AF	C <sub>2</sub> S	C <sub>12</sub> A <sub>7</sub>	CA	MA	CF		
16,00	0,70	8,89	10,47	72,98	6,94						1	
18,24	0,72	-	11,32	80,27	7,58	-					1-2	1
24,69	0,76		13,66	-	9,34	76,22	-				2-3	2
25,98	0,77		-		9,68	79,22	10,23	-			3-4	
26,73	0,77				9,88	80,94	-	8,39	-		4-5	
27,13					9,88	81,85		5,47	2,75	-	5-6	
27,50					5,58	82,69		6,96	2,76	1,99	6	

A. F. príslušnosť fáz do asociácií fáz (podľa Tab. 4); 1-2 fázy prítomné v spoločnej rovine asociácií 1 a 2.

SZ – singulárne zloženia 1 a 2 vymedzujú prienik úsečky surovinových zložení s fázovým simplexom s prítomnosťou fáz portlandského slinku a majú preto osobitné postavenie.

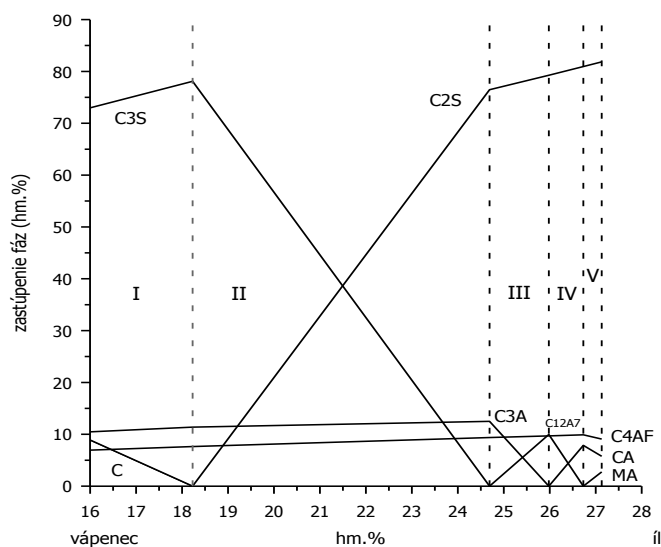


Na základe údajov Tab. 3 je konštruovaný graf na Obr. 1. Tento ukazuje na predpovedané zmeny fázového zloženia vypaľovaných materiálov („spekov“) pre surovinové zmesi na základe vápenca a ílovej zložky a to v rozsahu 16 až 27.13 hm. % obsahu ílovej zložky. Spojnica surovinových zložiek vápenec/íl, ktorá predstavuje x-ovú os grafu, prechádza v uvedenom rozsahu zložení cez 5 5-fázových simplexov označených rímskymi číslami I – V (Tab. 5).

Tab. 5. Následnosť fázových simplexov cez ktoré prechádza úsečka surovinových zložení vápenec – íl v rozsahu 16,00 až 27,13 hm. % zastúpenia ílovej zložky.

Por. číslo	Fázový simplex
I	M – C – C <sub>3</sub> A – C <sub>3</sub> S – C <sub>4</sub> AF
II	M – C <sub>3</sub> A – C <sub>3</sub> S – C <sub>2</sub> S – C <sub>4</sub> AF
III	M – C <sub>3</sub> A – C <sub>12</sub> A <sub>7</sub> – C <sub>2</sub> S – C <sub>4</sub> AF
IV	M – C <sub>12</sub> A <sub>7</sub> – CA – C <sub>2</sub> S – C <sub>4</sub> AF
V	M – MA – CA – C <sub>2</sub> S – C <sub>4</sub> AF

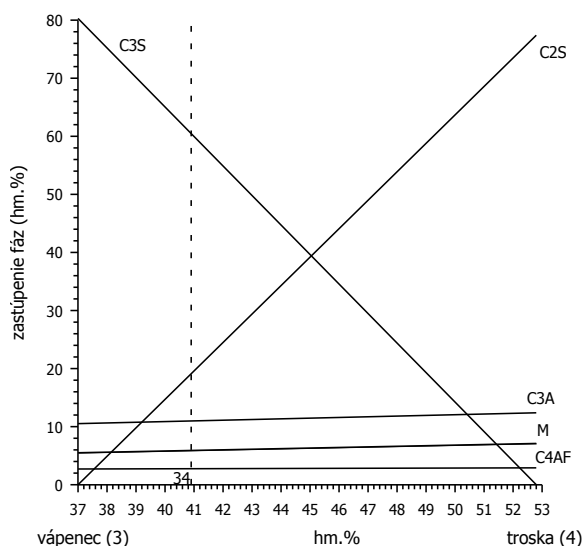
Priesečníky úsečky s hraničnými stenami fázových simplexov možno na tomto grafe jednoducho identifikovať podľa toho, že v týchto priesečníkoch nadobúda obsah niektorých (spravidla dvoch) fáz nulovú hodnotu. Jedná sa o obsah jednej fázy, ktorá sa s prírastkom ílu „stráca“ zo sústavy a v príslušnom simplexe už nebude prítomná, resp. o druhú fázu, ktorej obsah v danom simplexe narastá z jej nulovej hodnoty.



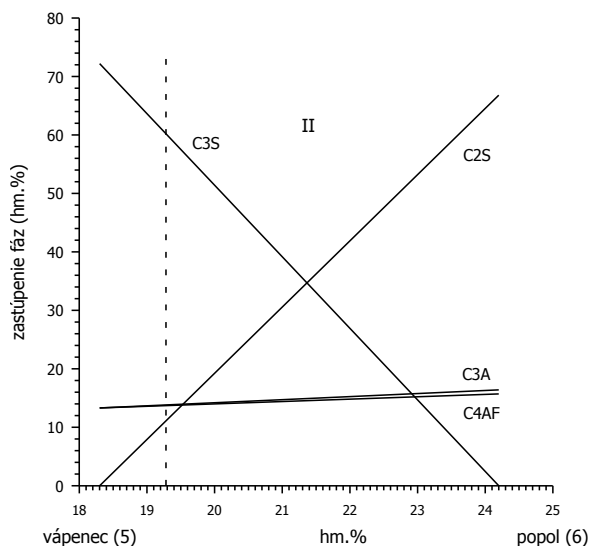
Obr. 1. Fázové zloženie „spekov“ surovinových zmesí vápenec - íl v závislosti od zastúpenia surovinových zložiek.

V simplexe II, t.j. pri polohe bodov x-ovej osi (ďalej len úsečka) v objeme simplexu je prítomných 5 fáz (Tab. 2). Obsah fázy M nie je v grafe vynášaný kvôli jej nízkemu obsahu (Tab. 3). V bode priesečníka úsečky so spoločnou (hraničnou) plochou asociácií I a II vymizne obsah fázy C. V tomto bode je rovnako nulový obsah fázy C<sub>2</sub>S, ktorej obsah bude v rámci asociácie II narastať. Fázy C a C<sub>2</sub>S nie sú rovnovážne koexistентné fázy a nemôžu byť prítomné v tom istom rovnovážnom fázovom simplexe. Obsah fázy C<sub>3</sub>S nadobudne nulovú hodnotu v bode priesečníka úsečky so spoločnou plochou asociácií II a III. Jednotlivé fázové simplexové sú na obr. 1 oddelené zvislými čiarkovanými úsečkami.

Pre fázovú chémiu portlandského cementu je zaujímavý iba simplex II (v rozsahu bodov 1 a 2 Tabuľky 3), fakticky aj to iba v určitom rozsahu zastúpení surovínových zložiek a to takom, pri ktorom sa obsah fáz  $C_3S$  a  $C_2S$  nachádza v predurčených hraniciach. Zmeny zastúpenia fáz v rámci simplexu II, aktuálne pre binárne surovínové zmesi vápenec – troska a vápenec – popol, sú znázornené na Obr. 2 a 3. Na týchto obrázkoch sa nachádzajú aj konvenčne zvolené zvislé čiary pri zložení surovínových zmesí pri ktorých je očakávaný obsah fázy  $C_3S$  rovný 60 hm. %. Údaje uvedené v Tab. 3 a na obrázkoch 1-3 sú postačujúce ku konštrukcii štvorstena surovínových zložení s vymedzením fázového priestoru prislúchajúceho simplexu II, tak ako je to schematicky znázornené na Obr. 4.



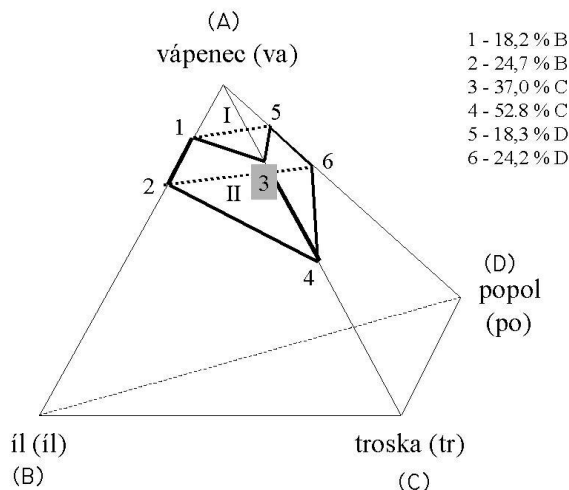
Obr. 2. Fázové zloženie „spekov“ surovínových zmesí vápenec - troska v závislosti od zastúpenia surovínových zložiek.



Obr. 3. Fázové zloženie „spekov“ surovínových zmesí vápenec - troska v závislosti od zastúpenia surovínových zložiek.

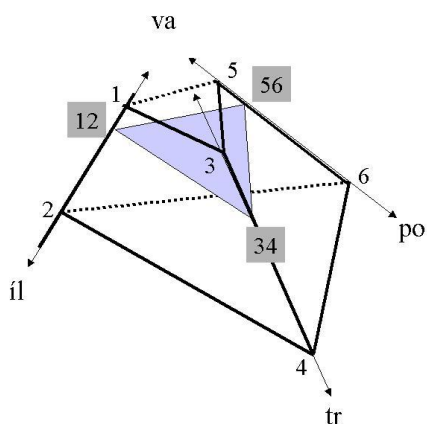
### Mineralógia slinkov v rovine surovinových zložení pri konštantnom zastúpení fázy $C_3S$

Na obr. 4 je schematicky znázornený štvorsten surovinových zložiek, ktorého tri hrany predstavujú binárne surovinové zmesi vápenec – íl, vápenec – troska a vápenec - popol. Rozsah koncentrácií surovinových zložiek, odpovedajúci fázovému simplexu II, je znázornený hrubými čiarami.



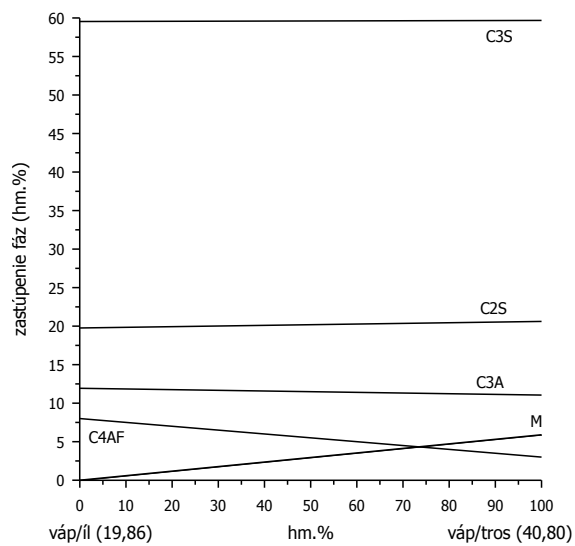
Obr. 4. Ihlan surovinových zložiek s vyznačením parciálneho objemu ihlana prislúchajúceho k fázovej asociácii II.

V tabuľke 3 sa nachádzajú tiež zloženia surovinových zmesí (12,34,56), pri ktorých pre každú binárnu surovinovú zmes počítaný obsah fázy  $C_3S$  sa rovnal 60 hm. %. Expandovaná časť ihlana surovinových zložení, prislúchajúcich k fázovej asociácii II, je schematicky znázornená na Obr. 5 spolu s vloženým trojuholníkom, ktorého vrcholy predstavujú uvažované binárne surovinové zmesi.

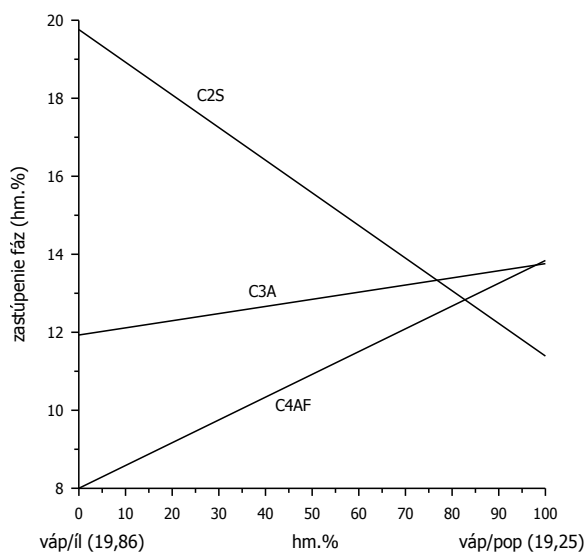


Obr. 5. Schematické znázornenie skoseného ihlana surovinových zmesí prislúchajúcich k fázovej asociácii II s vyznačením roviny 12–34 – 56 konštantného obsahu fázy  $C_3S = 60$  hm. %.

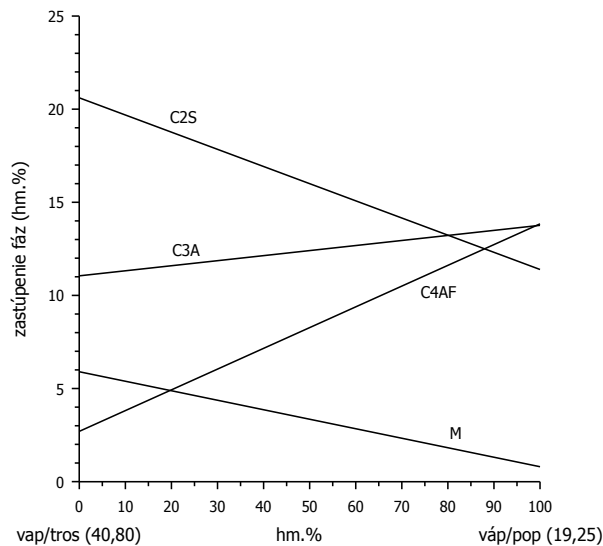
Zmeny fázového zloženia „spekov“ pozdĺž spojnic 12 – 34, 12 – 56 a 34 – 56 sú osobitne znázornené na Obr. 6-8.



Obr. 6. Zmena zastúpenia fáz pozdĺž bodov uvedeníh binárnyh surovinovýh zmesí odpovedajúcih obsahu  $C_3S$  60 hm. % (body 12 a 34 Tab.3 a Obr. 5 a 6).



Obr. 7. Zmena zastúpenia fáz pozdĺž bodov uvedeníh binárnyh surovinovýh zmesí odpovedajúcih obsahu  $C_3S$  60 hm. % (body 12 a 56 Tab.3 a Obr. 5 a 6).



Obr. 8. Zmena zastúpenia fáz pozdĺž bodov uvedených binárnych surovinových zmesí odpovedajúcich obsahu  $C_3S$  60 hm. % (body 34 a 56 Tab.3 a Obr. 5 a 6).

Na Obr. 6 je vynesené tiež zastúpenie fázy  $C_3S$ . Obr. 7 a 8 sú vynesené len v rozsahu fáz s nízkym zastúpením. Obsah fázy M je vynesený len pri jej významnom zastúpení, t.j. v prípade prítomnosti trosky v surovinových zmesiach.

Vápenec je vždy zložkou surovinovej zmesi. Spojnice 12, 34 a 56 predstavujú osobitné rezy ternárnymi surovinovými zmesami. Na základe údajov tabuľky 3 a tiež aj obrázkov 6-8 je možno konštruovať aj zastúpenie fáz pre quaternárne surovinové zmesi roviny 12 – 34 – 56, resp. na základe doplnujúcich výpočtov aj pre roviny quaternárných surovinových zmesí s nižším (zvoleným) zastúpením fázy  $C_3S$  ako 60%.

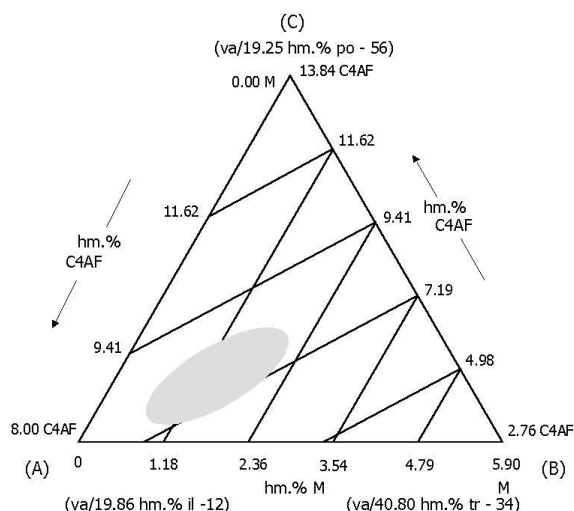
Na základe prezentovaných výsledkov je vidieť, že obsah fázy  $C_3S$  kolíše pre rozsah jednotlivých ternárných vyznačených surovinových zmesí len v relatívne nízkej miere, pričom sa nachádza viac menej na hornej hranici obsahu požadovaného v portlandských slinkoch. Obsah  $C_4AF$  je výrazne závislý od obsahu popola v surovinovej zmesi a obsah M od obsahu trosky v surovinovej zmesi.

Obr. 9 predstavuje superpozíciu dvoch rovinných plôch reprezentujúcich v quaternárných surovinových zmesiach obsahy fáz  $C_4AF$  a M.

Série rovnobežných čiar („vrstevnic“) znázorňujú prírastky, resp. pokles fáz po 20 hm. % ich relatívneho zastúpenia. Obsah fázy M vo vrcholoch trojuholníka A a C a im odpovedajúcich zloženiach ternárných surovinových zmesí je nulový a rastie smerom k vrcholu B na konečné absolútne zastúpenie fázy = 5.9 hm. %. Zastúpenie fázy  $C_4AF$  je pre každú ternárnu surovinovú zmes pozitívne (2.76% pre surovinovú zmes reprezentovanú vrcholom trojuholníka B, 8,0 % pre surovinovú zmes reprezentovanú vrcholom trojuholníka A a 13,84 % pre surovinovú zmes reprezentovanú vrcholom trojuholníka C).

Na Obr. 9 sú tieňovanou eliptickou oblasťou vyznačené pre daný prípad obsahu  $C_3S$  vyznačené kompromisné quaternárne surovinové zmesi vhodné aktuálne pre výroby slinkov.

Pre tieto zmesi obsah fázy M (voľného MgO) neprevyšuje približne 1,2 hm. %.



Obr. 9. Závislosť obsahu fáz M a C<sub>4</sub>AF od zloženia quaternárnej surovinovej zmesi v rovine zmesi pri obsahu C<sub>3</sub>S = 60 hm. %.

### Vlastné prínosy autora v danej oblasti

1. „Patent SK 286943 – Spôsob výroby portlandského slinku s využitím kryštalickej vysokopecnej trosky“
2. Palou M., Jaklovský Š., Majling J. Výroba PC s vysokým obsahom aktívneho belitu na báze vysokopecnej trosky z US Steel vo VHS a. s. Turňa. *Zborník Konferencia Cement 2002, Stará Lesná, 9. až 11. októbra 2002*. Ed. Cemdesign Trenčín, 2002, str. F-F9.
3. Jaklovský Š., Palou M. Skúsenosti s používaním alternatívnej suroviny- vysokopecnej trosky (štrku) UHKT-VP na výrobu p-slinku vo VSH a. s. *Zborník Medzinárodná konferencia - Súčasnosť, vývojové trendy, trvalo udržateľný rozvoj Cement 2006, Stará Lesná, 18. - 20. október 2006*. Edit. Cemdesign Trenčín 2006, s. H1-H8, 2006.
4. Jaklovský, Š., Palou, M.T. Výroba a vlastnosti puzolonových cementov – VSH a. s. Turňa. *Zborník Medzinárodná konferencia Cement 2008-Inovačné trendy vo výrobe stavebných látok, 15. - 17. 10. 2008*. Edit. CEMDESIGN, spol. s r.o. Trenčín, 2008, s. G1-G8
5. Jaklovský, Š., Palou, M.T. Výroba cementov so zníženým emisným faktorom CO<sub>2</sub> vo VSH a. s. Turňa. *Zborník Medzinárodná konferencia Cement 2008-Inovačné trendy vo výrobe stavebných látok, 15. - 17. 10. 2008*. Ed. CEMDESIGN, spol. s r.o. Trenčín, 2008, s. Z1-Z4.

## VI. NÍKOENREGETICKÉ SPOJIVÁ NA BÁZE ZMESOVÝCH PORTLANDSKÝCH CEMENTOV

Technicky a celospoločensky význam vývoja nízkoenergetických cementov na báze prímiesi spočíva v znížení energetických nákladov a úspore na emisiách CO<sub>2</sub> uvoľnených do ovzdušia v porovnaní s portlandským cementom.

STN EN 197 – 1 uznáva 27 portlandských cementov rozdelených do piatich pevnostných tried. Len CEM I pozostáva zo slinku a sadrovca. Ostatné cementy pozostávajú zo slinku a latentných anorganických materiálov (kremičitý úlet, puzolány, popolčeky, kalcinovaná bridlica, vápenec a pod.). V súčasnosti sa vývoj orientuje na ternárne systémy pozostávajúce z portlandského slinku a prímiesi dvoch zložiek. CEM II / A-M alebo CEM II /B-M 20 % u typu A – M a 21 – 35% u typu B – M. Skúšky, realizované v PCLA a.s., poukazujú na nutnosť dlhodobého sledovania vlastností týchto cementov a mapovania oblastí aplikácie jednotlivých zmesných cementov [6]. V tejto sfére je veľký potenciál zužitkovania priemyselných odpadov, prírodných puzolánových surovín, mletého vápenca a pod.

### CEM II A(B)-L(LL) Vápencový portlandský cement

Vápenec ako zložka cementu má priaznivý vplyv na reologické vlastnosti betónu a na vývoj dlhodobých pevností. Jemne mletý vápenec slúži ako nukleátor pri hydratácii hlavných slinkových minerálov a tým prispieva k zvýšeniu počiatkovej pevnosti a je súčasťou samozhutniteľných betónov. Obsah CaCO<sub>3</sub> má byť aspoň 75 % a organického uhlia menší než 0,2 % pre CEM II /A (B) – L a 0,5 hm. % pre CEM II /A(B)-LL. Jeho nevýhodou ostáva obmedzenie aplikácie v prostredí s chemickou agresivitou (síranovzdornosť) [49].

### Puzolánový zmesový cement (na báze prírodného zeolitu) CEM II/ A(B)-P(Q).

Puzolány sú prírodné alebo umelé materiály na báze kremičitých a hlinitokremičitých zložiek, ktoré majú slabú alebo žiadnu hydraulickú vlastnosť. Po jemnom zomletí majú schopnosť reagovať s hydroxidom vápenatým Ca(OH)<sub>2</sub> v prítomnosti vody H<sub>2</sub>O za vzniku kalciumsilikáthydrátov (CSH) a kalciumalumináthydrátov (CSAH). VSH a.s. Turňa n/Bodvou využíva tento potenciál a vyrába puzolánové zmesové cementy rôznych pevnostných tried [50-55].

Zeolity patria do skupiny anorganických materiálov s veľkým množstvom aktívneho SiO<sub>2</sub> a Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> v jemnom stave, teda s potenciálnou schopnosťou reakcie s Ca(OH)<sub>2</sub>, uvoľneným pri hydratácii portlandského cementu. Cementy majú rýchlejší vývoj počiatkových pevností, vyššie hodnoty dlhodobých pevností a nižší vývoj hydratačného tepla v porovnaní s podobnými parametrami zmesových cementov na báze trosky. Nevýhodou je vyššia spotreba vody a horšia mrazuvzdornosť z nich vyrobeného betónu.

### Vlastné prínosy autora v danej oblasti

1. Ayadi, A. Palou, M. Iratni, A. Silica fume treatment for improving durability of alkali resistant glass fibres in cement matrixes. *Solid State Phenomena*, 2003, 90-91: 209-213.
2. Ayadi, A. Palou, M. Iratni, A. The durability of alkali-resistant glass fibres in cement matrix. *Journal de Physique IV*, 2005, 123, 155-158.
3. Ježo Ľ., Ifka T., Cvopa B., Škundová J., Kovár V., Palou M. Effect of temperature upon the strength development rate and upon the hydration kinetics of cements. *Ceram–Silikaty*, 2010, 54, 269-276.
4. Ježo Ľ., Palou M., Kozánková J., Ifka T. Determination of activation effect of Ca(OH)<sub>2</sub> upon the hydration of BFS and related heat by isothermal calorimeter. *Jour. Therm. Anal. Calorim.*, 2010, 101, 585-593.



5. Palou, M.T: *Nové zmesné cementy na báze prírodných puzolánov*. Sborník II. Odborný seminár Kvalita cementu 2008, Smolenice, 28. - 29. 2 .2008. 2008. Ed. by Výzkumný ústav stavebních hmot, a.s., Brno, 2008, s. 88--94. ISBN 978-80-254-1460-6.
6. Jaklovský, Š., Palou, M.T. Výroba a vlastnosti puzolonových cementov – VSH a. s. Turňa. *Zborník Medzinárodná konferencia Cement 2008-Inovačné trendy vo výrobe stavebných látok*, 15. - 17. 10. 2008. Ed. by CEMDESIGN, spol. s r.o. Trenčín, 2008, s. G1-G8.
7. Jaklovský, Š., Palou, M.T. Výroba cementov so zníženým emisným faktorom CO<sub>2</sub> vo VSH a. s. Turňa. *Zborník Medzinárodná konferencia Cement 2008-Inovačné trendy vo výrobe stavebných látok*, 15. - 17. 10. 2008. Ed. CEMDESIGN, spol. s r.o. Trenčín, 2008, s. Z1-Z4.
8. Palou M., Jaklovský Š. Perspektíva a výroba puzolánových cementov vo VSH a .s. Turňa n/Bodvou. *Sborník príspevků VI. odborná konferencie o vėdė, výzkumu a aplikacích v oboru maltovin- Maltoviny 2007*, Brno 13. 12. 2007. Ed. by M. Fridrichová, Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební, 2007, s. 65-72. ISBN 978-80-214-3520-9214-352.
9. Palou M. T., Smrčková E., Majling J. Vlastnosti portlandských cementov s vápencovou prísadou: *sborník príspevků přednášek V. konf. Nové stavební hmoty a výrobky*, Brno Česká republika), 22. - 23. 11. 2001. Ed. by VÚSH Brno, 2001, s. 50-53.

## VII. VYUŽITIE ALTERNATÍVNYCH PALÍV PRI VÝPALE PORTLANDSKÉHO SLINKU

Výroba cementu je známa svojou energetickou náročnosťou. Náklady na ňu predstavujú v priemere 30 – 40% výrobných nákladov. Ako palivo sa najčastejšie používa ropný koks, uhlie, plyn a do značnej miery alternatívne palivá. Vzhľadom na vysoký podiel nákladov palív na celkových výrobných nákladoch, každé ich zníženie významne prispieva k celkovému zníženiu výrobných nákladov a tým k zvýšeniu konkurencieschopnosti.

Jednou z možností ako znížiť náklady na energiu je aj náhrada tradičných palív za alternatívne palivá na báze odpadov [56-58]. Ich náhrada nielenže znižuje množstvo spotrebovaných tradičných palív, ale nepriamo umožňuje znížiť aj náklady na ne.

Jedným z týchto odpadov je aj mäsovo-kostná múčka, odpadové tuky a iné spracované veterinárne odpady živočíšneho pôvodu (ďalej len MKM). Hlavne MKM zo zvierat pozitívnych na BSE sa musia vysokoteplotne likvidovať. To je možné prevádzať v spaľovniach, ale aj v cementárskej rotačnej peci. Výhodou likvidácie MKM pri výpale slinku je, že sa MKM využije ako menejhodnotné alternatívne palivo a zároveň príde vplyvom vysokej teploty (teplota v plameni horáku sa blíži 2000 °C) k účinnej tepelnej degradácii a likvidácii škodlivých látok, pričom vytvorený popol sa viaže do vzniknutého slinku [59,60]. Hlavným problémom pri spaľovaní MKM je ale relatívne vysoký obsah  $P_2O_5$ , ktorý je v popole obsiahnutý prevažne v podobe fosforečnanu vápenatého, hlavne vo forme minerálu hydroxyapatitu –  $Ca_5(PO_4)_3(OH)$ , ktorý je hlavnou anorganickou zložkou kostí.  $P_2O_5$  má vplyv na reaktivitu surovínovej múčky počas výpalu slinku, vstupuje do slinkových minerálov a ovplyvňuje fázové zloženie slinku a tým aj kvalitu cementu [61-63]. V cementárskej praxi sa doposiaľ spaľuje len také množstvo, aby nedochádzalo k negatívnemu ovplyvneniu vlastností slinku, teda do bezpečného maximálneho množstva okolo 0,5 hm %  $P_2O_5$  v slinku. Je ale predpoklad, že štúdiom kinetiky reakcií a fázových zmien v slinku s obsahom  $P_2O_5$ , je možné dosiahnuť podstatne vyšších obsahov tohto oxidu v slinku bez negatívneho dopadu na jeho vlastnosti a objaviť nové poznatky o jeho pôsobení na slinkové minerály.

### Vlastné prínosy autora v danej oblasti

1. Palou, M.T., Jamnický, M., Ifka, T., Kovár, V., Smrčková, E. *Vplyv fosforečnanov vápenatých na reaktivitu cementárskej surovínovej múčky*. Sborník příspěvků VIII. odborná konferencie o vėdě, výzkumu a aplikacích v oboru maltovin-Maltoviny, 2009, Brno, 10. 12. 2009. Ed. by M. Fridrichová, Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební, 2009, s. 105-113. ISBN 978-80-214-3995-5.
2. Smrčková, E., Palou, M., Jamnický, M., Martauz, P. *Spaľovanie mäsovo-kostnej múčky pri výrobe cement*. Sborník XI. Silichem 2004, Brno(Czech Republic) 12-14 Květen 2004. Ed. M. Fridrichová, Kongresové centrum Brno 2004, s. 156-161. ISBN 80-86607-10-0.
3. Palou, M., Dovál, M., Smrčková, E. *Thermal degradation of meat and bone meal and its influence upon the reactivity of cement phases during the production of cement*. In *Proceeding of the 27th int. Czech and Slovak calorimetric colloquium, Svratka (Czech Republic), May 23-27, 2005*. Ed. by University of Pardubice, 2005, s. 141-144. ISBN 80-7194-764-4.
4. Palou M. *Chemické reakcie pri výpale slinku pri použití alternatívnych palív*. Zborník z konferencie Riešenie pre spoločnosť, Alternatívne palivá, 22. - 23. 3. 2007 Senec, Zväz výrobcov cementu SR, Horné Smie 2007.

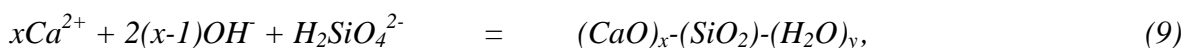
## VIII. NANOCEMENT

Cement je práškový anorganický materiál obsahujúci sadrovec a 4 základné oxidy (CaO, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), ktoré tvoria 4 slinkové minerály (C<sub>3</sub>S, C<sub>2</sub>S, C<sub>3</sub>A a C<sub>4</sub>AF). Použitie cementu pri príprave malty, betónu alebo cementovej pasty je podmienené spojené so zmiešaním s vodou. Pritom prebiehajú chemické a fyzikálne procesy, ktoré vedú k tvorbe hydratačných produktov, zodpovedajúcich za tuhnutie, tvrdnutie, vývoj pevnosti a iných fyzikálnych, mechanických a chemických vlastností cementového kameňa [2].

Mechanizmus tuhnutia a tvrdnutia je pomerne známy. Ide o kohéziu jednotlivých betónových komponentov prostredníctvom kalciumsilikátových sietí C-S-H, ktoré vznikli hydratáciou C<sub>3</sub>S a C<sub>2</sub>S. Tieto minerály sú vysoko vodorozpustné [62].



V počiatočnej hodine hydratácie je roztok presýtený mikročasticami C-S-H, ktoré vedú k precipitácii podľa rovnice



kde  $x$  je pomer Ca/SiO<sub>2</sub> a závisí hlavne od koncentrácie Ca(OH)<sub>2</sub>,  $y$  je premenlivé.

### Nanocement

Hydratácia cementu je spomalená alebo úplne zablokovaná procesom tuhnutia. Cementová matrica pozostáva z nezreagovaných slinkových minerálov, gélu, veľkých hydratačných kryštalických fáz a pórov (kapilárne a vzdušné póry). Póry sú rozdelené podľa veľkosti na mikropóry (do 10 nm), priechodné póry (10 - 200 nm) a makropóry (nad 200 nm). Betónový kameň pozostáva teda z makročastíc (piesok, štrk, kamenivo), mikročastíc (nezhydratované slinkové minerály, kryštály Ca(OH)<sub>2</sub>), nanočastíc (gélové hydratačné produkty) a pórov (makro, mikro a nanopóry).

Pojem „nanocement“ [62-73] je nový, nejasný a často zavádzajúci. Ukazuje sa, že je prakticky nemožné mlieť cement pre masívne aplikácie vo stavebníctve až na nanočastice. Vlastnosti cementu, ktorý sa dnes vyrába, v plnej miere vyhovuje účelom jeho použitia v infraštruktúre, priemysle a bytovej výstavbe. Mletie cementu je energeticky náročné a veľmi jemný cement ťažko manipulovateľný.

Niet pochybu o tom, že jemnosť má rozhodujúci vplyv na hydratáciu cementu a vlastnosti mált alebo betónu [66,67,68,71]. Rýchlosť hydratácie narastá s jeho jemnosťou mletia. Vplyv jemnosti cementu na hydratáciu bol študovaný pomocou špecifického povrchu (Blaine) a distribúcie veľkosti častíc [66]. Cement je multikomponentný materiál z rôznych minerálov a sklovitých fáz s rôznou meliteľnosťou. Autori [72] pripravili 9 modelových systémov SAB cementu, pozostavujúcich zo syntetizovaných slinkových minerálov (C<sub>2</sub>S, C<sub>4</sub>A<sub>3</sub> $\bar{S}$  a C $\bar{S}$ ), ktoré boli mleté na rôzne veľkosti (pod 5  $\mu$ m, 5-20  $\mu$ m a 20-40  $\mu$ m). Ich fyzikálne a mechanické vlastnosti boli výrazne ovplyvnené veľkosťou častíc jednotlivých slinkových minerálov.

### Čo je teda „nanocement“?

Vzhľadom na to, že ide ešte o pomerne novú terminológiu, je na mieste si vysvetliť aspoň stručne a explicitne pojmy „nanocement“, „nanospojivá“ a „nanobetón“.

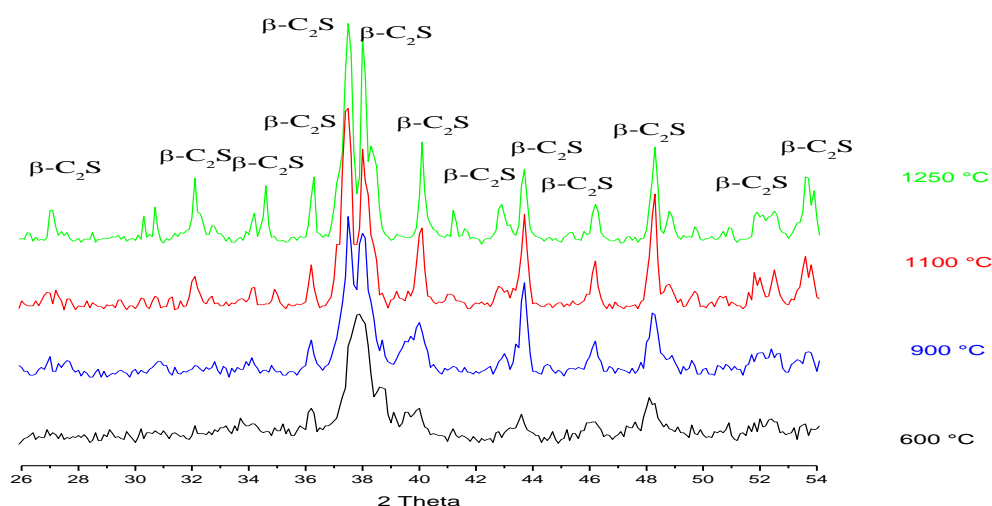
„Nanocement“ je možné si predstaviť ako cement syntetizovaný (pripravený) inou metódou (sól-gél metóda) než klasickým výpalom v peci za laboratórnych alebo prevádzkových podmienok [72-73]. Bežný spôsob, dosiaľ používaný na prípravu cementu, je výpal, kde jemné častice (na mikrometrovej úrovni) reagujú medzi sebou za vzniku kryštalických a amorfných slinkových minerálov. Jemnosť surovinovej zmesi má rozhodujúci vplyv na jej reaktivitu počas výpalu, to znamená na rýchlosť tvorby a na kvalitu slinkových minerálov. Jemnosť materiálov

zvyšuje jeho kontaktný povrch medzi časticami, medzi ktorými prebieha reakcia topochemickým a difúznym mechanizmom. Mletie surovinovej zmesi ako aj samotného cementu nezabezpečuje rozomletie pôvodného materiálu na nanočastice.

### Štúdium hydratačnej reakcie slinkových minerálov syntetizovaných sól-gél metódou

Sól-gél metóda je pomerne nová metóda, ktorú si môžeme predstaviť ako „nanotechnológiu“ na syntézu „nanocementu“ v koncepcii „nanomateriálov“. Princíp metódy spočíva v tom, že organokovové zlúčeniny, hlavne alkoxidy kovov alebo koloidné roztoky oxidov a hydroxidov kovov, môžu vytvoriť anorganické priestorové siete väzieb M - O - M' chemickými reakciami v roztokoch pri nízkych teplotách. Priestorová sieť sa tvorí regulovateľným spôsobom a produktom je amorfná látka. Proces prebieha cez tvorbu sólu a gélu, ktorý sa tepelným spracovaním transformuje na nanočastice slinkových minerálov. Hlavnou výhodou metódy je možnosť prípravy materiálov mimoriadnej čistoty, homogenity a zložení, ktoré nemožno dosiahnuť klasickými technológiami.

Oddelenie keramiky, skla a cementu zaviedlo túto metódu pre syntézu keramických a sklenných pokročilých materiálov. Táto metóda bola využitá na syntézu vysokoaktívnych minerálov  $C_2S$  a  $C_2AS$ .  $C_2S$  a  $C_2AS$  v gélovej forme sa formujú pri nízkej teplote. Postupne zahrievaním sa gél transformuje na nukleá, ktoré pri zvýšenej teplote kryštalizujú na minerály. Optimalizáciou teploty je možné získať nanomateriály, tzv. „nanocement“.

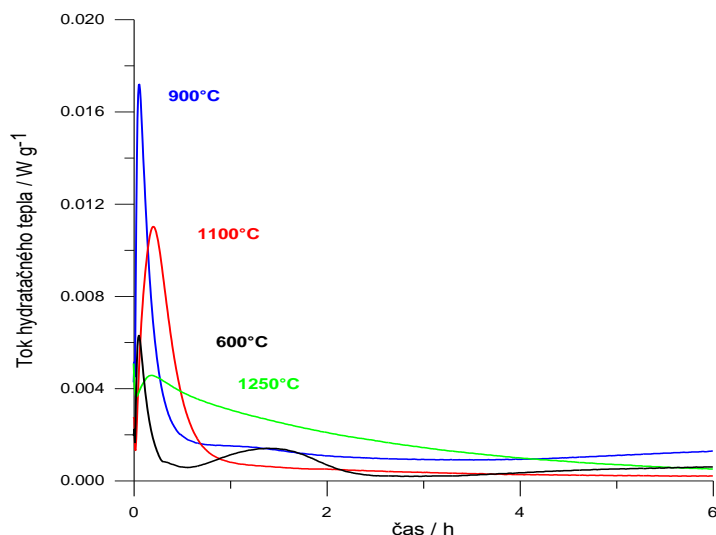


Obr. 10. RTG záznamy gélu  $C_2S$  vypáleného pri rôznych teplotách.

Ako je možné vidieť, difrakčné maximá dikalcium silikátu sú so stúpajúcou teplotou užšie a vyvinutejšie. Okrem toho hlavná difrakcia pre  $C_2S$  kalcinovaný pri 600 °C, sa objavuje medzi  $2\theta$  37°-38°, čo potvrdzuje, že nukleácia a kryštalizácia tejto fázy začína už pri nízkej teplote. Hlavný difrakčný pik, ktorý sa objavuje pri 600 °C, sa pri vyšších teplotách delí na dva, ktorých hodnoty medzirovinných vzdialeností sú  $d = 2.28 \text{ \AA}$  a  $d = 2.74 \text{ \AA}$ . Porovnanie RTG difrakčných záznamov s JCPDS databázou dokazuje prítomnosť  $\beta$ - $C_2S$  ako jedinej a čistej fázy. Pri výpale nanočastíc nebol použitý žiadny dopand na stabilizáciu  $\beta$ - $C_2S$ . Z toho vyplýva, že sól-gél metóda je vhodná na prípravu vysokoteplotného  $C_2S$  bez použitia stabilizátora. Veľkosť častíc rastie s teplotou a tým prechádzame z nano na mikro až na kryštalické materiály.

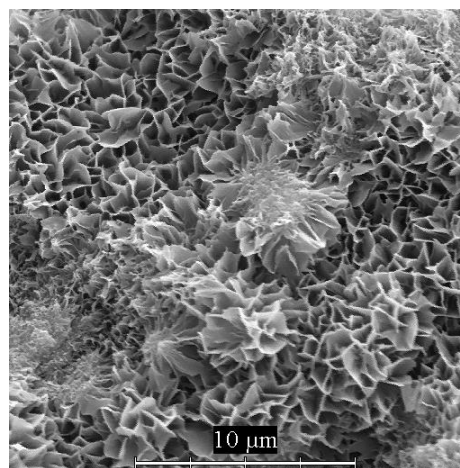
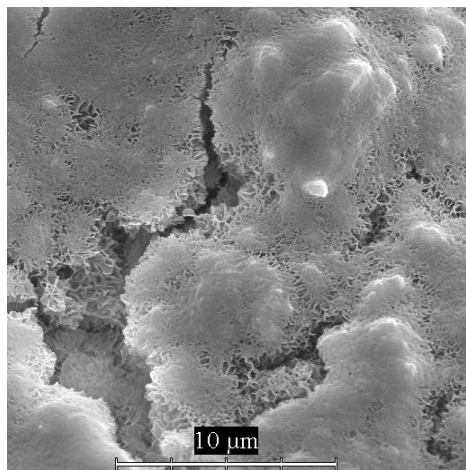
### Hydratácie nanočastice C<sub>2</sub>S pripravenej pri rôznych teplotách.

Vplyv teploty výpalu na reaktivitu dikalcium silikátu C<sub>2</sub>S je možné pozorovať aj na kalorimetrických krivkách. Kalorimetrické merania vzoriek C<sub>2</sub>S, pripraveného v teplotnom rozsahu 600 °C – 1250 °C počas 1 hodiny, sú zobrazené na obrázku 11. Pozície jednotlivých píkov sú rovnaké, ale ich intenzita sa líši v závislosti od stupňa kryštalizácie C<sub>2</sub>S. Krivky tepelného zafarbenia ukazujú, že najvyššiu hydratačnú aktivitu má gél C<sub>2</sub>S žiháný pri 900 °C.



Obr. 11. Tok hydratačného tepla nanokryštalického gélu C<sub>2</sub>S, pripraveného sól-gél metódou, tepelne spracovaného pri rôznych teplotách.

### Vývoj mikroštruktúry

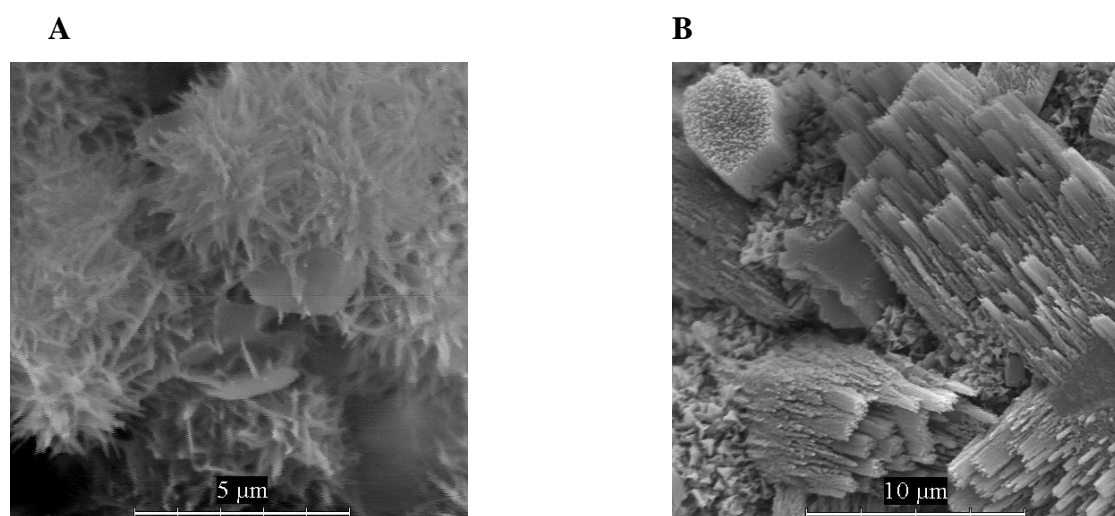


Obr. 12. Nanoštruktúra hydratovaných nanočastíc C<sub>2</sub>S.

Po hydratácii sa tvorí nanoštruktúra, ktorá obsahuje len „nano póry“ a nanočastice CSH (Obr.12). Vzhľadom na náročnosť sól-gél metódy a použitých surovín (chemikálie) je tento typ nanomateriálov určený pre špeciálne aplikácie v biomedicíne, kde sa používajú „biocementy“ ako spojivo.

## Nanospojivá

Nanospojivá neznamenajú práškové stavebné materiály, ktorých granulometrické zloženie vykazuje častice s nano veľkosťami, ale predstavujú materiály, ktorých hydratácia vedie k vzniku hutných a kompaktných nanoštruktúr. Takáto nanoštruktúra vzniká pri hydratácii dvoch hlavných slinkových minerálov  $C_3S$  a  $C_2S$  [73]. Obr. 13. ilustruje nanoštruktúru hydratovaného  $C_3S$ . Hlavným produktom hydratácie portlandského cementu je práve CSH, ktorý zaberá 50 až 60 % objemu pevnej fázy matrice cementovej pasty. CSH zodpovedá za vývoj úžitkových vlastností spojív. Na obrázku môžeme konštatovať prítomnosť ihlicovitých zlúčenín kalciumsilikáthydrátov, známych ako CSH. Medzi ihlicovitými útvarmi sa pozorujú platničky kryštalického hydroxidu vápenatého. Prepletenie tejto nanoštruktúry do makroštruktúry vedie k vzniku konštrukčných materiálov s vynikajúcimi úžitkovými vlastnosťami. Tvorba nanoštruktúry je regulovateľná pomocou chemického a granulometrického zloženia, vodného súčiniteľa, prísady, mechanickej a termickej manipulácie (autokláv, vibrácia).



Obr. 13. Nanoštruktúra hydratovaného  $C_3S$ : nanoihlicovité (A) a nanotubicové (B) častice.

### Vlastné prínosy autora v danej oblasti

1. Palou M., Dovál M, Drábik M. Application of sol gel technique to synthesise inorganic binder materials with upgrade hydration characteristic. In *Proceedings of the 12th ICC 2007. Canada, Montréal, July 8-13, 2007*. Eds. J.J. Beaudoin, J.M. Makar and L. Raki, National Research Council of Canada, Montreal, Canada (2007). ISBN 9780660196954.
2. Palou, M.T., Ifka, T., Dovál, M. Nanocementy, možnosti a perspektívy. In *Cement 2010, medzinárodná konferencia, 11. - 13. 10. 2010, Stará Lesná*. Ed. CEMDESIGN, spol. s r.o. Trenčín, 2010.
3. Palou, M.T.: Výskum a prax v cementárenskom priemysle. In *Kvalita cementu 2008 - II. odborný seminár, 28. - 29. 2. 2008*. 2008, s. 79--87. ISBN 978-80-254-1460-6.
4. Palou M., Smrčková E., Majling J. Innovative and perspective researches in cement industry, V Zb. medzinár. konf. Súčasnosť, vývojové trendy, trvalo udržateľný rozvoj Cement 2006, Stará Lesná, 18. - 20. október 2006, Cemdesign Trenčín, str. A1-A5, 2006.

## IX. ZÁVER

Cement v sústave  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-SO}_3$  predstavuje perspektívne riešenie problematiky výroby energeticky náročného portlandského cementu. Jeho výroba je sprevádzaná nielen vysokou spotrebou energie a prírodných materiálových surovín, ale aj emisiou skleníkových plynov ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  a  $\text{NO}_x$ ).

Nízkoenergetické cementy v sústave  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-SO}_3$  umožňujú zužitkovať odpady vo forme alternatívnych surovín. V tejto práci bolo preukázané, že je možné znížiť energetickú a materiálovú náročnosť výroby portlandského cementu využívaním alternatívnej suroviny.

Kryštalická vysokopecná troska nemá veľký potenciál zužitkovania pri výrobe zmesových cementov a betónov. Teoretické výpočty dokázali priamu súvislosť medzi zložením surovinovej zmesi, obsahujúcej kryštalickú trosku a korešpondujúcim zložením cementového slinku. Z chemického hľadiska je obmedzujúcim faktorom obsah  $\text{MgO}$  v troske, čo bolo dokumentované aj v týchto výpočtoch. V portlandskom cemente nesmie obsah  $\text{MgO}$  presahovať 5 hm. %. Výraznou prekážkou však bol problém kompatibility granulometrického zloženia trosky a ostatných komponentov vo zmesi. Riešením tohto problému, ktoré je predmetom patentu (Patentový spis 286943, 2009 – and European Patent Application EP 1900700 A1 „Method of production of Portland clinker using alternative raw materials, especially crystalline blast/furnace slag“, 2008, *in process*), bolo technologické zavedenie samostatného mletia trosky a následne namelenie so zmesou vápenca a ílmi pred homogenizáciou.

Prínosom autora predloženej práce pre cementársky priemysel je účasť na riešení problematiky využitia alternatívnych palív pri výrobe cementu. Mäsovo-kostná múčka sa stala nebezpečným odpadom po vypuknutí choroby BSE, čo malo za následok zákaz EU používať ju na kŕmenie. Tento produkt je významným zdrojom energie a materiálov. Dnes sa zhodnocuje 4 až 6 tón mäsovo kostnej múčky v rotačnej cementárskej peci v Pcla. as. Ladce. Využívanie alternatívneho paliva vo forme mäsovo-kostnej múčky umožňuje šetriť energiu, materiál a znížiť emisie  $\text{CO}_2$  pri výpale portlandského slinku.

Sól-gél metóda je progresívnym procesom na syntézu materiálov s nanometrickými rozmermi. V prípade výskumu cementu je táto metóda vhodná na prípravu nanocementov. Autor sa venoval príprave slinkových minerálov, ktoré sú inertné alebo malo reaktívne v prípade, keď sú syntetizované konvenčnou metódou.



## X. ABSTRACT

The present work summarizes some scientific results of the author in the field of development and application of Low-Energy cements based on Sulfoaluminate Belite Cements, novel blended cements, as well as the use of alternative raw materials and fuels in the production of Portland clinkers.

The study of phase associations in five oxide system  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-SO}_3$  supplemented by the identification of those relevant to Sulfoaluminate Belite Cements (SAB) is the main contribution of author. One of the most important association phases relevant to SAB cement is  $\text{C}_2\text{S-C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}} - \text{C}_4\text{AF-C}\bar{\text{S}}\text{-C}$ . The hydration process including mechanisms and kinetics in the given system has deeply been investigated and most of the results were published. Likewise with Portland cement, the main hydration products are ettringite and calcium silicate hydrates. The mechanism, kinetics and stability of ettringite depend on pH of liquid environment, particle size, water-to-cement ratio and temperature at which hydration occurs.

The use of alternative raw materials, also known as industrial wastes and by-products (blast furnace slag, fly ashes, silica fume etc.) for the preparation of SAB cements can substantially contribute to the reduction of  $\text{CO}_2$  emission as well as the energy cost of cement production. Moreover, SAB cements can be used where Portland cement is not suitable. They are expansive cement, rapid-hardening and high-strength cements.

One of the most important contributions of author in the silicate industry is his Slovak patent „Spôsoby výroby portlandského slinku s využitím kryštalickej vysokopečnej trosky: Patentový spis 286943, 2009 – and European Patent Application EP 1900700 A1 „Method of production of Portland clinker using alternative raw materials, especially crystalline blast/furnace slag“, 2008, *in process*. The method, applied in cement plant VSH a.s. Turňa enables to produce cement with the lowest  $\text{CO}_2$  emission in the World.

Also, author has substantially contributed to projects related to the use of alternative fuels, like meat and bone meals (MBM) as energy and material source for the production of Portland clinker in rotary kiln. The main findings were that calcium phosphate (apatite) as inorganic residue of MBM influences the burnability of raw meal, but it can replace limestone partially. The results of this research has inspired author to undertake the development of synthetic bioinorganic materials for medical applications.

The research on nanocements that author has dealt with is an interesting and perspective in the future for understanding the mechanism of hydration at molecular level.

## XI. ZOZNAM POUŽITEJ LITERATÚRY

1. Metha, P., K. Investigations on energy-saving cements. *World Cement Technol.*, 1980, 11, 166-177.
2. Lawrence C. D. *The production of low-energy cements* in Lea's Chemistry of cement and Concrete 4th edition, Ed. Hewlett P.C., Arnold, London-Seydney-Auckland, 1998, pp. 421-470.
3. Sahu S. Developments in low energy clinker. *Ceram-Silikaty*, 1994, 38, 191- 200.
4. Strigáč J., Krištín, J., Sahu S., Palou M. T., Majling J. An approach to refine the Bogue's phase composition of sulfoaluminate belite cement. In *Proceedings of the 10<sup>th</sup> ICCC, Goteborg (Sweden), June 2-6, 1997*. Ed. by H. Justnes, 1997, pp. 3v009. ISBN91-630-5497-3.
5. Lawrence C. D. Novel Low-Energy Cements based on Belite. Cooperation in Science and Technology with Central and Eastern European Countries (Copernicus –1994 Contract ERB CIPA CT 940105), 20 August 1997.
6. Sahu D., Majling J. Phase compatibility in the system CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SO<sub>3</sub> referred to sulphoaluminate belite cement clinker. *Cem. Concr. Res.*, 23, 6, 1993, 1331-1339.
7. Gartner E. Industrially interesting approaches to "low-CO<sub>2</sub>" cements, *Cem. Concr. Res.* 2004, 34, 1489–1498.
8. Odler I. *Special Inorganic Cements*: E and FN Spon, p 86, 2000, New York.
9. Muzhen, Kurdowski W., Sorrentino F. Development in non-portland cements. In *Proceedings of the 9<sup>th</sup> ICCC*, New Delhi, 1992, 1, 317-354.
10. Strigáč J., Palou T.M., Krištín J., Majling J. Morphology and chemical composition of minerals inside the phase assemblage C-C<sub>2</sub>S-C<sub>4</sub>A<sub>3</sub> $\bar{S}$ -C<sub>4</sub>AF-C $\bar{S}$  relevant to sulfoaluminate belite cements. *Ceram-Silikaty*, 2000, 44, 26-34.
11. Palou M. T., Majling J. A procedure to calculate the raw mixtures composition of (sulfoaluminate) cements. In *Proceedings of the International Symposium on Non-Traditional Cement and Concrete, Brno 10-13 June 2002*. Ed. by Bilek V., Keršner Z., 2002, BUT, 121-124. ISBN 80-214-2130-4.
12. Strigáč J., Sahu S., Lopašovská M., Ďurovčíková R., Kovár V., Majling J. Phase compatibility in the system CaO - SiO<sub>2</sub> - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - SO<sub>3</sub>. *Ceram-Silikaty*, 1998, 42, 90-98.
13. Strigáč J., Sahu S., Majling J. Phase compatibility in the systems CaO-SiO<sub>2</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SO<sub>3</sub>, CaO- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SO<sub>3</sub> and SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SO<sub>3</sub>. *Ceram-Silikaty*, 1998, 42, 141-200.
14. Ivan Janotka, L'udovit Krajči and Martin Dzivák.: Properties and utilization of Zeolite-Blended Portland Cements. *Clays and Clay Minerals*, 2003, 51(6), 616-624.
15. Janotka, I., Krajči, L. The properties of mortar using blends with Portland clinker, zeolite tuff and gypsum. *Ceram-Silikaty*, 1995, 39, 105 – 111.
16. Uzal B., Turanli L. Studies on blended cements containing a high volume of natural pozzolans. *Cem. Concr. Res.*, 2003, 33, 1777-1781.
17. Meinhard K., Lackner R. Multi-phase hydration model for prediction of hydration-heat release of blended cements. *Cem. Concr. Res.*, 2008, 38, 794–802.
18. Kastis D., Kakali G., Tsvivilis S., Stamatakis M.G. Properties and hydration of blended cements with calcareous diatomite. *Cem. Concr. Res.*, 2006, 36, 1821–1826.
19. Qian J., Shi C., Wang Z. Activation of blended cements containing fly ash. *Cem. Concr. Res.*, 2001, 31, 1121–1127.
20. Ježo L., Palou M., Kozánková J., Ifka T. Determination of activation effect of Ca(OH)<sub>2</sub> upon the hydration of BFS and related heat by isothermal calorimeter. *Jour. Therm. Anal. Calorim.*, 2010, 101, 585-593.

21. Majling, J., Sahu, S., Vlana, M. And Roy, M., D. Relationship between raw mixture and mineralogical composition of sulfoaluminate belite clinkers in the system  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-SO}_3$ . *Cem. Concr. Res.*, 1993, 23, 1351-1356.
22. Zhang, L., Su, M. And Wang, Y. New development of use of sulfo- and ferro-aluminate cements in China. In *Proceeding of International Conference-Cements for the future: Calcium Sulfoaluminates, (1998) London*, (Book of abstracts).
23. Strigáč, J. and Majling, J. Phase composition development of calcium sulfoaluminate belite cement in the  $\text{SO}_x$  atmosphere. *World Cement*, 1997, 28, 82-86.
24. Sherman, N., Beretka, J., Santoro, L. And Valenti, G., L. Long-term behavior of hydraulic binders based on calcium sulfoaluminate and calcium sulfosilicate. *Cem. Concr. Res.*, 1995, 25, 113-126.
25. Palou M, Majling J, Janotka I. The performances of blended cements based on sulfoaluminate belite and Portland cement. In *Proceedings of the 11th International Congress on the Chemistry of Cement (ICCC); "Cement's Contribution to the Development in the 21-st Century, Durban, South Africa, 11-16 May 2003. Edit. by Grieve G, Owens G, editors.* pp. 1896-1902. ISBN 0-9584085-8-0.
26. Kravshenko, I., V., Charlamov, V., A., Kuznecova, T., V., Astanskij, L., L. The rapid hardening sulfoaluminate belite cement. *Tsement*, 1989, No. 5, 7-8.
27. Palou, M.T., Majling, J. Preparation of the high iron sulfoaluminate belite cements from raw mixtures incorporating industrial wastes. *Ceram-Silikaty*, 1995, 39 (2), 63-67.
28. Majling, J., Strigáč, J. And Roy, D., M. Generalized Bogue computation to forecast the mineralogical composition of sulfoaluminate cements based on fly ash. *Adv .Cem. Res.*, 1999, 11, 1-8.
29. Palou M. T., Smrčková E. The use of fly ashes for synthesis of sulfoaluminate belite cements. In *Sborník přednášek VI. konf. Nové stavební hmoty a výrobky, Brno (ČR), 16. - 18. oktobra 2002.* Ed. VUSTAH Brno, s.164-167.
30. Sahu S., Majling J. Preparation of sulfoaluminate belite cement from fly ash. *Cem. Concr. Res.*, 1994, 24 (6), 1065-1072.
31. Živica, V., Janotka, I., Majling, J. Chemical resistance of the hydration products of  $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ , *World Cement*, 1997, 28, 80-82.
32. Majling, J., Roy, D., M. The potential of fly ash for cement manufacture. *Am. Ceram. Soc. Bull.* 1993, 72, 77-80.
33. Palou, M., T., Majling, J., Janotka, I., Dan, E., Popescu, D. Investigations of blended low energy cement. *Ceram-Silikaty*, 1998, 42, 105-111.
34. Palou M. T., Majling J., Dovál' M., Kozánková J., Mojumdar SC. Formation and stability of crystallohydrates in the non-equilibrium system during hydration of SAB cements. *Ceram-Silikaty*, 2005, 49, 230-236.
35. Palou M. T., Majling J. Hydration of the model sulfoaluminate-belite cements composed of blends of minerals with classified particle sizes. *Ceram-Silikaty*. 1997, 41, 125-133.
36. Dovál', M., Palou, M., Kovár, V. The kinetics of ettringite formation. In *Proceedings of the IVth conf. on science, research and applications in the field of binding materials Maltoviny 2005, Brno 12. Dec. 2005.* Ed. by M. Fridrichová, VUT Brno 2005, 31-37. ISBN 80-214-3081-8.
37. Palou, M., Dovál', M. Hydration characteristics of  $\text{C}_2\text{AS-C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}\text{-C}\bar{\text{S}}\text{-C}_2\text{S}$  system. In *the Proceedings of International Symposium on Non-traditional cement and concrete II, Brno (Czech Republic), June 14-16, 2005.* Edit. by V. Bílek, Z. Keršner, Brno University of Technology, 261-268, 2005. ISBN 80-214-2853-8.
38. Gabrišová A., Havlica J., Sahu S. Stability of calcium sulfoaluminate hydrates in water solutions with various pH values. *Cem. Concr. Res.*, 1991, 21, 1023-1027.

39. Yan F., Ping G., Ping X.e, Beaudoin J. J. A kinetic study of delayed ettringite formation in hydrated portland cement paste. *Cem. Concr. Res.*, 1995, 25, 63-70.
40. Havlica J., Sahu S. Mechanism of ettringite and monosulphate formation. *Cem. Concr. Res.*, 1992, 22, 671-677.
41. *Method and apparatus for using steel slag in cement clinker production*, US Patent č. 5421880, jún 1995.
42. "Patent SK 286943 – Spôsob výroby portlandského slinku s využitím kryštalickej vysokopečnej trosky".
43. Kourounis S., Tsivilis S., Tsakiridis P.E., Papadimitriou G.D., Tsibouki Z. Properties and hydration cements with steelmaking slag. *Cem. Concr. Res.*, 2007, 37, 815-822.
44. Ahmad M., Masoud K. A. Producing Portland cement from iron and steel slags and limestone. *Cem. Concr. Res.*, 1999, 29, 1373-1377.
45. Demeter P., Mihok L., Baricová D., Seilerová K. Zúžitkovanie trosiek z výroby železa a ocele. *Acta Metallurgica Slovaca*, 2006, 12, 67-75.
46. Tsakiridis P.E., Papadimitriou G. D., Tsivilis S., Koroneos C. Utilization of steel slag for Portland cement clinker production. *Journal of Hazardous Materials*. 2008, 152, 805-811.
47. Ježo L., Palou M. Vývoj a meranie hydratačného tepla na báze VPT a vápenca. *Zborník Medzinárodná konferencia - Cement 2006, Stará Lesná, 18. - 20. október 2006*. Ed. by CEMDESIGN, spol. s.r.o., Trenčín, str. I1-I5.
48. Palou M. T., Smrčková E., Majling J. Vlastnosti portlandských cementov s vápencovou prísadou: *Sborník příspěvků přednášek V. konf. Nové stavební hmoty a výrobky*, Brno (Česká republika), 22. - 23. 11. 2001. Ed. by VÚSH Brno, 2001, s. 50-53.
49. Jaklovský Š., Palou M. Skúsenosti s používaním alternatívnej suroviny- vysokopečnej trosky (štrku) UHKT-VP na výrobu p-slinku vo VSH a. s. *Zborník Medzinárodná konferencia - Cement 2006, Stará Lesná, 18. - 20. október 2006*. Ed. by CEMDESIGN, spol. s.r.o., Trenčín 2006, s. H1-H8, 2006.
50. Jaklovský, Š., Palou, M.T. Výroba a vlastnosti puzolonových cementov – VSH a. s. Turňa. *Zborník Medzinárodná konferencia Cement 2008- 15. - 17. október 2008*. Ed. by CEMDESIGN, spol. s r.o. Trenčín, 2008, s. G1-G8
51. Jaklovský, Š., Palou, M.T. Výroba cementov so zníženým emisným faktorom CO<sub>2</sub> vo VSH a. s. Turňa. *Zborník Medzinárodná konferencia Cement 2008-Inovačné trendy vo výrobe stavebných látok, 15. - 17. 10. 2008*. Ed. CEMDESIGN, spol. s r.o. Trenčín, 2008, s. Z1-Z4.
52. Palou M., Jaklovský Š. Perspektíva a výroba puzolánových cementov vo VSH a .s. Turňa n/Bodvou. *Sborník příspěvků VI. odborné konference o vědě, výzkumu a aplikacích v oboru maltovin- Maltoviny 2007*, Brno 13. 12. 2007. Ed. by M. Fridrichová, Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební, 2007, s. ISBN 978-80-214-3520-9214-352.
53. *Use of alternative raw materials and fuels*, firemná web stránka spoločnosti Heidelberg Cement URL <http://www.heidelbergcement.com>.
54. *Development/Articles/CemStarRevolutionsesSlagDisposal.pdf* (online). Dostupné na <http://www.hatch.ca.sustainable>
55. U.S.*Environmental Protection Agency, Cement Sector: Trends in Beneficial Use of Aternative fuels and Raw Materials*.
56. Smrčková, E., Palou, M., Jammický, M., Martauz, P. Spaľovanie mäsovo-kostnej múčky pri výrobe cement. *Sborník XI. Silichem 2004, Brno(CzechRepublic) 12-14 Květen 2004*. Ed. M. Fridrichová, Kongresové centrum Brno 2004, s. 156-161. ISBN 80-86607-10-0.
57. Palou, M., Dovál, M., Smrčková, E. Thermal degradation of meat and bone meal and its influence upon the reactivity of cement phases during the production of cement. In *Proceeding of the 27<sup>th</sup> Int. Czech and Slovak calorimetric colloquium, Svratka (Czech*

- Republic*), May 23-27, 2005. Ed. by University of Pardubice, 2005, s. 141-144. ISBN 80-7194-764-4.
58. Palou M. Chemické reakcie pri výpale slinku pri použití alternatívnych palív. *Zborník z konferencie: Riešenie pre spoločnosť, Alternatívne palivá*, 22. - 23. 3. 2007 Senec, Zväz výrobcov cementu SR, Horné Srnie 2007.
  59. Palou, M.T., Jamnický, M., Ifka, T., Kovár, V., Srmčková, E. *Vplyv fosforečnanov vápenatých na reaktivitu cementárskej surovínovej múčky. Sborník příspěvků VIII. odborné odborná konference o vědě, výzkumu a aplikacích v oboru maltovin-Maltoviny, 2009, Brno, 10. 12. 2009.* Ed. by M. Fridrichová, Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební, 2009, s. 105-113. ISBN 978-80-214-3995-5.
  60. Mark S. Terry: *Future trend in cement manufactory, innovation in Portland cement*, CD 400.01 PCA Serial number 2786. Ed. by Javed I. Bhatti *et al.* ISBN: 0-89322-235-1
  61. Skibsted J., Hall C. Characterization of cement minerals, cements and their reaction products at the atomic and nano scale. *Cem. Concr. Res.*, 2008,38, 205–225.
  62. Carl C Koch: *Nanostructured materials, Processing, Properties, and Applications*, Noyes Publication/ Willians Andrew Publishing, Noewich, NY, 2002.
  63. Scrivener K.L., R. James Kirkpatrick, Innovation in use and research on cementitious materials. *Cem. Concr. Res.*, 2008, 38, 128–136.
  64. Follow-up to the 6th Meeting of the REACH Competent Authorities for the implementation of Regulation (EC) 1907/2006, (REACH), Brussels, 2008. Dostupné na [www.ec.europa.eu/environment/chemicals/reach/pdf/nanomaterials.pdf](http://www.ec.europa.eu/environment/chemicals/reach/pdf/nanomaterials.pdf).
  65. Vladimír Živica, Peter Matiašovský. Nanotechnology and some applications in the process of concrete production. *Building Reserach Journal*, 2006, 54, 11-29.
  66. Shondeep L. Sarkar. Effect of blaine fineness reversal on strength and hydration of cement. *Cem. Concr. Res.* 1990, 20, 3, 398-406.
  67. Hraste M., Bezjak A. A new approach to the study of the influence of cement fineness on the strength of cement mortars. *Cem. Concr. Res.*, 1974, 4, 6, 915-923.
  68. Erdoğan S.T., Nie X., Stutzman P.E., Garboczi E. J. Micrometer-scale 3-D shape characterization of eight cements: Particle shape and cement chemistry, and the effect of particle shape on laser diffraction particle size measurement. *Cem. Concr. Res.*, 2010, 40, 5, 731-739.
  69. Gengying L. Properties of high-volume fly ash concrete incorporating nano-SiO<sub>2</sub>. *Cem. Concr. Res.*, 2004, 34, 1043–1049.
  70. Doval M., Palou M., Majling J. Upgrade of hydraulicity of some cement phases synthesised by sol-gel method. *Adv. Appl. Ceram.*, 2006, 105, 197-200.
  71. Doval M., Palou M., Kovár, V. Hydration and microstructure of binder compounds containing C<sub>2</sub>AS and C<sub>2</sub>S synthesized by sol-gel method. *Ceram-Silikaty*, 50, 106-114.
  72. Palou M., Dovál M, Drábik M. Application of sol gel technique to synthesise inorganic binder materials with upgrade hydration characteristic. In *Proceedings of the 12th International Congress on Chemistry of Cement 2007. Canada, Montréal, July 8-13, 2007.* Eds. J.J. Beaudoin, J.M. Makar and L. Raki, National Research Council of Canada, Montreal, Canada (2007). ISBN 9780660196954.
  73. Ozyildirin C. and Zegetosky C. Exploration investigation of nanomaterials to improve strength and permeability of concretes, *Transportation Researc Record*, 2010, 2, 1-8.

## POUŽITÉ SILIKÁTOVÉ SYMBOLY A SKRATKY

SAB	sulfoaluminátový belitový cement
PC	portlandský cement
CEM	portlandský cement
C	CaO
S	SiO <sub>2</sub>
A	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
F	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
$\bar{S}$	SO <sub>3</sub>
H	H <sub>2</sub> O
CH	portlandit
AH <sub>3</sub>	gibbsit
C $\bar{S}$	anhydrit
C $\bar{S}$ H <sub>2</sub>	sadrovec
Belit	C <sub>2</sub> S
Alit	C <sub>3</sub> S
Brownmüllerit	C <sub>4</sub> AF
Ettringit	C <sub>6</sub> A $\bar{S}$ <sub>3</sub> H <sub>32</sub>
Monosulfát	C <sub>4</sub> A $\bar{S}$ H <sub>12</sub>
CSH	CSH-gél, kalciumsilikát hydrát
C <sub>3</sub> AH <sub>6</sub> , C <sub>4</sub> AH <sub>13</sub>	hydrogranát
Gehlenit	C <sub>2</sub> AS
Gehlenithydrát	C <sub>2</sub> ASH <sub>8</sub>
Ye'elimit	C <sub>4</sub> A <sub>3</sub> $\bar{S}$

## ZOZNAM OBRÁZKOV

Obr. 1. Fázové zloženie „spekov“ surovinových zmesí vápenec - íl v závislosti od zastúpenia surovinových zložiek. ....	15
Obr. 2. Fázové zloženie „spekov“ surovinových zmesí vápenec - troska v závislosti od zastúpenia surovinových zložiek. ....	16
Obr. 3. Fázové zloženie „spekov“ surovinových zmesí vápenec - troska v závislosti od zastúpenia surovinových zložiek. ....	16
Obr. 4. Ihlan surovinových zložiek s vyznačením parciálneho objemu ihlana prislúchajúceho k fázovej asociácii II. ....	17
Obr. 5. Schematické znázornenie skoseného ihlana surovinových zmesí prislúchajúcich k fázovej asociácii II s vyznačením roviny 12 – 34 – 56 konštantného obsahu fázy $C_3S = 60$ hm. %. ....	17
Obr. 6. Zmena zastúpenia fáz pozdĺž bodov uvedených binárnych surovinových zmesí odpovedajúcich obsahu $C_3S$ 60 hm. % (body 12 a 34 Tab.3 a Obr. 5 a 6). ....	18
Obr. 7. Zmena zastúpenia fáz pozdĺž bodov uvedených binárnych surovinových zmesí odpovedajúcich obsahu $C_3S$ 60 hm. % (body 12 a 56 Tab.3 a Obr. 5 a 6). ....	18
Obr. 8. Zmena zastúpenia fáz pozdĺž bodov uvedených binárnych surovinových zmesí odpovedajúcich obsahu $C_3S$ 60 hm. % (body 34 a 56 Tab.3 a Obr. 5 a 6). ....	19
Obr. 9. Závislosť obsahu fáz M a $C_4AF$ od zloženia quaternárnej surovinovej zmesi v rovine zmesí pri obsahu $C_3S = 60$ hm. %. ....	20
Obr. 10. RTG záznamy gélu $C_2S$ vypáleného pri rôznych teplotách. ....	25
Obr. 11. Tok hydratačného tepla nanokryštalického gélu $C_2S$ , pripraveného sól-gél metódou, tepelne spracovaného pri rôznych teplotách. ....	26
Obr. 12. Nanoštruktúra hydratovaných nanočastíc $C_2S$ . ....	26
Obr. 13. Nanoštruktúra hydratovaného $C_3S$ : nanoihlicovité (A) a nanotrubicové (B) častice. ...	27



## ZOZNAM TABULIEK

Tab. 1. Matematický postup pre výpočet potenciálnych slinkových minerálov v SAB cementoch. ....	7
Tab. 2. Asociácie fáz aktuálne pre sulfoaluminátové belitové cementy v rámci sústavy C – S – A – F – $\bar{S}$ [11-13]. ....	8
Tab. 3. Chemické zloženie surovinových zložiek (hm. % oxidov). ....	14
Tab. 4. Fázové zloženie „spekov“ pri singulárnych zloženiach surovinovej zmesi vápenec – íl. ....	14
Tab. 5. Následnosť fázových simplexov cez ktoré prechádza úsečka surovinových zložení vápenec – íl v rozsahu 16,00 až 27,13 hm. % zastúpenia ílovej zložky. ....	15