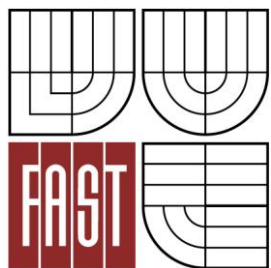




VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA STAVEBNÍ

ÚSTAV TECHNOLOGIE STAVEBNÍCH HMOT A  
DÍLCŮ

FACULTY OF CIVIL ENGINEERING

INSTITUTE OF TECHNOLOGY OF BUILDING MATERIALS AND  
COMPONENTS

## VÝZKUM V OBLASTI PŘÍPRAVY ANHYDRITOVÝCH MALTOVIN

RESEARCH IN THE FIELD OF PREPARATION OF ANHYDRITE BINDERS

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE  
BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE  
AUTHOR

JAN HANÁČEK

VEDOUCÍ PRÁCE  
SUPERVISOR

Ing. DOMINIK GAZDIČ, Ph.D.

BRNO 2013

## **Abstrakt**

Předkládaná bakalářská práce se zabývá výzkumem a vývojem síranových pojiv na bázi anhydritu se zaměřením na jeho potenciální využití pro průmyslovou výrobu suchých maltových směsí. V rámci práce byl proveden jednak mineralogický rozbor dvou vybraných průmyslových sádrovců, a dále vyhodnocení technologických vlastností a průběhu hydratace laboratorně vypáleného anhydritu II.

## **Klíčová slova**

síranové pojivo, anhydrit, budič, hydratační proces, maltová směs

## **Abstract**

The presented bachelor's work deals with a research and development of sulphate binders on a base of anhydrite with focus on its potential usage in the industrial production of dry mortar mixtures. Within the scope of this work a mineralogical analysis of two industry gypsum was performed as well as an assessment of technological attributes while hydrating a laboratory burnt anhydrite II.

## **Keywords**

sulphate binder, anhydrite, exciter, hydration process, mortar

### **Bibliografická citace VŠKP**

HANÁČEK, Jan. *Výzkum v oblasti přípravy anhydritových maltovin*. Brno, 2013. 44 s. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební, Ústav technologie stavebních hmot a dílců. Vedoucí práce Ing. Dominik Gazdič, Ph.D..

**Prohlášení:**

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci zpracoval samostatně a že jsem uvedl všechny použité informační zdroje.

V Brně dne 24.5.2013

.....  
podpis autora  
Jan Hanáček

**Poděkování:**

Za odborné vedení a podporu při řešení bakalářské práce děkuji Ing. Dominiku Gazdičovi Ph.D. a dalším členům Ústavu stavebních hmot a dílců, kteří mi byli při zpracování nápomocni.

## OBSAH:

ÚVOD .....	3
<b>I. TEORETICKÁ ČÁST</b> .....	4
<b>1. OBECNÁ TEORIE SÍRANOVÝCH POJIV</b> .....	4
1.1. Produkty dehydratace sádrovce .....	7
1.1.1. $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ .....	8
1.1.2. $\text{CaSO}_4$ III .....	10
1.1.3. $\text{CaSO}_4$ II .....	10
1.1.4. $\text{CaSO}_4$ I .....	11
<b>2. ANHYDRITOVÉ MALTOVINY</b> .....	11
2.1. Teorie hydratace anhydritu .....	13
2.2. Požadavky na zpracování anhydritové maltoviny .....	15
2.3. Využití anhydritových maltovin .....	16
<b>3. REŠERŠE PRŮMYSLOVĚ VYRÁBĚNÝCH SÁDROVCŮ</b> .....	16
3.1. Energosádrovec .....	16
3.1.1. Odsiřovací metody .....	17
3.1.1.1. Suchá vápencová metoda .....	17
3.1.1.2. Polosuchá vápenná metoda .....	18
3.1.1.3. Mokrý vápencová vypírka .....	18
3.2. Chemosádrovec .....	20
3.2.1. Sádrovec z výroby kyseliny fosforečné .....	20
3.2.2. Sádrovec z výroby titanové běloby .....	21
3.2.3. Sádrovec z výroby kyseliny citronové .....	23
3.2.4. Sádrovec z výroby kyseliny borité .....	24
3.2.5. Sádrovec z výroby kyseliny fluorovodíkové .....	24
3.3. Využití sádrovců .....	24
<b>II. PRAKTICKÁ ČÁST</b> .....	25
<b>4. METODIKA</b> .....	25
<b>5. POSTUP PRACÍ</b> .....	25
5.1. I. Etapa – rozbor průmyslově vyráběných sádrovců .....	25
5.2. II. Etapa - laboratorní výpal anhydritu II .....	26
<b>6. POUŽITÉ PŘÍSTROJE</b> .....	27

6.1. XRD analýza .....	27
6.2. SEM analýza .....	27
6.3. Vysokoteplotní XRD-difrakční analýza .....	28
6.4. Vlhkostní analyzátor KERN DBS 60-3 .....	28
6.5. Laboratorní pec CLASIC 5013L .....	29
6.6. Laboratorní mlýn FRITSCH Pulverisette 9 .....	29
<b>7. POUŽITÝ MATERIÁL .....</b>	<b>29</b>
7.1. Energosádrovec .....	29
7.2. Chemosádrovec .....	29
7.3. Retardan GK .....	29
<b>8. VYHODNOCENÍ.....</b>	<b>29</b>
8.1. I. Etapa – rozbor průmyslově vyráběných sádrovců.....	29
8.1.1. XRD analýza s vyhodnocením Rietveld .....	29
8.1.2. SEM analýza .....	31
8.1.3. Vysokoteplotní XRD analýza .....	32
8.2. II. Etapa: laboratorní výpal anhydritu II.....	35
8.2.1. Technologické vlastnosti .....	36
8.2.2. Průběh hydratace .....	37
<b>9. DISKUZE.....</b>	<b>39</b>
<b>ZÁVĚR .....</b>	<b>40</b>
<b>LITERATURA .....</b>	<b>41</b>

## ÚVOD

Pro výrobu velmi kvalitního síranového pojiva na bázi anhydritu se využívá přírodní anhydrit, nebo sádrovec vypálen na určitou teplotu. Takto vzniklá anhydritová maltovina je všeobecně známá, ale její použití na našem území bylo omezeno chybějícím přírodním zdrojem. V dnešní době dochází k jejímu rozšíření s rostoucí produkcí průmyslových sádrovců. V minulosti se vyráběly síranová pojiva na bázi anhydritu s vnitřním buzením, a to Scottova sádrovina, De Wyldeho, Boraxová sádrovina a Keanův cement. Docházelo také k dovozu anhydritu ze zahraničí. V dnešní době se anhydritová maltovina využívá na výrobu samonivelačních anhydritových potěrů, nebo konstrukcí z tekutých potěrů.

Anhydrit má velmi pomalou hydratační schopnost, která je způsobena nízkou rozpustností. Proto se přidávají iniciační prostředky, tzv. budiče, kterými můžeme reaktivitu anhydritu urychlit.

# I. TEORETICKÁ ČÁST

## 1. OBECNÁ TEORIE SÍRANOVÝCH POJIV

Sádrové pojivo, kam patří i sádrovec, řadíme do kategorie vzdušných maltovin. Jejich charakteristika je taková, že tyto maltoviny ve vzdušném prostředí tuhnou, tvrdnou a nabývají pevností po kontaktu s vodou. Ve vodním prostředí dochází k poklesu jejich pevností a rozpadu.

Sádrovec  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  můžeme charakterizovat jako minerál, kde ke krystalizaci dochází v jednoklonné soustavě. Jeho barva je bílá, šedá, nažloutlá, namodralá, hnědá, ale může být též bezbarvý, průhledný až průsvitný. Z hlediska tvaru jeho krystalků, ho můžeme rozdělit jako jemnozrnný, hrubý, sloupcovitý, tabulkovitý, čočkový a vláknitý. Často dochází ke zdvojení krystalů, kdy se vytvoří tzv. vlaštovčí ocasy. Jeho lesk je skelný až perleťový. Tvrdost podle Mohse: 1,5 – 2. Sádrovec má dokonalou štěpnost  $\{010\}$ , zřetelnou  $\{100\}$  a  $\{011\}$ . Objemová hmotnost je v rozmezí hodnot 2300 až 2320  $\text{kg/m}^3$ . Je rozpustný v teplé vodě a horké  $\text{HCl}$ . Jeho struktura je zobrazena na obr. 2.

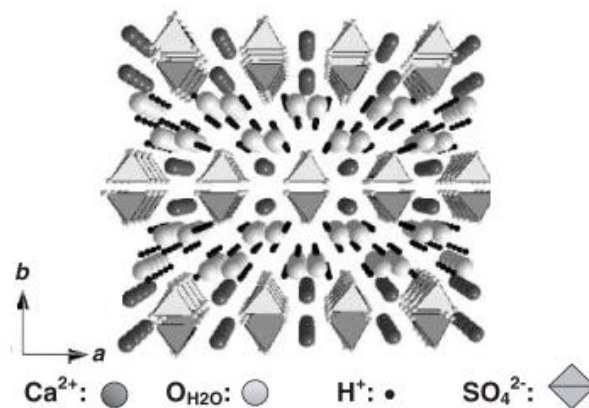
Chemicky čistý sádrovec obsahuje 32,56 %  $\text{CaO}$ , 46,51 %  $\text{SO}_3$  a 20,93 %  $\text{H}_2\text{O}$ . [1]



Obr. 1 Krystaly sádrovce [11]

### Odrůdy sádrovce:

- Alabastr (česky úběl) – bílé zbarvení, celistvý, jemně zrnitý
- Selenit – hedvábný, perleťový lesk, vláknitý
- Mariánské sklo – velké, čiré a průsvitné krystaly
- Saharská růže – velké krystaly, skelný vzhled, okrový až nahnědlý

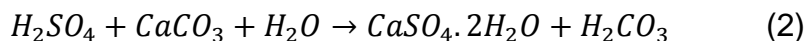


Obr.2 Struktura sádrovce (pohled z osy c) [12]

♦ **Přírodní sádrovec**

Vznik sádrovce:

1. Primární – vysrážením při odpařování vody ve slaných jezerech nebo v uzavřených mořích
2. Sekundární – pyrit (disulfid železnatý) se s vodou rozkládá na síran železnatý a kyselinu sírovou, která se s vápencem přemění na sádrovec.



Některá ložiska sádrovců jsou velmi čistá. Jiná jsou do různého stupně znečištěna anhydritem, dolomitem, vápencem, slíny, jíly, apod. [2]

Ložisko přírodního sádrovce je na území České Republiky jediné, a to v opavské pánvi v Kobeřicích. Jeho charakteristiky jsou popsány v tabulce č. 1.

Tab.1 Základní charakteristiky sádrovce těženého v Kobeřicích [13]

Charakteristika	Hodnota	Kov	Hodnota
CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	60 - 80 %	Hg	3± 0,4 µg/g
Vlhkost	max. 10 %	Cr	<5,4 µg/g
Zráta žíháním	10 - 16 %	Ni	12,9 ± 0,8 µg/g
SiO <sub>2</sub> + nerozpustný zbytek	8 - 15 %	As	1,3± 0,2 µg/g
CaSO <sub>4</sub>	0 - 0,5 %	Cd	0,5± 0,1 µg/g
SO <sub>3</sub>	28 - 37 %	Pb	9,3± 0,8 µg/g
CaO	24 - 36 %		
MgO	0,2 - 1 %		
Seskvioxidy (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	1 - 2,6 %		
Hmotnostní aktivita <sup>226</sup> Ra	max.80Bq/kg		

Těžba přírodního sádrovce postupně klesá. V roce 2010 bylo vytěženo cca 5000 tun (tab. 2). Z důvodu malého množství naleziště přírodního sádrovce, dochází k jeho dovozu z okolní států jako je Německo (naleziště v okolí Strassfurtu), Rakousko (naleziště Salzburg) a Polsko (Wieliczka). Na Slovensku jsou naleziště ve Spišské Nové vsi, Banské Štiavnici, aj.

Světová roční těžba sádrovce v roce 2010 byla 147 milionů, z toho největší naleziště má Čína s těžbou 47 milionů tun (tab. 3)

Tab. 2 Těžba sádrovce na území ČR [14]

Rok	Těžba sádrovce v ČR (1000 tun)
2003	71
2004	71
2005	25
2006	16
2007	66
2008	35
2009	13
2010	5

Tab. 3 Světová těžba sádrovce (milionů tun) [14]

Země	2009	2010	Země	2009	2010
Čína	45	47	Itálie	4,13	4,13
USA	10,4	8,84	Francie	2,3	2,3
Irán	13	13	Polsko	1,299	1,3
Španělsko	11,5	11,5	Německo	1,898	1,822
Thajsko	8,5	8,5	Rakousko	0,911	1
Japonsko	5,75	5,7	Slovensko	0,131	0,135
Kanada	3,54	2,717	<b>Celkově</b>	<b>150</b>	<b>147</b>

♦ **Sádrovce vznikající jako odpad v průmyslové výrobě**

Jelikož na našem území se vyskytuje jen jedno ložisko sádrovce, dochází k využití sádrovců z průmyslové výroby. Tyto sádrovce se vyznačují svou vysokou chemickou čistotou. Mezi hlavní reprezentanty odpadních sádrovců můžeme zařadit energosádrovce, které vznikají odsířením spalin tepelných elektráren.

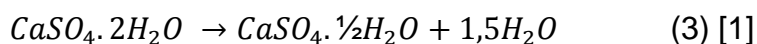
*Mezi chemosádrovce patří:*

- Sádrovec vznikající při výrobě kyseliny fosforečné

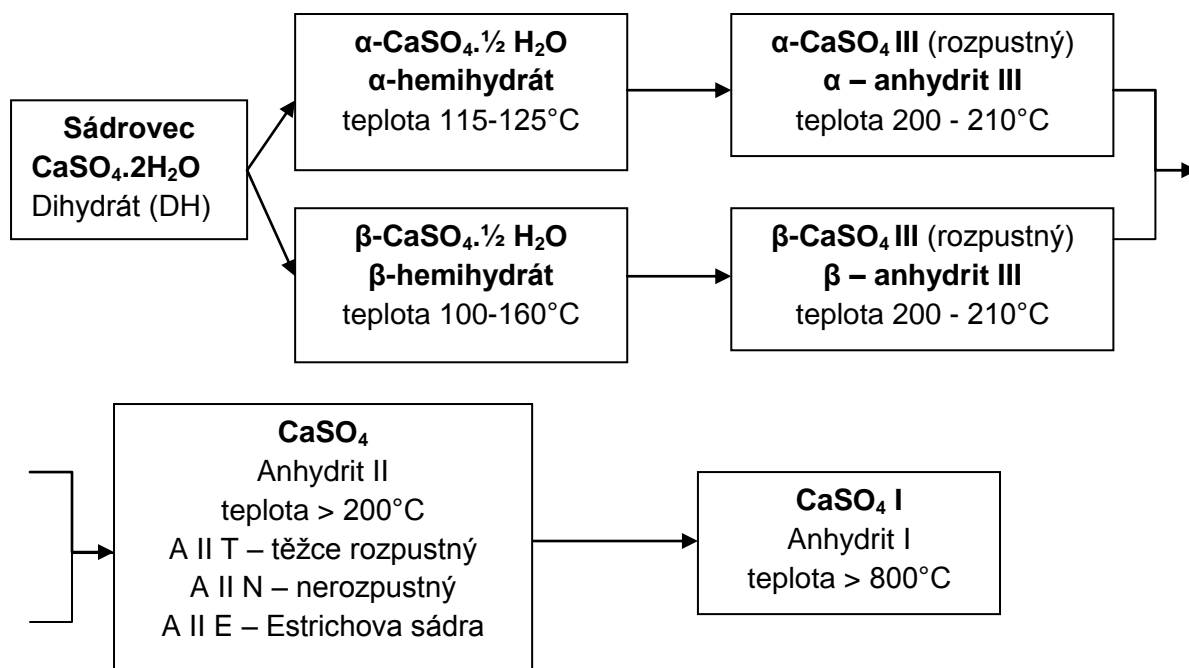
- Sádrovec vznikající při výrobě kyseliny citronové
- Sádrovec vznikající při výrobě kyseliny fluorvodíkové
- Sádrovec vznikající při výrobě kyseliny borité
- Sádrovec vznikající při výrobě titanové běloby

### 1.1. Produkty dehydratace sádrovce

Principem zpracování sádrovce, neboli síranu vápenatého,  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , je jeho dehydratace krystalicky vázané vody působením tepla. Sádrovec, přírodní nebo syntetický, je stálý do teploty cca  $42^\circ\text{C}$ . Při zvýšení teploty v něm nastávají změny, zřetelné zejména od teploty  $75$  až  $80^\circ\text{C}$ . Působením teploty ztrácí postupně vodu, dehydratuje. Tato reakce nabývá na rychlosti při teplotě, kdy tenze par převyšuje atmosférický tlak. Rovnovážná teplota reakce, při níž sádrovec částečně hydratuje za tlaku  $0,1 \text{ N}\cdot\text{mm}^{-2}$ , se udává určitým teplotním rozmezím, jak vyplývá z rovnice:



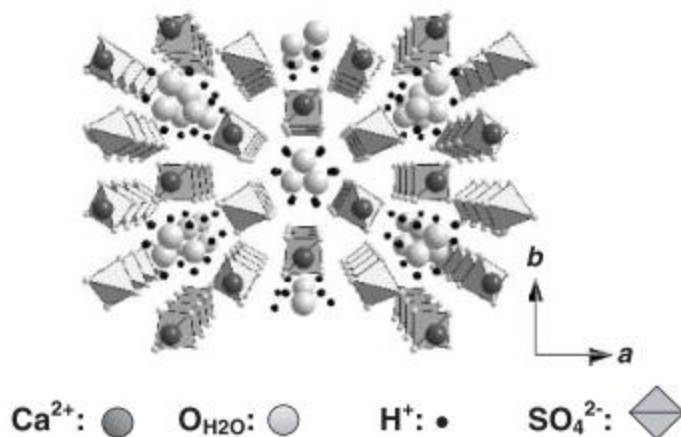
Přítomnost různých forem  $\text{CaSO}_4$  a daných technologií, ovlivňuje vlastnosti sádrového pojiva, zejména jeho pevnost, počátek a dobu tuhnutí.[3]



Obr. 3 Schéma dehydratace sádrovce a vznik forem  $\text{CaSO}_4$  [1]

### 1.1.1. $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$

Hemihydrát, v přírodě známý pod názvem bassanit, se vyskytuje ve formách  $\alpha$  a  $\beta$ . Tyto formy závisí na způsobu přípravy.  $\beta$ -hemihydrát vzniká za atmosférického tlaku, který není nasycený vodní parou a kalcinací mezi 100 až 160°C. Tento postup se nazývá „suchá“ dehydratace.  $\alpha$ -hemihydrát vzniká při teplotě vyšší jak 100°C a v atmosféře, která je nasycená vodní parou. Tento postup se nazývá „mokrý“ cesta. Struktura hemihydrátu je zobrazena na obr. 4.



Obr. 4 Struktura hemihydrátu (pohled z osy c) [12]

#### ▪ $\alpha\text{-CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ ( $\alpha$ -sádra)

$\alpha$ -hemihydrát se považuje za nejjakostnější složku rychle tuhnoucí sádry. Vzniká při zahřívání sádrovce na teplotu 115–130°C za mírného přetlaku (0,12 - 0,13 N.mm<sup>-2</sup>) v autoklávech, v prostředí nasyceném vodní parou (mokrý způsob výroby). Má měrnou hmotnost 2700 až 2760 kg.m<sup>-3</sup>. Jeho krystalky se při přípravě kaše pomalu rozpouštějí. To se projevuje pomalejším tuhnutím a vznikem uspořádanější mřížky dihydrátu, která dává po zatvrdnutí kaše větší pevnost. Proto  $\alpha$ -hemihydrát potřebuje při stejné tekuté kaši menší množství vody než  $\beta$ -hemihydrát,  $w = 0,35$  až  $0,45$ . [1]

#### *Technologie výroby $\alpha$ - sádry*

- Autoklávy – pracují s přetlakem při 124°C. Na hrubě podrcený sádrovec působí v autoklávu tlak 0,13–0,9 N.mm<sup>-2</sup>, přičemž probíhá dehydratace. Po 10 - 30 hodinách se autokláv pomalu otevře, přičemž se sádra pozvolna vysušuje. Pak se nechá sádra „dozrát“ a nakonec se pomele. Výhodou

tohoto postupu je výroba velmi kvalitní sádry, problém je ale velmi dlouhá dehydratace.

- Roztoková metoda – dehydratace sádrovce v roztocích některých solí, např. chloridu vápenatého nebo hořečnatého. [3]

- **$\beta$ -CaSO<sub>4</sub> · ½ H<sub>2</sub>O (β-sádra)**

Vzniká při zahřívání sádrovce za normálního tlaku při teplotě 100 až 160°C. Voda se uvolňuje ve formě páry, což se projevuje nakypřováním („vaření“ sádry) ve vařácích nebo v rotační peci (suchý způsob výroby). Měrná hmotnost β-sádry činí 2630 až 2680 kg.m<sup>-3</sup>. Při stejné zrnitosti má β-hemihydrát větší měrný povrch než α-hemihydrát, a tím větší spotřebu vody, w = 0,5 – 0,7. [1]

*Technologie výroby β-sádry*

- Sušící mlýny – v nichž se sádrovec mele a současně odvodňuje
- Výpal sádrovce na roštu – systém Knauf – celková výška vrstvy sádrovcových drtí je 40 cm. Uvedená zrnitost jednotlivých vrstev musí být dodržena, což není snadné. Výhodou je, že v tomto případě není třeba pamatovat na odprašování. Tento způsob se u nás neprovozuje.
- Kalcinace ve vlnosu – jemně mletá surovina je přiváděna v práškové formě nebo jako vodná suspenze do válcového reaktoru a je jemně rozptýlena. Materiál je v kalcinátoru kalcinován přiváděnými horkými plyny. Kalcinační pochod je velmi rychlý (několik sekund) v důsledku vysoké jemnosti kalcinovaného materiálu a vysoké teploty plynů (600–800°C). Největší část materiálu je odváděna spodní části rektoru, zbytek je oddělen cyklonem z kouřových plynů. Tento postup je vhodný pro zpracování sádrovců z chemických výrob, nikoli však pro přírodní sádrovec.
- Rotační pec – s protiproudým topením, kde je hořák umístěn na nižším konci pece. V této peci dochází k výměně tepla mezi pecními plyny a páleným materiálem v protiproudu. Pece pro pálení sádry jsou relativně malé a vzhledem k nízké vypalovací teplotě nemají žárovzdornou vyzdívkou.
- Rotační pec – s topením v souproudu, kde je hořák zabudován na horním konci pece a výměna tepla probíhá v souproudu, toto uspořádání není technicky optimální. [3]

### Výroba směsi $\beta$ a $\alpha$ -sádry

Výroba  $\alpha$  a  $\beta$  sádry se provádí ve vařáku. Vařák je kovový kotel, který má uvnitř míchadlo. Vytápění je provedeno buď uvnitř vařáku, nebo na jeho vnější straně. Přidaný sádrovec, upravený předsušením a pomletím, se míchá a ohřívá se ostrou párou. Celkový proces probíhá za teploty 130 - 150°C, po dobu asi 2,5 – 3,5 hodiny. Z vařáku vychází celkem kvalitní sádra.

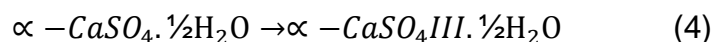
### Použití sádry

Sádra slouží k výrobě různých tvarovek, výrobě sádrovláknitých a sádrokartonových desek a k omítání.

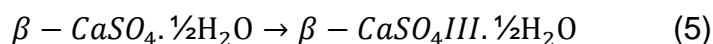
#### **1.1.2. $\text{CaSO}_4$ III**

Anhydrit III je metastabilní modifikace, která vznikne delší dehydratací půlhydrátu jako meziprodukt, který se dalším zahříváním mění na stabilní anhydrit II. Je znám v modifikacích  $\alpha$  a  $\beta$ . Vytvářením těchto forem závisí na podmínkách dehydratace. [4]

$\alpha\text{-CaSO}_4$  III – vznik dehydratací  $\alpha\text{-CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  za teploty 200 - 210°C, jedná se o rozpustnou forma anhydritu



$\beta\text{-CaSO}_4$  III – rozpustná forma, vznik dehydratací  $\beta\text{-CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  za teploty 170 - 180°C nebo zahřátím sádrovce za nižšího tlaku



Modifikace anhydrit III je více reaktivní, má menší pevnosti, dochází k rychlejšímu tuhnutí a pro její přípravu potřebujeme větší množství vody. Anhydrit III je nestálý a vlivem vzdušné vlhkosti dochází k jeho přeměně zpět na hemihydrát.

#### **1.1.3. $\text{CaSO}_4$ II**

Při zahřátí  $\text{CaSO}_4$  III při 400 až 800°C vzniká  $\text{CaSO}_4$  II – nerozpustný anhydrit. Uvádí se, že má měrnou hmotnost 2900 – 3100 kg/m<sup>3</sup> a tvrdost 2,9 – 3,5 podle Mohse. Vlastnosti vypáleného nerozpustného anhydritu se velmi podobají

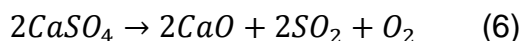
vlastnostem přírodního anhydritu. S vodou též reaguje velmi pomalu. Tato reakce se však dá urychlit přidávkem některých urychlovačů, např. některých kyselých i normálních síranů. Jedná se o stabilní modifikaci.

Podle stupně výpalu a reaktivity rozlišujeme:

- a) anhydrit II / T – těžce rozpustný, vzniklý při výpalu na 200 až 300 °C, rychlost jeho reakce s vodou s rostoucí teplotou klesá
- b) anhydrit II / N – nerozpustný, vzniká zahřátím na 300 až 600 °C, je identický s přírodním anhydritem a s vodou reaguje neobyčejně pomalu
- c) anhydrit II / E – estrich sádra, vzniká výpalem nad 600 °C, kdy se část anhydritu II rozpadá na CaO a SO<sub>3</sub>. [2]

#### 1.1.4. CaSO<sub>4</sub> I

Nestabilní modifikace anhydritu I vzniká při teplotě výpalu v rozmezí 800 - 1000°C.



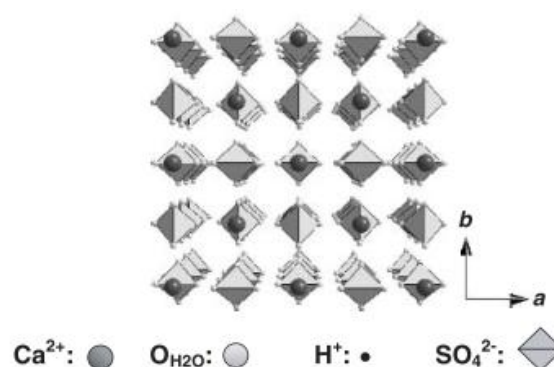
Vzniká-li přitom směs obsahující CaSO<sub>4</sub> a asi 2 až 3 % CaO, pak dostáváme maltovinu, kterou označujeme jako pomalu tuhnoucí či potěrovou sádro. Obsažený CaO působí jako budič hydratace. [2]

## 2. ANHYDRITOVÉ MALTOVINY

Anhydritové maltoviny jsou nehydraulické (vzdušné) maltoviny, vyrobené jemným semletím přírodního nebo nerozpustného anhydritu II – CaSO<sub>4</sub> II, získaného vypálením sádrovce na 500 až 750°C, nebo syntetického anhydritu II odpadajícího při chemické výrobě (HF) a některého nebo několika budičů, které umožňují rychlou reakci pojiva s vodou. [1] Fyzikální vlastnosti anhydritu jsou uvedeny v tabulce č.4. Struktura anhydritu je uvedena na obr. 5.

Tab.4 Fyzikální vlastnosti anhydritu [3]

Vlastnost	Hodnota
Měrná hmotnost	2800 - 3000 kg.m <sup>-3</sup>
Objemová hmotnost ve volně sypaném stavu	600 - 1000 kg.m <sup>-3</sup>
Objemová hmotnost ve setřeseném stavu	900 - 1500 kg.m <sup>-3</sup>
Krystalizace	kosočtverečná soustava
Barva	hnědá, bílá, namodralá, bílá, šedá
Vryp	bílá
Lesk	skelná až perleťová
Lom	lasturnatý
Hustota	2,97 g.cm <sup>-3</sup>
Tvrlost	3 - 3,5 dle Mohse
Štěpnost	výborná {010} {100}, dobrá {001}
Krystaly	kuličkové, vláknité, jemně zrnité až celistvé agregáty



Obr. 5 Krystaly přírodního anhydritu [15] a jeho struktura (pohled z osy z) [12]

Anhydrit je na rozdíl od sádrovce ve vodě méně rozpustný a je stálý do 800°C. V přírodě je často znečištěn pyritem, chloritem, vápencem, nebo sádrovcem.

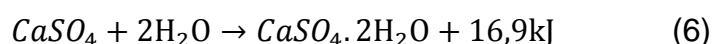
Příprava anhydritu spočívá v tom, že se anhydrit vysuší při teplotě 170 - 180°C a s budičem se rozemele (maltovina má malou vaznost). Dalším způsobem výroby je podrcení sádrovce, vypálení v šachtové nebo rotační peci a ochlazení. Přírodní anhydrit můžeme nalézt na Slovensku v Novoveské Huti, v Německu ve Stassfurtu v okolí Hannoveru. Polské naleziště přírodního anhydritu je ve Wieliczce, Bochnici a v Itálii ve Vulpinu v Lombardii. Přírodní anhydrit se jemně mele i s některými látkami, které zvětší mechanické pevnosti. Anhydritová maltovina, na

rozdíl od vápna, nepůsobí žíravě na dýchací orgány a na pokožku, tudíž je ze zdravotního hlediska nezávadná.

Ve větším množství působí jako částečná náhrada za cement (jeho vaznost je v rozmezí 1/3 až 1/4 vaznosti portlandského cementu). Nesmí být provedena ve vlhkých provozech a při výrobě staticky namáhaných konstrukcí.

## 2.1. Teorie hydratace anhydritu

Rozemletý anhydrit se naváže na vodu, tím dochází k přeměně na sádrovec za současném tuhnutí a tvrdnutí. Hydratace a tuhnutí pojiva je pomalé, částečné.



Hydratace anhydritu je možné urychlit látkami, které mají v tomto směru katalytický účinek pozitivního charakteru. Těmto látkám říkáme katalyzátory tuhnutí a tvrdnutí anhydritového pojiva, jedná se o tzv. budící (aktivační) přísady. Budiče nejen urychlují zatuhnutí pojiva, ale i znamenitě přispívají k mechanickému zpevnění zatvrdlého pojiva. [5]

*Typy budičů:*

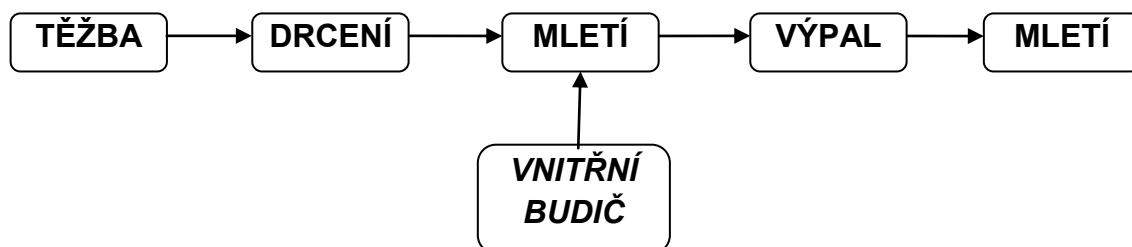
1. **Síranové** – NaHSO<sub>4</sub>, KHSO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, ZnSO<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>,...
2. **Zásadité** – vápno, pálený dolomit, granulovaná vysokopeční struska, vodní sklo, cement
3. **Směsné** – vznikají smícháním několika budičů síranových nebo zásaditých, např. směs ZnSO<sub>4</sub> a K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, směs portlandského cementu a Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Tyto budiče se označují jako nejúčinnější. [2]

Tab.5 Budiče pro anhydritové pojivo [2]

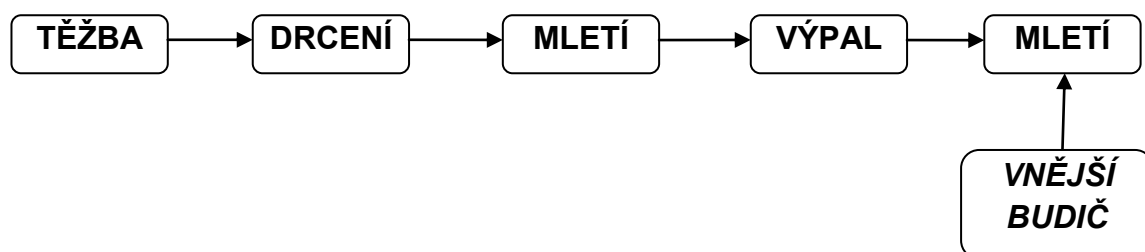
Budič		Množství
zásaditý	portlandský cement	≤ 7 %
	vápenný hydrát	
	vysokopeční struska	
síranové	síran hlinitý	< 3 %
	síran zinečnatý	
	síran draselný	
směsné	zásaditosíranový	5 %, z toho nejvýše 3 % sulfátu

## Přidávání budiče

- Vnitřní – přidávání budiče při mletí před výpalem (obr. 6)
- Vnější – budič se přidává po výpalu při mletí, nebo do záměsové vody (obr. 7)



Obr. 6 Schéma modifikace vnitřním budičem [3]



Obr. 7 Schéma modifikace vnějším budičem [3]

Při použití síranových budičů dochází k tvorbě meziproduktů. Při průběhu hydratace za přítomnosti síranových látek dochází nejprve k rozpuštění anhydritu, dále k přesycování roztoku, tvorba nestálých komplexních solí a k vyloučení krystalů sádrovce. [5]

U alkalických katalyzátorů je mechanismus a chemismus hydratace anhydritu podstatně odlišný. Velký rozdíl je právě v tom, že při hydrataci anhydritu v alkalických roztocích nebylo možné pozorovat meziprodukty. Pokud se u síranového aktivování rozpustnost anhydritu zvětšuje, u alkalického aktivování se naopak značně zmenšuje. Rychlost hydratace anhydritu v alkalickém prostředí je pomalejší a méně intenzivní. Při hydrataci anhydritu v roztoku  $\text{Ca(OH)}_2$  je tvorba krystalů sádrovce následkem přesycení roztoku na  $\text{CaO}$  značně zpomalená.

Mechanismus tuhnutí a tvrdnutí:

- hlavní část hydratace. Nastává za 24 až 72 hodin. Za tento čas se vytvoří tolik sádrovce krystalizací, že pojivo zatuhne. U síranového aktivování je hydratace hlubší s rychlejší jako u alkalického a směsného.

- Vysychání zatuhlého pojiva. Voda v této periodě se částečně chemicky váže a zároveň se odpařuje. Mechanické pevnosti stoupají.
- Pozvolné dohydratování zatvrdlého pojiva vybírání vlhkosti z okolí. [5]

Anhydritové pojivo je velmi citlivé na přídavek vody. Teoreticky potřebuje 100 g anhydritu pro úplnou reakci 26,4 g vody (vodní součinitel  $w = 0,264$ ). Podle zkušeností stačí vodní součinitel  $w = 0,20$ . Jen 63 % anhydritu však zhydratuje, zbytek tvoří plnivo. Je to rozdíl proti sádře, která pracuje s přebytkem vody, a tedy s vodním součinitelem, který je vyšší než teoretický součinitel (0,186). [1]

Jakost anhydritové maltoviny je velmi ovlivňována čistotou použitého anhydritu a jemností jeho rozemletí. Anhydrit vznikl zpravidla ze sádrovce vlivem vysokých teplot a tlaků a často za spolupůsobení roztoků různých solí a později se mohl zase působením atmosférické vody přeměnit na povrchu ložiska v sádrovec. To se projevuje tak, že povrchová ložiska anhydritu jsou většinou znečištěna a podzemní ložiska zase obsahují obvykle ve vodě rozpustné soli. Většinou jde o alkalické chloridy. Všechny tyto látky ovlivňují nepříznivě vlastnosti anhydritové maltoviny. [2]

## 2.2. Požadavky na zpracování anhydritové maltoviny

Při zpracování anhydritové maltoviny je třeba pamatovat na tyto směrnice:

- 1) nelze smíchat ani s vápnem, ani s cementem, protože by vlivem síranového rozpínání mohlo dojít k úplnému rozrušení výrobku
- 2) je velmi citlivá na množství přidávané vody
- 3) při přídavku výplně se nemá překročit poměr této maltoviny ku výplni 1:3
- 4) dílce vyrobené z anhydritové maltoviny lze spojovat a omítat jen touto maltovinou
- 5) může být použita jen pro prostředí trvale suché
- 6) při teplotě vyšší než 32 °C se tuhnutí zpomaluje a při 41 °C se úplně zastavuje [2]

Anhydrit nelze skladovat déle než 6 týdnů. Jinak, především při určité vlhkosti, značně klesá jeho pevnost. [1]

### 2.3. Využití anhydritových maltovin

V minulosti se vyráběly síranová pojiva na bázi anhydritu s vnitřním buzením, a to:

- Scottova sádrovina – budič CaO
- De Wyldeho – budičem vodní sklo (sodné nebo draselné)
- Boraxová (Pariánská) sádrovina – budič borax
- Keanův cement – budičem síran hlinitodraselný

V dnešní době se anhydrit využívá k lití samonivelačních anhydritových potěrů. Dalším použitím jsou konstrukce z tekutých potěrů, skládající se ze spojovacího potěru, potěru na separační a izolační vrstvě a topného potěru.

## 3. REŠERŠE PRŮMYSLOVĚ VYRÁBĚNÝCH SÁDROVCŮ

Jak již bylo zmíněno, území naší země je chudé na přírodní sádrovec a přírodní anhydrit chybí. Sousední státy jsou již na tom lépe (Slovensko těží sádrovec v lomu u Zlaté Baně a Banské Štiavnici, Polsko má naleziště ve Wieliczske a Bochnici). Z tohoto důvodu využíváme sádrovce jako vedlejší produkt vznikající z průmyslové výroby. Jedná se o sádrovec, který vzniká při odsiřování spalin a při výrobě kyselin fosforečné, citronové, fluorovodíkové, borité a při výrobě titanové běloby.

Níže jsou uvedeny jednotlivé průmyslové sádrovce:

### 3.1. Energosádrovec

Jedná se o sádrovec vznikající při odsiřování spalin v tepelných elektrárnách pomocí vápencové vypírky, běžně označovaný jako FGD (flue-gas desulfurization – desulfatace spalin). Tento sádrovec se vyznačuje vysokou chemickou čistotou, jeho produkce je největší ze všech průmyslových sádrovců a samozřejmě se odvíjí od množství vyrobené elektřiny a kvalitou spalovaného uhlí. [16]

Tento sádrovec je možné získat třemi metodami, a to suchou, polosuchou a mokrou vápencovou metodou, která je nejvíce využívána (tab. 6).

Tab. 6 Typy odsíření v elektrárnách v ČR [17]

Elektrárna	Bloky	Metoda
Dětmarovice	4 x 200 MW	mokrá vápencová
Hodonín	50 MW, 55 MW	fluidní spalování
Chvaletice	4 x 200 MW	mokrá vápencová
Ledvice	3 x 110 MW	2 x polosuchá metoda; 1 fluidní kotel
Mělník II	2 x 110 MW	mokrá vápencová
Mělník III	500 MW	mokrá vápencová
Počerady	5 x 200 MW	mokrá vápencová
Poříčí II	3 x 55 MW	fluidní spalování
Pruněšov I	4 x 110 MW	mokrá vápencová
Pruněšov II	5 x 210 MW	mokrá vápencová
Tisová I	2 kotle pro 3 x 57 MW + 1 x 12,8 MW	fluidní spalování
Tisová II	112 MW	mokrá vápencová
Tušimice II	4 x 200 MW	mokrá vápencová

### 3.1.1. Odsiřovací metody

#### 3.1.1.1. Suchá vápencová metoda

Proces odsíření spalin suchou vápencovou metodou se děje dvěma způsoby: přidáním mletého vápence do kotle, nebo odstraněním síry ve spalinách ve fluidní vrstvě.

Účinnost při odsíření je ovlivněna:

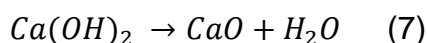
- Kvalitou sorbentu
- Koncentrací sorbentu
- Tlakem a teplotou

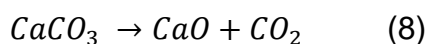
#### Odsíření spalin přidáním mletého vápence do kotle

Jako aditivum se využívá velmi jemně mletý vápenec (velikost pod 60 $\mu$ m). Vápenec se rozloží na CaO a s oxidem siřičitým dochází k souprůdé reakci. Nedostatkem této metody je nízká účinnost odsiřování spalin při vysoké spotřebě aditiva a problémy s využitím a ukládáním odpadu. [6]

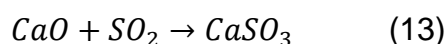
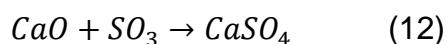
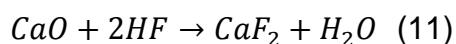
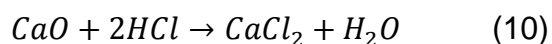
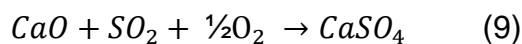
Použitá aditiva: CaCO<sub>3</sub>, MgCO<sub>3</sub>, CaO, Ca(OH)<sub>2</sub>, Mg(OH)<sub>2</sub>

Rozklad se nejprve děje endotermickými reakcemi:





Exotermické reakce:



[6]

Tyto reakce probíhají v rozmezí teplot 800 – 1100 °C.

#### Odsíření spalin ve fluidním loži

Spalování probíhá za normálního nebo zvýšeného tlaku a za teplot kolem 850°C, při kterých dochází ke kalcinaci. Tento způsob je charakterizován současným spalováním paliva ve fluidním kotli a jeho následném odsíření, proto je jeho účinnost vyšší než v klasických kotlech.

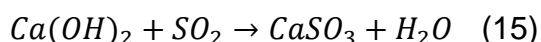
##### **3.1.1.2. Polosuchá vápenná metoda**

Princip polosuché odsiřovací metody spočívá v rozprášení vodní suspenze sorbentu do proudu spalin. Tím dochází, podobně jako u mokré vápencové vypírky, k reakci mezi vodní suspenzí a kyselými složkami spalin ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HF}$ ). Sorbentem bývá nejčastěji v tomto případě pálené vápno nebo hydroxid vápenatý  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Teplem spalin se voda suspenze odpaří, takže produkty reakcí lze odstranit v tuhé formě ze spalin odlučovákem. Varianty této metody se odlišují použitím odlučováku popílku pouze po odsíření nebo také před ním, způsobem rozprašování suspenze, směrem proudění spalin a dalšími technickými detaily. [6]

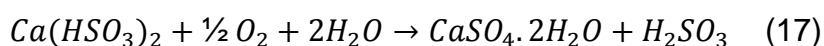
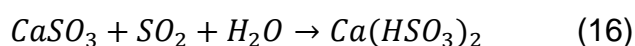
##### **3.1.1.3. Mokrý vápencová vypírka**

Jedná se o nejvíce užívanou metodu. Produktem této metody je energosádrovec (Evropa a Japonsko), nebo kal (USA). Produkce energosádrovce výrazně převyšuje produkci kalu.

Kouřové plyny jsou zbaveny v elektrofiltru tuhých látek (popílků) a zchladí se ve výměníku. Spaliny odchází do absorbéru, kde se souprůdně nebo protiproudě rozstříkává vápencová suspenze ze sprchových rovin. Zde dochází k reakci uhličitanu vápenatého  $\text{CaCO}_3$  s oxidem síry, tím vznikne siřičitan vápenatý  $\text{CaSO}_3$ .



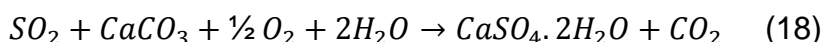
Následuje reakce siřičitanu vápenatého za vzniku hydrogensířičitanu vápenatého  $\text{Ca(HSO}_3)_2$ , ten reaguje s  $\text{CaCO}_3$  za vzniku siřičitanu vápenatého  $\text{CaSO}_3$ .



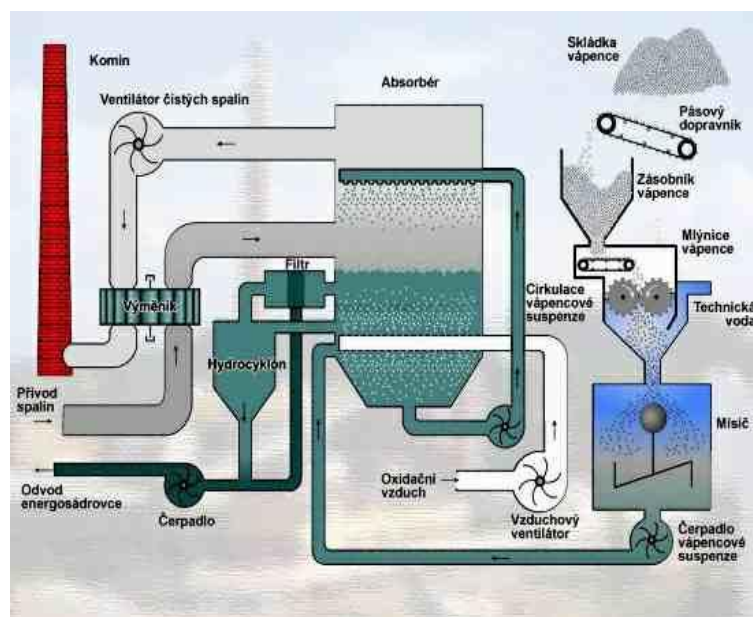
Výsledný energosádrovec vzniká oxidací  $\text{CaSO}_3$  a  $\text{Ca(HSO}_3)_2$  při pH 5 – 6.

Vzniklý sádrovec se odčerpá, zbaví se vody (max. 15 %) a dopraví se do skladu.

Celkový proces:



Jako sorbent se používá vápenec o obsahu  $\text{CaCO}_3 > 90\%$ , nebo  $\text{CaCO}_3$  o obsahu 90 – 95 %. Sorbent má zrnitost z 90 % částice do 90  $\mu\text{m}$ . Kromě sádrovce dochází k vyprání i chlorovodíku nebo fluorovodíku.



Obr. 8 Princip odsiřování mokrou vápencovou metodou [18]

V současné době u nás existuje několik producentů energosádrovce, v největší míře jsou to tepelné elektrárny patřící pod skupinu ČEZ. Dle získaných informací je průměrná produkce energosádrovce v Elektrárně Počerady cca 100 – 400 tisíc tun/rok. Elektrárna Pruněřov má stejnou produkci jako Počerady, v Elektrárně Dětmarovice ročně vyprodukuje cca 20 tisíc tun energosádrovce a v Elektrárně Mělník 120 tisíc tun/rok. [16] Energosádrovec se nejčastěji ukládá na skládku, ale využívá se i jako regulátor tuhnutí v cementárnách, nebo jako surovina ve výrobnách jiných firem.

## 3.2. Chemosádrovec

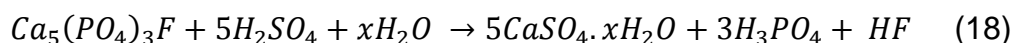
### 3.2.1. Sádovec z výroby kyseliny fosforečné

Hlavním českým výrobcem fosfosádrovce byla Fosfa Poštorná. Sádovec vznikl při výrobě kyseliny fosforečné extrakční cestou. Pro její výrobu byl dovážen fluorapatit získávaný na poloostrově Kola na severozápadě Ruska. Dnes společnost Fosfa Poštorná sádovec neprodukuje, protože přešla na výrobu kyseliny fosforečné termickou cestou. Jeho zbarvení je bílé a má vysokou čistotu. Obsahuje-li sádovec nad 1,7 %  $P_2O_5$ , brání tyto příměsi hydrataci a procesu tvrdnutí.[19] Sádovec byl uložen do lagun (obr. 10), kde jeho množství se odhaduje na 800 000m<sup>3</sup>.



Obr. 9 Sádovec v lagunách Fosfa Poštorná [21]

Výroba kyseliny fosforečné *extrakční cestou* je založena na tom, že se přírodní fosforečnan (např. apatit) rozloží kyselinou sírovou.



x ... 0; 0,5 nebo 2

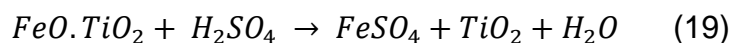
Vyrobená kyselina fosforečná obsahuje znečišťující látky, např. Si, Ca, Fe, As, Al, Cr,... Fosfát (apatit) je rozemlet na částice o velikosti 150 $\mu$ m a dávkován do reaktoru, ve kterém dochází k jeho rozkladu s dodávanou ředěnou kyselinou sírovou. Vytvořená suspenze se zfiltruje, promyje se vodou. Voda odstraní H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Na filtru se nachází vzniklý fosfosádrovec. Jeho produkce je cca 5 t na 1 t P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> a čerpá se do deponií. Výrobci v přímořských oblastí fosfosádrovec neuskładňují, ale čerpají do moře.

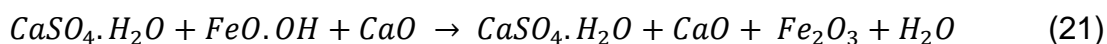
Pokud rozklad vedeme pod 90°C, tzn. dihydrátový postup, vzniká dobře filtrovatelný CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O. Kyselina ale obsahuje jen 30 % P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> a výtěžek obsahuje jen 95 %. Pokud je teplota rozkladu mezi 90 a 110°C, tzn. hemihydrátový postup, vzniká velmi filtrovatelný CaSO<sub>4</sub>·½H<sub>2</sub>O. Kyselina obsahuje až 50 % P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> a výtěžek je až 97 %. Proto se nejčastěji užívá tzv. kombinovaný postup, kdy rozklad vedeme při 100°C, poté břečku ochladíme na 50°C, aby nefiltrovatelný CaSO<sub>4</sub>·½H<sub>2</sub>O překrystaloval na snadno filtrovatelný dihydrát. Tím dostaneme koncentrovanou kyselinu s vysokým výtěžkem. Anhydritový postup, kdy se rozklad vede nad 110°C, se neuvžívá, protože H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> je při těchto teplotách velmi korozivní a nemáme dostatečně odolné konstrukční materiály. [7]

Kyselina fosforečná vyrobená *termickou cestou* má uplatnění hlavně v potravinářském průmyslu. Je velmi čistá, teplota výroby je cca 2000°C, proto tímto způsobem nedochází k produkci sádrovce.

### 3.2.2. Sádrovec z výroby titanové běloby

Získává se neutralizací vyčleněných odpadních vod z výroby titanové běloby vodnou suspenzí velmi jemně mletého vápence s následnou separací na odstředivkách a vymytím doprovodných, ve vodě rozpustných, solí. [10]



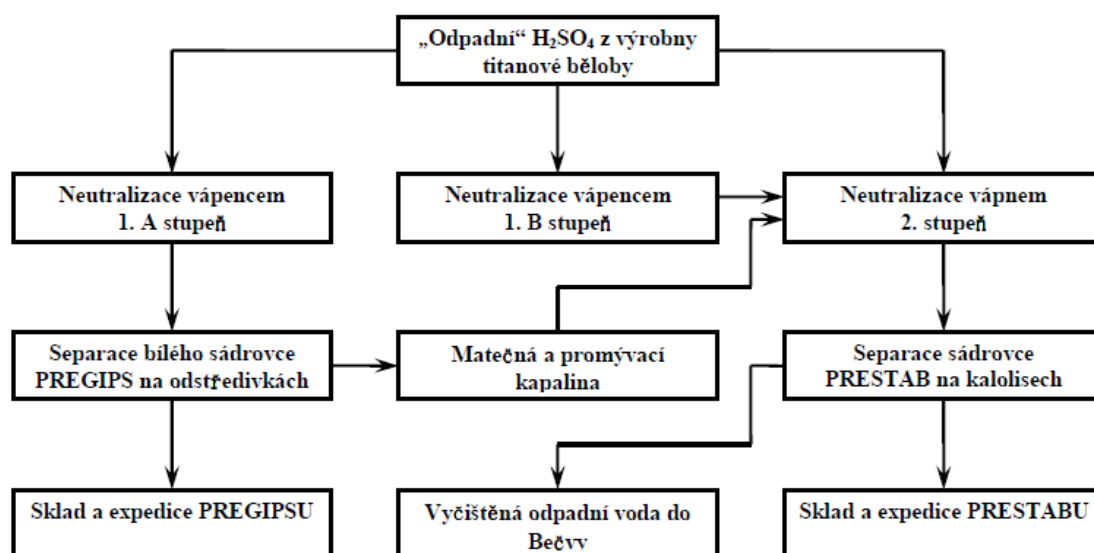


Výrobou titanové běloby sulfátovou technologií se na našem území zabývá společnost Precheza v Přerově. Surovina ilmenit  $\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$  se upraví mletím a sušením. Následuje reakce s kyselinou sírovou, tím dojde k rozkladu ilmenitu.

Nátoky odpadní vody jsou rozděleny do tří kategorií podle obsahu kyseliny sírové. Jsou to:

- 2.stupeň – slabě kyselé vody (do 15 g  $\text{H}_2\text{SO}_4$  / 1l  $\text{H}_2\text{O}$ )
- 1.B stupeň – silně kyselé vody (200 g  $\text{H}_2\text{SO}_4$  / 1l  $\text{H}_2\text{O}$ )
- 1.A stupeň – vyčleněné vody (nad 200 g  $\text{H}_2\text{SO}_4$  / 1l  $\text{H}_2\text{O}$ )

Vyčleněné vody navíc oproti ostatním obsahují  $\text{TiO}_2$  z výroby v množství od 1 do 5 g/l, to způsobuje atraktivní bílou barvu vzniklého sádrovce. Pomocí vápencové suspenze neutralizujeme silně kyselá vyčleněná voda a jejich zbytkové sírany. Vápennou suspenzí dochází k neutralizaci slabě kyselá voda. Po neutralizaci se v centrifugách oddělí sádrovec a ten se promyje se vodou. Výsledná vlhkost sádrovce je v rozmezí 11 až 13 %. Schéma výroby je zobrazeno na obr. 10. [8]



Obr. 10 Schéma výroby sádrovce v Precheza Přerov [8]

Společnost Precheza produkuje dva typy sádrovce.

1. **PREGIPS**: Zbarvení sádrovce je bílé, béžové až nažloutlé. Má vysokou čistotu, uplatňuje se v cementářském průmyslu (regulátor tuhnutí) a při výrobě sádrových pojiv. Roční produkce PREGIPS se odhaduje na cca 110 000 tun. Rozpust ve vodě je cca 2g/l. Parametry sádrovce PREGIPS jsou uvedeny v tab. 7.

Tab.7 Parametry sádrovce PREGIPS [10]

Parametr	Hodnota
Obsah $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ v sušině	min. 95 %
pH	5 - 8
MgO rozpustný ve vodě	max. 0,1 %
$\text{Na}_2\text{O}$ rozpustný ve vodě	max. 0,06 %
chloridový ion rozpustný ve vodě	max. 0,01 %
vlhkost	max. 13 %

2. **PRESTAB**: Je to směs sádrovce a kysličníku železa, černozelelé barvy. Vlivem oxidace dochází ke změně barvy na rezavě hnědou. Rozpustnost ve vodě je cca 2 g/l. Využívá se k rekultivačním účelům. Jeho roční produkce je cca 120 000 tun.

### 3.2.3. Sádrovec z výroby kyseliny citronové

Českým výrobcem kyseliny citronové byla firma OMGD s.r.o., provozovna Kaznějov. Kyselina citronová se izoluje z kvasného roztoku, který je uskladňován ve srážecích reaktorech. Jako srážedlo se používá vápno, tím vznikne hydrogencitronan vápenatý. Tato směs se následně filtruje a hydrogencitronan vápenatý se rozloží kyselinou sírovou za vzniku kyseliny citronové a sádrovce. V současné době již nedochází v této společnosti k produkci kyseliny citronové. Nejbližším a jediným výrobcem v Evropě je společnost Jungbunzlauer, poblíž Vídně v Rakousku. Dalším výrobcem je společnost v Číně. Jeho roční produkce je 23 000 tun. [9]

#### **3.2.4. Sádrovec z výroby kyseliny borité**

Hlavní surovinou pro výrobu kyseliny borité je borax a colemanit. Colemanit je upraven mletím a přidáván do rozehráté kyseliny sírové. Poté se přidá vápno, které zneutralizuje směs a vzniklý hemihydrát  $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  se odfiltruje.

#### **3.2.5. Sádrovec z výroby kyseliny fluorovodíkové**

Při teplotě 200 až 240°C se kazivec rozloží pomocí kyseliny sírové. Při této reakci dochází ke vzniku síranu vápenatého (kyselá sádry). Vedlejší produkt, syntetický anhydrit, vznikne neutralizací pomocí vápna. V roce 2005 bylo vyprodukováno 10 909 tun syntetického anhydritu.

### **3.3. Využití sádrovců**

Některé průmyslové sádrovce se využívají nejen jako regulátor tuhnutí v cementárnách, rekultivační zásypy, ale i v různých výrobnách. Energosádrovec Počerady odebírá firma Knauf, kde dochází k výrobě sádrokartonových desek. Energosádrovec Mělník používá firma Rigips na výrobu sádrokartonových desek a sádrových omítek. Energosádrovec Pruněřov by měl být v budoucnu dodáván k výrobě suchých omítkových směsí.

Z důvodu těchto širokých uplatnění je vhodné odzkoušení sádrovců i pro výrobu anhydritových maltovin.

## II. PRAKTICKÁ ČÁST

### CÍL

Cílem práce je výzkum v oblasti přípravy síranového pojiva na bázi anhydritu II z druhotných surovinových zdrojů použitelného v průmyslu výroby suchých maltových směsí.

### 4. METODIKA

Metodicky je praktické část bakalářské práce rozdělena do dvou etap. V rámci **první etapy** byl proveden rozbor dvou vybraných průmyslově vyráběných sádrovců, které se liší technologií výroby. U obou sádrovců byl proveden mineralogický rozbor a sledování fázových změn při jejich zahřívání.

**Druhá etapa** byla věnována laboratornímu výpalu anhydritu II. Volba pálicího režimu byla provedena na základě výsledků z první etapy. Sledován byl vliv zvoleného pálicího režimu na mineralogické složení vzniklého anhydritu, který byl následně podroben stanovení základních technologických vlastností a sledování průběhu hydratačního procesu.

### 5. POSTUP PRACÍ

#### 5.1. I. Etapa – rozbor průmyslově vyráběných sádrovců

Prvním vybraným vzorkem pro experimentální zkoušky byl energosádrovec Počerady, který vzniká při odsíření spalin v tepelné elektrárně Počerady, jako druhý chemosádrovec od firmy Fosfa, který vzniká při výrobě kyseliny fosforečné. Z důvodu vysoké vlhkosti (10 – 12 %) byly vzorky v množství cca 100 g nejprve vysušeny do konstantní vlhkosti dle normy ČSN 72 1206 ve vlhkostním analyzátoru. Poté byla provedena úprava granulometrie v laboratorním mlýnu tak, aby zrna propadla sítím 0,063 mm. Následně byly vzorky podrobeny mineralogickému rozboru metodou XRD analýzy s Rietveldovým upřesněním, morfologie zrn byla sledována elektronovým rastrovacím mikroskopem. Vedle toho

bylo provedeno sledování probíhajících fázových transformací v systému  $\text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  pomocí vysokoteplotní XRD analýzy.

## 5.2. II. Etapa - laboratorní výpal anhydritu II

Pro odzkoušení výpalu sádrovce na anhydrit v laboratorních podmínkách byl vybrán již jen chemosádrovce Fosfa.

Z cca 2 kg sádrovec a malého množství vody byly vylisovány cihličky o rozměru 100 x 50 x 20 mm, viz obr.11, které byly před výpalem v laboratoři vysušeny do rovnovážné vlhkosti.



Obr. 11 Vyrobené cihličky na výpal v laboratorní peci

Na základě vyhodnocení fázových transformací v  $\text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  systému zjištěných při vysokoteplotní XRD analýze byl proveden výpal v laboratorní peci nejprve za teploty a izotermické výdrže (nárůst teploty 10 °C/1 min.):

- 500°C, 1 hodina (v textu dále ozn. jako FAH-500/1),
- 600°C, 1 hodina (v textu dále ozn. jako FAH-600/1),
- 800°C, 1 hodina (v textu dále ozn. jako FAH-800/1).

Po výpalu byly vzorky podrobeny stanovení mineralogického složení pomocí XRD analýzy, zkouškám technologických vlastností a sledování průběhu hydratace.

*Technologických vlastností byly realizovány následujícími postupy:*

- parametry tuhnutí, tj. normální konzistence, počátek a doba tuhnutí; normovým postupem na Vicatově přístroji dle ČSN EN 196-3

- pevnosti; stanovena na hydratovaných pastách o vodním součiniteli odpovídajícím kaši normální konzistence. Zaformovaná zkušební tělesa byla podrobena zkoušce pevnosti v tlaku a tahu ohybem dle ČSN EN 196-1 po době hydratace 1, 3 a 7 dnů (zkušební trámečky o rozměrech 20 x 20 x 100 mm).
- objemová hmotnost; stanovena na zatvrdlé anhydritové maltě vždy před pevnostními zkouškami (zkušební trámečky o rozměrech 20 x 20 x 100 mm).

Průběh hydratačního procesu byl sledován vždy na zbytcích trámečků po pevnostních zkouškách. Postupovalo se tak, že bezprostředně po pevnostní zkoušce byla u vzorků chemicky přerušena hydratace jejich trojnásobnou vypírkou v etylalkoholu a závěrečnou vypírkou v acetonu. Vzorky byly následně podrobeny mineralogickému rozboru XRD analýzou.

## 6. POUŽITÉ PŘÍSTROJE

### 6.1. XRD analýza

Pro provedení XRD analýzy na sádrovcích byl použit přístroj Bruker D8 Advance s Cu anodou ( $\lambda_{\text{K}\alpha}=1,54184 \text{ \AA}$ ) a vyhodnocením kvantitativní fázové analýzy Rietveld. Měření proběhlo v úhlové oblasti  $6 - 80^\circ 2\theta$  s krokem  $0,02^\circ 2\theta$  a reálným časem na krok 188s.

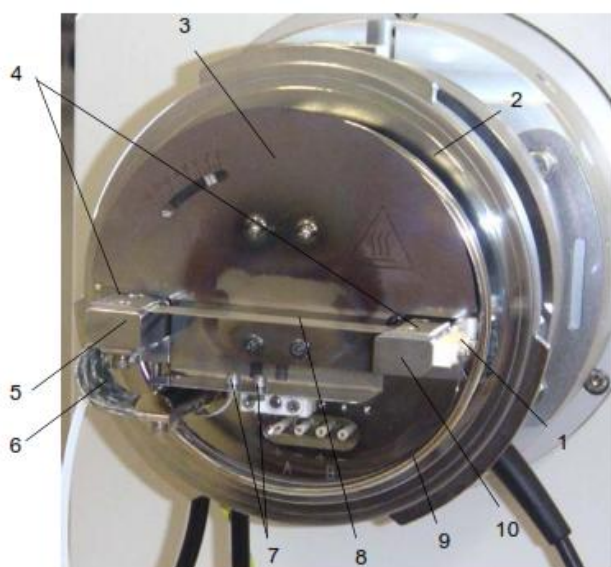
XRD analýza na vypálených hydratovaných vzorcích anhydritu se prováděla na difraktografu Empyrean od firmy PANalytical, který je umístěn na Ústavu THD FAST VUT. Bylo použito záření CuK $\alpha$  s vlnovou délkou  $\lambda = 1,5405980 \text{ \AA}$ .

### 6.2. SEM analýza

Provedena na zařízení EVO LS 10. Zaznamenal se tvar a velikost zrn při zvětšení 400x, 1000x a 2000x.

### 6.3. Vysokoteplotní XRD-difrakční analýza

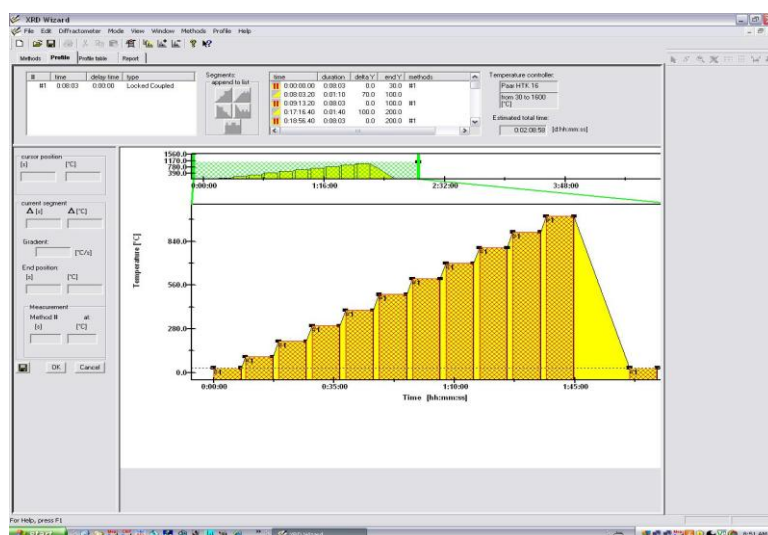
Provedena na aparatuře Bruker D8 Advance s Cu anodou ( $\lambda_{\text{Cu}}=1,54184 \text{ \AA}$ ) osazená vysokoteplotní komorou Anton Paar HTK (obr. 12), která se skládá ze dvou bloků uchycených žhavicím vláknem, vyrobeným z pochromované mosazi. Během operace musí být tato vlákna chlazena. Připojení k chladící vodě je skrz zadní trysky základní hlavice. Měření byla provedena během izotermických výdrží v teplotním rozsahu 30 - 1000°C při teplotách 30, 100 a dále v intervalech po 100°C, viz schéma na obr. 13.



Legenda:

- 1 – upínací spojka termočlánku
- 2 – základní hlavice (chlazení vodou)
- 3 – radiční ochrana s žhavicím vláknem před tlakovým měřítkem
- 4 – upínač se zarovnávací štěrbinou
- 5 – pohyblivý blok pro upevnění lanka (chlazení vodou)
- 6 – napájecí kabel
- 7 – termočlánkový vodič
- 8 – žhavicí vlákno
- 9 – chladící voda pro pohyblivý blok
- 10 – blok pro upevnění žhavicích vláken (chlazení vodou)

Obr. 12 Vysokoteplotní komora Anton Paar HTK 16



Obr. 13 Teplotní režim experimentu

### 6.4. Vlhkostní analyzátor KERN DBS 60-3

Přístroj se vyznačuje 10 automatickými sekvencemi sušících programů s halogenovým zářičem. Teplotní rozsah sušení je 50 – 200°C, váživost 60 g.

## **6.5. Laboratorní pec CLASIC 5013L**

Elektrická pec o objemu 46 dm<sup>3</sup> se vzrůstající teplotou a nastavitelnou dobou výpalu.

## **6.6. Laboratorní mlýn FRITSCH Pulverisette 9**

Jedná se o planetový mlýn umístěný na Ústavu THD s maximální vsázkou k mletí 0,5 kg, nastavitelnou dobou a časem mletí.

# **7. POUŽITÝ MATERIÁL**

## **7.1. Energosádrovec**

Energosádrovec z elektrárny Počerady patří do skupiny ČEZ, a.s. Jedná se o sádrovec, který vzniká při odsíření spalin mokrou vápencovou metodou.

## **7.2. Chemosádrovec**

Fosfosádrovec společnosti Fosfa, a.s. Jedná se o sádrovec, který vzniká při výrobě kyseliny fosforečné.

Podrobné popisy sádrovců jsou uvedeny v kapitole č.3

## **7.3. Retardan GK**

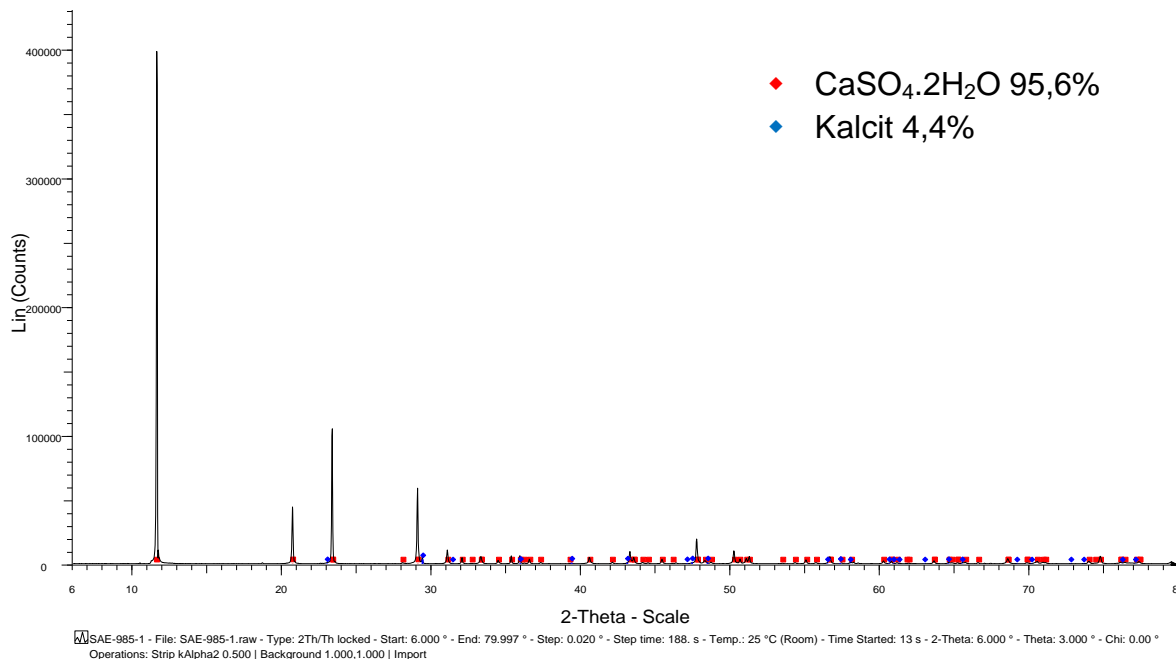
Práškový zpomalovač pro síranová pojiva.

# **8. VYHODNOCENÍ**

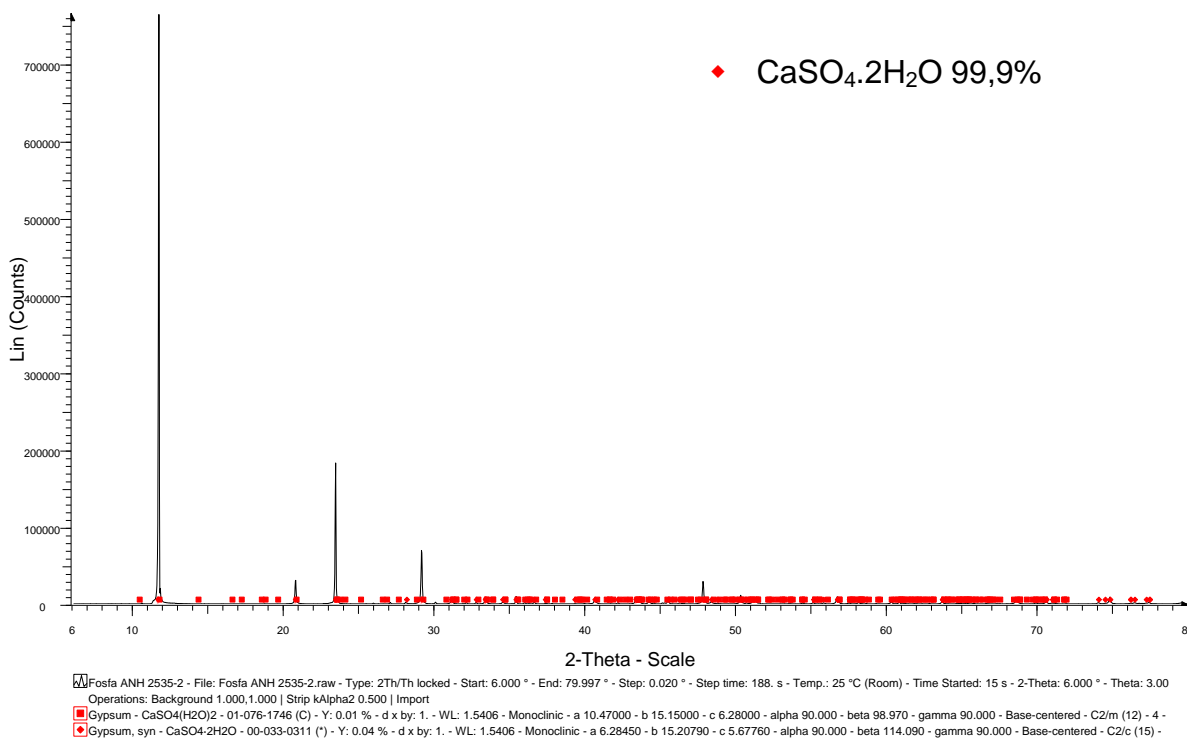
## **8.1. I. Etapa – rozbor průmyslově vyráběných sádrovců**

### **8.1.1. XRD analýza s vyhodnocením Rietveld**

Výsledek této analýzy je dokumentován na obr. 14 pro vzorek Počerady a na obr. 15 pro Fosfu.



Obr. 14 Difraktogram vzorku Počerady



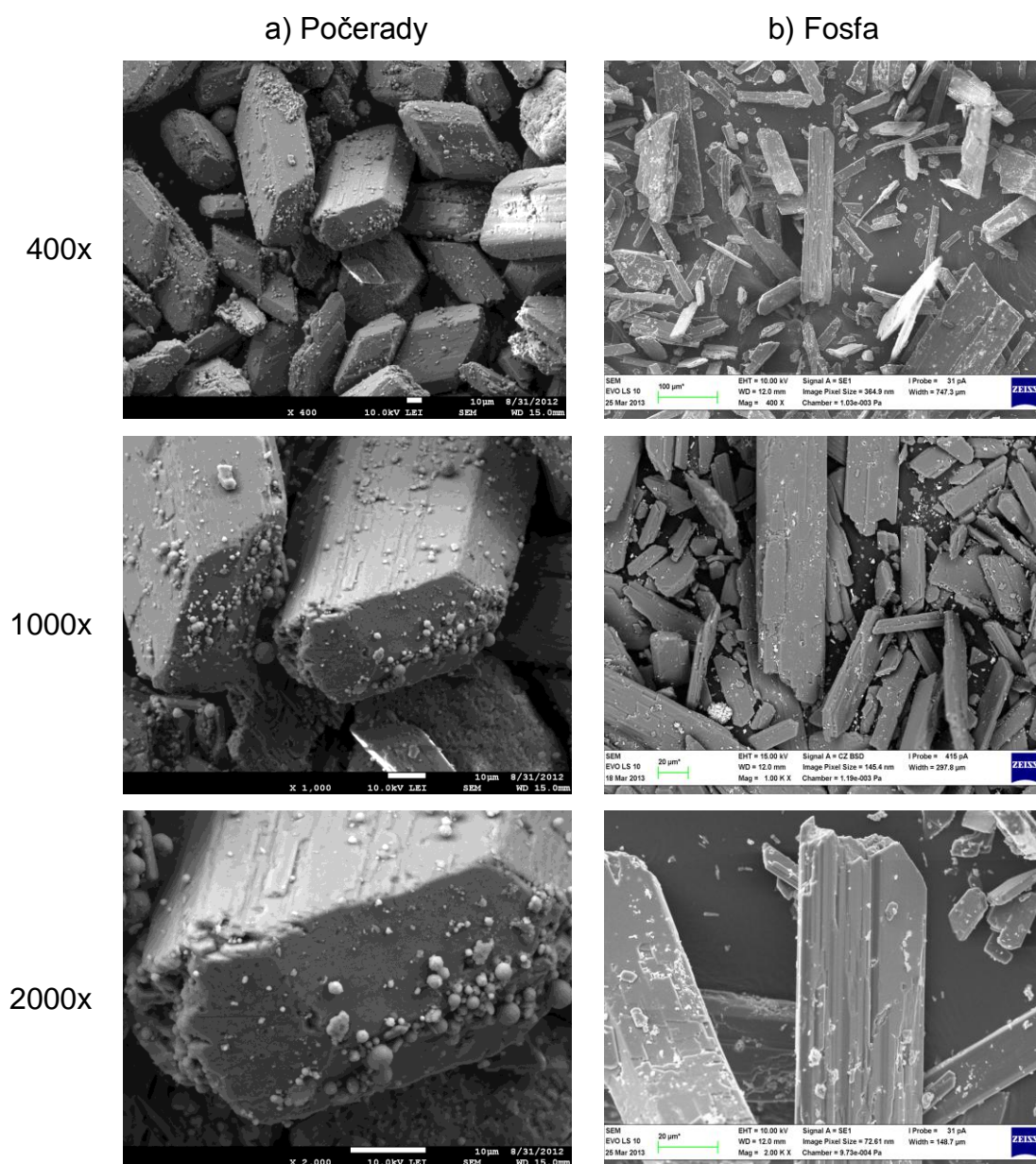
Obr. 15 Difraktogram vzorku Fosfa

Z rentgenové difrakce a z kvantitativní fázové analýzy Rietveld bylo zjištěno, že se jedná v obou případech o velice čisté sádrovce. U vzorku Počerady byly

identifikovány difrakční linie sádrovce (v množství 95,6 %) a kalcitu (4,4 %), jehož přítomnost je zřejmě způsobena neúplnou reakcí vápence z mokré vápencové vypírky. Vzorek Fosfa obsahuje 99,9 % sádrovce. Pro přesnou kvantifikaci obsahu sádrovce by bylo dodatečně vhodné provést termickou analýzu.

### 8.1.2. SEM analýza

Morfologie zrn obou sádrovců sledovaná elektronovou mikroskopií při zvětšeních 400x, 1000x a 2000x je patrná z obr. 16.



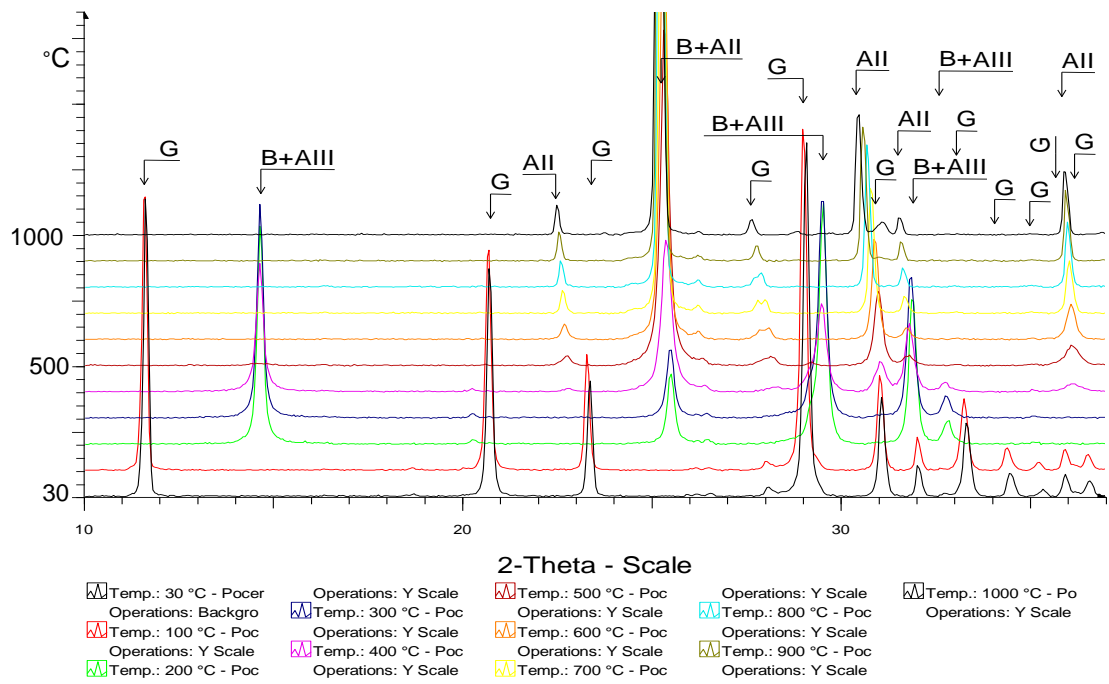
Obr. 16 Mikroskopie vzorku a)Počerady, b) Fosfa

V celkovém pohledu na zrna sádrovce Počerady jsou zřejmá masivní zrna kvádrovitého tvaru o střední velikosti cca 60 - 70 $\mu$ m (ad a)). V detailu na snímku ad b) c) lze pozorovat ojediněle se vyskytující rovnoběžné rýhy, případně trhlinky, ve směru hlavní štěpnosti sádrovce (010).

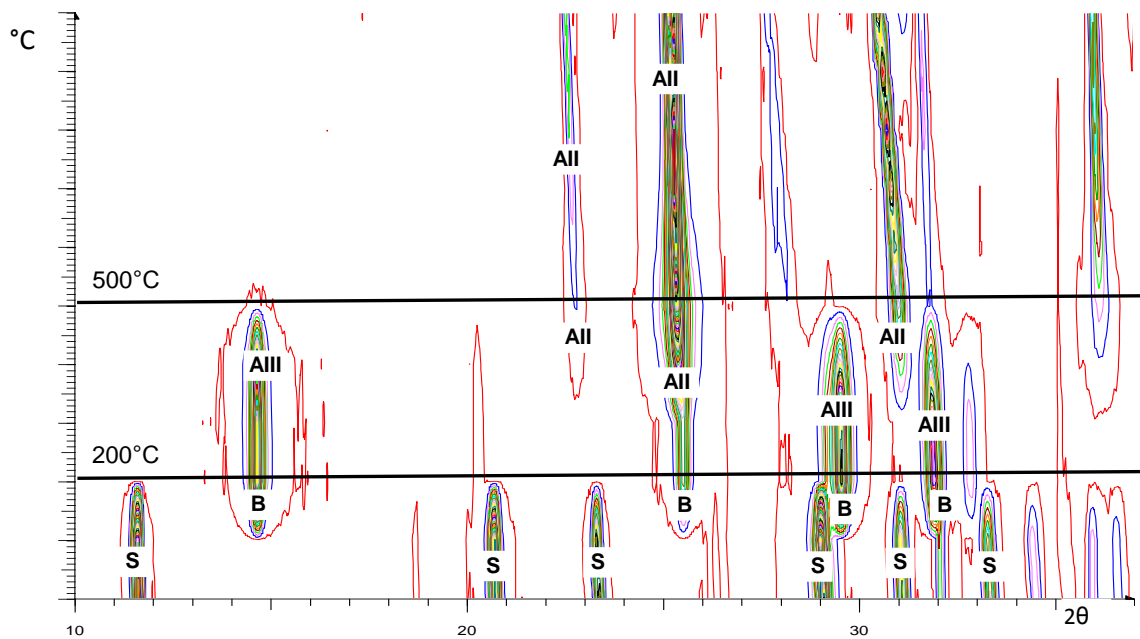
U fosfosádrovec byla identifikována velikostně nestejná zrna hypatomorfního tvaru. Při detailním zvětšení (2000x) jsou patrné trhlinky ve směru hlavní štěpnosti sádrovce (010).

### **8.1.3. Vysokoteplotní XRD analýza**

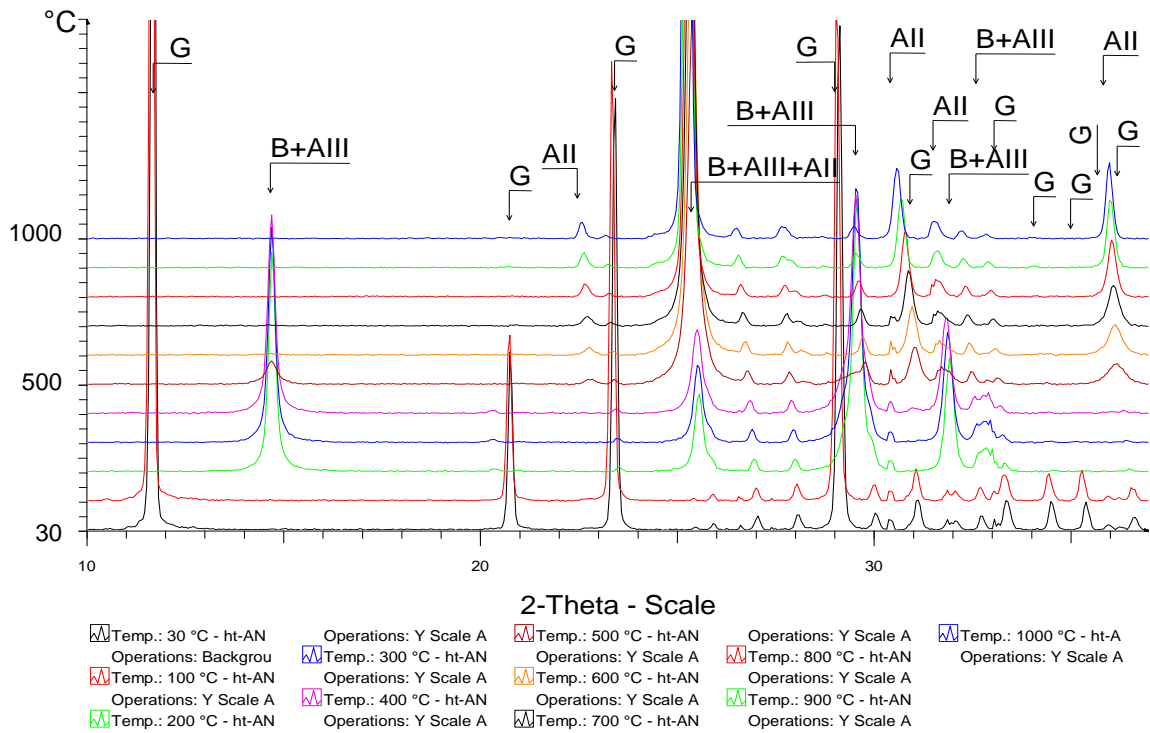
Výstupem provedené zkoušky je difraktogram (obr. 17 a 19), 2D záznam experimentu (obr. 18 a 20) a 3D záznam. Při vyhodnocení těchto záznamů byly zjištěny difrakční linie sádrovce - G, bassanitu - B, anhydritu II - AII a anhydritu III - AIII.



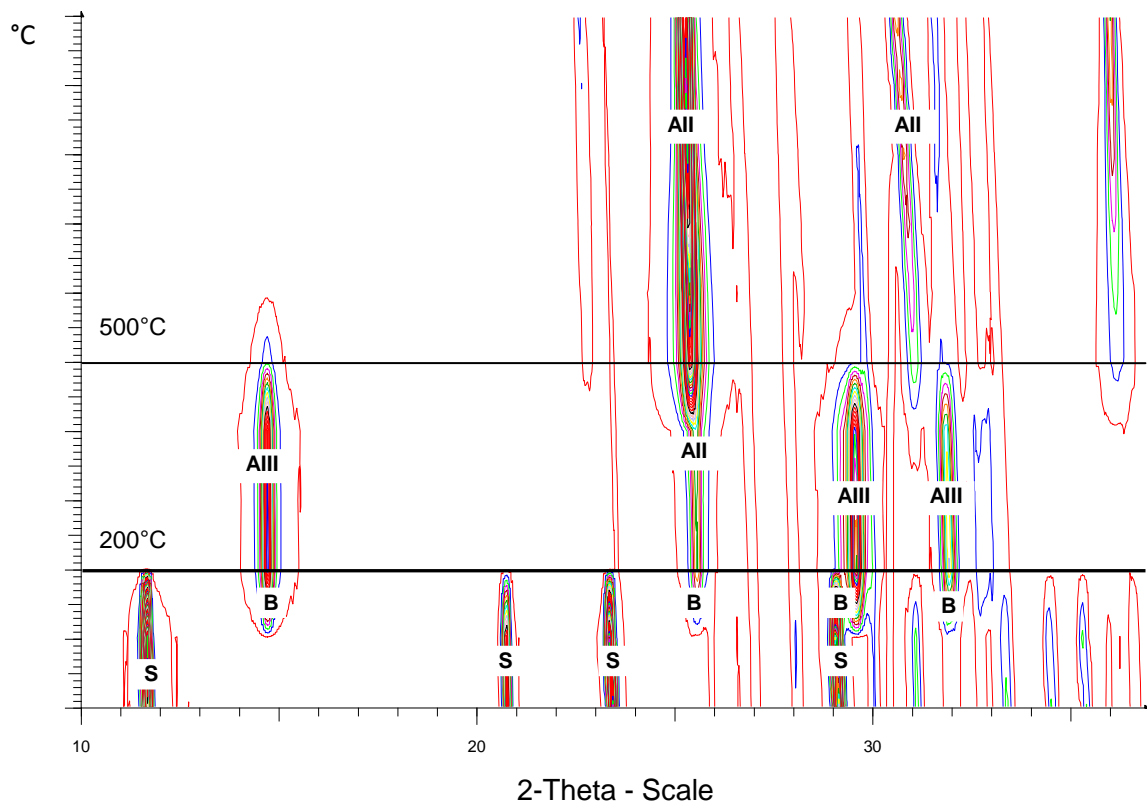
Obr. 17 Difraktogram Počerady



Obr. 18 2D záznam průběhu experimentu vzorku Počerady



Obr. 19 Difraktogram Fosfa



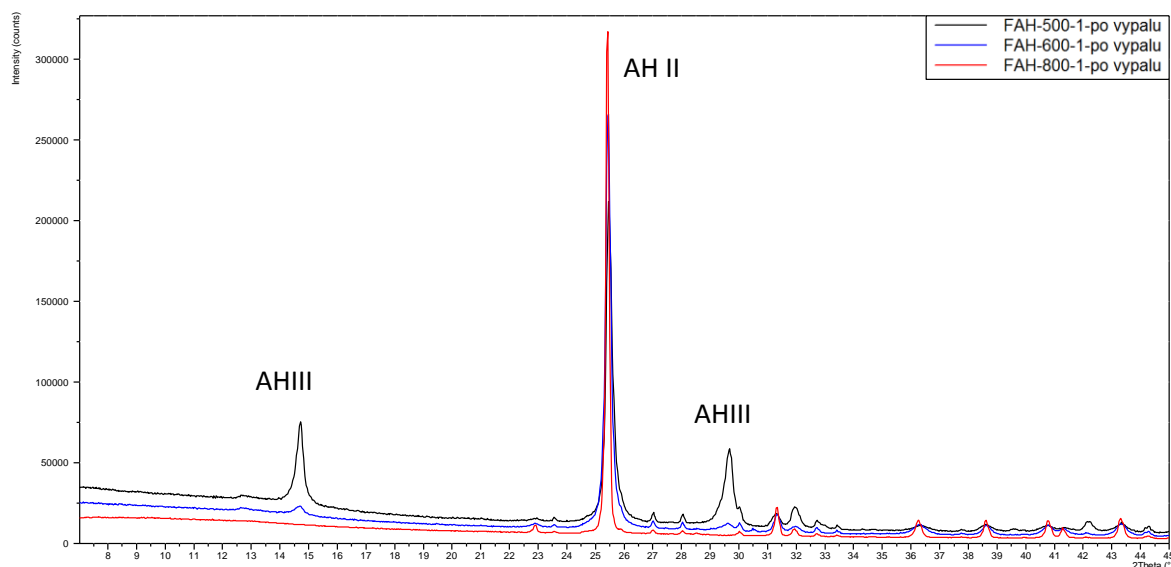
Obr. 20 2D záznam průběhu experimentu vzorku Fosfa

Fázové procesy transformací v systému  $\text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  probíhají ve vzorcích Počerady a Fosfa téměř identicky. Při teplotě  $30^\circ\text{C}$  je ve vzorku identifikován pouze sádrovec. K mírnému snížení intenzity difrakčních linií sádrovce dochází při  $100^\circ\text{C}$ . V rozmezí teplot  $200$  až  $300^\circ\text{C}$  je přítomen pouze bassanit (anhydrit III – bassanit a anhydrit III nelze na základě difrakčního záznamu odlišit). Analyzovaná směs sádrovce Počerady je za teploty  $500^\circ\text{C}$  již prostá anhydritu III, při teplotě  $500 - 1000^\circ\text{C}$  se nachází pouze anhydrit II. U sádrovce Fosfa byl anhydrit III nalezen za teploty  $500^\circ\text{C}$ , anhydrit II byl zde objeven za teplot  $600 - 1000^\circ\text{C}$ .

Z provedené analýzy lze říci, že minimální potřebná teplota výpalu anhydritu II je  $500^\circ\text{C}$ .

## 8.2. II. Etapa: laboratorní výpal anhydritu II

Mineralogický rozbor metodou XRD analýzy vypálených vzorků je dokumentován na obr. 21.



Obr. 21 Rentgenogram vzorku Fosfa po výpalu

Na základě průběhu rentgenogramů pro jednotlivé pálicí režimy lze říci, že nejlépe proběhl výpal u vzorku FAH-800/1, kde byly v rentgenogramu identifikovány pouze difrakční linie anhydritu II (ozn. AHII). U vzorků FAH-500/1 a FAH-600/1 byly vedle linií anhydritu II pozorovatelné i difrakce anhydritu III (ozn. AHIII), přičemž nejvyšší byly u vzorku FAH-500/1. Anhydrit III je v důsledku svých vlastností ve výsledné směsi nežádoucí.

### 8.2.1. Technologické vlastnosti

Hodnoty technologických vlastností jsou uvedeny v tab. 8.

Tab.8 Technologické vlastnosti anhydritu Fosfa

Technologické vlastnosti	FAH-500/1	FAH-600/1	FAH-800/1
<u>Normální konzistence</u>			
Vodní součinitel [-]	0,57	0,61	0,52
Počátek tuhnutí [min]	1*	1,5*	300
Konec tuhnutí [min]	5	20	**
<u>Pevnosti [N.mm<sup>-2</sup>]</u>			
v tlaku			
1 den	2,4	1,1	-
3 dny	3,5	1,3	-
7 dnů	4,3	1,6	-
v tahu			
1 den	0,7	0,0	-
3 dny	1,0	0,2	-
7 dnů	1,3	0,3	-
<u>Objemová hmotnost [kg.m<sup>-3</sup>]</u>			
1 den	1300	1260	-
3 dny	1240	1220	-
7 dní	1250	1200	-

\* počátek tuhnutí proběhl okamžitě

\*\* jelikož vzorek FAH-800/1 netuhl, proto nebyly na vzorcích stanoveny pevnosti v tlaku, tahu a objemová hmotnost

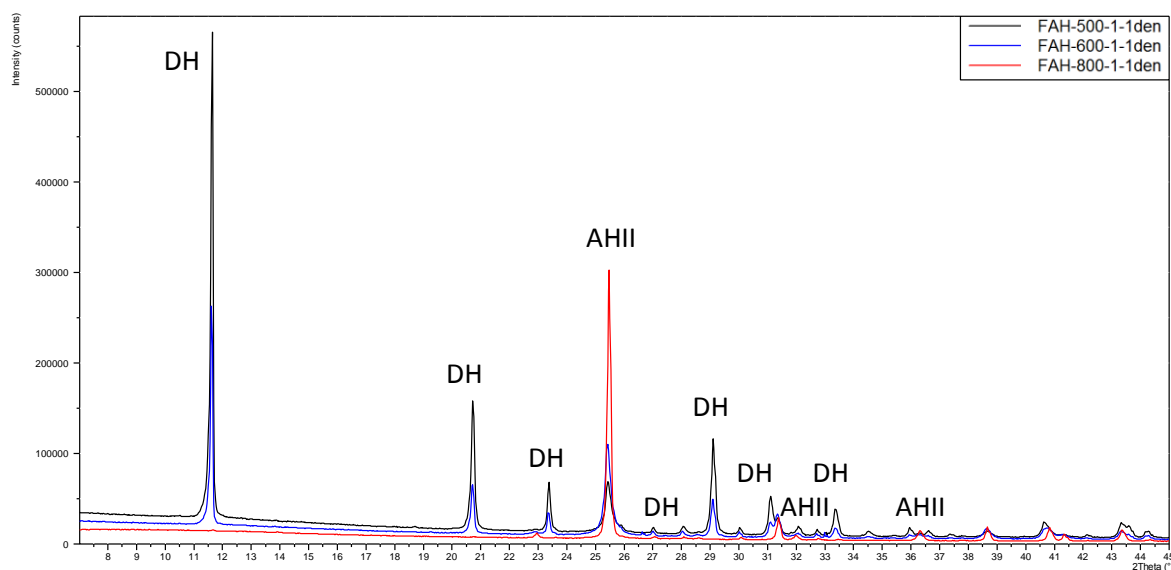
Díky rychlému počátku tuhnutí bylo do směsi přidáno 0,3 % hm. Retardanu GK, který oddálil počátek tuhnutí tak, aby směs mohla být uložena do formy.

Vzorek anhydritu FAH-500/1 potřebuje k dosažení normální konzistence vodní součinitel  $w=0,57$ . Z důvodů přítomnosti anhydritu III se stal vzorek velice reaktivní, tudíž počátek a konec tuhnutí nebylo možné stanovit. Pevnosti v tlaku a tahu se s rostoucí dobou hydratace zvyšovaly, po 7 dnech byla pevnost v tlaku 4,3 N.mm<sup>-2</sup>, což byla nejvyšší hodnota u všech zkoušených vzorků. Směs anhydritu FAH-600/1 potřebuje optimální vodní součinitel 0,6. Počátek doby tuhnutí je odhadován asi na 1,5 minuty, konec již nastal za 20 minut. Pevnosti s porovnáním FAH-500/1 byly menší, ale s rostoucí dobou hydratace se mírně zvyšovaly. U

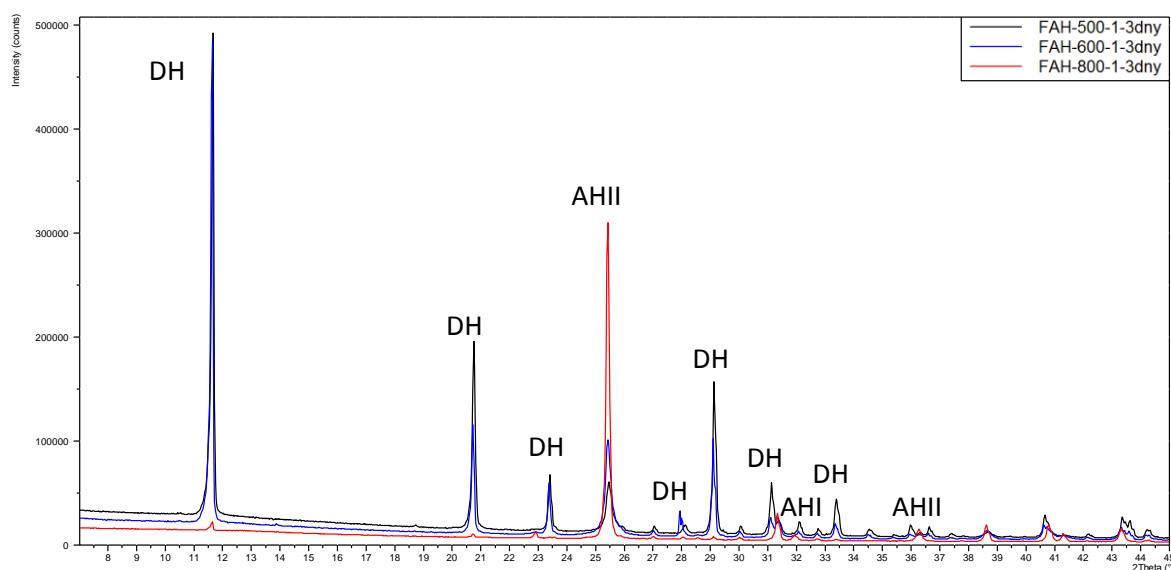
vzorku anhydritu FAH-800/1 byl vodní součinitel stanoven na hodnotu 0,52, počátek tuhnutí nastal až za 300 minut. Jelikož vzorek netuhl, pevnosti a objemová hmotnost se nestanovila.

### 8.2.2. Průběh hydratace

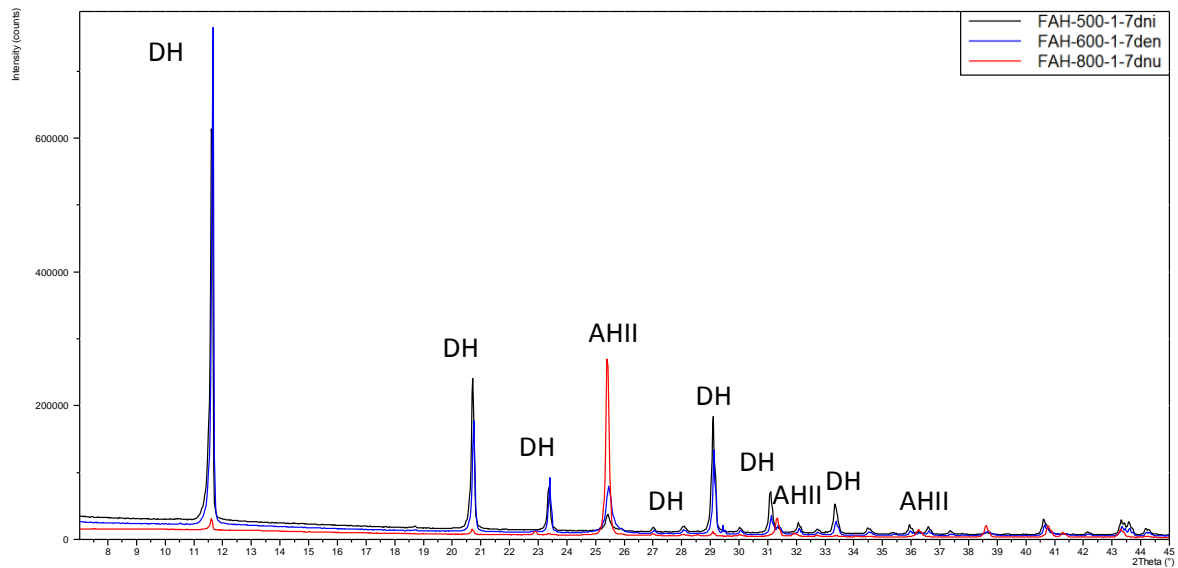
Průběh hydratačního procesu pomocí XRD analýzy je zobrazen na obr. 22 až 24.



Obr. 22 Rentgenogram vzorku po době hydratace 1 den



Obr. 23 Rentgenogram vzorku po době hydratace 3 dny



Obr. 24 Rentgenogram vzorku po době hydratace 7 dnů

V rentgenogramech byly identifikovány difrakční linie dvou minerálů:

- Sádrovec,  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $d_{hkl} = 7,56; 4,27; 3,79 \text{ \AA}$ ), ozn. DH,
- Anhydritu II,  $\text{CaSO}_4$  ( $d_{hkl} = 3,49; 2,85; 2,33 \text{ \AA}$ ), ozn. AH II,

Nejvyšší hydratační rychlost byla sledována u vzorků FAH-500/1 a FAH-600/1, kdy je patrná výrazná přeměně anhydritu na sádrovec již po jednom dni uložení. Intenzita difrakčních linií sádrovce s dobou hydratace narůstá. Oproti tomu hydratace u vzorku FAH-800/1 je takřka nulová, velmi nízké difrakční linie sádrovce byly pozorovány až po 7 dnech hydratace. Tento fakt je bezesporu způsoben ostřejším režimem výpalu, který způsobil vyšší konsolidaci povrchu zrn anhydritu, a tím nižší schopnost reakce s vodou.

## 9. DISKUZE

Na základě provedených zkoušek lze říci:

- Mineralogickým rozbořem obou sádrovců bylo zjištěno, že oba zkoumané sádrovce obsahují vysoké procento obsahu sádrovce ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ).
- Co se týče sledování fázových transformací v systému  $\text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  při zahřívání až do teploty  $1000^\circ\text{C}$ , byl jejich průběh v podstatě stejný. Minimální zjištěná teplota výpalu sádrovce na čistý anhydrit II byla u vzorku sádrovce Počerady v rozmezí teplot  $400 - 500^\circ\text{C}$  a u Fosfy  $500 - 600^\circ\text{C}$ .
- Následným laboratorním výpalem, který byl proveden již jen u vzorku sádrovce Fosfa, bylo zjištěno, že minimální teplota výpalu, při zachování stejné izotermické výdrže, je lehce nad teplotu  $600^\circ\text{C}$ , neboť u vzorku FAH-600-1 byly po výpalu identifikovány velmi nízké difrakční linie anhydritu III, který je velice reaktivní, a měl tak výrazný vliv na sledované technologické vlastnosti.
- Co se týče sledování průběhu hydratace, nejrychleji hydratovaly vzorky s obsahem anhydritu III. Vzorek vypáleným na teplotu  $800^\circ\text{C}$  byl silně nereaktivní. Velmi nízké difrakční linie sádrovce, vznikající při hydrataci anhydritu, byly patrné až po sedmi dnech uložení.

## ZÁVĚR

Dle zadání se bakalářská práce zabývala výzkumem v oblasti přípravy síranového pojiva na bázi anhydritu II z druhotných surovinových zdrojů použitelného v průmyslu výroby suchých maltových směsí.

Provedenou rešerší bylo zjištěno, že se na našem území nachází velká množství průmyslově vyráběných sádrovců, jejichž potenciál není zcela využit. Zkoumaný energosádrovce a chemosádrovce se jeví jako velmi čisté, s vysokým obsahem dihydrátu síranu vápenatého a jsou tedy potenciálně vhodné pro přípravu síranových pojiv. Pro úplnou kvantifikaci obsahu sádrovce by bylo dále vhodné doplnit provedené zkoušky o termickou analýzu a dále i o chemický rozbor, a to hlavně v případě sádrovce z Fosfy. U tohoto sádrovce se z důvodu své výroby dá předpokládat obsah  $P_2O_5$ . Tento oxid, pokud je přítomen ve větším množství než 1,7 % [19], brání hydrataci a procesu tvrdnutí.

Dále by bylo žádoucí zabývat se optimalizací teplotního režimu výpalu a provést odzkoušení vhodných budičů hydratace anhydritu, a to jak vnitřních, tak i vnějších.

## LITERATURA

- [1] SCHULZE, W., TISCHER, W., LACH, V., ETTTEL, P., Necementové malty a betony, SNTL, Praha, 1990
- [2] VAVŘÍN F., Maltoviny, VUT Brno, Brno, 1987
- [3] GAZDIČ, D., Disertační práce, Brno 2010
- [4] ŠKVÁRA, F., Technologie anorganických pojiv I, VŠCHT, Praha, 1995
- [5] BÁRTA, R., Technologie silikátů (Sborník výzkumných prací III), SNTL, Praha, 1957
- [6] IBLER, Z., Technický průvodce energetika, BEN, Praha, 2002
- [7] SÖHNEL, O., Průmyslové technologie I. Vyd. 1. Ústí nad Labem: Univerzita Jana Evangelisty Purkyně v Ústí nad Labem, Fakulta životního prostředí, 2010
- [8] Hájková, I., Diplomová práce, Brno, 2012
- [9] Podnikové listy, OMGD s.r.o., 2013
- [10] Precheza a.s., [online], URL:<<http://www.precheza.cz> >
- [11] Ložiska nerud, [online], URL:<<http://geologie.vsb.cz/loziska/loziska/nerudy/s%C3%A1drovec.html>>
- [12] Freyer, D., Voigt, W., Crystallization and Phase Stability of CaSO<sub>4</sub> and CaSO<sub>4</sub> – Based Salts, Monatshefte für Chemie 134, 693-719, 2003
- [13] Gypstrend, [online], URL: <[gypstrend.cz](http://gypstrend.cz)>
- [14] Index mundi, [online], URL: <<http://www.indexmundi.com/minerals>>
- [15] Irocks, [online], URL: <<http://www.irocks.com/>>
- [16] Podnikové informace, ČEZ, 2013
- [17] Skupina ČEZ, [online], URL:<<http://www.cez.cz/edee/content/file/investori/odsirovani.pdf>>
- [18] EnergyWeb, [online], URL:<[http://www.energyweb.cz/web/index.php?display\\_page=2&subitem=1&ee\\_chapter=2.5.6](http://www.energyweb.cz/web/index.php?display_page=2&subitem=1&ee_chapter=2.5.6)>
- [19] CESNIENE, J., Influence of Phosphatic impurities on the Anhydrite binding material of Phosphogypsum, Lithuania, Ceramics – Silikáty 51 (3), 153-159, 2007

- [20] PAPANDREUOU, A., BAKEAS, E., STOURNARAS, C., Greek Anhydrite (CaSO<sub>4</sub>) Activation, Proceedings of the 9<sup>th</sup> International Conference on Environmental Science and Technology, Greece, 2005
- [21] Google Maps, [online], URL: <[maps.google.com](http://maps.google.com)>

## Seznam obrázků:

Obr. 1	Krystaly sádrovce [11].....	4
Obr. 2	Struktura sádrovce (pohled z osy c) [12].....	5
Obr. 3	Schéma dehydratace sádrovce a vznik forem $\text{CaSO}_4$ [1].....	7
Obr. 4	Struktura hemihydrátu (pohled z osy z) [12].....	8
Obr. 5	Krystaly přírodního anhydritu a jeho struktura (pohled z osy c)[15,12].	12
Obr. 6	Schéma modifikace vnitřním budičem [3].....	14
Obr. 7	Schéma modifikace vnějším budičem [3].....	14
Obr. 8	Princip odsiřování mokrou vápencovou metodou [18].....	19
Obr. 9	Sádrovec v lagunách Fosfa Poštorná [21].....	20
Obr. 10	Schéma výroby sádrovce v Precheza Přerov [8].....	22
Obr. 11	Vyrobené cihličky na výpal v laboratorní peci.....	26
Obr. 12	Vysokoteplotní komora Anton Paar HTK 16.....	28
Obr. 13	Teplotní režim experimentu.....	28
Obr. 14	Difraktogram vzorku Počerady.....	30
Obr. 15	Difraktogram vzorku Fosfa.....	30
Obr. 16	Mikroskopie vzorku a)Počerady, b) Fosfa při zvětšení 400x, 1000x, 2000x.....	31
Obr. 17	Difraktogram Počerady.....	33
Obr. 18	2D záznam průběhu experimentu vzorku Počerady.....	33
Obr. 19	Difraktogram Fosfa.....	34
Obr. 20	2D záznam průběhu experimentu vzorku Fosfa.....	34
Obr. 21	Rentgenogram vzorku Fosfa po výpalu.....	35
Obr. 22	Rentgenogram vzorku po době hydratace 1 den.....	37
Obr. 23	Rentgenogram vzorku po době hydratace 3 den.....	37
Obr. 24	Rentgenogram vzorku po době hydratace 7 dnů.....	38

## Seznam tabulek:

Tab. 1	Základní charakteristiky sádrovce těženého v Kobeřicích [13].....	5
Tab. 2	Těžba sádrovce na území ČR [14].....	6
Tab. 3	Světová těžba sádrovce (milionů tun) [14] .....	6
Tab. 4	Fyzikální vlastnosti anhydritu [3].....	12
Tab. 5	Budiče pro anhydritové pojivo [2].....	12
Tab. 6	Typy odsíření v elektrárnách v ČR [17].....	17
Tab. 7	Parametry sádrovce PREGIPS [10].....	23
Tab. 8	Technologické vlastnosti anhydritu Fosfa.....	36