

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

PŘÍPRAVA VYSOKOHODNOTNÝCH SÍRANOVÝCH POJIV BEZTLAKOVOU METODOU

PREPARATION OF HIGH PERFORMANCE SULPHATE BINDER BY NONPRESSURE METHOD

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE
BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

KAREL URBAN

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

Ing. KAREL DVOŘÁK, Ph.D.

BRNO 2014



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ FAKULTA STAVEBNÍ

Studijní program	B3607 Stavební inženýrství
Typ studijního programu	Bakalářský studijní program s prezenční formou studia
Studijní obor	3607R020 Stavebně materiálové inženýrství
Pracoviště	Ústav technologie stavebních hmot a dílců

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

Student	Karel Urban
Název	Příprava vysokohodnotných síranových pojiv beztlakovou metodou
Vedoucí bakalářské práce	Ing. Karel Dvořák, Ph.D.
Datum zadání bakalářské práce	30. 11. 2013
Datum odevzdání bakalářské práce	30. 5. 2014

V Brně dne 30. 11. 2013

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

.....
prof. Ing. Rostislav Drochytka, CSc., MBA
Děkan Fakulty stavební VUT

Podklady a literatura

1. Vavřín, Prof. ing. dr. František. Maltoviny. Praha : SNTL-Nakladatelství tech. literatury, 1980.
2. DVOŘÁK, K.; FRIDRICHOVÁ, M.; GAZDIČ, D.; KULÍSEK, K. Možnosti přípravy alfa sádry v roztocích chloridových solí. In CONSTRUMAT 2011 Zborník príspevkov zo XVII. konferencie s medzinárodnou účasťou.
3. DVOŘÁK, K.; GAZDIČ, D.; KALIVODA, K. Využití chloridových odprašků pro přípravu sádry roztokovou metodou. In XIV. MEZINÁRODNÍ KONFERENCE Ekologie a nové stavební hmoty a výrobky (id 18292).
4. Dolák, D. Bakalářská práce VUT 2013

Zásady pro vypracování

Práce je zaměřena na přípravu alfa hemihydrátu síranu vápenatého beztlakovou metodou dehydratace sádrovce v roztocích chloridových solí.

a) Teoretická část:

Zpracovat studii, která shrne dosavadní poznatky v oboru přípravy alfa sádry beztlakovou metodou ve světě s využitím dostupné tuzemské a zahraniční literatury. Ve studii se dále zaměřit na možnost přípravy chloridových roztoků s dostupných odpadních surovin.

B) Experimentální část

Ověřit přípravu sádry v laboratorním zařízení v různých dehydratačních roztocích. Navrhnout a realizovat úpravy zařízení za účelem zefektivnění výroby a prověřit jeho funkčnost v upravené konfiguraci. Zaměřit se na sledování vlivu doby domletí na vlastnosti vyrobené sádry.

Rozsah práce cca 40 stran formátu A4 včetně grafických příloh.

Předepsané přílohy

.....

Ing. Karel Dvořák, Ph.D.
Vedoucí bakalářské práce

Anotace

Ústav technologie stavebních hmot a dílců při VUT FAST v Brně se již několik let zabývá výzkumem beztlakové výroby vysokohodnotných síranových pojiv a zároveň též vývojem dehydratačního zařízení. Tato práce navazuje na tento výzkum a jejím cílem je příprava alfa hemihydrátu síranu vápenatého metodou dehydratace v různých roztocích chloridových solí o stejné molální koncentraci v inovovaném dehydratačním zařízení a sledování vlivu dehydratačních roztoků na bázi KCl, NaCl a CaCl₂ na vlastnosti vyrobené sádry.

Klíčová slova

Sádrovec, alfa sádra, chlorid sodný, chlorid draselný, chlorid vápenatý, beztlaková dehydratace

Abstract

Institut of Technology building materials and components in FAST VUT Brno is for several years engaged by research of unpressurized production of high sulphate binders and also by developing a dehydrating apparatus. This work follows on this research. The main aim of this work is to prepare the alpha calcium sulfate hemihydrate by method of dehydration in the various solutions the chloride salts of the same molal concentration in an innovative dehydration apparatus. Another aim is monitoring the influence dehydrating solutions on the basis of KCl, NaCl and CaCl₂ on the properties of made gypsum.

Key words

Gypsum, alpha gypsum, sodium chloride, potassium chloride, calcium chloride, non pressure dehydratation

Bibliografická citace VŠKP

URBAN, K. *Příprava vysokohodnotných síranových pojiv beztlakovou metodou*. Brno, 2014, 59 s., Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební, Ústav technologie stavebních hmot a dílců. Vedoucí práce Ing. KAREL DVORŽÁK, Ph.D.

Prohlášení:

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

V Brně dne 30. 5. 2014

.....
Urban Karel

Poděkování:

Na tomto místě bych rád poděkoval panu Ing. Karlu Dvořákovi, Ph.D. a Ing. Dominiku Gazdičovi Ph.D. za odborné a pedagogické vedení, panu Vladimíru Klímovi a všem ostatním zaměstnancům a kolegům z ÚTHD FAST VUT, kteří mi v průběhu bakalářské práce pomáhali. Dále bych rád poděkoval svým rodičům za morální a materiální podporu po celou dobu mého studia.

OBSAH

ÚVOD	1
I. TEORIE SÍRANOVÝCH POJIV	2
1. Suroviny pro výrobu síranových pojiv	2
1. 1. Přírodní sádrovec	2
1. 1. 1. Přírodní sádrovec a jeho vznik	2
1. 1. 1. 1. Primární vznik přírodního sádrovice	3
1. 1. 1. 2. Sekundární vznik přírodního sádrovice	3
1. 1. 2. Ložiska přírodního sádrovice	3
1. 1. 2. 1. Ložiska přírodního sádrovice v České republice	3
1. 1. 2. 2. Ložiska přírodního sádrovice ve světě	4
1. 2. Uměle vzniklé sádrovice	4
1. 2. 1. Energosádrovec	4
1. 2. 2. Chemosádrovec	7
1. 2. 3. Ostatní druhy umělých sádrovců	8
2. Druhy síranových pojiv	9
2. 1. Sádra rychle tuhnoucí	10
2. 1. 1. α -hemihydrát, alfa sádra	10
2. 1. 2. β -hemihydrát, beta sádra	10
2. 1. 3. Srovnání α a β hemihydrátu	10
2. 2. Anhydrit síranu vápenatého	12
2. 2. 1. α -anhydrit III	12
2. 2. 2. β -anhydrit III	12
2. 2. 3. Anhydrit II	12
2. 2. 4. Anhydrit I	12
3. Výroba síranových pojiv	13
3. 1. Konvenční způsoby výroby	13
3. 1. 1. Výroba vařákovým způsobem	13
3. 1. 2. Výroba na roštu	14
3. 1. 4. Výroba v rotační peci	15
3. 1. 5. Výroba v autoklávu	15
3. 1. 6. Výpal ze vzhosu	16

3. 2. Krystalizace v roztoku.....	16
4. Hydratační procesy sádry	17
4. 1. Tuhnutí a tvrdnutí.....	17
4. 2. Hydratace sádry.....	18
4. 2. 1. Teorie krystalizační (Le Chatelierova).....	18
4. 2. 2. Teorie fyzikální	18
5. Výroba sádrových pojiv v České republice.....	19
5. 1. Výroba sádry z přírodního sádrovce v Koberžicích.....	20
5. 2. Výroba sádry z energosádrovce v Počeradech.....	21
6. Rozdělení síranových pojiv dle ČSN 72 2301 a ČSN EN 13279.....	22
6. 1. ČSN 72 2301	22
6. 2. ČSN EN 13279.....	23
7. Vývoj dehydratačního zařízení.....	25
7. 1. První statická verze laboratorního přístroje na výrobu alfa-sádry.....	25
7. 2. Druhá verze laboratorního přístroje na výrobu alfa-sádry ve vzhledu	26
7. 3. Třetí verze laboratorního přístroje na výrobu alfa-sádry.....	27
7. 4. Porovnání dehydratačních přístrojů na výrobu alfa-sádry.....	30
II. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	31
1. Metodika a postup prací	31
2. Použité suroviny.....	32
2. 1. Chemosádrovec PREGIPS	32
2. 2. Chlorid draselný KCl	32
2. 3. Chlorid sodný NaCl.....	33
2. 4. Chlorid vápenatý CaCl ₂	33
2. 5. Citronan draselný	33
3. Přístroje a vybavení.....	33
4. Vyhodnocení výsledků.....	34
4. 1. Protokol č. 1 – vzorky s dehydratačním roztokem NaCl/1	35
4. 2. Protokol č. 2 – vzorky s dehydratačním roztokem NaCl/2	36
4. 3. Protokol č. 3 – vzorky s dehydratačním roztokem CaCl/1.....	37
4. 4. Protokol č. 4 – vzorky s dehydratačním roztokem CaCl/2.....	38
4. 5. Protokol č. 5 – vzorky s dehydratačním roztokem KNaCl/1.....	39

4. 6. Protokol č. 6 – vzorky s dehydratačním roztokem NaCl/3	40
5. Diskuze výsledků	41
ZÁVĚR	44
Použitá literatura	45
Seznam obrázků	47
Seznam tabulek	49

ÚVOD

Sádra má ve vývoji lidské společnosti bohatou tradici a to již od počátků naší civilizace. Ve stavebnictví se jako pojivo začala používat už v dobách Starého Egypta a díky své nenáročné výrobě se v krátkém čase rozšířila po celém starověkém světě. Z architektonického hlediska se sádra uplatnila pro štukové výzdoby, které zdobí mnohé památky po celém světě. V 19. století došlo v zemích s velkými nalezišti přírodního sádrovce k výraznému rozvoji v oblasti sádrařství. Uplatnění sádry nenalzáme pouze ve stavebnictví ale také v sochařství a v medicíně.

V českých zemích však sádrařství nedoznalo takového rozmachu jako v jiných zemích s bohatými nalezišti přírodního sádrovce. Hlavním důvodem bylo právě nedostatečné ložisko přírodního sádrovce. Na území České republiky se nachází pouze jedno velké ložisko a to v Kobeřicích u Opavy. Nedostatek nalezišť si vyžádal hledání alternativní náhrady přírodního sádrovce a tak postupem času došlo na výrobu sádrovce odpadního. V České republice se jedná zejména o odpadní sádrovce vznikající zejména při odsiřování tepelných elektráren nebo při neutralizačních procesech v chemickém průmyslu.

V běžném stavebnictví se nejčastěji setkáváme s beta modifikací sádry, kterou vzhledem k nízkým pevnostím používáme k nenáročným pracím například k dokončovacím pracím se sádrokartonovými konstrukcemi nebo při dočasném zajištění rozvodů elektrické energie nebo vodovodu. Výrazně lepších pevnostních vlastností přibližujících se ke kvalitě klasických materiálů na bázi vápna nebo cementu dosahuje alfa modifikace sádry. Tato sádra se z převážné části vyrábí v autoklávech a její výroba je energeticky i finančně náročná. Druhou možností k získání alfa sádry je výroba beztlakovou metodou v roztocích chloridových solí. Jedná se o ve světě zřídka používanou metodu. Využívá se pouze k produkci vysokohodnotných pojiv pro dentální účely.

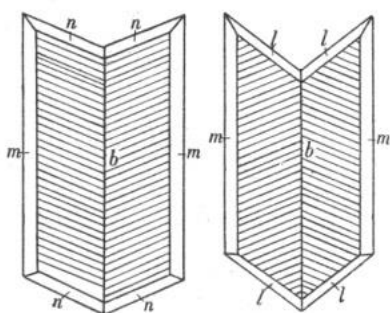
Přípravou alfa sádry beztlakovou metodou v roztocích chloridových solí se již řadu let zabývá i Ústav technologie stavebních hmot a dílců při VUT Fast Brno. Na tento výzkum navazuje tato práce a její hlavní náplní je ověřit fungování inovovaného dehydratačního přístroje a následně i celého procesu výroby pomocí odebraných vzorků a na závěr podrobit vyrobené vzorky technologickým zkouškám a chemické i mineralogické analýze.

I. TEORIE SÍRANOVÝCH POJIV

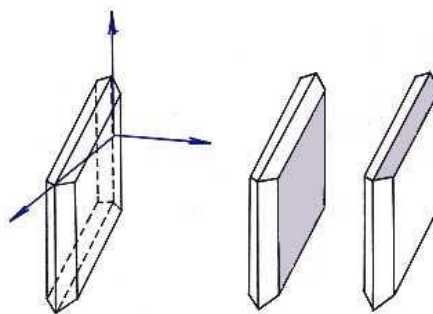
1. Suroviny pro výrobu síranových pojiv

1. 1. Přírodní sádrovec

Sádrovec neboli dihydrát síranu vápenatého $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ je jednoklonný nerost se stopami bária nebo stroncia místo vápníku. Složení chemicky čistého sádrovce je 23,28 % Ca, 18,62 % S, 55,76 % O a 2,34 H. Vyskytuje se jako bezbarvý nebo bělavý, příměsemi nejrůzněji zbarvený, čirý, průhledný i průsvitný. Lesk má skelný a na štěpných plochách perleťový. Krystalizuje v soustavě monoklinické. Rozlišujeme asi 70 tvarů krystalů sádrovce, ale běžně se vyskytující jsou tvary tabulkové, prizmatické, jehličkovité a čočkovité. Velmi často vytváří zdvojitelné krystaly, označované jako vlašťovčí ocasy viz obr. 1. Je křehký, vyznačuje se výbornou štěpností podle plochy (010) a dokonalou štěpností podle (111) viz obr. 2. Měrná hmotnost sádrovce je 2 300 až 2 320 $kg \cdot m^{-3}$, tvrdost podle Mohse se pohybuje od 1,5 do 2. Je špatným vodičem tepla, ve vodě se jen nepatrně rozpouští a v kyselinách velice těžce. Kromě běžné formy, která slouží pro průmyslovou výrobu, existuje sádrovec i v ušlechtilých podobách označovaných jako alabastr, selenit, mariánské sklo a saharské růže. [1]



Obr. 1 - Typická sádrovcová dvojčata ve tvaru vlašťovčího ocasu



Obr. 2 - Schéma krystalu sádrovce

1. 1. 1. Přírodní sádrovec a jeho vznik

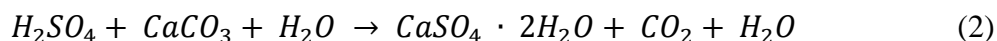
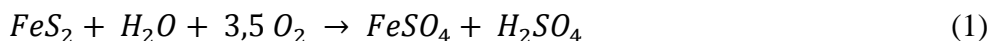
Podle geneze vznikl přírodní sádrovec primárně nebo sekundárně.

1. 1. 1. 1. Primární vznik přírodního sádrovce

Primární sádrovec vznikl odpařením (evaporací) vody ve slaných jezerech či uzavřených nádržích. Vznikl tak přesycený roztok, ze kterého se následně vylučovaly produkty podle rozpustnosti. Nejdříve se vyloučil síran vápenatý současně s uhličitany, následovaly alkalické sírany a nakonec alkalické soli a to jako chlorid sodný a chlorid draselný. Tento děj je pak důvodem, proč jsou sádrovcová ložiska různě znečištěná a liší se strukturou a zbarvením.

1. 1. 1. 2. Sekundární vznik přírodního sádrovce

Sekundární sádrovec vzniká rozkladem pyritu na kyselinu sírovou a síran železnatý a následnou reakcí s vápencem nebo dolomitem.

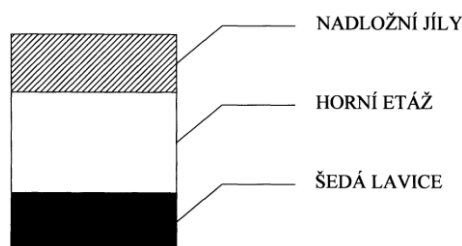


Takto vzniklá ložiska sádrovce bývají znečištěna anhydritem, vápencem, dolomitem případně oxidy železa. [1]

1. 1. 2. Ložiska přírodního sádrovce

1. 1. 2. 1. Ložiska přírodního sádrovce v České republice

V České republice se jediný těžitelný zdroj přírodního sádrovce nachází v Koberčicích u Opavy a jeho vlastníkem je firma GYPSTREND s. r. o. Jedná se o výběžek polské pánve. Koberčický sádrovec vznikl jako primární sádrovec sedimentací. Ve spodních částech se nejdříve tvořily šedé lavice, tj. šedý jíl s mikro i makro krystalickým sádrovcem o obsahu cca 50 %. Nad spodní lavičí se nachází makrokrystalický sádrovec čistoty až 95 % $CaSO_4 \cdot 2H_2O$. Nadloží pak tvoří spraš, viz obr. 3.



Obr. 3 - Skladba sádrovcového ložiska v Koberčicích u Opavy

1. 1. 2. 2. Ložiska přírodního sádrovce ve světě

Ve světovém měřítku se největší ložiska sádrovce nacházejí v Rusku, Polsku, Německu, Francii, Japonsku a v USA.

1. 2. Uměle vzniklé sádrovce

Česká republika patří mezi státy, které nemají soběstačné zásoby ani velká ložiska přírodního sádrovce. Tato skutečnost vedla ke hledání alternativní náhrady přírodního sádrovce. Vhodnou náhradou přírodního sádrovce se staly sádrovce průmyslově vyráběné. Mezi průmyslově vyráběné sádrovce v České republice patří hlavně energosádrovec vznikající při odsiřování tepelných elektráren a chemosádrovec, který vzniká neutralizací kyselých odpadních vod zejména při výrobě titanové běloby. Další průmyslové sádrovce jsou sádrovce vzniklé při výrobě $MgCl_2$, kyseliny citronové a fluorovodíkové. Při výrobě kyseliny fosforečné a fosforečnanů z apatitů vzniká tzv. fosfasádra.

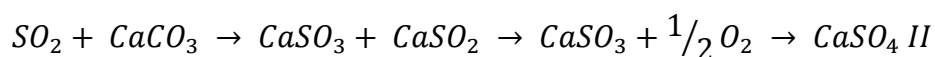
1. 2. 1. Energosádrovec

Energosádrovec neboli síran vápenatý – sádrovec, vzniká jako odpad při odsiřování spalin ze spalování fosilních paliv. Spalováním uhlí se produkuje oxid uhličitý společně s poměrným množstvím oxidu siřičitého, které je závislé na kvalitě spalovaného uhlí. Oxid siřičitý reaguje s vodou za tvorby kyseliny siřičité. Pokud se oxid siřičitý dostane do atmosféry, dojde zde k reakci s vodní párou a na zem se poté vrací ve formě kyselých dešťů. Je tedy nutné u vysokoteplotního spalování tuhých paliv provést následné odsiřování spalin. V České republice se odsiřování spalin z velké části týká tepelných elektráren spalující především hnědé uhlí.

Podle způsobu zachycování SO_2 rozeznáváme několik způsobů odsiřování.

Suchá desulfatace

Při fluidním spalování, což je spalování práškového tuhého paliva ve fluidních kotlích, se při teplotě okolo $900\text{ }^\circ\text{C}$ přidává vápenec a dojde k chemické reakci.



Vzniklý anhydrit obsahující hlinito-křemičitou amorfní fázi a rezidua vápna (volné vápno měkce pálené, anhydrit II, křemen a živce) chovající se jako pucolány, které následně vedou ke vzniku málo expandujícímu ettringitu zůstává v popelu. [6]

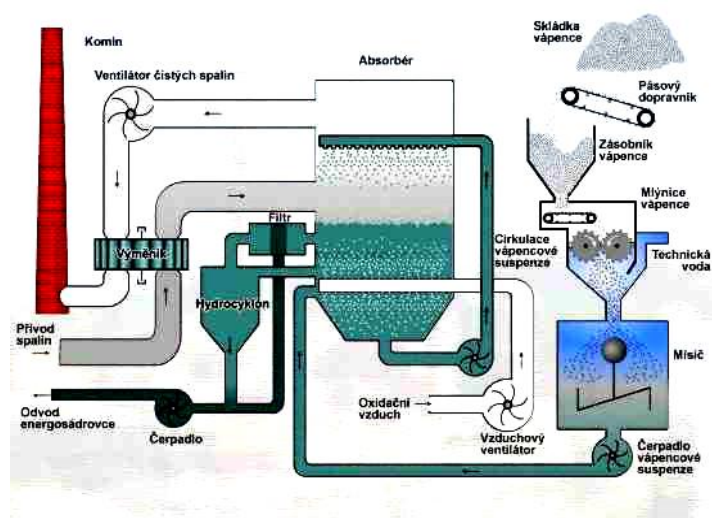
Polosuchý způsob

Do proudu suchých spalin se rozstříkuje vápenec v suspenzi s vodou. Voda se v procesu vypařuje a produkt je jímán v tuhé podobě. Takto zachycené sírany jsou obsaženy v největší míře ve formě hemihydrát siřičitanu vápenatého $\text{CaSO}_3 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$. V důsledku toho, že se vápenec aplikuje přebytek, tak výsledný produkt obsahuje i volné vápno. [6]

Mokrý desulfatace

Natěžený vápenec o vysoké čistotě 98 % se podrtí na kladivo-odrazovém drtiči, dále se pak pomele v kulovém mlýně na maximální velikost zrna 0,09 mm. Následně se smíchá s 25 % vody, následkem čehož vznikne suspenze, která se vstříkuje do horní části absorberu, kde dochází k chemické reakci s oxidy síry. Protiproudně působí kouřové plyny o teplotě 180 °C. Suspenze poté vstupuje do reprodukčního výměníku, dojde ke vzniku $\text{CaSO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, který se okyslí postupem výměníku níž na $\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

U dna výměníku se nachází indikátor složení, sleduje se pH, je-li obsaženo vápno, odvede se směs zpět, dokud není produktem sádrovec. V případě, že je vyroben sádrovec, je odtahován ve formě kalu do kalolisu, z nějž vychází jako sypká směs s vlhkostí 10 %, která se již nelepí na dopravní pásy. [6]

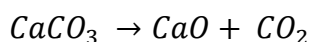


Obr. 4 - Schéma odsíření metodou mokré vápencové vypírky

Tento způsob odsíření je provozován ve většině tepelných elektráren v České republice, konkrétně se jedná o elektrárny Tušimice, Prunéřov, Počerady, Mělník, Tisová, Opatovice, Chvaletice a Dětmorovice. Jednotlivé elektrárny produkují až 250 kt energosádrovce, avšak jeho využití jako síranového pojiva je praktikováno pouze v elektrárně Počerady, kde firma KNAUF vybuřovala závod na výrobu sádrokartonu a v elektrárně Mělník, kde svou výrobu sádrokartonu má firma Rigips. Další využití má energosádrovec v cementářském průmyslu, kdy se zčásti dodává do cementáren jako regulátor tuhnutí. Velká část energosádrovce se po smísení s popílkem využívá jako výplň ve vytěžených dolech. V ostatních případech je energosádrovec ukládán na skládky.

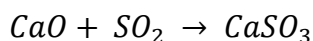
Chemické reakce vzniku energosádrovce

1. Rozklad vápence (uhličitanu vápenatého).

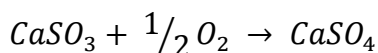


- jedním z produktů je CO_2 , způsobující skleníkový efekt

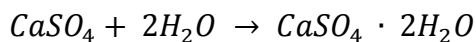
2. Vznik siřičitanu vápenatého reakcí oxidu vápenatého s oxidem siřičitým.



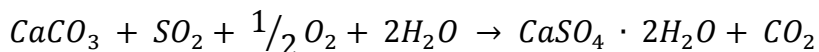
3. Oxidace siřičitanu vápenatého na těžko rozpustný bezvodý síran vápenatý.



4. Hydratace síranu vápenatého, vznik energosádrovce.



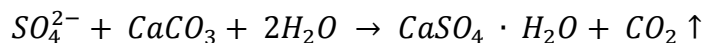
Celková bilance procesu



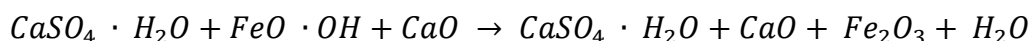
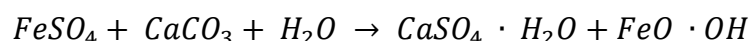
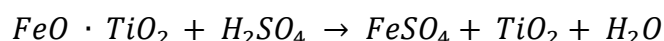
- na 1 mol SO_2 je potřeba 1 mol $CaCO_3$ a vznikne 1 mol $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ (energosádrovec) a 1 mol CO_2 [7]

1. 2. 2. Chemosádrovec

Chemosádrovec vzniká desulfatací odpadních vod s obsahem SO_4^{2-} zejména v provozech chemického, potravinářského a sklářského průmyslu.



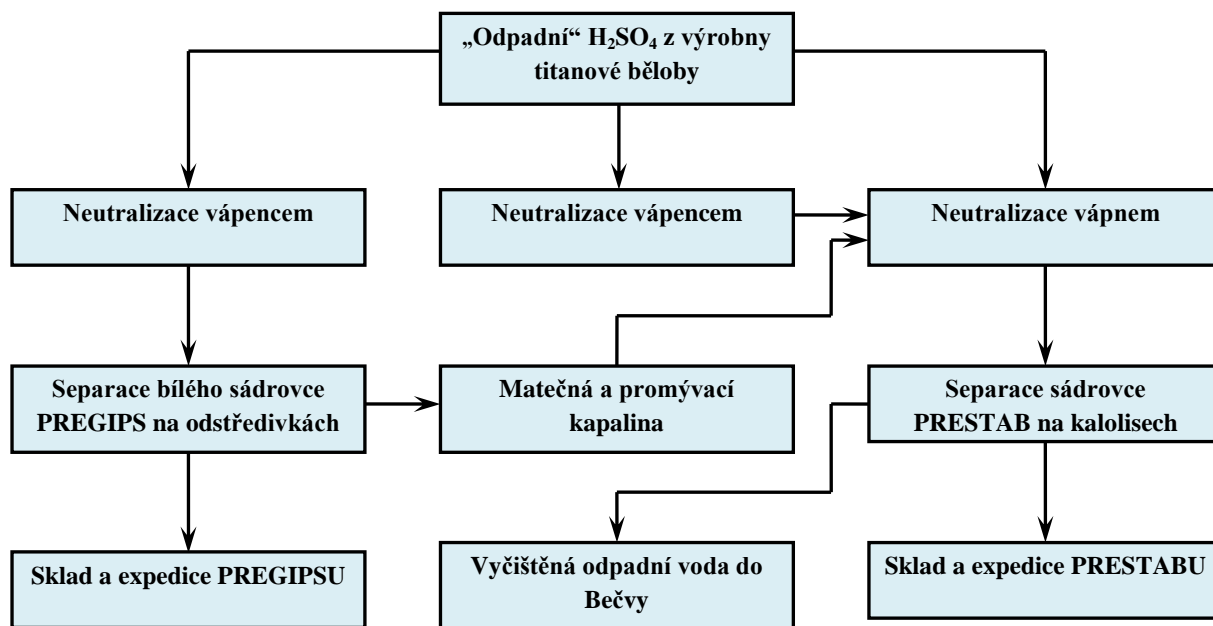
Největším producentem chemosádrovce v České republice je v rámci hospodaření s vodami akciová společnost Precheza Přerov, která se zabývá výrobou titanové běloby.



Chemosádrovce Pregips a Prestab

Vody s obsahem kyseliny sírové pocházejí z výroby titanové běloby TiO_2 , která je hlavním výrobním artiklem Prechezy. Titanová běloba se zde vyrábí tzv. sulfátovou technologií. Surovinou pro výrobu titanové běloby sulfátovým způsobem je nerost ilmenit. Chemicky jde o směs oxidů, především titanu a železa. Technologie výroby titanové běloby sulfátovou technologií je založena na rozkladu nerostu ilmenitu kyselinou sírovou. Ilmenit se mele, suší, a poté se rozkládá koncentrovanou kyselinou sírovou.

Produkce síranových vod z výroby titanové běloby je v čase poměrně rozkolísaná a podle toho úměrně kolísá výroba chemosádrovce. Vyroběný Pregips je prodáván výrobcům cementu jako regulátor tuhnutí, výrobcům stavebních hmot, výrobcům sádry a do zemědělství. Lze jej použít k hnojení olejnin, například ozimé řepky olejky, slunečnice, máku, hořčice a plodin náročných na spotřebu síry, obilovin, jetelovin a ke hnojení zeleniny. Prestab se díky svým těsnícím vlastnostem využívá k technickým rekultivacím povrchových důlních děl, skládek odpadů a k podobným aplikacím. Lze jej využít i jako podsypového materiálu při stavbě silnic. [9]



Obr. 5 - Schéma výroby chemosádrovce v Precheze Přerov

1. 2. 3. Ostatní druhy umělých sádrovců

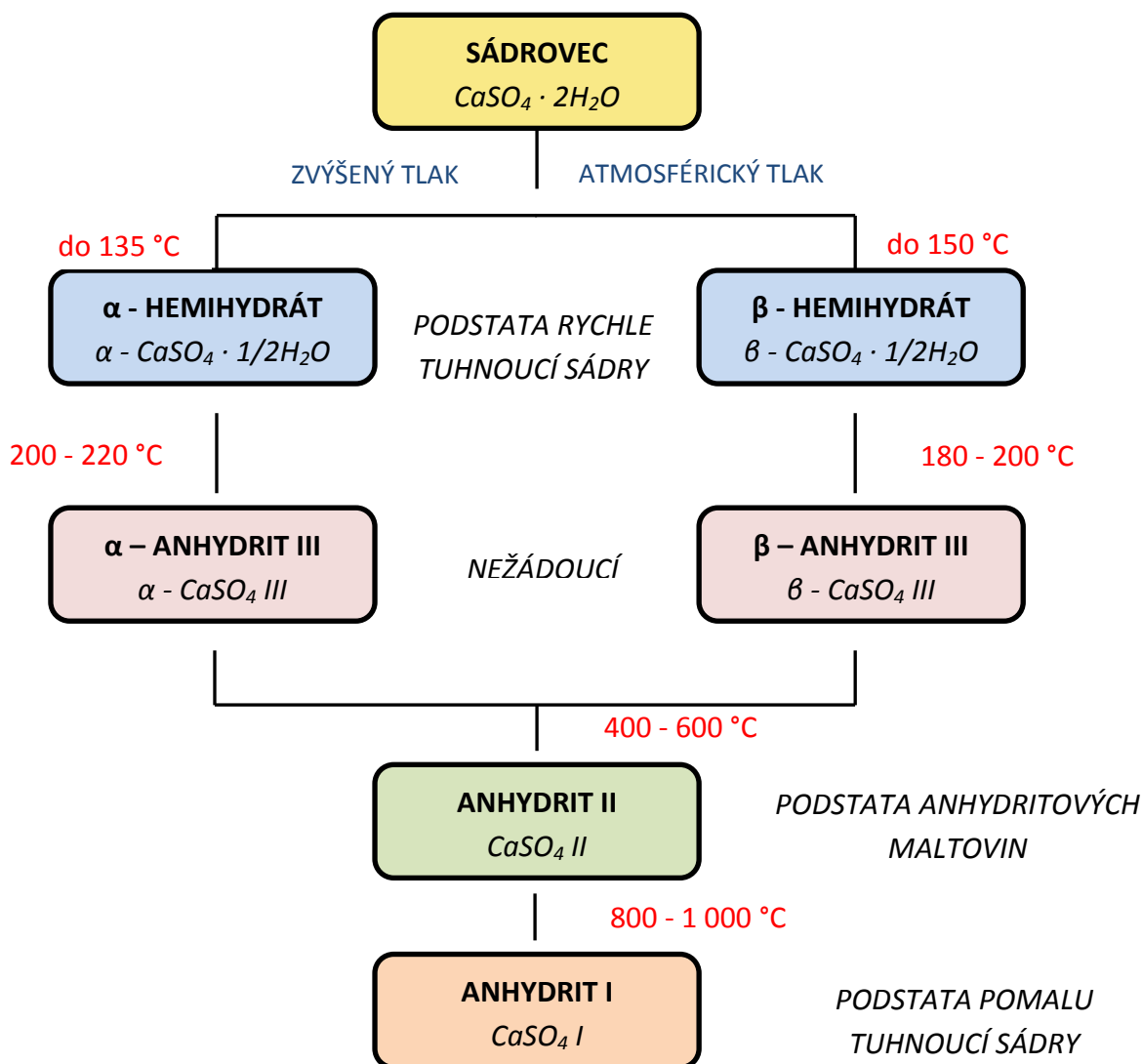
Další způsob vedoucí ke vzniku sádrovce je výroba kyseliny citronové. Takto vzniklý sádrovec je však kontaminován zbytky kyseliny citronové, berlínského modří a karborafinu. I přes vysokou koncentraci síranu vápenatého, jejíž obsah v sušině činí 99% je tuhnutí sádry vyrobené z tohoto sádrovce značně zpomalené, které je způsobené přítomností znečišťujících příměsí. Výsledné pevnosti jsou nízké a to je důvod, proč se tento sádrovec k výrobě sádry nepoužívá. V České republice se tento sádrovec vyrábí v Kaznějově.

V Ústí nad Labem se z výroby kyseliny fluorovodíkové získává sádrovec obsahující anhydrit, určité množství kazivce, organické látky a zbytky kyseliny chlorovodíkové. Pro výrobu sádry je nevhodný, ale používá se jako zpomalující přísada do cementu.

Posledním a zároveň v současné době již nevyráběným druhem umělého sádrovce je tzv. fosfosádra vyráběna v závodu Fosfa Poštorná. Jedná se o chemosádrovec získaný během výroby kyseliny fosforečné a fosforečnanů z apatitů. Fosfosádra se používala na výrobu sádrokartonu, sádrových tvarovek, při výrobě pórobetonu, v zemědělství a také se uplatnila jako intenzifikátor mineralizace při výrobě portlandského cementu.

2. Druhy síranových pojiv

Sádrová pojiva jsou výsledným produktem dehydratace sádrovce $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Nejčastěji prováděným způsobem dehydratace sádrovce je vypalování, kdy v závislosti na teplotě výpalu vznikají tři základní druhy sádrových pojiv vzájemně se lišící hlavně fyzikálně mechanickými vlastnostmi. Mezi tyto tři základní druhy sádrových pojiv řadíme sádru rychle tuhnoucí, anhydritové maltoviny a sádru pomalu tuhnoucí.



Obr. 6 - Teoretické podklady výroby síranových pojiv

2. 1. Sádra rychle tuhnoucí

Sádra rychle tuhnoucí neboli hemihydrát (HH) síranu vápenatého $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ vzniká dehydratací sádrovce při teplotě 100 až 180 °C. Vyskytuje se ve dvou modifikacích, označovaných jako α -hemihydrát a β -hemihydrát, které se od sebe vzájemně liší svou morfologií, ovšem krystalograficky se shodují.

2. 1. 1. α -hemihydrát, alfa sádra

α -hemihydrát, označovaný též jako alfa sádra, vzniká zahříváním sádrovce vystaveného prostředí nasycené vodní páry za tlaku 0,12 až 0,13 MPa při teplotě 107 až 125 °C. Tento způsob vzniku α -hemihydrátu odpovídá výrobě v autoklávech. Druhý způsob přípravy alfa sádry je výroba ve vodných roztocích solí za působení atmosférického tlaku 0,101325 MPa a teploty 100 – 140 °C. V obou případech voda vázaná v dihydrátu uniká ve formě kapaliny, což způsobuje tvorbu dobře vyvinutých prizmatických krystalků, které mají hladký povrch, jsou hutná a dosahují relativně značných rozměrů (až 0,1 mm). Vzniklé krystalky mají objemovou hmotnost 2 700 až 2 760 $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ a při zpracování sádry se pomalu rozpouštějí, což vede k delší době zpracovatelnosti kaše a vzniku dokonalejší krystalické mřížce $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, která následně dává vyšší pevnosti výrobkům.

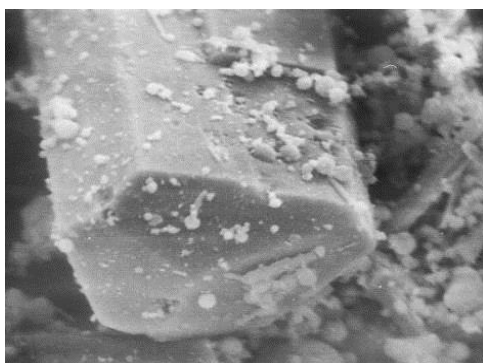
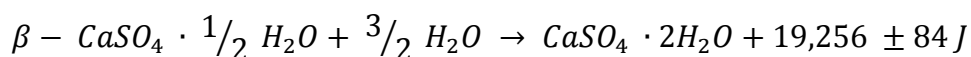
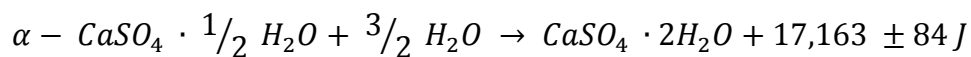
2. 1. 2. β -hemihydrát, beta sádra

Výroba β -hemihydrátu spočívá v zahřívání sádrovce na teplotu 100 až 160 °C za působení atmosférického tlaku. Voda vázaná v dihydrátu se při tomto způsobu výroby uvolňuje ve formě páry, což má za následek mechanické porušení zrn. Vzniklé částice jsou rozlískované, mají velký vnitřní měrný povrch a celá směs je polydisperzní. Měrná hmotnost β -hemihydrátu je 2 670 až 2 680 $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$.

2. 1. 3. Srovnání α a β hemihydrátu

Hlavním rozdílem mezi oběma formami je mnohonásobně větší měrný povrch β -hemihydrátu, způsobený četnými poruchami v jeho krystalické mřížce. V důsledku toho je při zpracování β -sádry pro dosažení kaše stejné konzistence nutné podstatně větší množství záměsové vody. Dle normy ČSN EN 13 279 – 2 je vodní součinitel pro dosažení kaše

normální konzistence stanoven pro α -sádru 0,3 – 0,45 a 0,5 – 0,7 pro β -sádru. Množství záměsové vody má velký vliv na výsledné pevnosti výrobků. Výrobky ze sádry, obsahující převážně α -hemihydrát vykazují vyšší pevnosti než výrobky ze sádry s převažujícím množstvím β -hemihydrátu. K dalším vlastnostem α -sádry řadíme její nízké rozpínání a také menší množství uvolněného hydratačního tepla. Množství uvolněného tepla je.



Obr. 7 - Automorfni zrna alfa sádry vzniklé v autoklávu (zvětšení 4000x)



Obr. 8 - Xenomorfni zrna beta sádry (zvětšení 4000x)

2. 2. Anhydrit síranu vápenatého

2. 2. 1. α -anhydrit III

Vzniká ohřevem α -CaSO₄ · ½ H₂O na teplotu 200 až 210 °C. Tento anhydrit se vyznačuje svou velice dobrou rozpustností.

2. 2. 2. β -anhydrit III

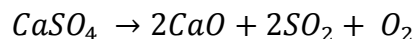
Rozpustný β -anhydrit III lze získat dvěma možnými způsoby. Prvním způsobem je ohřev sádrovce za sníženého tlaku. Druhým způsobem je ohřev β -CaSO₄ · ½ H₂O na teplotu 170 až 180 °C. Důvod, při kterém dehydratace β -formy probíhá za nižší teploty než dehydratace α -formy, lze vysvětlit pórovitou strukturou a deformací krystalů při uvolňování vody ve formě páry a tudíž rychlejšímu průběhu dehydratace. Obě tyto formy anhydritu jsou za normální teploty nestálé a přeměňují se na odpovídající hemihydráty. Tento jev je v praxi označován jako stárnutí sádry. Vzhledem k velkému měrnému povrchu je beta forma oproti alfa formě nestálá.

2. 2. 3. Anhydrit II

Vzniká ohřevem anhydritu III v rozmezí teplot 400 až 800 °C. Vyznačuje se velmi těžkou rozpustností. Má obdobné vlastnosti jako přírodní anhydrit. Pro anhydrit II je charakteristické, že pomalu a neochotně reaguje s vodou, ovšem přidávkem některých kyselin nebo síranů lze tuto reakci urychlit. Měrná hmotnost je 1 900 až 3 100 kg · m⁻³ a tvrdost dle Mohsovy stupnice je 2,9 až 3,5.

2. 2. 4. Anhydrit I

Anhydrit I vzniká ohřevem anhydritu II za teplot 800 až 1 000 °C. Při ohřevu v rozhraní těchto teplot dochází k částečnému rozkladu, při kterém vzniká maltovina obsahující 2 až 3% CaO, který působí jako budič hydratace.



Tato maltovina je označována jako potěrová malta. [4,6]

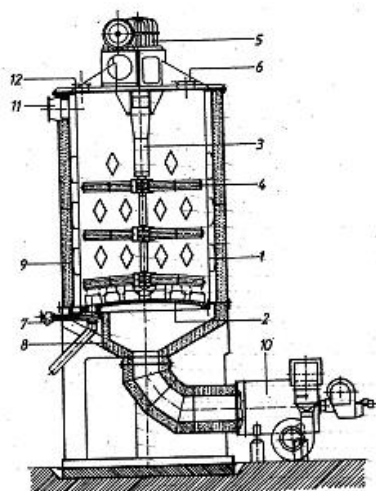
3. Výroba síranových pojiv

3. 1. Konvenční způsoby výroby

3. 1. 1. Výroba vařákovým způsobem

Výroba vařákovým způsobem patří k nejstarším postupům výroby rychle tuhnoucí sádry. Konstrukčně se jedná o velice jednoduché a provozně spolehlivé zařízení, které je tvořeno kovovou nádobou o objemu 3 až 15 m³ opatřenou míchadlem a spalovací komorou. Spaliny ze spalovací komory ohřívají dno a stěny vařáku a také procházejí patry trubek, které tak zlepšují přenos tepla na surovinu. Výrobní postup spočívá v prvotním vysušení a pomletí sádrovce před samotným dávkováním do vařáku. Proces dehydratace probíhá tak, že předem přehřátý sádrovec o teplotě 60 až 70°C se za stálého míchání po dobu v rozmezí 20 až 30 minut ohřívá na teplotu 130 až 150 °C. Poté nastává intenzivní dehydratace, která se projevuje intenzivním nakypřováním, tzv. vařením. Konec intenzivní dehydratace se poté projevuje sednutím náplně a dalším stoupáním teploty, přičemž by maximální teplota neměla být vyšší jak 170 °C. Při teplotě vyšší jak 170 °C pak začíná vznikat rozpustný anhydrit, který způsobuje horší vlastnosti sádry. Doba ohřevu ve vařáku je 2,5 až 3,5 hodiny.

Významnou předností tohoto výrobního procesu je možnost získání sádry se značným obsahem α CaSO₄ · ½ H₂O, která se vytváří zejména ve spodní části náplně vařáku.

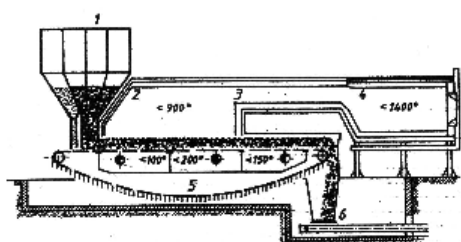


- 1 – válec pece s rozvodem plamenů
- 2 – dno
- 3 – ložisko míchadla
- 4 – míchadlo
- 5 – pohon
- 6 – plnicí otvor
- 7 – uzávěr pro vyprazdňování
- 8 – instalace přívodu hořících plynů
- 9 – kanálky pro hořící plyny
- 10 – generátor na výrobu hořících plynů
- 11 – odvod spalin
- 12 – odvod páry

Obr. 9 - Vařáková pec firmy Pfeiffer

3. 1. 2. Výroba na roštu

Dalším způsobem výroby rychle tuhnoucí sádry je výpal na roštu A. N. Knauf, viz obr. x. Výpalem na roštu získáváme beta modifikaci hemihydrátu síranu vápenatého. Při tomto způsobu výroby se postupuje tak, že před vsypáním na rošt se výchozí surovina roztřídí podle frakcí a následně se ze zásobníku vsype na rošt, který je ohříván spalinami přiváděnými ze spalovací komory na teplotu až 900 °C. Spaliny jsou odtahovány exhaustory skrz rošt. Výhodou této metody je kontinuální výroba a snadná regulovatelnost teploty pomocí rychlosti pásu a výkonu exhaustorů. Použitím tohoto způsobu výroby vzniká pouze $\beta\text{-CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$.

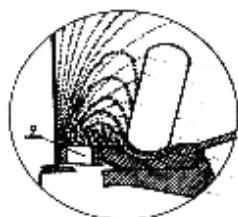
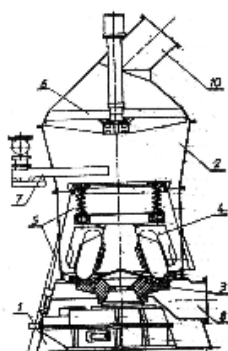


- 1 – zásobník materiálu
- 2 – zóna výpalu
- 3 – sací kanál
- 4 – spalovací komora
- 5 – rošt
- 6 – hřeblový dopravník

Obr. 10 - Rošt A. N. Knaufa

3. 1. 3. Výroba v sušícím mlýně

Tento způsob výroby je využíván pro přípravu rychlovažné sádry pro výrobu sádrokartonu. Základní část tohoto zařízení tvoří kolový mlýn, do něhož je současně přiváděna surovina a horké spaliny. Sušící mlýn umožňuje výpal buď na vysokou teplotu pohybující se v rozmezí 500 až 700 °C nebo na teplotu nízkou, kdy se teplota výpalu pohybuje mezi 300 až 400 °C. Hotový materiál je vznosem odváděn pryč. Zpravidla se toto zařízení instaluje ve dvojici pro oba druhy výpalu.

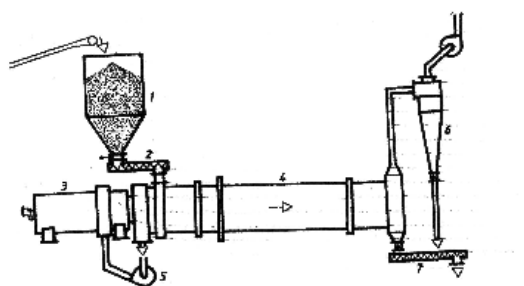


- 1 – převodovka
- 2 – korpus mlýnu
- 3 – otáčivá mlecí deska
- 4 – kotouče
- 5 – přítlačné zařízení
- 6 – separátor
- 7 – podavač materiálu
- 8 – přívod hořících plynů
- 9 – otvory na obvodu mísy pro přívod plynu
- 10 – odvod pomletého materiálu

Obr. 11 - Sušící mlýn

3. 1. 4. Výroba v rotační peci

Jedná se o nejpoužívanější způsob výroby hemihydrátu síranu vápenatého. Hlavní částí celého výrobního zařízení je rotační pec o délce 9 m (Lomnička u Tišnova) až 25 m (Počerady) a průměru 2,4 až 2,6 m, která se otáčí kolem osy rychlostí 1 - 4 otáčky za minutu. Posun suroviny přes pec je zajištěn nakloněním pece a velikosti sklonu se pohybuje v rozmezí 3 až 4 %. Doba, průchodu suroviny pecí, se upravuje pecními vestavbami, úpravou rychlosti otáčení nebo změnou sklonu pece. Rotační pec je napojena na spalovací komoru, ze které jsou do pece přiváděny spaliny o teplotě 750 až 900 °C. K vytápění lze použít tuhá, kapalná i plynná paliva. Rozeznáváme dva typy vyhřívání a to souproudý nebo protiproudý. U protiproudého způsobu se dehydratace uskutečňuje na konci pece, kde teplota dosahuje 500 až 700 °C. Protiproudým způsobem získáváme anhydrit II. K dehydrataci u souproudého způsobu vyhřívání dochází již na začátku pece při teplotě 700 až 900 °C. Tímto způsobem vzniká hemihydrát téměř výhradně v beta modifikaci.



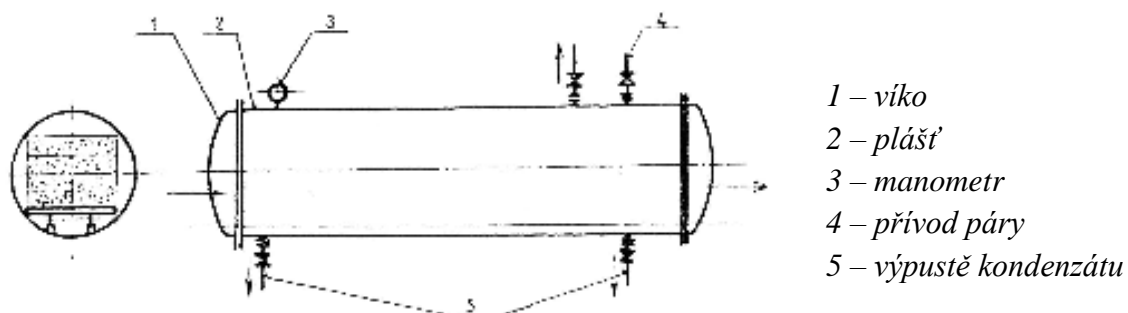
- 1 – zásobník suroviny
- 2 – dávkovač
- 3 – generátor pro výrobu hořících plynů
- 4 – rotační pec
- 5 – ventilátor
- 6 – odlučovač
- 7 – šnekový dopravník

Obr. 12 - Rotační pec

3. 1. 5. Výroba v autoklávu

Autokláv je dodnes jediným průmyslově využívaným zařízením na výrobu alfa sádry. Jedná se často o horizontálně orientovanou tlakovou nádobu zhotovenou z nerezové oceli, která může mít jedno čelo pevné a druhé otevíratelné nebo mít obě čela otevíratelná. Uvnitř autoklávu se nacházejí koleje sloužící k zavážce vozíků se surovinou, která se dávkuje jako kusový materiál nebo briketovaný, je-li sádra vyráběna z energosádrovce. Vstupní surovina je zahřívána přehřátou parou na teplotu 135 °C za mírného přetlaku 0,12 až 0,13 MPa. Dále se ke vstupní surovině přidávají i aditiva ovlivňující růst krystalů. Mezi nejčastěji používaná aditiva řadíme kyselinu citrónovou, vinnou a jablečnou nebo karboxymethylceluosu. Výroba v autoklávu se dělí na dvě části. První část tvoří samotná

dehydratace trvající 3 až 5 hodin. Druhou částí je sušení suchou parou v otevřeném autoklávu. Vzniklý kondenzát je ze dna autoklávu odváděn odkalovacími ventily. Touto metodou vzniká sádra, která je velmi čistá obsahující až 98 % alfa hemihydrátu.



Obr. 13 - Autokláv

3. 1. 6. Výpal ze vznosu

K tomuto způsobu výroby dochází při fluidním výpalu, kdy se surovina vypaluje přímo v plamenu hořáku, který lze nastavit na několik druhů výpalu, čímž lze během krátké doby připravit různé druhy sádry. Mezi další výhody této metody řadíme malou poruchovost, velká energetická účinnost, kontinuální výroba a nízké nároky na počet pracovníků.

3. 2. Krystalizace v roztoku

Z výše uvedených konvenčních způsobů výroby lze vysledovat, že téměř veškerý objem vyprodukované α -sádry vzniká především v autoklávech a to dehydratací sádrovce v prostředí nasycené vodní páry a mírného přetlaku. Použitím tohoto způsobu výroby docílíme, že hydrátová voda ze sádrovce uniká ve formě kapaliny a tím nenarušuje krystalovou mřížku. Shodného výsledku můžeme dosáhnout vařením sádrovce ve vodných roztocích vhodných solí, kdy i malé množství vhodně použité soli způsobí snížení napětí vodní páry na povrchu zrn a umožní tak odvod vody v kapalném skupenství. Nejčastěji používaným dehydratačním roztokem, který je výsledkem dosavadního vývoje dehydratačního roztoku, je směs KCl a NaCl v poměru 75% KCl a 25% NaCl při koncentraci roztoku 18%. Mezi používané soli patří dále chlorid vápenatý a hořečnatý,

alkalické octany a další. Vyrobená sádra je tvořena prizmatickými, hutnými a dobře vyvinutými krystalky α -sádry.

Po ukončení procesu dehydratace je nutné důkladné promytí a následné vysušení vzniklého produktu, aby byla odstraněna použitá sůl. Po celou dobu nesmí teplota klesnout pod 97 °C, což je kritický bod rozpustnosti dihydrát – hemihydrát. V případě, že teplota klesne pod 97 °C, dojde k částečné rehydrataci a opětovné dehydrataci při sušení, ale již za vzniku β -sádry.

4. Hydratační procesy sádry

4. 1. Tuhnutí a tvrdnutí

Tuhnutím a tvrdnutím se označuje proces, při kterém dochází ke zpevňování tekuté suspenze sádry a vody. Celý tento děj započatý vsypáním sádry do vody a tvrdnutím končící lze rozdělit na 6 fází.

- První fází je označována **doba lití**, což je doba od vsypání sádry do vody až do doby, kdy přestane být schopna lití.
- Druhou fází je **počátek tuhnutí**, což je doba od vsypání sádry do vody až do doby, kdy se projeví první příznaky tuhnutí.
- Třetí fází označujeme **dobu hlazení**, která začíná vsypáním sádry do vody a končí v okamžiku, kdy přestane být mazlavá.
- Čtvrtou fází je **konec tuhnutí**, což je okamžik, kdy dojde k úplnému zatuhnutí suspenze.
- Pátou fází je **doba tuhnutí**, což je čas od vsypání sádry do vody až do okamžiku, kdy nastane konec tuhnutí.

- Šestou fází je **tvrdnutí**, což je doba od konce tuhnutí, během které dochází k pozvolnému nárůstu pevností.

Doby jednotlivých fází jsou pro každý druh sádry odlišné v závislosti na teplotě výpalu. Čím vyšší je teplota výpalu, tím více je v sádře obsažen anhydrit a to se následně projevuje pomalým tuhnutím. Doby jednotlivých fází se mohou upravovat a to přidáním různých chemických přísad a regulátorů. Během tuhnutí se sádra v důsledku nabírání vody do své struktury mírně rozpíná, čehož se využívá při výrobě forem, kdy sádra vnikne i do hůře přístupných míst a vykreslí detaily.

4. 2. Hydratace sádry

4. 2. 1. Teorie krystalizační (Le Chatelierova)

Na konci 19. století se procesy probíhajícími během tuhnutí a tvrdnutí zabýval francouzský chemik a fyzik Henri Louis Le Chatelier (1850 – 1936), který jej vysvětlil pomocí krystalizační teorie. Dle této teorie dochází nejdříve k rozpouštění $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$, dále ke vzniku nasyceného roztoku a k následující přeměně $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ na $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, který se vzhledem mnohem menší rozpustnosti než je rozpustnost hemihydrátu (hemihydrát $8 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$, sádrovec $8 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$) začíná vylučovat. V důsledku toho dochází k poklesu množství $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ v roztoku, což umožňuje další rozpouštění hemihydrátu do roztoku. Celý proces se opakuje do doby, dokud je přítomen hemihydrát, přičemž krystaly dihydrátu mezitím rostou, proplétají se a srůstají.

4. 2. 2. Teorie fyzikální

Fyzikální teorie rozděluje proces hydratace do tří period.

I. perioda – indukční

- hlavním znakem této periody je tvorba zárodků dihydrátu vlivem lokálních přesycení v roztoku

- hydratace probíhá pomalu, ale lze ji urychlit a to přidávkem umělých krystalizačních jader, například mletým sádrovcem nebo vápencem

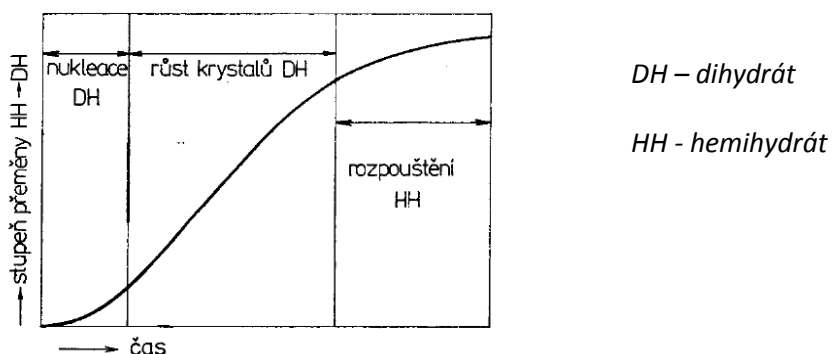
II. perioda – hlavní

- v této periodě dochází k hydrataci hemihydrátu a zároveň k vývinu krystalů dihydrátu, které vzájemně prorůstají, proplétají se a srůstávají
- směs se mění v tuhou látku a část sádrovce, který zůstává v podobě gelu, zaplňuje případné mezery a zajišťuje větší zpevnění

III. perioda – rekrystalizační

- při této periodě dochází ke zvětšování krystalů, ke kterému dochází díky nestabilním kontaktům krystalů
- vzhledem k malému rozdílu rozpustnosti malých a velkých krystalů je tento proces pomalý, ale dá se urychlit zvýšením teploty

Časovou závislost stupně hydratace hemihydrátu na dihydrát ve vodní suspenzi znázorňuje obr. 14.



Obr. 14 - Časová závislost stupně hydratace ve vodní suspenzi hydrátové sádry

5. Výroba sádrových pojiv v České republice

V České republice je vyráběna pouze β -sádra a to v Kobeřicích u Opavy, kde se nachází jediné ložisko přírodního sádrovce. Významná část produkce sádry je zajišťována výrobou z uměle vyráběných sádrovců, zejména z energosádrovce produkovaného z tepelných elektráren skupiny ČEZ (Počerady, Mělník, apod.). V této kapitole bude popsána výroba sádry v Kobeřicích a v Počeradech.

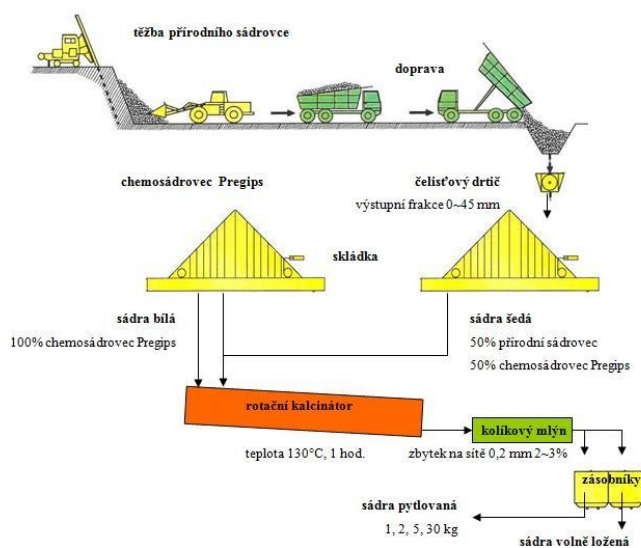
5. 1. Výroba sádry z přírodního sádrovce v Kobeřicích

Sádrovcové doly v Kobeřicích provozuje o roku 1995 společnost GYPSTREND s. r. o. Firma GYPSTREND s. r. o. je jediným těžitelem a zpracovatelem přírodního sádrovce v České republice. Část vytěženého sádrovce je po drcení a homogenizaci dopravována do cementáren v České i Slovenské republice, kde slouží jako regulátor tuhnutí při výrobě cementu. Zbytek sádrovce se kalcinací zpracovává na sádrové pojivo, které se pak prodává jako volně ložené nebo pytlované, anebo se dále zpracovává.

Firma GYPSTREND s. r. o. dodává na trh sádro stavební a modelářskou STUCCO® (bílá a šedá), speciální sádry štukatérské ProGypsum-TECNO®, sádrové omítky ProGypsum®, sanace vlhkého zdiva SAFEGUARD®, sádrové příčkové tvárnice SUPERBLOK® a též sádro pro zubní laboratoře ZEUS®.

Ve stádiu vývoje se nachází program FERROBLOK, což bude materiál schopný absorpce elektromagnetického záření. Tento program je v současné době testován Vojenským technickým ústavem obrany v Brně. První testované vzorky vykazují reflektanci a 50% absorpenci záření v mikrovlnovém spektru. Na tento program navazují i výzkumy v oblasti vývoje omítky s obdobnými vlastnostmi.[12]

Na obr. 15 je znázorněno technologické schéma výroby bílé a šedé sádry stavební a modelářské STUCCO®.

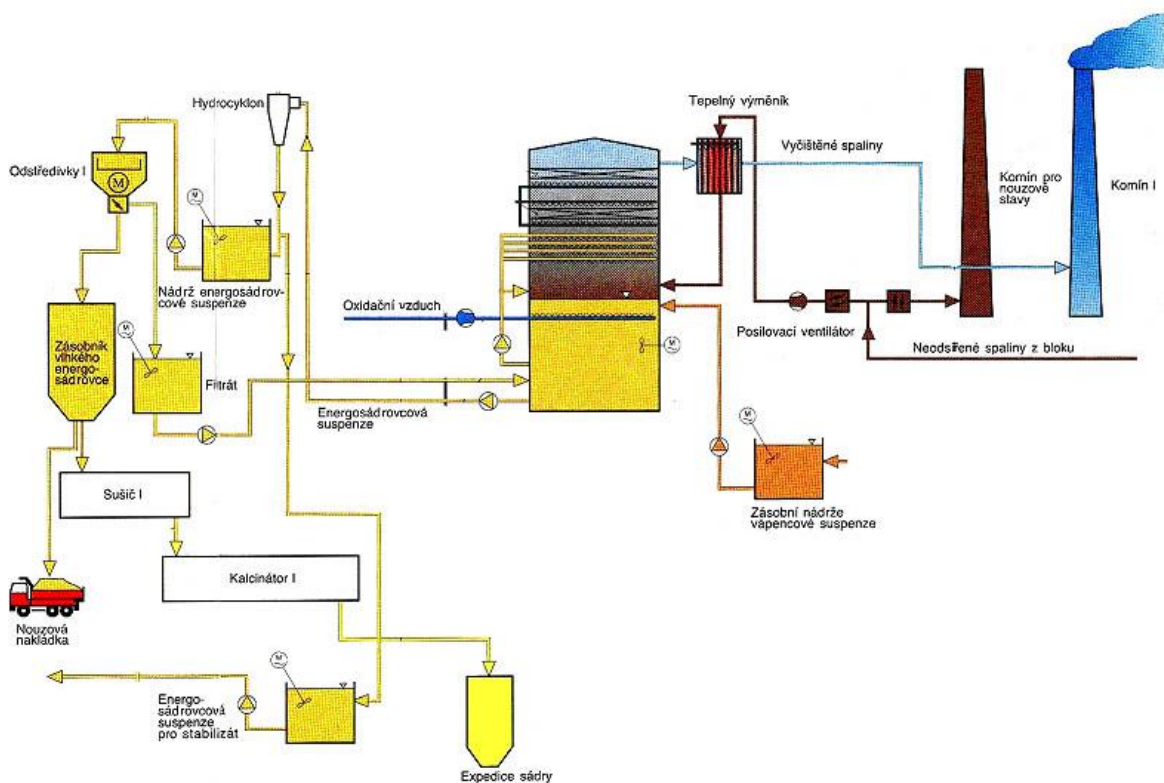


Obr. 15 - Technologické schéma výroby bílé a šedé sádry STUCCO®

5. 2. Výroba sádry z energosádrovce v Počeradech

V elektrárně Počerady nacházející se v severozápadní části České republiky a patřící skupině ČEZ došlo v devadesátých letech stejně jako u ostatních provozovaných tepelných elektráren k instalaci odsiřovacího zařízení. V návaznosti na výstavbu odsiřovacích zařízení byl v těsném sousedství elektrárny postaven společný, německo-český podnik KNAUF – Počerady, s. r. o., který vyrábí z odpadního produktu odsiřování, energosádrovce, sádkartonové desky. Tento podnik je v plném provozu od února roku 1995. Přebytek vyrobeného sádrovce je pak briketován a dodáván do cementáren jako náhrada přírodního sádrovce.[13]

Na obr. 16 je znázorněno technologické schéma odsiřování elektrárny a následná výroba sádry, které odpovídá odsiřovacímu zařízení bloků 2, 3 a 4 v počeradské elektrárně.



Obr. 16 - Technologické schéma odsiřování elektrárny a následné výroby sádry z energosádrovce

6. Rozdělení síranových pojiv dle ČSN 72 2301 a ČSN EN 13279

6. 1. ČSN 72 2301

Norma ČSN 72 2301: Sádrová pojiva, s platností od 1. 7. 1980 určuje tři základní vlastnosti sádrových pojiv. Jedná se o pevnost v tlaku, počátek a dobu tuhnutí sádrové kaše normové konzistence a jemnost mletí.

Vhodný vodní součinitel se zjišťuje pomocí zkoušky kaše normové konzistence, jejíž podstatou je zjištění potřebného množství vody na přípravu tekuté sádrové kaše, která bude mít hodnotu rozlití 180 ± 5 mm. Tato zkouška se provádí pomocí Vicatova prstence, který se naplní tekutou sádrovou kaší a v určený čas se prstenek zdvihne a rozlití musí odpovídat výše zmíněné normové hodnotě rozlití.

Pevnost v tlaku se určuje na normových trámcích o rozměru 40 x 40 x 160 mm a dělí se do 12 kategorií, viz tab. 1.

Třída pojiva	Pevnost v tlaku [N · mm ⁻²]	Třída pojiva	Pevnost v tlaku [N · mm ⁻²]
G – 2	2	G – 10	10
G – 3	3	G – 13	13
G – 4	4	G – 16	16
G – 5	5	G – 19	19
G – 6	6	G – 22	22
G – 7	7	G – 25	25

Tab. 1 - Rozdělení sádrových pojiv dle pevnosti v tlaku

Počátek a doba tuhnutí sádrové kaše normové konzistence se zjišťuje pomocí Vicatova přístroje, jehož nástavec je tvořen jehlou o průměru $1,1 \pm 0,02$ mm a délky 50 mm. Norma charakterizuje počátek tuhnutí jako čas od vsypání sádry do vody po okamžik, kdy se hrot jehly poprvé nedotkne podložky a dobu tuhnutí jako dobu dokud se jehla nevryje hlouběji jak 1 mm pod povrch zkoušeného vzorku. Na základě těchto časů se počátek a doba tuhnutí dělí dle normy do 3 kategorií, viz tab. 2.

Druh pojiva	Označení doby tuhnutí	Tuhnutí v minutách	
		Počátek	Doba
Rychletuhnoucí	A	2	15
Normálnětuhnoucí	B	6	30
Pomalutuhnoucí	C	20	nenormalizuje se

Tab. 2 - Rozdělení sádrových pojiv dle rychlosti tuhnutí

Jemnost mletí se určuje jako zůstatek na síti o velikosti otvorů 0,2 mm. Množství je vyjádřeno v procentech hmotnosti prosívané navážky. Norma rozlišuje 3 kategorie sádrových pojiv dle jemnosti mletí, viz tab. 3.

Druh pojiva	Označení jemnosti mletí	Zbytek na síti s rozměrem otvoru 0,2 mm [%]
Hrubě mleté	I	30
Středně mleté	II	15
Jemně mleté	III	2

Tab. 3 - Rozdělení sádrových pojiv dle jemnosti mletí

Označování sádrových pojiv dle ČSN 72 2301 se skládá ze tří částí, kterými jsou pevnost v tlaku, doba tuhnutí a zrnitost. Pro příklad označení *G – 2 A I* je sádra rychle tuhnoucí, hrubě mletá s pevností v tlaku 2 MPa. [10]

6. 2. ČSN EN 13279

Druhou normou zabývající se síranovými pojivy je ČSN EN 13279, která nabyla své platnosti dne 1. 12. 2005. Tato norma se skládá ze dvou částí. První část se nazývá Definice a požadavky, která obsahuje termíny, definice, požadavky a značení sádrových pojiv a druhá část nese název Zkušební metody.

Stěžejní částí této normy je tabulka č. 4 s přehledem značení sádrových pojiv a malt.

Značení	Symbol
Sádrová pojiva	A
Sádrové pojivo pro přímé použití nebo další procesy (suché práškové výrobky)	A1
Sádrové pojivo pro přímé použití na stavbě	A2
Sádrové pojivo pro další procesy (sádrové tvárnice, atd.)	A3
Sádrová pojiva pro vnitřní omítky	B
Sádrová malta pro speciální použití	C

Tab. 4 - Druhy sádrových pojiv a malt dle ČSN EN 13279

Podle této normy lze ke stanovení vhodného vodního součinitele použít jednu z těchto metod. Jedná se sypnou metodu, disperzní metodu a metodu střešovacího stolu. Princip disperzní metody vychází ze zkoušky kaše normové konzistence, ovšem hodnota rozlití se u této metody pohybuje v rozmezí 150 – 210 mm.

Pevnost v tlaku a v tahu za ohybu se opět určuje na normových trámcích 40 x 40 x 160 mm.

Počátek a doba tuhnutí se také zjišťuje pomocí Vicatova přístroje, kde se oproti původní jehle používá kuželový nástavec. Nová norma definuje počátek tuhnutí jako čas od vsypání sádrového pojiva do vody po dobu, kdy se hrot Vicatova kužele zastaví 22 ± 2 mm nad podložkou. Podmínky na dobu tuhnutí zůstávají stejné. Druhou možností určení počátku tuhnutí je nožová metoda.

Jemnost mletí se podle této normy určuje jako zůstatek na třech sítích o velikosti 5 000 μm , 200 μm a 100 μm .

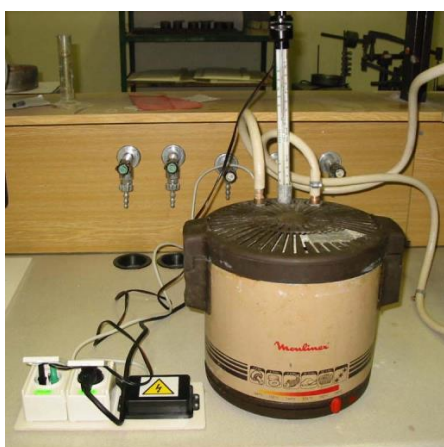
Označení podle nové normy má pět částí, a to druh sádrového pojiva nebo malty podle tab. 4, odkaz na normu, symbol podle tabulky, počátek tuhnutí v minutách a pevnost v tlaku v MPa. Například sádrová stavební malta na vnitřní omítky s počátkem tuhnutí minimálně 50 minut a s pevností v tlaku větší jak 2 MPa má označení: *Sádrová stavební malta pro vnitřní omítky EN 13279 – 1 – B1/50/2*. [11]

7. Vývoj dehydratačního zařízení

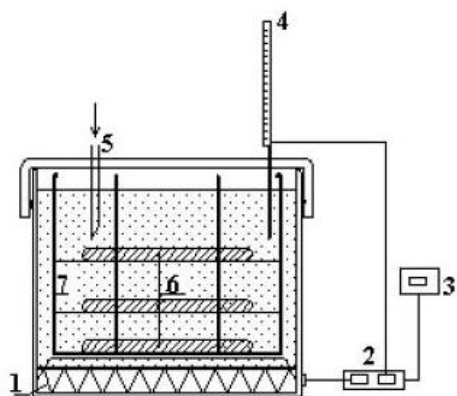
Ústav technologie stavebních hmot a dílců při VUT FAST Brno se již několik let zabývá laboratorní experimentální metodou výroby alfa-sádry spojenou též s vývojem zařízení, které by umožňovalo efektivní dehydrataci sádrovce, finančně nenáročný proces a kvalitní výsledný produkt.

7. 1. První statická verze laboratorního přístroje na výrobu alfa-sádry

První laboratorní zařízení pro výrobu alfa-sádry tvořila dehydratační nádoba s dvojitým dnem, ve kterém byla v jeho spodní části umístěna topná spirála ovládaná regulační jednotkou. Regulační jednotka se skládala z teploměru Vertex s nastavitelným spínacím kontaktem k ovládání spínače topné spirály, který byl pomocí nosiče umístěn do víka dehydratační nádoby. Spojení nádoby s víkem bylo tvořeno bajonetovým uzávěrem. Ve víku se nacházel otvor pro přívodní trubici na doplňování vody, která se ohřátá na teplotu varu manuálně doplňovala z druhé nádoby a to do výše hladiny vymezené vodoznakem. Obě nádoby byly mezi sebou spojené PE – hadičkou. Doplnění vody se provádělo z důvodu úniku vody ve formě páry, aby byla zajištěna stabilní koncentrace dehydratačního roztoku. Dávkování sádrovce probíhalo v sáčcích z permeabilní tkaniny na nosiče v dehydratační nádobě. Jednalo se tedy o statický proces, při kterém nedocházelo k míchání směsi.



Obr. 17 - První statická verze laboratorního zařízení na výrobu alfa-sádry



- 1 – topná spirála
- 2 – spínač spirály
- 3 – zdroj elektrického proudu
- 4 – teploměr Vertex
- 5 – přívodní trubice vroucí vody
- 6 – sádrovec umístěný v textilních sáčcích
- 7 – konstrukce drátěného nosiče

Obr. 18 - Schéma první statické verze laboratorního zařízení na výrobu alfa-sádry



Obr. 19 - Nosič vsázky sádrovce

7. 2. Druhá verze laboratorního přístroje na výrobu alfa-sádry ve vzosu

Princip této verze laboratorního přístroje byl oproti první verzi technologicky zcela odlišný. Přístroj se skládal ze tří samostatných částí. Hlavní částí byla dehydratační nádoba o objemu 9 litrů s míchadlem poháněným elektromotorem, díky kterému byl celý systém výroby ve vzosu. Vedlejší části tvořily nádoby na přípravu vroucí vody a odsávacího zařízení. Významným zdokonalením bylo nové odsávací zařízení. Mezi hlavní přednosti tohoto přístroje lze zařadit zkrácení doby dehydratace a zlepšení manipulace při dehydrataci a promývání. Ovšem proces sušení stále probíhal odděleně v laboratorní sušárně.



Obr. 20 - Druhá verze laboratorního zařízení na výrobu alfa-sádry ve vznosu

7. 3. Třetí verze laboratorního přístroje na výrobu alfa-sádry

Poslední verze dehydratačního přístroje na výrobu alfa-sádry pochází z roku 2011. Stejně jako u druhé verze přístroje na výrobu alfa-sádry je i tento tvořen třemi samostatnými částmi. Jedná se o dehydratační nádobu, nádobu na odsávání a ovládacího panelu, které doznalo výrazného vylepšení. Celkový objem činí 19 litrů. Materiálem na výrobu nádob byl vzhledem k účinkům agresivního prostředí soli zvolen osvědčený nerez. V následujících letech prošla tato verze přístroje několika inovacemi, které budou následně popsány.

Dehydratační nádoba o vnitřním průměru 254 mm, tloušťce 2 mm a hloubce 460 mm má ve své spodní části ventil s kohoutkem sloužící pro odvod vody do odsávacího zařízení. Dostatek místa pro manipulaci s tímto ventilem zajišťují tři navařené nohy, na kterých dehydratační zařízení stojí. Z výroby byla dehydratační nádoba opatřena víkem, kde se v jeho ose nacházel otvor pro průchod hřídele míchadla, dále zde byl otvor s navařenou teploměrnou jímkou, otvor s navařeným kolenem, které bylo ukončeno vrapováním pro nasazení hadice a čtvercový otvor o rozměru 100 x 90 mm sloužící k odběru vzorků a dávkování surovin. V rámci inovace přístroje bylo navrženo odstranění víka, což přineslo řadu výhod. Mezi hlavní výhody lze zařadit lepší vizuální kontrolu nad výrobou sádry, dále

došlo k odstranění problému s napěněním dehydratačního roztoku, které způsobovalo vyvření vsázky mimo aparaturu a v neposlední řadě toto řešení umožnilo realizaci změny umístění teplotní sondy pt100, které je zasilikováno, aby bylo chráněno proti působení agresivního solného roztoku a mechanickému poškození. Další částí dehydratační nádoby je filtrační dno, které je tvořené dvěma děrovanými plechy o tloušťkách 4 a 0,8 mm. Tlustší plech je opatřen otvory se závitů pro přišroubování horního tenčího plechu. Mezi tyto dva plechy je vložena tkaná filtrační vložka od firmy Silk and Progress. Konkrétně se jedná o polyamidové síto UHELON 130T, které má velikost oček 42 μm , tloušťku vlákna 30 μm a podíl volné plochy síta 30%. Ve filtračním dnu se dále nacházejí 4 díry se závitů sloužící k uchycení spodního ložiska míchadla.

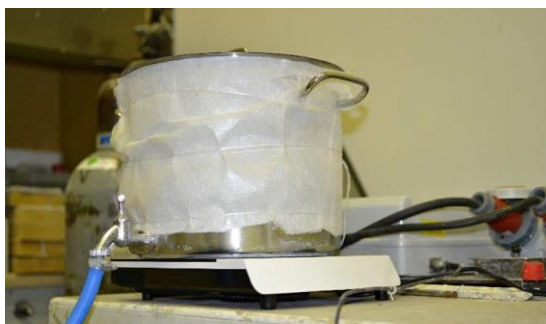


Obr. 21 - Třetí verze laboratorního zařízení na výrobu alfa-sádry po inovaci

Míchadlo je tvořeno dvěma pásovými šroubovicemi a ukončené ve své dolní části lopatkami typu Pfaudler. Tyto šroubovice jsou masivní, zhotovené z plechu tloušťky 3 mm a šířky 25 mm. Stoupání šroubovice je 250 mm a průměr válce jimi opsaný je 238 mm. Ke hřídeli o průměru 15 mm jsou připevněné třemi tyčinkami o průměru 8 mm, které jsou po výšce rovnoměrně rozmístěné. Spodní konec hřídele je zakončen čepem zapadajícím do žlábků upevněného na dně dehydratační nádoby. V rámci úprav zařízení došlo i k úpravě šroubovice a to jejím zkrácením o jednu třetinu, aby nedocházelo k mechanickému poškození teplotní sondy pt100. Pohon míchadla zajišťuje motor o výkonu 120 W

s převodovkou, který je uchycen pomocí přípravku a k dehydratačnímu zařízení je tento přípravek přitažen přes tři závitové tyče. Toto řešení uchycení zajišťuje přesné vedení míchadla a dokonalý přenos krouticího momentu do míchané směsi.

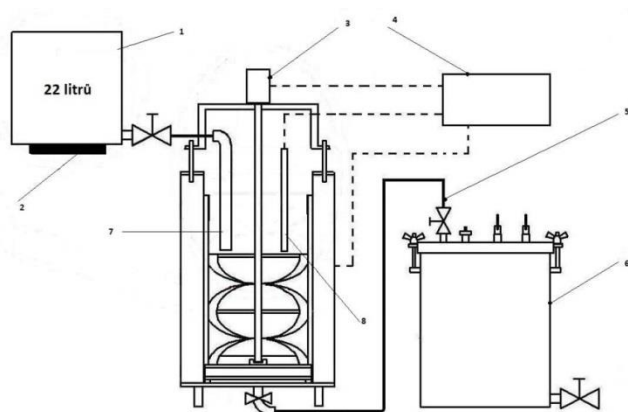
Hlavním nedostatkem této verze přístroje byla nedostatečná rychlost dodávky promývací vody, která se prováděla manuálně ohřevem vody v konvici. Tento nedostatek se nejvíce projevil po inovaci způsobu výroby, při které bylo sejmuto víko dehydratační nádoby. Výroba v dehydratačním zařízení bez víka umožňuje rychlejší a efektivnější výrobu, zejména v promývací fázi, protože trvalým udržením suspenze ve vznosu bez rizika poklesu teploty výrazně narostla rychlost odsávání dehydratačního roztoku do jímací nádoby. Proto byl v rámci inovace zařízení navržen a vyroben nový generátor horké vody. Jedná se o nerezovou nádobu o objemu 22 l opatřenou nerezovým kohoutem, na který je připojena tepelně izolační hadice, díky které se eliminuje riziko poklesu teploty promývací vody mezi generátorem a dehydratačním zařízením. Ohřev vody je zajištěn indukčním topicím elementem umožňující efektivní ohřev vody bez dalších ztrát. [2,6]



Obr. 22 - Generátor horké vody



Obr. 23 - Ovládací zařízení přístroje



- 1 – generátor horké vody
- 2 – indukční topné těleso
- 3 – pohonná jednotka míchadla s míchadlem
- 4 – řídicí jednotka
- 5 – chemické hadice sloužící k odsávání roztoku
- 6 – odsávací zařízení
- 7 – tepelně izolační hadice pro přívod horké vody
- 8 – teplotní čidlo pt100

Obr. 24 - Schéma inovovaného dehydratačního zařízení

7. 4. Porovnání dehydratačních přístrojů na výrobu alfa-sádry

Během několikaletého vývoje dehydratačního zařízení na výrobu alfa-sádry byl na základě získaných zkušeností vyvinut dehydratační přístroj, který oproti první statické verzi přístroje dosáhl značného zdokonalení. Podařilo se výrazně snížit dobu dehydratace, která u první verze byla 19 hodin na pouhých 90 minut a zvýšit množství navážky z 2 kg na 9,8 kg. Poslední verze přístroje umožňuje sušení sádry přímo v dehydratační nádobě, čímž zanikla potřeba přenosu sádry po vaření do sušárny. Dále tato verze umožňuje jednoduché promývání výsledného produktu od použité chloridové soli.

Porovnání dehydratačních přístrojů a jejich vlastností je provedeno v tab. 5. [2]

Vlastnost	Verze zařízení		
	I.	II.	III.
Celkový objem [l]	8	8	19
Množství navážky [kg]	2	3,6	6
Množství vody [kg]	6	5,4	12,8
Teplota vzniku sádry [°C]	140	105	103
Doba dehydratace [min]	1 140	90	90
Koncentrace [%]	40	18	20
Dávkování	-	1:2	1:2
Počátek tuhnutí [min]	9	7	7,5
Doba tuhnutí [min]	17	14,5	12,5
Pevnost v tlaku [MPa]	5,6	9,0	14,1
Pevnost v tahu za ohybu [MPa]	3,0	2,2	7,0

Tab. 5 - Porovnání vlastností dehydratačních přístrojů

II. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Cílem této části bakalářské práce je navázat na předchozí výzkum přípravy alfa hemihydrátu síranu vápenatého beztlakovou metodou dehydratace sádrovce v roztocích chloridových solí a to sledováním vlivu různých dehydratačních roztoků na technologické vlastnosti vyrobeného alfa hemihydrátu.

1. Metodika a postup prací

Před zahájením samotné práce na praktické části bylo nutné seznámit se s ovládním a provozem inovovaného dehydratačního zařízení. Na ověření funkčnosti zařízení byl použit chemosádrovec PREGIPS a roztok NaCl o koncentraci 17 %. Během testování funkčnosti zařízení bylo zjištěno porušení těsnění jímací nádoby. Bylo nutné nádobu znovu přetěsnit. Jako těsnící materiál byl místo původního silikonu použit klempířský tmel. Po provedení oprav dehydratačního zařízení bylo uskutečněno šest dehydratací, přičemž všechny roztoky byly srovnány na stejnou molální koncentraci. Byly provedeny tři dehydratace s roztokem NaCl, dvě s roztokem CaCl₂ a jedna se směsným roztokem KCl + NaCl. Koncentrace dehydratačních roztoků jsou uvedené v tab. 6., přičemž hmotností poměr složek dvousložkového roztoku KCl + NaCl je stanoven na 75 % KCl a 25 % NaCl.

Dehydratační roztok	Hmotnostní koncentrace [%]
NaCl	17
KCl + NaCl	20
CaCl ₂	32

Tab. 6 - Hodnoty koncentrací dehydratačních roztoků

Samotná dehydratace probíhala optimalizovaným postupem za teploty 103 °C po dobu 90 minut. Po dobu dehydratace byly odebírány vzorky a to v patnáctiminutovém intervalu a dále po promytí a také po vysušení produktu. Odebrané vzorky ve fázi dehydratace a po promytí produktu byly z důvodu zastavení hydratačních procesů umrtveny trojnásobným vymytím v lihu a následným vymytím v acetonu. Konečné promytí bylo provedeno 40 až 50 litry vroucí vody. Sušení probíhalo v samotném dehydratačním zařízení. Během sušení po prvních třech dehydratacích však doházelo k poškození krystalů vzniklého produktu, což vedlo po konzultaci s vedoucím práce k úpravě procesu sušení. Úprava spočívá

v osazení víka dehydratačního zařízení během procesu sušení a snížení teploty z původních 109 °C na 103 °C. Celý průběh dehydratace byl následně vyhodnocován pomocí RTG difrakční analýzy a pomocí přímého sledování morfologie metodou elektronové mikroskopie. Dále byla vyrobená alfa sádra podrobena úpravě velikosti zrn pomletím ve vibračním mlýnu. Doba mletí byla 45 sekund. V poslední řadě byly připraveny zkušební vzorky na stanovení vodního součinitele a zkušební tělesa na stanovení fyzikálně mechanických vlastností a to počátku a doby tuhnutí, pevnosti v tahu za ohybu a pevnosti v tlaku. Velikost zkušebních těles byla vzhledem k množství vyrobené alfa sádry zvolena na 20 x 20 x 100 mm. Na závěr bylo provedeno vyhodnocení naměřených hodnot a výsledků vlivů různých typů roztoků se stejnou molární koncentrací na parametry vyrobené sádry.

2. Použité suroviny

2. 1. Chemosádrovec PREGIPS

Hlavní surovinou pro provádění experimentální části této práce byl chemosádrovec PREGIPS dodaný od společnosti Precheza, a. s. Přerov o čistotě více než 96 %. Jedná se o bílý průmyslový sádrovec, jenž se získává neutralizací kyseliny sírové z výroby titanové běloby, a jeho využití nalezneme v cementářském průmyslu, kde se používá jako přísada do cementu a také při výrobě sádry a sádrových pojiv.

2. 2. Chlorid draselný KCl

Na výrobu dehydratačního roztoku byl použit výrobek od firmy PENTA, která má stupeň čistoty „chemikálie čistá“. Tento stupeň vyjadřuje, že obsah základní látky je minimálně 98 % a jednotlivé nečistoty jsou obsaženy jen v setinách procenta a látka nemá obsahovat chemické nečistoty.

2. 3. Chlorid sodný NaCl

Při provádění experimentální části byla jedna ze tří dehydratací provedena s chemicky čistým chloridem sodným od firmy PENTA a u zbylých dvou dehydratací byl chemicky čistý chlorid sodný nahrazen běžnou kuchyňskou solí.

2. 4. Chlorid vápenatý CaCl₂

Pro přípravu roztoku byl použit chlorid vápenatý a to bezvodý práškový s obsahem min. 97 % a nečistotami 0,01 % od firmy PENTA.

2. 5. Citronan draselný

Retardační roztok ve formě 1 % vodného roztoku dihydrátu citronanu draselného byl použit při stanovení vodního součinitele pro přípravu kaše normální konzistence.

3. Přístroje a vybavení

- Laboratorní váhy KERN s váživostí 36 000 g s přesností 10 g a s váživostí 12 000 g a přesností 0,01 g
- Inovovaná třetí verze dehydratačního přístroje
- Laboratorní sušárna s rozsahem nastavitelné teploty od 50 °C do 220 °C
- Laboratorní mlýnek
- Zařízení na stanovení kaše normální konzistence
- Vicatův přístroj
- Ocelové formy na zkoušení maltovin o rozměru 20 x 20 x 100 mm
- Zkušební lis
- Difraktometr XRD Panalytical Empyrean
- Elektronový mikroskop REM Tescan Mira 3

4. Vyhodnocení výsledků

Po samotné přípravě alfa hemihydrátu síranu vápenatého bylo dalším úkolem provedení měření vlivů jednotlivých roztoků na vlastnosti vyrobeného hemihydrátu. Měření se skládalo ze zjištění vodního součinitele metodou rozlití, počátek a doba tuhnutí, pevnosti v tlaku a v tahu za ohybu a objemová hmotnost. Poslední tři jmenované vlastnosti se měřily v časovém harmonogramu 2 hodiny, 1, 3 a 7 dní. Pro každou samostatnou dehydrataci byl vypracován samostatný protokol obsahující výsledky měření, rentgenogramy a REM snímky daného alfa hemihydrátu. Řazení protokolů je dle časového rozložení prováděných dehydratací, viz tab. 7.

Pořadí	Název protokolu
1.	Vzorky s dehydratačním roztokem NaCl/1
2.	Vzorky s dehydratačním roztokem NaCl/2
3.	Vzorky s dehydratačním roztokem CaCl/1
4.	Vzorky s dehydratačním roztokem CaCl/2
5.	Vzorky s dehydratačním roztokem KNaCl/1
6.	Vzorky s dehydratačním roztokem NaCl/3

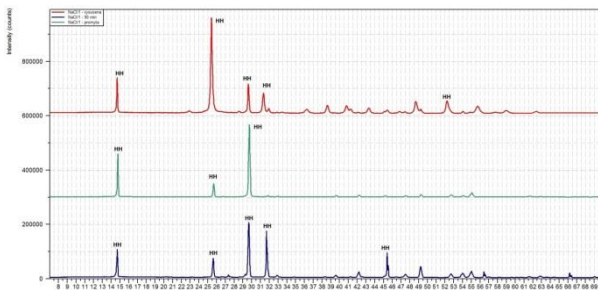
Tab. 7 - Pořadí a názvy vyhotovených protokolů

4. 1. Protokol č. 1 – vzorky s dehydratačním roztokem NaCl/1

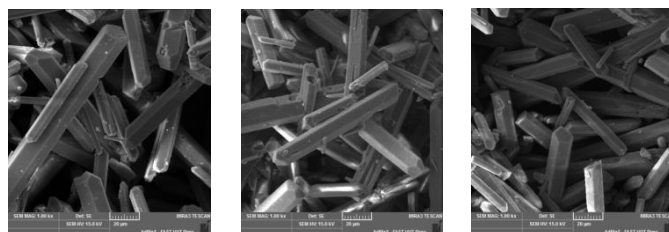
Označení vzorků NaCl/1, koncentrace 17 %, doba dehydratace 90 minut, teplota dehydratace 103 °C.

Sledované vlastnosti	
Rozliti [mm]	183
Vodní součinitel [-]	0,43
Počátek doby tuhnutí [min:s]	4:00
Doba tuhnutí [min:s]	8:30
Pevnost v tlaku R_c [$N \cdot mm^{-2}$]	
2 hodiny	2,2
1 den	3,1
3 dny	3,4
7 dní	3,7
Pevnost v tahu za ohybu P_f [$N \cdot mm^{-2}$]	
2 hodiny	0,7
1 den	0,7
3 dny	0,4
7 dní	0,5
Objemová hmotnost ρ [$kg \cdot m^{-3}$]	
2 hodiny	1 775
1 den	1 682
3 dny	1 503
7 dní	1 522

Tab. 8 - Technologické vlastnosti vzorku NaCl/1



Obr. 25 - Rentgenogramy vzorku NaCl/1 po 90 minutách, promytí a vysušení



Obr. 26 - REM vzorku NaCl/1 po 90 minutách, promytí a vysušení, zvětšeno 1 000x

Z výše uvedených rentgenogramů je patrné, že ve vzorku NaCl/1 byl po 90 minutách, po promytí i vysušení detekován pouze hemihydrát (HH). Ze záběru, pořízeném elektronovým rastrovacím mikroskopem lze morfologii vyhodnotit jako prizmatická zrna afly sádry, u kterých došlo během sušení k poškození.

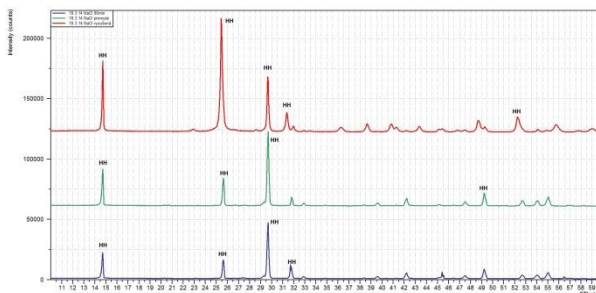
Technologické vlastnosti vzorku NaCl/1 jsou oproti předchozímu provedenému výzkumu zcela odlišné. Podařilo se zkrátit počátek i dobu tuhnutí ale hodnoty pevností jsou velice nízké a kolísavé. Tento negativní jev mohl být způsoben tvorbou syngenitu, který se vyskytoval u všech vzorků připravených v roztoku NaCl.

4. 2. Protokol č. 2 – vzorky s dehydratačním roztokem NaCl/2

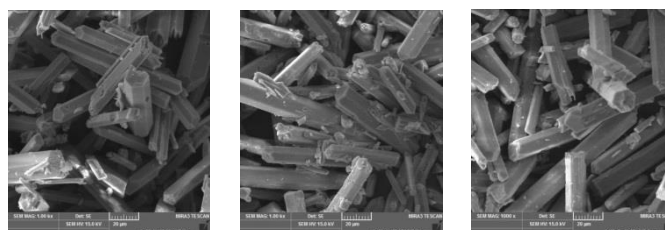
Označení vzorků NaCl/2, koncentrace 17 %, doba dehydratace 90 minut, teplota dehydratace 103 °C.

Sledované vlastnosti	
Rozliti [mm]	183
Vodní součinitel [-]	0,48
Počátek doby tuhnutí [min:s]	5:00
Doba tuhnutí [min:s]	9:00
Pevnost v tlaku R_c [$N \cdot mm^{-2}$]	
2 hodiny	1,9
1 den	3,3
3 dny	3,2
7 dní	3,5
Pevnost v tahu za ohybu P_f [$N \cdot mm^{-2}$]	
2 hodiny	0,3
1 den	0,3
3 dny	0,5
7 dní	2,6
Objemová hmotnost ρ [$kg \cdot m^{-3}$]	
2 hodiny	1 737
1 den	1 644
3 dny	1 501
7 dní	1 427

Tab. 9 - Technologické vlastnosti vzorku NaCl/2



Obr. 27 - Rentgenogramy vzorku NaCl/2 po 90 minutách, promytí a vysušení



Obr. 28 - REM vzorku NaCl/2 po 90 minutách, promytí a vysušení, zvětšeno 1 000x

Z rentgenogramů lze vyčíst, že se ve vzorku NaCl/2 opět ve fázi 90 minut dehydratace, po promytí a vysušení vyskytuje pouze hemihydrát (HH). Na REM vzorku viz. Obr. 28 jsou vidět prizmatická zrna alfa sádry, u kterých během sušení došlo k porušení.

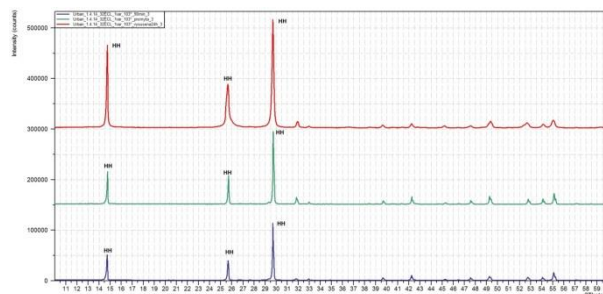
Technologické vlastnosti vzorku NaCl/2 taktéž neodpovídají výsledkům předchozího výzkumu, ale jsou přibližně stejné jako u vzorku NaCl/1. Došlo k nepatrnému zvýšení vodního součinitele a vzhledem k problémům spojených s vlivem syngenitu na výsledné pevnosti se po konzultaci s vedoucím práce přešlo k sušení zkušebních vzorků. Jedná se o vzorky pro ověření technologických vlastností po 3 a 7 dnech, přičemž došlo u sedmidenních pevností k jejich výraznému nárůstu.

4.3. Protokol č. 3 – vzorky s dehydratačním roztokem CaCl/1

Označení vzorků CaCl/1, koncentrace 32 %, doba dehydratace 75 minut, teplota dehydratace 103 °C.

Sledované vlastnosti	
Rozlití [mm]	181
Vodní součinitel [-]	0,49
Počátek doby tuhnutí [min:s]	4:00
Doba tuhnutí [min:s]	6:30
Pevnost v tlaku $R_c [N \cdot mm^{-2}]$	
2 hodiny	4,1
1 den	5,9
3 dny	9,3
7 dní	16,9
Pevnost v tahu za ohybu $P_f [N \cdot mm^{-2}]$	
2 hodiny	1,8
1 den	1,7
3 dny	5,1
7 dní	5,6
Objemová hmotnost $\rho [kg \cdot m^{-3}]$	
2 hodiny	1 681
1 den	1 534
3 dny	1 425
7 dní	1 329

Tab. 10 - Technologické vlastnosti vzorku CaCl/1



Obr. 29 - Rentgenogramy vzorku CaCl/1 po 90 minutách, promytí a vysušení



Obr. 30 - REM vzorku CaCl/1 po 90 minutách, promytí a vysušení, zvětšeno 1 000x

Dle rentgenogramů je patrné, že po 90 minutách dehydratace byl ve vzorku CaCl/1 detekován pouze hemihydrát síranu vápenatého, čímž bylo dosaženo ukončení dehydratace. V rentgenogramech vzorků po promytí a po vysušení je taktéž potvrzena přítomnost pouze hemihydrátu (HH). Ovšem dle rentgenogramů z celé fáze dehydratace lze pozorovat, že přítomnost samotného hemihydrátu byla již v čase 75 minut. Na srovnávacím snímku z elektronového rastrovacího mikroskopu jsou ve fázi promytí vidět masivní prizmatická zrna alfa sádry, u kterých došlo během sušení k poškození.

Problém poškození zrn alfa sádry během sušení bylo nutné odstranit. Po konzultaci s odborníky z praxe bylo rozhodnuto, že dehydratační zařízení bude během procesu sušení opatřeno původním víkem, které bylo v rámci inovace odstraněno a teplota sušení se z původních 109 °C sníží na 103 °C.

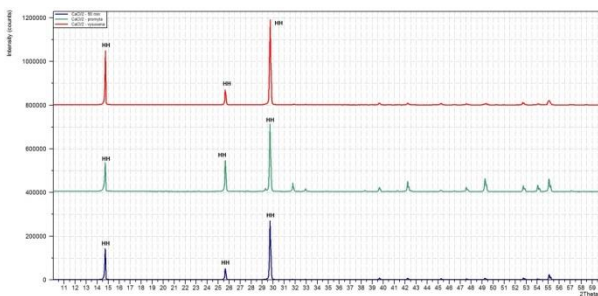
4. 4. Protokol č. 4 – vzorky s dehydratačním roztokem CaCl/2

U následujících třech dehydratací byl uskutečněn optimalizovaný způsob sušení.

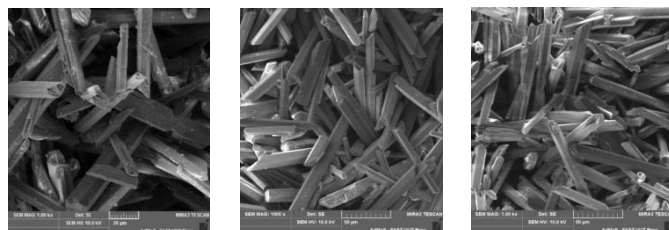
Označení vzorků CaCl/2, koncentrace 32 %, doba dehydratace 75 minut, teplota dehydratace 103 °C.

Sledované vlastnosti	
Rozlitií [mm]	180
Vodní součinitel [-]	0,50
Počátek doby tuhnutí [min:s]	5:30
Doba tuhnutí [min:s]	9:00
Pevnost v tlaku $R_c [N \cdot mm^{-2}]$	
2 hodiny	8,0
1 den	8,5
3 dny	9,7
7 dní	12,6
Pevnost v tahu za ohybu $P_f [N \cdot mm^{-2}]$	
2 hodiny	3,2
1 den	3,4
3 dny	3,8
7 dní	4,1
Objemová hmotnost $\rho [kg \cdot m^{-3}]$	
2 hodiny	1 659
1 den	1 520
3 dny	1 410
7 dní	1 382

Tab. 11 - Technologické vlastnosti vzorku CaCl/2



Obr. 31 - Rentgenogramy vzorku CaCl/2 po 90 minutách, promytí a vysušení



Obr. 32 - REM vzorku CaCl/2 po 90 minutách, promytí a vysušení, zvětšeno 1 000x

Z rentgenogramů vykreslených na obr. 31 lze stejně jako u předchozích rentgenogramů konstatovat, že po 90 minutách dehydratace, promytí i vysušení je detekován pouze hemihydrát síranu vápenatého. Na snímcích z elektronového mikroskopu, viz obr. 32, jsou zrna vzniklého produktu vyhodnocena jako prizmatická, u kterých již díky optimalizaci procesu sušení nedošlo k poškození. Dále bylo vysledováno, že stejně jako u vzorku CaCl/1 se samotný hemihydrát vyskytoval již po 75 minutách dehydratace.

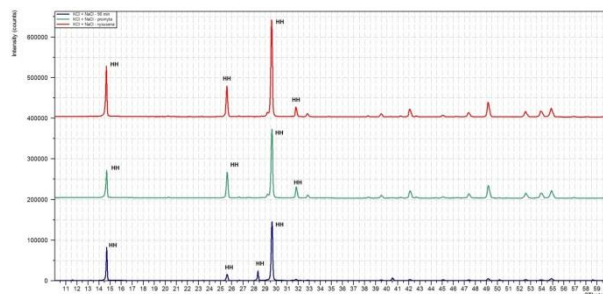
Z hlediska technologických vlastností mají vzorky CaCl/2, kromě počátku a doby tuhnutí lepší vlastnosti než vzorky CaCl/1. Zejména pevnosti po 2 a 24 hodinách jsou výrazně vyšší. Vodní součinitel je roven hodnotě 0,50, což je nejvyšší hodnota ze všech stanovovaných vodních součinitelů.

4. 5. Protokol č. 5 – vzorky s dehydratačním roztokem KNaCl/1

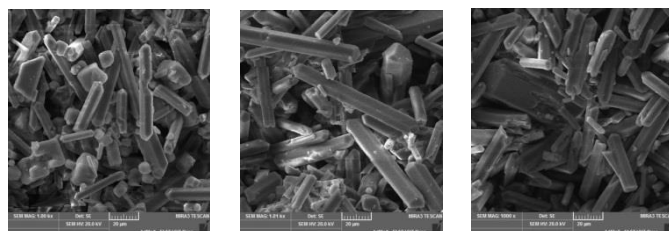
Označení vzorků KNaCl/1, koncentrace 20 %, doba dehydratace 90 minut, teplota dehydratace 103 °C.

Sledované vlastnosti	
Rozlité [mm]	181
Vodní součinitel [-]	0,47
Počátek doby tuhnutí [min:s]	8:00
Doba tuhnutí [min:s]	13:00
Pevnost v tlaku $R_c [N \cdot mm^{-2}]$	
2 hodiny	8,3
1 den	8,9
3 dny	13,6
7 dní	15,3
Pevnost v tahu za ohybu $P_f [N \cdot mm^{-2}]$	
2 hodiny	2,8
1 den	3,4
3 dny	4,2
7 dní	4,8
Objemová hmotnost $\rho [kg \cdot m^{-3}]$	
2 hodiny	1 647
1 den	1 576
3 dny	1 452
7 dní	1 321

Tab. 12 - Technologické vlastnosti vzorku KNaCl/1



Obr. 33 - Rentgenogramy vzorku KNaCl/1 po 90 minutách, promytí a vysušení



Obr. 34 - REM vzorku KNaCl/1 po 90 minutách, promytí a vysušení, zvětšeno 1 000x

Na výše vyhodnocených rentgenogramech se opět po 90 minutách dehydratace, promytí i vysušení vyskytuje pouze hemihydrát (HH). Zrna získaného hemihydrátu jsou dle REM vzorku vyhodnocena jako masivní automorfní bez poškození vlivem sušení.

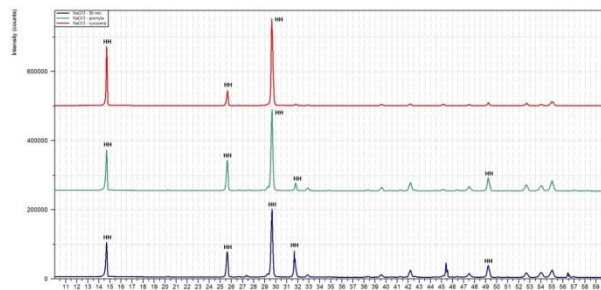
Vodní součinitel vzorku KNaCl/1 je roven hodnotě 0,47, počátek a doba tuhnutí je jednoznačně nejdélejší ze všech zkoumaných vzorků. Nárůst pevností je pozvolný a je obdobný hodnotám pevností stejných vzorků z předchozího měření prováděném Ing. Moldrzykem.

4. 6. Protokol č. 6 – vzorky s dehydratačním roztokem NaCl/3

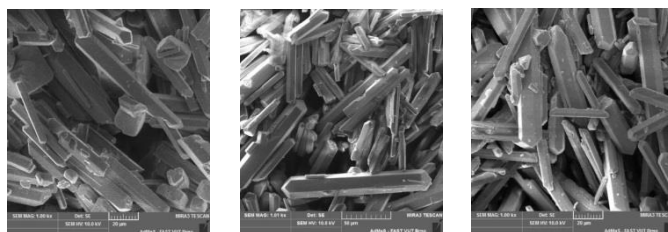
Označení vzorků NaCl/3, koncentrace 17 %, doba dehydratace 90 minut, teplota dehydratace 103 °C.

Sledované vlastnosti	
Rozliti [mm]	178,5
Vodní součinitel [-]	0,49
Počátek doby tuhnutí [min:s]	6:00
Doba tuhnutí [min:s]	9:00
Pevnost v tlaku R_c [$N \cdot mm^{-2}$]	
2 hodiny	2,7
1 den	3,7
3 dny	4,7
7 dní	4,8
Pevnost v tahu za ohybu P_f [$N \cdot mm^{-2}$]	
2 hodiny	0,6
1 den	0,7
3 dny	1,1
7 dní	1,5
Objemová hmotnost ρ [$kg \cdot m^{-3}$]	
2 hodiny	1 697
1 den	1 681
3 dny	1 565
7 dní	1 334

Tab. 13 - Technologické vlastnosti vzorku NaCl/3



Obr. 35 - Rentgenogramy vzorku NaCl/3 po 90 minutách, promytí a vysušení



Obr. 36 - REM vzorku NaCl/3 po 90 minutách, promytí a vysušení, zvětšeno 1 000x

Po 90 minutách dehydratace a fází promytí a vysušení je na výše uvedených rentgenogramech detekován pouze hemihydrát síranu vápenatého, dehydratace byla tedy ukončena. Na REM vzorku NaCl/3 jsou vidět dobře vyvinutá prizmatická zrna, u kterých vzhledem k optimalizaci procesu sušení nedošlo k poškození.

Ovšem technologické vlastnosti jsou téměř totožné s předchozími vlastnostmi vzorků připravených s dehydratačním roztokem NaCl. Opět došlo ke tvorbě syngentitu na povrchu zkušebních těles a i při provádění měření po 3 dnech nebyly vzorky NaCl/3 dokonale vysušené. Počátek a doba tuhnutí je oproti vzorkům NaCl/1 a NaCl/2 výrazně delší.

5. Diskuze výsledků

Veškeré výsledky dosažené během experimentální části jsou shrnuty do tabulky č. 20. Hodnoty získané po optimalizaci procesu sušení jsou pro lepší přehlednost podbarveny světle šedou barvou.

Roztok	NaCl	NaCl	CaCl ₂	CaCl ₂	KCl + NaCl	NaCl
Označení vzorků	NaCl/1	NaCl/2	CaCl/1	CaCl/2	KNaCl/1	NaCl/3
Koncentrace [%]	17	17	32	32	20	17
Doba dehydratace [min]	90	90	75	75	90	90
Teplota dehydratace [°C]	103	103	103	103	103	103
Sledované vlastnosti						
Rozliti [mm]	183	183	181	180	181	178,5
Vodní součinitel [-]	0,43	0,48	0,49	0,50	0,47	0,49
Počátek doby tuhnutí [min:s]	4:00	5:00	4:00	5:30	8:00	6:00
Počátek doby tvrdnutí [min:s]	8:30	9:00	6:30	9:00	13:00	9:00
Pevnost v tlaku R _c [N · mm ⁻²]						
2 hodiny	2,2	1,9	4,1	8,0	8,3	2,7
1 den	3,1	3,3	5,9	8,5	8,9	3,7
3 dny	3,4	3,2	9,3	9,7	13,6	4,7
7 dní	3,7	3,5	16,9	12,6	15,3	4,8
Pevnost v tahu za ohybu P _f [N · mm ⁻²]						
2 hodiny	0,7	0,3	1,8	3,2	2,8	0,6
1 den	0,7	0,3	1,7	3,4	3,4	0,7
3 dny	0,4	0,5	5,1	3,8	4,2	1,1
7 dní	0,5	2,6	5,6	4,1	4,8	1,5
Objemová hmotnost ρ [kg · m ⁻³]						
2 hodiny	1 775	1 737	1 681	1 659	1 647	1 697
1 den	1 682	1 644	1 534	1 520	1 576	1 681
3 dny	1 503	1 501	1 425	1 410	1 452	1 565
7 dní	1 522	1 427	1 329	1 382	1 321	1 334

Tab. 14 - Shrnutí výsledků

K dosaženým výsledkům technologických vlastností lze konstatovat:

- Hodnota vodního součinitele se pohybuje v intervalu od 0,43 po 0,50, Tato hodnota vodního součinitele odpovídá teoretické hodnotě pro alfa modifikaci hemihydrátu. Z naměřených hodnot vodního součinitele nevyplýval pozorovatelný negativní vliv technologie sušení.
- Počátek a doba tuhnutí je pro různé použité roztoky stejná, až na výjimku sádry vyrobené ve směsném roztoku KCl + NaCl, kdy došlo k oddálení počátku tuhnutí o cca 3 minuty a prodloužení doby tuhnutí o cca 5 minut.

- Všechny vzorky sádry byly připraveny v roztocích o stejné molární koncentraci soli. Hodnoty pevnosti v tlaku jsou tak vzájemně porovnatelné. Přes stejnou použitou koncentraci roztoků lze vysledovat, že šarže vyrobené v roztoku NaCl dosahují pravidelně třetinových hodnot pevnosti v tlaku oproti vzorkům připravených v roztoku CaCl₂ a směsném roztoku KCl + NaCl. Z důvodu sledování vlivu reziduálního množství soli na vlastnosti sádry byl jeden vzorek sádry vyrobené v NaCl v době hydratace 7 dní vysušen v laboratorní sušárně při teplotě 50°C po dobu 60 minut. Přesto hodnota pevnosti v tlaku tohoto vzorku dosáhla pouze 60% hodnoty pevností ostatních nevysušených vzorků, připravených v dalších dvou roztocích.
- Pouze u vzorků vyrobených v roztoku NaCl byl po zatvrdnutí pozorován bílý povlak tvořený minerálem syngenitem.
- V rámci této práce nebyly vzorky sáder dále upravovány ztekucujícími ani jinými přísadami. Nejvyšších hodnot pevností dosahují vzorky vyrobené z dehydratačních roztoků s CaCl₂ a KCl + NaCl. Hodnoty pevnosti v tlaku se u těchto dvou roztoků pohybují po dvou hodinách v rozmezí 4 až 8,5 MPa a po 7 dnech v rozmezí 15 až 17 MPa.
- Zvolená doba mletí 45 sekund byla o 15 sekund prodloužena oproti době používané v předchozím výzkumu. Při porovnání hodnot počátku a doby tuhnutí lze konstatovat, že prodloužení mlecího času na zvoleném vibračním mlýně nemělo vliv na dosažené fyzikálně mechanické vlastnosti.
- I přes pozorovatelný mírný negativní vliv sušení na morfologii zrn u prvních tří šarží nebyl pozorován negativní vliv na výsledky fyzikálně mechanických vlastností. Nový optimalizovaný postup sušení tak měl prokazatelný vliv pouze na morfologii zrn hemihydrátu.
- I přes stejnou molární koncentraci roztoků probíhala dehydratace sádrovce v roztoku CaCl₂ rychleji než ve zbývajících dvou roztocích. K plné přeměně dihydrát - hemihydrát došlo v tomto případě již po 75 minutách. Ve zbývajících dvou případech byla dehydratace ukončena po 90 minutách.
- Inovované zařízení umožňuje kvalitní přípravu alfa hemihydrátu síranu vápenatého, zejména díky novému generátoru horké vody, který umožňuje kvalitní a efektivní promytí produktu, dále odstranění původního víka přineslo do výrobního procesu

mnoho výhod, zejména vizuální kontrolu produktu a eliminaci rizika vyvření vsázky a též zlepšení odběru vzorků.

- Při sušení výsledného produktu docházelo k poškozování zrn vzniklého hemihydrátu. Otevřená horní část dehydratačního zařízení umožňovala rychlý únik tepla, docházelo tak k podchlazení střední části vsázky a naopak lokálnímu přehřívání po obvodu, v místech umístění topných elementů. Tento problém byl vyřešen osazením původního víka dehydratačního zařízení a úpravou teploty sušení z původních 109 °C na 103 °C. Doba sušení byla dodržována 24 ± 1 hodin. Nově upravený postup umožnil udržení konstantní teploty v celém objemu vsázky.

ZÁVĚR

V rámci práce byl sledován vliv molální koncentrace roztoků na dehydrataci. I přes stejnou molální koncentraci dehydratačních roztoků se podařilo dosáhnout k rychlejší dehydrataci sádrovce v roztoku CaCl_2 , kdy k dokončení dehydratace došlo již po 75 minutách. U zbývajících roztoků došlo k úplné přeměně dihydrát – hemihydrát až po 90 minutách.

Dále bylo možné sledovat vliv dehydratačních roztoků na fyzikálně mechanické vlastnosti za stejných laboratorních podmínek. V tomto případě bylo zjištěno, že vzorky vyrobené v roztoku NaCl dosahují pouze třetinových hodnot pevností v tlaku, než vzorky vyrobené ve zbylých dvou roztocích. Hodnoty počátku a doby tuhnutí jsou identické s výjimkou sádry vyrobené ve směsném roztoku $\text{KCl} + \text{NaCl}$, kdy došlo k oddálení počátku a doby tuhnutí.

V rámci hydratace vzorků sádry připravených z roztoků NaCl byla pozorována tvorba bílého povlaku tvořeného minerálem syngenitem na povrchu zkušebních těles.

Postupnou evolucí dospěl dehydratační přístroj do fáze plně funkčního zařízení. Posledním krokem byla optimalizace procesu sušení. Lze tedy vyrábět kvalitní alfa sádro bez porušení morfologie zrn ve všech fázích výroby. Potřeba je odstranit jen drobné konstrukční nedostatky. Jedná se zejména o styk mezi obvodem vnitřního válce s vnějším opláštěním. I přes použité těsnění docházelo ke vniku vody do prostoru mezi pláštěm a vnitřním válcem a následnému výpadku elektrické energie a tím i k nedokončení řádné dehydratace. Jako řešení tohoto nedostatku se nabízí opatřit horní část prstencem z nerezového plechu s určitým přesahem oproti šířce dehydratačního zařízení a s úpravou pro svedení vody.

V dalším výzkumu doporučuji zaměřit se na vznik syngenitu ve vzorcích sádry vyráběných v roztoku NaCl a na sledování dalších vlivů na vlastnosti sádry. Týká se to procesu mletí, a to zejména různých technologií mletí a dále použití modifikačních přísad. Za předpokladu vyřešení těchto kroků bude docíleno efektivní přípravy alfa sádry.

Použitá literatura

1. FRIDRICHOVÁ, M., NOVÁK, J., DVOŘÁK, K.: *Maltoviny*, modul M01, VUT, Brno 2004
2. MOLDRZYK, J.: *Využití vedlejších energetických produktů a dalších druhotných surovin pro výrobu alfa sádry*. Brno, 2014. 90 s., Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební, Ústav technologie stavebních hmot a dílců.
3. DOLÁK, D.: *Příprava vysokohodnotných síranových pojiv beztlakovou metodou v roztocích chloridových solí*. Brno, 2013. 49 s. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební, Ústav technologie stavebních hmot a dílců.
4. VAVŘÍN, F., *Maltoviny*, 3. vydání. Brno: Rektorát Vysokého učení technického v Brně, 1987, 253 s.
5. FRIDRICHOVÁ, M.: *Maltoviny II přednášky 2013*
6. PUTTNER, J.: *Využití chloridových cementářských odprašků k přípravě dehydratačních roztoků pro výrobu alfa sádry*. Brno, 2011, 93 s. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební, Ústav technologie stavebních hmot a dílců.
7. WEIGLOVÁ, J.: *Možnosti využití energosádrovců a druhotných surovin obsahující siřičitany pro přípravu kompozitů*. Brno, 2010. 69 s. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická.
8. DVOŘÁK, K.: *Příprava alfa sádry v roztoku soli*. Brno, 2003, 91 s. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební, Ústav technologie stavebních hmot a dílců.
9. HÁJKOVÁ, I.: *Příprava vysokohodnotného sádrového pojiva*. Brno, 2011. 89 s. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební, Ústav technologie stavebních hmot a dílců.

10. ČSN 72 2301. Sádřová pojiva. Klasifikace. Všeobecné technické požadavky. Zkušební metody.
11. ČSN EN 13279 – 1. Sádřová pojiva sádřové malty pro vnitřní omítky: Část 1: Definice a požadavky.
12. www.gypstrend.cz
13. www.cez.cz

Seznam obrázků

Obr. 1 - Typická sádrovcová dvojčata ve tvaru vlaštovčího ocasu	2
Obr. 2 - Schéma krystalu sádrovce	2
Obr. 3 - Skladba sádrovcového ložiska v Koberčicích u Opavy	3
Obr. 4 - Schéma odsíření metodou mokré vápencové vypírky	5
Obr. 5 - Schéma výroby chemosádrovce v Precheze Přerov	8
Obr. 6 - Teoretické podklady výroby síranových pojiv	9
Obr. 7 - Automorfnní zrna alfa sádry vzniklé v autoklávu (zvětšení 4000x)	11
Obr. 8 - Xenomorfnní zrna beta sádry (zvětšení 4000x)	11
Obr. 9 - Vařáková pec firmy Pfeiffer	13
Obr. 10 - Rošt A. N. Knaufa	14
Obr. 11 - Sušící mlýn	14
Obr. 12 - Rotační pec	15
Obr. 13 - Autokláv	16
Obr. 14 - Časová závislost stupně hydratace ve vodní suspenzi hydrátové sádry	19
Obr. 15 - Technologické schéma výroby bílé a šedé sádry STUCCO®	20
Obr. 16 - Technologické schéma odsíření elektrárny a následné výroby sádry	21
Obr. 17 - První statická verze laboratorního zařízení na výrobu alfa-sádry	25
Obr. 18 - Schéma první statické verze laboratorního zařízení na výrobu alfa-sádry	26
Obr. 19 - Nosič vsázky sádrovce	26
Obr. 20 - Druhá verze laboratorního zařízení na výrobu alfa-sádry ve vlnosu	27
Obr. 21 - Třetí verze laboratorního zařízení na výrobu alfa-sádry po inovaci	28
Obr. 22 - Generátor horké vody	29
Obr. 23 - Ovládací zařízení přístroje	29
Obr. 24 - Schéma inovovaného dehydratačního zařízení	29
Obr. 25 - Rentgenogramy vzorku NaCl/1 po 90 minutách, promytí a vysušení	35
Obr. 26 - REM vzorku NaCl/1 po 90 minutách, promytí a vysušení, zvětšeno 1 000x	35
Obr. 27 - Rentgenogramy vzorku NaCl/2 po 90 minutách, promytí a vysušení	36
Obr. 28 - REM vzorku NaCl/2 po 90 minutách, promytí a vysušení, zvětšeno 1 000x	36
Obr. 29 - Rentgenogramy vzorku CaCl/1 po 90 minutách, promytí a vysušení	37
Obr. 30 - REM vzorku CaCl/1 po 90 minutách, promytí a vysušení, zvětšeno 1 000x	37
Obr. 31 - Rentgenogramy vzorku CaCl/2 po 90 minutách, promytí a vysušení	38
Obr. 32 - REM vzorku CaCl/2 po 90 minutách, promytí a vysušení, zvětšeno 1 000x	38

Obr. 33 - Rentgenogramy vzorku KNaCl/1 po 90 minutách, promytí a vysušení	39
Obr. 34 - REM vzorku KNaCl/1 po 90 minutách, promytí a vysušení, zvětšeno 1 000x ...	39
Obr. 35 - Rentgenogramy vzorku NaCl/3 po 90 minutách, promytí a vysušení	40
Obr. 36 - REM vzorku NaCl/3 po 90 minutách, promytí a vysušení, zvětšeno 1 000x	40

Seznam tabulek

Tab. 1 - Rozdělení sádrových pojiv dle pevnosti v tlaku	22
Tab. 2 - Rozdělení sádrových pojiv dle rychlosti tuhnutí	23
Tab. 3 - Rozdělení sádrových pojiv dle jemnosti mletí.....	23
Tab. 4 - Druhy sádrových pojiv a malt dle ČSN EN 13279.....	23
Tab. 5 - Porovnání vlastností dehydratačních přístrojů.....	30
Tab. 6 - Hodnoty koncentrací dehydratačních roztoků	31
Tab. 7 - Pořadí a názvy vyhotovených protokolů.....	34
Tab. 8 - Technologické vlastnosti vzorku NaCl/1	35
Tab. 9 - Technologické vlastnosti vzorku NaCl/2.....	36
Tab. 10 - Technologické vlastnosti vzorku CaCl/1	37
Tab. 11 - Technologické vlastnosti vzorku CaCl/2	38
Tab. 12 - Technologické vlastnosti vzorku KNaCl/1	39
Tab. 13 - Technologické vlastnosti vzorku NaCl/3.....	40
Tab. 14 - Shrnutí výsledků	41