



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STAVEBNÍ

FACULTY OF CIVIL ENGINEERING

ÚSTAV TECHNOLOGIE STAVEBNÍCH HMOT A DÍLCŮ

INSTITUTE OF TECHNOLOGY OF BUILDING MATERIALS AND COMPONENTS

POJIVA A MALTY ZE SÍRANU VÁPENATÉHO

CALCIUM SULPHATE BINDERS AND MORTARS

DIPLOMOVÁ PRÁCE

DIPLOMA THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Tomáš Koláček

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. DOMINIK GAZDIČ, Ph.D.

BRNO 2019



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

FAKULTA STAVEBNÍ

Studijní program	N3607 Stavební inženýrství
Typ studijního programu	Navazující magisterský studijní program s prezenční formou studia
Studijní obor	3607T020 Stavebně materiálové inženýrství
Pracoviště	Ústav technologie stavebních hmot a dílců

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

Student	Bc. Tomáš Kolářek
Název	Pojiva a malty ze síranu vápenatého
Vedoucí práce	Ing. Dominik Gazdič, Ph.D.
Datum zadání	31. 3. 2018
Datum odevzdání	11. 1. 2019

V Brně dne 31. 3. 2018

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

prof. Ing. Miroslav Bajer, CSc.
Děkan Fakulty stavební VUT

PODKLADY A LITERATURA

Online databáze Science Direct, Elsevier, Thomson Reuters, Scopus.

České technické normy.

BISHOP, J. L., LANE M. D., et al Properties of Ca-sulfates: Gypsum, Bassanite and Anhydrite, American Mineralogist, September, 2013.

Escalante-Garcia, J. I., Martinez-Aguilar, O. A., Gomez-Zamorano, L. Y., Calcium sulphate anhydrite based composite binders; effect of Portland cement and four pozzolans on the hydration and strength, Cement & concrete composites, 2017, vol. 82, p. 227 -233, ISSN 0958-9465.

BAYER, G., WIEDEMANN, H. G. Displacement reaction in gypsum and in anhydrite, Science Direct - Thermochimica Acta.

ZÁSADY PRO VYPRACOVÁNÍ

Cílem diplomové práce je příprava pojivových a maltových směsí na bázi síranu vápenatého určeného pro výrobu samonivelačních podlahových směsí.

Za tímto účelem proveďte:

- Studium dostupné literatury na dané téma, včetně popisu dosavadního výzkumu na ústavu THD.
 - Popis technických požadavků na pojiva (CAB) a průmyslově vyráběné maltové směsi (CA) ze síranu vápenatého.
 - Mineralogický rozbor vstupních surovin.
 - Návrh složení pojivové koncepce (typ pojiva, výběr vhodného budiče hydratace a zušlechťujících přísad).
 - Přípravu zkušebních těles ve formě pojiv za účelem stanovení základních technologických vlastností a sledování hydratačního procesu.
 - Přípravu vlastních malt, stanovení požadovaných normových parametrů a aplikačních vlastností.
 - Zhodnocení dosažených parametrů a porovnání s komerčně vyráběnými směsmi.
- Rozsah práce cca 80 stran formátu A4 včetně příloh.

STRUKTURA DIPLOMOVÉ PRÁCE

VŠKP vypracujte a rozčleňte podle dále uvedené struktury:

1. Textová část VŠKP zpracovaná podle Směrnice rektora "Úprava, odevzdávání, zveřejňování a uchovávání vysokoškolských kvalifikačních prací" a Směrnice děkana "Úprava, odevzdávání, zveřejňování a uchovávání vysokoškolských kvalifikačních prací na FAST VUT" (povinná součást VŠKP).
2. Přílohy textové části VŠKP zpracované podle Směrnice rektora "Úprava, odevzdávání, zveřejňování a uchovávání vysokoškolských kvalifikačních prací" a Směrnice děkana "Úprava, odevzdávání, zveřejňování a uchovávání vysokoškolských kvalifikačních prací na FAST VUT" (nepovinná součást VŠKP v případě, že přílohy nejsou součástí textové části VŠKP, ale textovou část doplňují).

Ing. Dominik Gazdič, Ph.D.
Vedoucí diplomové práce

ABSTRAKT

Předkládaná diplomová práce se věnuje studiu pojiv a malt na bázi síranu vápenatého. Teoretická část se zabývá obecnou teorií síranových pojiv a anhydritových maltovin. Dále je věnována pozornost normovým požadavkům na tyto pojiva a malty a zhodnocení dosavadního výzkumu na ústavu THD.

Experimentální část práce je věnována výzkumu anhydritové maltoviny pro výrobu samonivelačních směsí. Předmětem výzkumu byl návrh vhodné aktivační přísady, provedení technologických zkoušek na navržených anhydritových pastách a maltách a sledování průběhu hydratace.

KLÍČOVÁ SLOVA

Anhydrit, budič hydratace, sádrovec, anhydritové pojivo, síranové pojivo, maltová směs, hydratační proces

ABSTRACT

This diploma thesis deals with the study of the binder mortar based on calcium sulphate. The theoretical part deals with the general theory of sulfate binders and anhydrite mortars. Further attention is paid to the standard requirements for these binders and mortars and the evaluation of the existing research at the THD Institute.

The experimental part is devoted to research of anhydrite mortar for the production of self-leveling mixtures. The subject of the research was the design of a suitable activating agent, performing technological tests on designed anhydrite pastes and mortars and monitoring hydration.

KEYWORDS

Anhydrite, hydration exciter, gypsum, anhydrite binder, sulfate binder, mortar mixture, hydration process.

BIBLIOGRAFICKÁ CITACE

Bc. Tomáš Koláček *Pojiva a malty ze síranu vápenatého*. Brno, 2018. 81 s., 90 s. příl.
Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební, Ústav technologie
stavebních hmot a dílců. Vedoucí práce Ing. Dominik Gazdič, Ph.D.

PROHLÁŠENÍ O PŮVODNOSTI ZÁVĚREČNÉ PRÁCE

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci s názvem *Pojiva a malty ze síranu vápenatého* zpracoval(a) samostatně a že jsem uvedl(a) všechny použité informační zdroje.

V Brně dne 10. 1. 2019

Bc. Tomáš Koláček
autor práce

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. V neposlední řadě patří velké poděkování mé rodině, především rodičům a prarodičům, kteří mě po celou dobu podporovali.

Obsah

Úvod.....	11
I. Teoretická část.....	12
1. Teorie síranových pojiv.....	12
1.1. Sádrovec.....	12
1.1.1. Přírodní sádrovec.....	13
1.1.2. Naleziště.....	13
1.1.3. Průmyslové sádrovce.....	14
1.1.3.1. Energosádrovec.....	14
1.1.3.2. Chemosádrovec.....	18
1.1.3.2.1 Titanosádrovec.....	19
1.1.3.2.2. Fosfosádrovec.....	20
1.1.3.2.3. Fluorosádrovec.....	21
1.1.3.2.4. Citrosádrovec.....	22
1.2. Produkty dehydratace sádrovce.....	22
1.2.1. $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$	24
1.2.1.1. α – hemihydrát (α – sádra).....	24
1.2.1.2. β – hemihydrát (β – sádra).....	24
1.2.2. CaSO_4 III.....	24
1.2.3. CaSO_4 II.....	25
1.2.4. CaSO_4 I.....	25
2. Sádroviny.....	26
3. Anhydritové maltoviny.....	28
3.1. Hydratace anhydritové maltoviny.....	29
3.2. Aktivátory anhydritových maltovin.....	31
3.2.1. Síranové budiče.....	33
3.2.2. Zásadité budiče.....	33
3.2.3. Směsné budiče.....	34
3.3. Požadavky na zpracování anhydritové maltoviny.....	34
3.4. Využití anhydritové maltoviny.....	34
4. Anhydritové potěry.....	35
4.1. Použití.....	35
4.2. Druhy potěrů dle konstrukce.....	35

4.2.1.	Spojený potěr.....	36
4.2.2.	Potěr na oddělovací vrstvě	36
4.2.3.	Plovoucí potěr	36
4.2.4.	Potěr pro dutinové podlahy.....	37
4.2.5.	Vytápěný potěr	37
5.	Normové požadavky na pojiva a maltové směsi	38
5.1.	Druhy pojiv a průmyslově vyráběných maltových směsí	38
5.1.1.	Pojivo ze síranu vápenatého (CAB).....	38
5.1.2.	Kompozitní pojivo ze síranu vápenatého (CAC).....	38
5.1.3.	Průmyslově vyráběné maltové směsi (CA)	38
5.2.	Požadavky na pojiva (CAB; CAC)	39
5.3.	Požadavky na průmyslově vyráběné maltové směsi (CA).....	40
5.3.1.	Zařazení dle pevnosti v tlaku	40
5.3.2.	Zařazení dle pevnosti v tahu.....	40
6.	Dosažené výsledky předchozích výzkumů na ústavu THD	41
II.	Experimentální část	43
7.	Cíl	43
8.	Metodika a postup prací	43
8.1.	První Etapa.....	43
8.2.	Druhá etapa.....	45
8.3.	Třetí etapa.....	46
9.	Použité přístroje a vybavení	47
10.	Použité suroviny	49
11.	Vyhodnocení	53
11.1.	První etapa	53
11.1.1.	Vizuální posouzení namíchaných směsí	53
11.1.2.	Čerstvé anhydritové pasty	54
11.1.3.	Ztvrdlé anhydritové pasty	56
11.2.	Druhá etapa.....	60
11.2.1.	Mineralogické složení vzorků	60
11.2.2.	Míra hydratace stanovená termickou analýzou	66
11.3.	Třetí etapa	68
11.3.1.	Zkoušky na čerstvých anhydritových maltách	68
11.3.2.	Zkoušky na ztvrdlých anhydritových maltách.....	69

12. Diskuze výsledků	71
Závěr	73
Seznam použité literatury:	75
Seznam obrázků	79
Seznam grafů.....	80
Seznam tabulek:.....	80
Přílohy:.....	82

Úvod

Síranová pojiva patří k nejstarším pojivům, které lidstvo používá. Znali a používali je již staří Egypťané a Asyřané. V Evropě se používají od raného středověku. Na počátku 20. století s nástupem moderní historie stavebních hmot se začala využívat síranová pojiva v souvislosti s poměrně nízkou energetickou náročností a snadným zpracováním. Mezi největší výrobce síranových pojiv patří tradičně státy, na jejichž území se nachází rozsáhlé surovinové zdroje. Takovými státy jsou například Německo, Polsko a Francie.

Na území České republiky nebyla v minulosti výroba síranových pojiv moc rozšířena. To bylo způsobeno nedostatkem surovinových zdrojů. Na území ČR se nachází pouze jedno naleziště. Přírodní sádrovec a anhydrit se musí k nám dovážet. Postupem času dochází čím dál častěji k využívání průmyslového odpadu z tepelných elektráren nebo chemického průmyslu (energosađrovce a chemosađrovce) k výrobě maltovin, založených na bázi anhydritu a sádry.

Nejběžnější výrobky ze síranu vápenatého jsou sádrové tvarovky, sádrokarton, omítky a dále samonivelační podlahové směsi. Anhydrit je velmi dobrým základem pro výrobu kvalitních stavebních pojiv, které jsou základem pro samonivelační podlahové směsi a potěry.

Tato práce se bude zabývat úpravou vlastností anhydritu, navržením vhodných budících přísad, optimalizací dávkování a provedení technologických zkoušek. Tomuto je třeba se věnovat, protože samotný anhydrit po smíchání s vodou nevykazuje pojivové vlastnosti. Jeho rozpustnost ve vodě je velmi nízká, proto se využívají budící přísady.

I. Teoretická část

1. Teorie síranových pojiv

Síranová pojiva řadíme mezi vzdušné maltoviny. Základem těchto pojiv jsou různé formy síranu vápenatého (CaSO_4), proto někdy bývá tato skupina označována také jako vápenosíranová pojiva. Nejběžnějším vápenosíranovým pojivem je sádra – anorganické práškové pojivo, získané tepelným zpracováním (tj. částečnou nebo úplnou dehydratací) přírodního nebo umělého sádrovce ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Podstatou vzdušných maltovin je, že tuhnou a tvrdnou po přidání vody a jsou stálé pouze ve vzdušném prostředí. Proti vodě mají síranová pojiva nízkou odolnost, nedostatečnou pevnost a dochází k tečení při zatížení, zejména při zvýšené vlhkosti. Proto se používají hlavně v interiérech, přičemž hlavní požadavky jsou kladeny na splnění podmínek teploty a vlhkosti. [1] [2] [3]

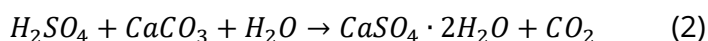
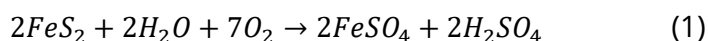
1.1. Sádrovec

Základní surovinou pro výrobu síranových pojiv je jednoklonný nerost dihydrát síranu vápenatého $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Čistý minerál je bezbarvý, ale častěji je obarven příměsími jílu nebo různých oxidů případně hydroxidů do světle modré, žluté, fialové a bývá průhledný, skoro až průsvitný. Známe několik desítek morfologicky odlišných krystalů, například dvojčatí, tabulky, prizmatické, jehličkovité a čočkovité tvary. Krystaly se vyznačují skelným až perleťovým leskem a tvrdostí dle Mohse $T = 1,5 - 2$, záleží na směru namáhání. Sádrovec se vyznačuje dokonalou štěpností $\{010\}$, zřetelnou $\{100\}$, a $\{011\}$. Objemová hmotnost sádrovce činí $2310 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$. Najdeme jej ve čtyřech odrůdách, které jsou Alabastr, Selenit, Mariánské sklo a Saharská růže. Sádrovec je ve vodě téměř nerozpustný, jeho rozpustnost je pouze 0,20 % hmotnosti při teplotě $18 \text{ }^\circ\text{C}$ a 0,17 % hmotnosti při teplotě $100 \text{ }^\circ\text{C}$. Chemické složení čistého sádrovce je 46,50 % CaO, 32,57 % SO_3 a 20,93 % H_2O . Nejčastěji se setkáváme se sádrovci o čistotě 75 %. [4]

1.1.1. Přírodní sádrovec

Primární vznikl z uzavřených moří nebo slaných jezer odpařením vody. Tím se zvyšovala koncentrace solí v těchto vodách obsažených, až došlo k přesycení roztoku. Proto docházelo postupně k jejich vylučování a usazování. Nejdříve se vylučovaly soli ve vodě málo rozpustné, mezi něž patří i síran vápenatý, a pak teprve soli rozpustnější, zejména sloučeniny sodné a draselné. Proto takto vzniklá ložiska mají spodní vrstvy sádrovcové a nadloží většinou ze solí sodných a draselných.

Sekundární vznikl rozkladem pyritu za přítomnosti vápence. Tyto reakce probíhaly přibližně takto:



Některá ložiska sádrovců jsou velmi čistá. Jiná jsou do různého stupně znečištěna anhydritem, dolomitem, vápencem, slíny, bitumeny apod. [5]

1.1.2. Naleziště

V rámci České republiky jsou zásoby sádrovce velmi malé. Vyskytuje se převážně v oblasti Polské pánve u Opavy. Těžba v této oblasti probíhala prakticky od první poloviny 19. století až do roku 1963, kdy bylo ložisko na okraji Opavy zaplavené. Práce se následně přesunuly do Kobeřic, které jsou nyní jediným místem v ČR, kde se získává přírodní sádrovec. Kobeřické naleziště má rozlohu 140 hektarů, mocnost 35 metrů a těží se na ploše 65 hektarů povrchově už od roku 1965. Surovina obsahuje 60–85 % sádrovce s příměsí šedých jíly a malého množství anhydritu. Tento sádrovec vznikl primárně, tedy sedimentací v uzavřené vodní zátocce. Ze začátku se spolu s jemnými jíly postupně usazovaly šedě zbarvené spodní lavice, které obsahují asi 50 % mikro i makro krystalického sádrovce. Dále vznikala horní etáž charakteristická hrubšími krystaly a vyšším obsahem sádrovce 85–90 %. Poslední vrstva tzv. nadloží je tvořená 60 % sádrovce, zbytek tvoří jíly, žlutohnědé spraše a tmavohnědé humusovité hlíny.

Sádrovec z této lokality je charakteristický svým šedým zbarvením z důvodu přítomnosti jílovitých podílů, které není možné odstranit. Proto se jen čistší a hrubší frakce používají na výpal sádry. Méně hodnotné podíly jsou prodávány do cementáren jako regulátor tuhnutí. Celé ložisko je využíváno firmou Gypstrend, která sádrovec expeduje, případně vypaluje na sádru a následně z tohoto produktu vyrábí přesné příčkové tvarovky Superblock nebo ušlechtilé sádrové omítky ProGypsum. [6] [7] [8]

Mezi další naleziště v okolí se řadí lokalita Spišské Nové Vsi, kde se sádrovec nachází spolu s anhydritem, který značně znehodnocuje jeho vlastnosti. Významné ložiska obou hornin jsou v Polsku, Německu a Rakousku. Sádrovec se těží i ve Francii, Řecku, Rusku, Japonsku a USA. [9]

1.1.3. Průmyslové sádrovce

Vzhledem na převládající tendenci využívat odpadní suroviny z různých industriálních procesů jsou průmyslové sádrovce majoritní surovinou sloužící na další zpracovávání a výrobu produktů na bázi síranu vápenatého. V rámci České republiky zásoby těchto druhotných materiálů značně převyšují poptávku. Zahraniční zásoby jsou neméně rozsáhlé. Dnes jsou už běžně v praxi jako vstupní surovina zavedené energosádrovce a chemosádrovce. [9]

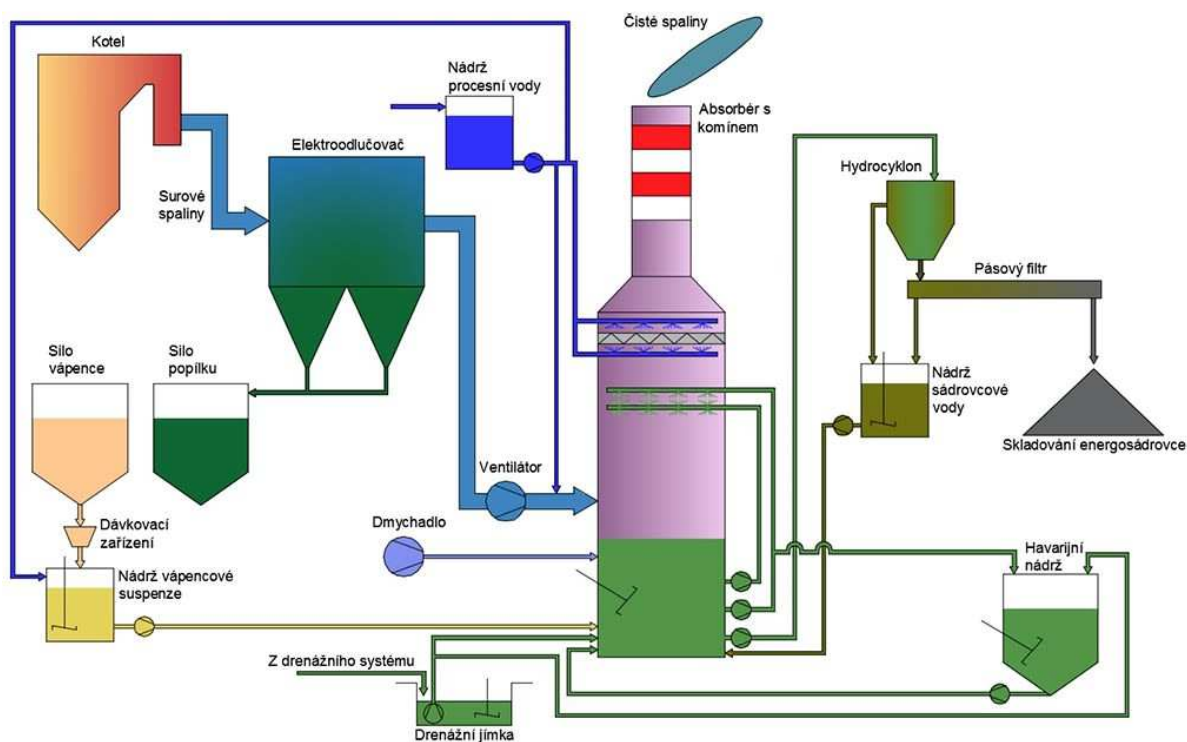
1.1.3.1. Energosádrovec

Asi největší zdroj pro výrobu sádry v současnosti představuje energosádrovce vznikající v tepelných elektrárnách a teplárnách spalováním hnědého a černého uhlí. Toto uhlí má zpravidla značný obsah síry, která se při vysokoteplotním spalování uvolňuje a stává se součástí koučových plynů ve formě oxidu siřičitého. [10]

Druhá polovina 20. století byla typická enormním rozsahem využívání fosilních paliv, což mělo za následek nárůst emisí oxidu siřičitého do ovzduší. Snahy o zmírnění dopadu spalování na životní prostředí se však objevovaly již dříve. První realizaci můžeme přisoudit londýnské elektrárně Battersea v třicátých letech minulého století. Uvádí se, že propírali spaliny vodou z Temže obohacenou vápenným kalem.

V poválečném období se nejprve prosazoval systém rozptylování spalin vysokými komíny, toto bohužel způsobilo rychleji rostoucí problémy s kyselými dešti v globálním měřítku. V 70. letech se mnohé průmyslově vyspělé země usnesly na hromadném zavádění odsiřovacích systémů. Dne 1.1.1995 nabyl platnosti zákon stanovující emisní limity oxidu siřičitého do ovzduší. Díky tomuto právnímu předpisu byly do konce roku 1998 zavedeny desulfatační zařízení do všech zpracoven uhlí. [10]

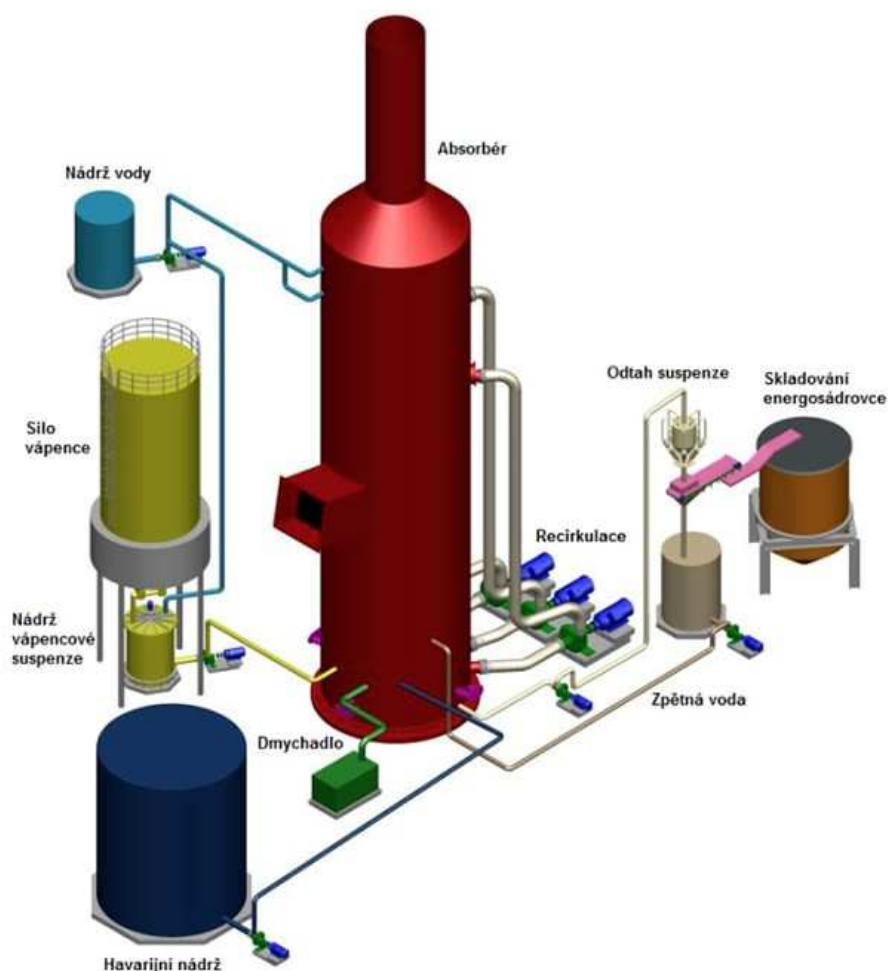
Dnes rozeznáváme dva druhy spalování, vysokoteplotní při 1400–1600 °C a fluidní při 850 °C. Při fluidním spalování probíhá desulfatace suchým způsobem tak, že vápenec nebo dolomit se přimelá k palivu a samotný proces odsíření probíhá už v kotli. [10]



Obrázek 1: Schéma odsíření mokrou vápencovou cestou. [11]

Vysokoteplotní nebo klasické spalování je charakteristické mokrou desulfatací. Horké spalin jsou nejprve v elektrostatickém odlučovači zbavené tuhých látek (popílku). S počáteční teplotou 180 °C vstupují do rekuperačního výměníku. Kde se ochladí na cca 140 °C. S touto dávkou tepelné energie jdou do absorberu, ve kterém probíhá samotné odsíření. Absorbér je vertikální nádoba kruhového průřezu o průměru 15 metrů a výšky 30 až 40 metrů. V horní části jsou umístěny 3–4 sprchové

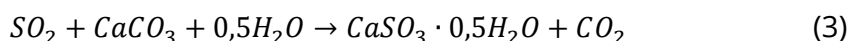
roviny tvořené sítí potrubí se speciálními tryskami na vápencovou suspenzi. Tato obsahuje velmi čistý (98 %) a jemně mletý vápenec ($d = 0,09 \text{ mm}$), který se před použitím převede na vodní suspenzi s 25 % obsahem CaCO_3 . Spaliny jsou zavedeny do střední části nazývané absorpční zóna. Stoupající spaliny jsou promývány absorpčním činidlem ze sprch, a tak probíhá samotná reakce SO_2 a CaCO_3 . Vyčištěné spaliny s teplotou $60 \text{ }^\circ\text{C}$ odcházejí z absorbérů zpět do rekuperačního výměníku, kde jsou znovu ohřáté na $95 \text{ }^\circ\text{C}$, aby mohly být odvedeny do komína. Ve spodní části se hromadí vzniklá suspenze, do ní je vháněný oxidační vzduch potřebný na finální krystalizaci sádrovce. Součástí absorbérů je i indikátor složení, hodnota pH ukazuje, jestli je či není ve směsi obsažené vápno, v opačném případě je kal znovu zaveden do zařízení, až dokud nevznikne sádrovec. [10] [12]



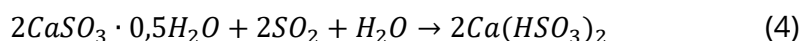
Obrázek 2: Základní technologické celky Mokrý vápencové vypírky [11]

Reakci oxidu siřičitého s uhliřitanem vápenatým a s vodou můžeme popsat následujícím postupem: [8]

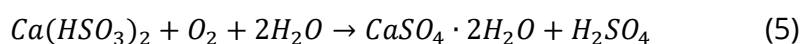
- Jako první vzniká nerozpustný hemihydrát siřičitanu vápenatého pH = 7–8



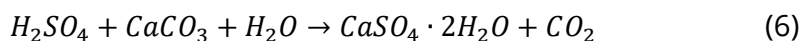
- V druhé fázi přechází siřičitan vápenatý na rozpustný hydrogensiřičitan vápenatý za současného snižování pH pod 5



- Jednoduchou oxidací vzdušným kyslíkem se tato sloučenina mění na síran vápenatý dihydrát při pH = 5



- V posledním kroku kyselina sírová zreaguje s uhliřitanem vápenatým za vzniku dalšího podílu síranu vápenatého



Takto vzniklý sádrovec má vynikající vlastnosti, je charakteristický velkými a kompaktními krystaly. Je chemicky velmi čistý (98 %), avšak často bývá zbarvený huminovými kyselinami do okrové barvy. Má vysoký obsah vody, proto se musí zahustit, nejčastěji tomu bývá ve vakuových filtrech. Ty fungují jako pásové dopravníky pokryté filtrační tkaninou. Pod pásem se nachází vakuové čerpadlo vytvářející podtlak, díky tomu se voda jednodušeji odsává z energosádrovce rozlitého na tkanině. Konečná vlhkost činí asi 10 %. Takto upravený se přepravuje k zákazníkovi, případně je hned dále upravovaný na sádro. Platí, že ze 100 kg síry obsažené v uhlí vznikne až 5400 kg sádrovce. Účinnost dnešních odsiřovacích zařízení je přibližně 95 %. Ročně se v rámci České republiky vyprodukuje cca 700 tisíc tun energosádrovce. [7] [8] [10] [12]

Za zmínku stojí ještě polosuchá desulfatace. Průběh je podobný jako při mokřém způsobu, ale s tím rozdílem, že suspenze se aplikuje jen v mírném přebytku. Voda se během procesu vypaří a vznikne tak tuhý produkt, zpravidla hemihydrát síranu vápenatého znečištěný volným CaO. Tento způsob se u nás nevyužívá.

V oblasti Evropy převládá jako absorpční činidlo vápenec – CaCO₃. Používá se i vzdušné vápno CaO, které je typické hlavně pro USA a Japonsko. [13]

1.1.3.1.1. Využití energosádrovců

V celosvětovém měřítku je energosádrovce nejvíce využíván v cementářském průmyslu Japonska, ve kterém pokrývá prakticky veškerou potřebu sádrovce na regulaci tuhnutí cementu. Velké uplatnění má energosádrovec dále v Rakousku, Německu, Polsku a dalších zemích, kde se nachází rozsáhlá ložiska přírodních sádrovců.

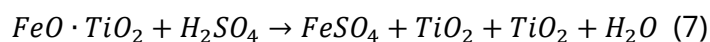
Dále je sádrovec velmi hojně využíván k výrobě různých druhů sádry a sádrokartonových či sádrovláknitých desek a vysoce plastických nátěrů. Rovněž se sádrovec používá pro rekultivaci krajiny změněné vlivem hlubinného dolování či jako hnojivo a pomocná hmota ke zlepšení půdy v zemědělství a lesnictví. Své uplatnění energosádrovec našel také jako surovina pro výrobu lepidel, barviv a laků či jako plnivo při výrobě papíru. Samostatnou kapitolou je pak výroba anhydritu a anhydritových pojiv. [14]

1.1.3.2. Chemosádrovec

Chemosádrovce produkují různé chemické, potravinářské anebo i sklářské výroby. Vznikají odsířením odpadních vod, případně jako vedlejší produkt reakcí. Většinou se jedná o suroviny s obsahem sádrovce více jak 90 %. Nevýhodou je možnost kontaminace zbytky látek používaných při výrobě. Ty mohou ovlivnit vlastnosti sádrovců a z nich připravených produktů. Některé negativní vlastnosti se však dají eliminovat, a tak i tyto průmyslové odpady nacházejí svoje uplatnění. [9]

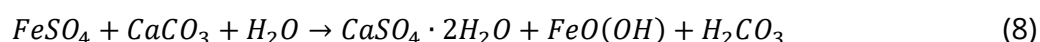
1.1.3.2.1 Titanosádrovec

Titanosádrovec je vedlejší produkt při výrobě titanové běloby, kterou u nás vyrábí společnost Precheza v Přerově. Základem procesu je tzv. sulfátová technologie, kde z minerálu ilmenitu vzniká oxid titaničitý a síran železnatý dle rovnice: [9]



Ilmenit se mele, suší a následně rozkládá použitím koncentrované kyseliny sírové. Rozložená hmota se po dozrání rozpustí ve vodě, čímž vzniknou jako odpad zelená skalice a síranoželeznaté vody, které je nutno desulfatovat. Při prvním stupni odsíření se míchají kontaminované vody s vápencovou suspenzí a vstupují do reaktoru. Vzniká sádrovec, který obsahuje zbytek železa. Ten dodává sádrovci zelené až tmavočervené zbarvení. Tento deficit znemožňuje jeho následné použití při výrobě sádry. Rovněž takto připravený chemosádrovec nenajde využití jako regulátor tuhnutí do betonu, protože způsobuje vznik silikofluoridů, které působí velmi retardačně. Kvůli tomuto byl zaveden druhý stupeň čistění. Nežádoucí železo je vázané pomocí vzdušného vápna a vzniká tak velmi čistý a bílý sádrovec. Obchodní název tohoto sádrovce je PREGIPS, jeho vlastnosti jsou vhodné pro použití na výrobu sádry i jako součást cementářské výroby. Podobně jako energosádrovce obsahuje 10–11 % vody, je jemný a hrubě krystalický. Hnědý sádrovec PRESTAB, který je znečištěn železem nachází svoje uplatnění také. Používá se na rekultivace poddolovaných území nebo skládek odpadu. Důležité je i vodní hospodářství. Vodný roztok odvedený z prvního i druhého stupně se vrací zpět do výrobního procesu. [7] [15]

I. Stupeň

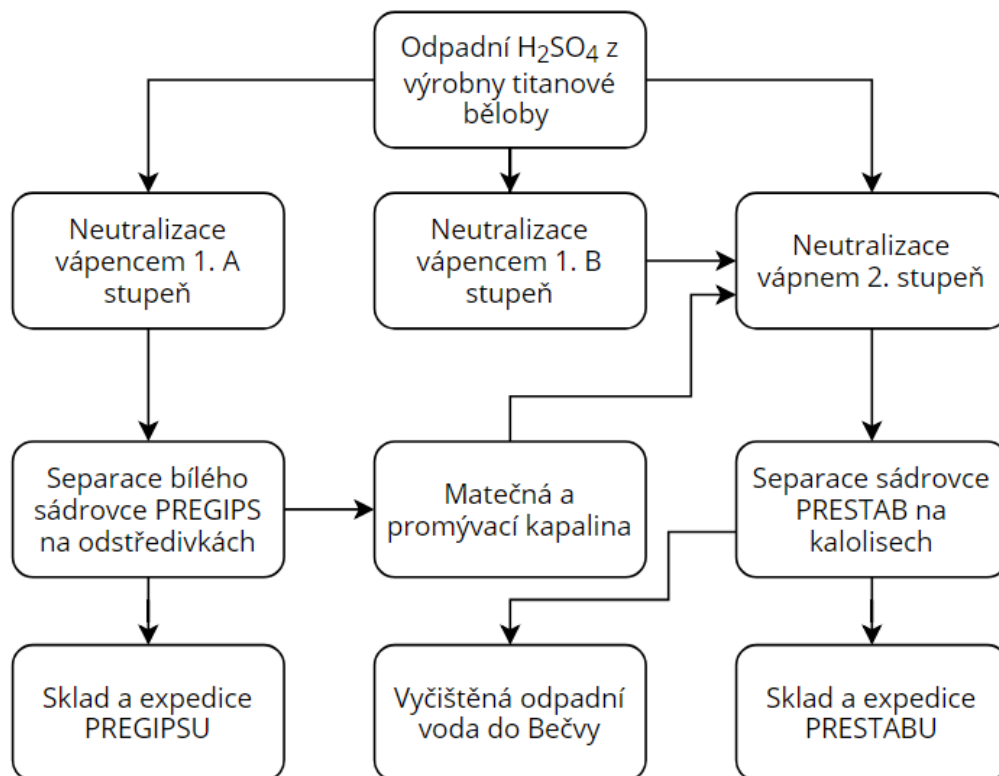


II. Stupeň



čistý

znečištěný

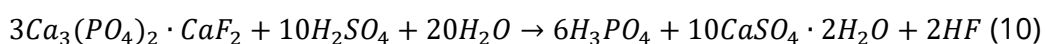


Obrázek 3: Schéma výroby titanosádrovce v Precheze Píerov

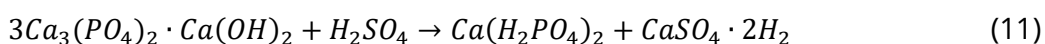
1.1.3.2.2. Fosfosádrovec

Za nejběžnější druh chemosádrovce lze považovat fosfosádrovec, produkováný při výrobě kyseliny fosforečné a fosfátových hnojiv. Používá se tzv. extrakční proces známý již od roku 1880. Tento způsob je založený na rozkladu přírodních fosforečanů, hlavně fosforitu a apatitu, kyselinou sírovou. Tento proces probíhá při teplotě 90 – 110 °C podle následujících rovnic:

- Z apatitu:



- Z fosforitu:

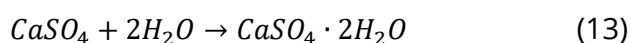
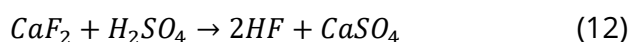


Tento odpadní sádrovec obsahuje malý podíl nečistot, které ale i tak velmi ovlivňují jeho vlastnosti. Nejzávažnější jsou látky obsahující fosfor a fluór a také organické zbytky. Mají silný efekt na tuhnutí vyrobené sádry, stejně tak jako na cement modifikovaný tímto sádrovcem. Nečistoty můžeme rozdělit na rozpustné a nerozpustné. Rozpustné podíly se odstraňují relativně snadno. Uvádí se, že stačí promývání sádrovce vodou s teplotou 60 – 90 °C. Na neutralizaci přítomných kyselin se používá přídavek vápenného mléka. Nerozpustné látky představují složitější problém. Tím, že s vodou nereagují, zabraňují jejímu přístupu k zrnům sádrovce. Je tedy potřeba promývat sloučeninou, která nežádoucí podíly rozpustí nebo vytvoří vodou rozložitelnou chemikálii. Například fluorokřemičitany reagují s amonnými ionty za vzniku solí, které můžeme snadno odstranit. [13]

Producentem fosfosádrovce v ČR byla společnost Fosfa Poštorná, která se zabývala výrobou fosfátových hnojiv. Vzniklý sekundární produkt sádrovec obsahoval stopy fosforu, který při použití do cementu zpomaloval tuhnutí, ale sádra z něho vyrobená se vyznačovala vynikajícími vlastnostmi. V dnešní době se již fosfosádrovec neprodukuje, avšak dále disponují zásobami cca 800 tisíc tun sádrovce uloženého v lagunách. [9] [16]

1.1.3.2.3. Fluorosádrovec

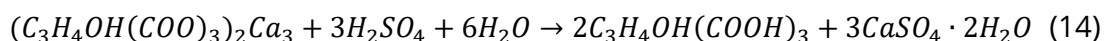
Dalším sekundárním síranem vápenatým je fluorosádrovec, který vzniká rozkladem křemence CaF_2 kyselinou sírovou při výrobě kyseliny fluorovodíkové:



Nečistoty v tomto chemosádrovcu ovlivňují jeho vlastnosti v menší míře na rozdíl od předcházející fosfosádrovce. Fluór nepůsobí tak negativně na hydrataci cementu jako fosfor. Před výpalem sádry je však nutné čišťení. V ČR se kyselina fluorovodíková vyrábí tímto způsobem v Ústí nad Labem. [13]

1.1.3.2.4. Citrosádrovec

Poslední skupinou, která stojí za zmínění, jsou odpadní sádrovce z výroby organických kyselin, jako je například citrosádrovec.



Nejčastěji se používá jako regulátor tuhnutí cementu, ale může obsahovat kyselinu citrónovou, která zpomaluje hydrataci slínku.

Dále vznikají odpadní sádrovce při výrobě kyseliny borité. Obsah bóru však často převyšuje 10 % a tak se stává nebezpečným odpadem. Odsíření kapalných galvanických kalů získáme také materiál na bázi síranu vápenatého. Producentem takového chemosádrovce jsou i výrobny fenolu. Všechny uvedené sekundární suroviny nacházejí svoje postavení na trhu. Důležité je mít na paměti charakter a množství nečistot, které mohou obsahovat například alkálie, těžké kovy a jiné. [16]

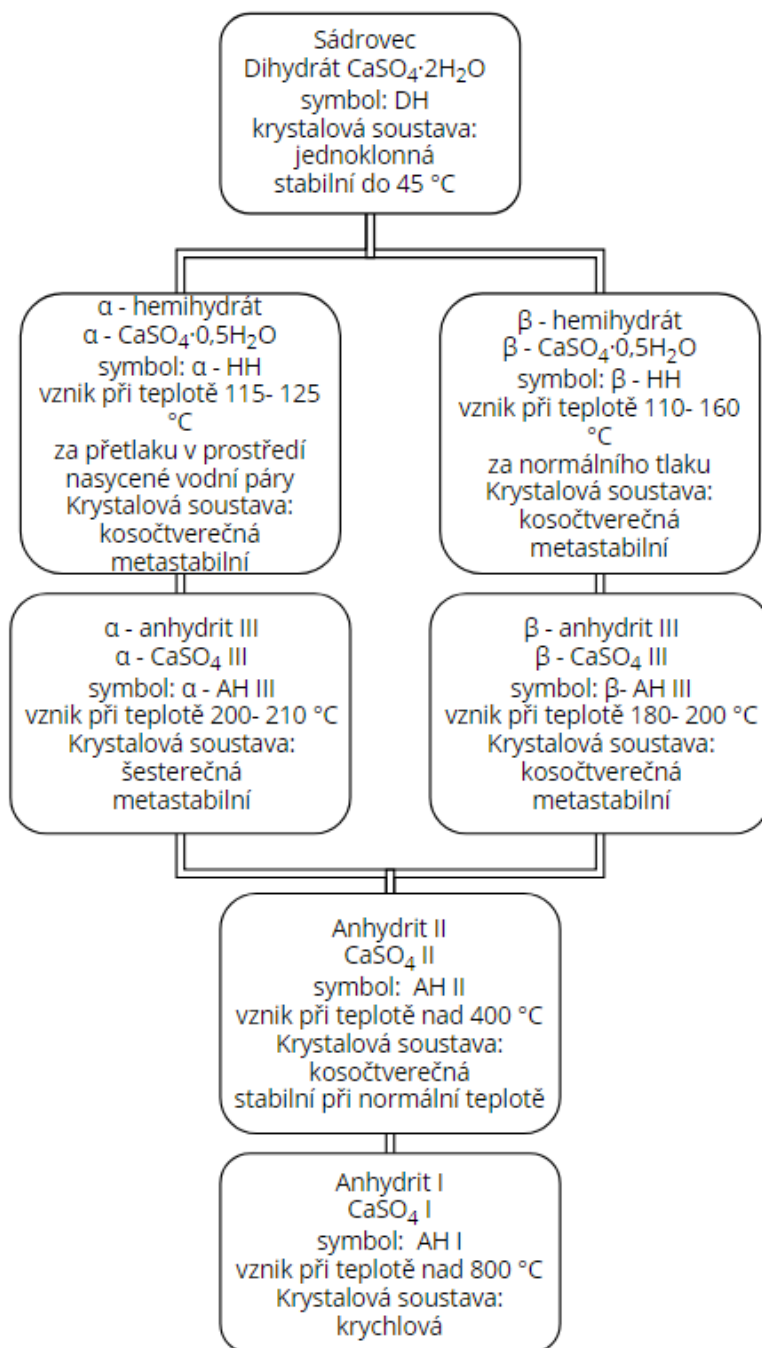
1.2. Produkty dehydratace sádrovce

Hlavní principem zpracování sádrovce neboli síranu vápenatého $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, je odstranění krystalicky vázané vody za působení tepla neboli dehydratace. Přírodní sádrovec nebo i uměle vyrobený je stálý do teploty přibližně 42 °C. Zvyšováním teploty, hlavně od teploty 75 až 80 °C, dochází ke změnám, sádrovec postupně ztrácí vodu a dehydratuje. Tato reakce nabývá na rychlosti při teplotě, kdy tenze par převyší atmosférický tlak. Rovnovážná teplota reakce, při níž sádrovec částečně hydratuje za tlaku 0,1 N·mm⁻², se udává určitým teplotním rozmezím, jak vyplývá z rovnice: [17]



Ze vstupních surovin se působením tepla získají pojiva, která se podstatně liší svými vlastnostmi. Poměry v soustavě $CaSO_4 - H_2O$, i přes svou zdánlivou jednoduchost, která vyplývá z chemických rovnic, jsou mnohem složitější. Při nižších

teplotách se tvoří různé krystalické formy hemihydrátu $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$. Při vyšší teplotě sádrovec zcela dehydratuje a vzniká bezvodný síran vápenatý CaSO_4 . Vlastnosti sádrových pojiv ovlivňují nejen různé formy CaSO_4 , ale vliv mají i rozdílné výrobní technologie. [17] [18]



Obrázek 4: Schéma všech produktů vznikajících při dehydrataci sádrovce [17]

1.2.1. $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$

1.2.1.1. α – hemihydrát (α – sádra)

Vzniká zahříváním sádrovce na teplotu 115 až 130 °C za mírného přetlaku 0,12 - 0,13 MPa v autoklávu a v prostředí nasycené páry. Jedná se o tzv. mokrý způsob výroby. Tento hemihydrát má měrnou hmotnost 2720 až 2760 $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$. Při přípravě kaše se krystalky hemihydrátu pomalu rozpouštějí. To se projevuje pomalejším tuhnutím, ale také vznikem uspořádanější mřížky dihydrátu, který dává po zatvrdnutí kaše větší pevnosti. Tím pádem α – hemihydrát potřebuje pro stejnou konzistenci kaše menší množství vody než β – hemihydrát (vodní součinitel $w = 0,35 - 0,45$ oproti $0,50 - 0,70$). Výroba alfa sádry je náročnější po finanční i technologické stránce. Probíhá pomocí autoklávů v přetlaku a při teplotě 124 °C anebo pomocí dehydratace v roztoku solí tzv. roztokové metody. V ČR se produkcí α – hemihydrátu zabývá společnost KM Beta v Bzenci. Dalším evropským producentem je Maďarsko a Německo. [17]

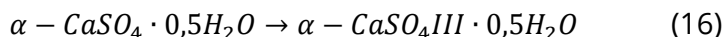
1.2.1.2. β – hemihydrát (β – sádra)

Vzniká zahříváním sádrovce v při teplotě 100 až 160 °C a za normálního tlaku. Voda se uvolňuje ve formě páry, čímž dochází k nakypřování tzv. vaření sádry ve vařácích nebo v rotační peci (suchý způsob výroby). Struktura β – sádry je ro lístkovaná a narušená. To má za následek větší měrný povrch. Měrná hmotnost činí 2360 až 2680 $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$. Tím, že má β – sádra větší měrný povrch než α – sádra, tak dochází ke větší spotřebě vody. Vodní součinitel dosahuje hodnot $w = 0,50 - 0,70$. Výroba β – hemihydrátu probíhá výpalem sádrovce na roštu, kalcinací ve vznosu anebo v rotačních pecích. [17]

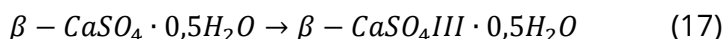
1.2.2. CaSO_4 III

Anhydrit III je metastabilní modifikace, která vzniká delší dehydratací hemihydrátu jako meziprodukt, který se při dalším zahřívání mění na stabilní formu anhydritu II. Vyskytuje se ve dvou modifikacích α a β . Vytvoření jedné či druhé modifikace závisí na podmínkách dehydratace. [19]

α - CaSO_4 III – vzniká dehydratací α - $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ za teploty 200 – 210 °C, jedná se o rozpustnou formu anhydritu.



β - CaSO_4 III – jedná se také o rozpustnou formu anhydritu. Vzniká dehydratací β - $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ při teplotě 170 – 180 °C nebo zahřátím sádrovce za nižšího tlaku.



Modifikace anhydritu III jsou více reaktivní, mají nižší pevnosti, rychleji tuhnou a je potřeba pro jejich přípravu větší množství vody ($w = 1,0$). S vodou rychle tuhnou, ale pevnosti jsou velmi nízké. Anhydrit III je nestálý a vlivem vzdušné vlhkosti dochází k jeho přeměně zpět na hemihydrát. [5] [17]

1.2.3. CaSO_4 II

Vlastnosti anhydritu II, připraveného výpalem sádrovce, jsou velmi podobné přírodnímu těžnému anhydritu. Tato modifikace je stabilní, měrná hmotnost dosahuje hodnot 2900 až 3100 $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$, tvrdost podle Mohse je 2,9 – 3,5. Reakce s vodou probíhá pomalu, vodní součinitel činí 0,27, aby se reakce s vodou urychlila, tak přidáváme budiče. Výsledné pevnosti jsou v rozmezí 15–25 MPa.

Podle stupně výpalu a reaktivity rozlišujeme:

Anhydrit A II / T: těžce rozpustný, vzniká při výpalu na 200–300 °C, rychlost reakce s vodou s rostoucí teplotou klesá.

Anhydrit A II / N: nerozpustný, vzniklý zahřátím na teplotu 300–600 °C, je totožný s přírodním anhydritem a s vodou reaguje velmi pomalu.

Anhydrit A II / E: estrich sádra, vzniklá výpalem nad 600 °C, kdy dochází k částečnému rozpadu anhydritu na CaO a SO_3 . [5] [17]

1.2.4. CaSO_4 I

CaSO_4 I je nestabilní, vysokoteplotní modifikace, která vzniká výpalem sádrovce při teplotě 800–1000 °C. Výpal probíhá v rotačních a šachtových pecích. Vzniklá směs je poté označována za pomalu tuhnoucí nebo potěrovou sádru. Tato maltovina obsahuje CaSO_4 s příměsí 2–3 % CaO, který funguje jako budič hydratace. [5]

2. Sádroviny

Sádroviny jsou směsné maltoviny, jejichž hlavní součástí je sádrovec tepelně upravovaný s přísadami jiných látek. Sádroviny se vyznačují vysokou tvrdostí a pevností. Jejich použití je ve stavebnictví stejné jako u sádry volně tuhnoucí.

Mezi nejdůležitější sádroviny patří:

Pariánská sádrovina

Připravuje se ze směsi sádrovce a boraxu, pálené nad 600 °C (tedy do červeného žáru). Rozdělává se s menším množstvím vody, případně s přísadou roztoku vinného kamene. Tuhne za 2 až 3 hodiny. Používá se především pro odlitky napodobující bílý, tzv. párský mramor a na lité umělé mramorové obklady.

De Wyldova sádrovina

Získává se ze směsi sádry a vodního skla zahřátím na 150 až 250 °C, tuhne do 2 hodin a má vlastnosti jako estrichová sádra.

Landrinova sádrovina

Připravuje se z pálené štukatérské sádry prosycené kyselinou sírovou a znovu pálené. Je bílé barvy a dosahuje tvrdosti mramoru. Rozdělává se s minimálním množstvím vody.

Vápenná sádrovina (též skotská sádra)

Připravuje se společným pálením sádrovce (70 %) a vápence (30 %). Vlastnosti má v podstatě jako anhydrit III, vyznačuje se tvrdostí, a tedy i dobrou lešitelností, v závislosti na délce a teplotě pálení (tedy přes 800 °C) tuhne pomalu až 14 hodin.

Viottiho sádra

Jedná se o směs pálené sádry a směsné taveniny boraxu a magnézie (MgO), velmi jemně mleté. Vyznačuje se výbornou odolností vůči povětrnosti. [20]

Keenova sádrovina

Bývá nazývaná též jako marmo nebo mramorový cement. Keeneova sádrovina byla vynalezena v Anglii koncem 19. století. Připravuje se ze směsi sádrovce a kamence, pálené nad 600 °C. Mele se najemno a dodává se ve třech druzích.

- Rychle tuhnoucí (od 1 do 3 hodin)
- Normálně tuhnoucí (od 4 do 6 hodin)
- Pomalu tuhnoucí (od 9 do 12 hodin)

Rozdělává se vodou nebo roztokem kamence. Vyznačuje se minimální roztažností, vysokou pevností a tvrdostí blížící se tvrdosti mramoru, stupeň 4 dle Mohsovy stupnice.

[20] [21]

3. Anhydritové maltoviny

Anhydritové maltoviny řadíme mezi vzdušné (nehydraulické) maltoviny. Jsou vyrobeny mletím přírodního nebo uměle vyrobeného nerozpustného anhydritu II (CaSO_4 II), ten získáváme vypálením sádrovce při teplotě 500–750 °C nebo z chemické výroby kyseliny fluorovodíkové (HF). K anhydritu je přidána směs jednoho nebo více budičů, které zlepšují reakci pojiva s vodou, případně barviv a dalších přísad, které ovlivňují výsledné vlastnosti hotového produktu. [17]

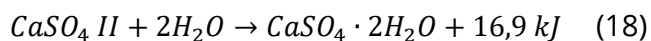
Slovo anhydrit pochází z řeckého anhydros čili bezvodný. Tento bezvodný minerál může být znečištěn sádrovcem, vápencem, chloritem nebo pyritem. V přírodě se vyskytuje v bílém, šedomodrém, červeném nebo hnědém zbarvení. Vryp má bílý, skelný až perleťový lesk a krystaluje v kosočtverečné soustavě. Hustota činí $2,97 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, tvrdost dle Mohse 3 – 3,5, štěpnost výborná podle {010} a {100}, dobrá podle {001}. Anhydrit je stálý do teploty 800 °C, ve vodě je oproti sádrovci hůře rozpustný. [17]

Měrná hmotnost anhydritových maltovin dosahuje hodnot od 2800 až do 3000 $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$. Objemová hmotnost ve volně sypaném stavu je rovna 600 až 1000 $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ a v setřeseném stavu 900 až 1500 $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$.

Anhydrit se usazuje v solných ložiscích při teplotě vyšší než 63,5 °C (v nasyceném roztoku NaCl již při 30 °C), dehydratací sádrovce ve velkých hloubkách za vysokého tlaku nebo metasomaticky zatlačováním vápenců. Rovněž může vzniknout jako produkt zvětrávání kyzů, protože tvoří kůry na některých lávách. V České republice se přírodní anhydrit vyskytuje zarostlý v čediči u Zámečku v Krušných horách, v dutinách znělce v Českých Hamrech, dále na Českomoravské vrchovině na ložisku uranových rud u Dolní Rožínky a v Křetíně. Na Slovensku nalezneme anhydrit společně se sádrovcem v nalezišti u Spišské Nově Vsi. Známé jsou výskyty i v Horním Rakousku, ve švýcarských tunelech St. Gotthard a Simplon, dále na více místech v SRN např. Stassfurt, okolí Hannoveru, Itálii (Vulpino v Lombardii), Madagaskaru, Japonsku, USA a Kanadě. Velká ložiska rovněž najdeme v Polsku u Wieliczky a na Podkarpatské Rusi. [22] [23]

3.1. Hydratace anhydritové maltoviny

Podstatou tuhnutí a tvrdnutí rozemletého anhydritu je především přeměna anhydritu se současným chemickým vázáním vody na sádrovec podle rovnice:

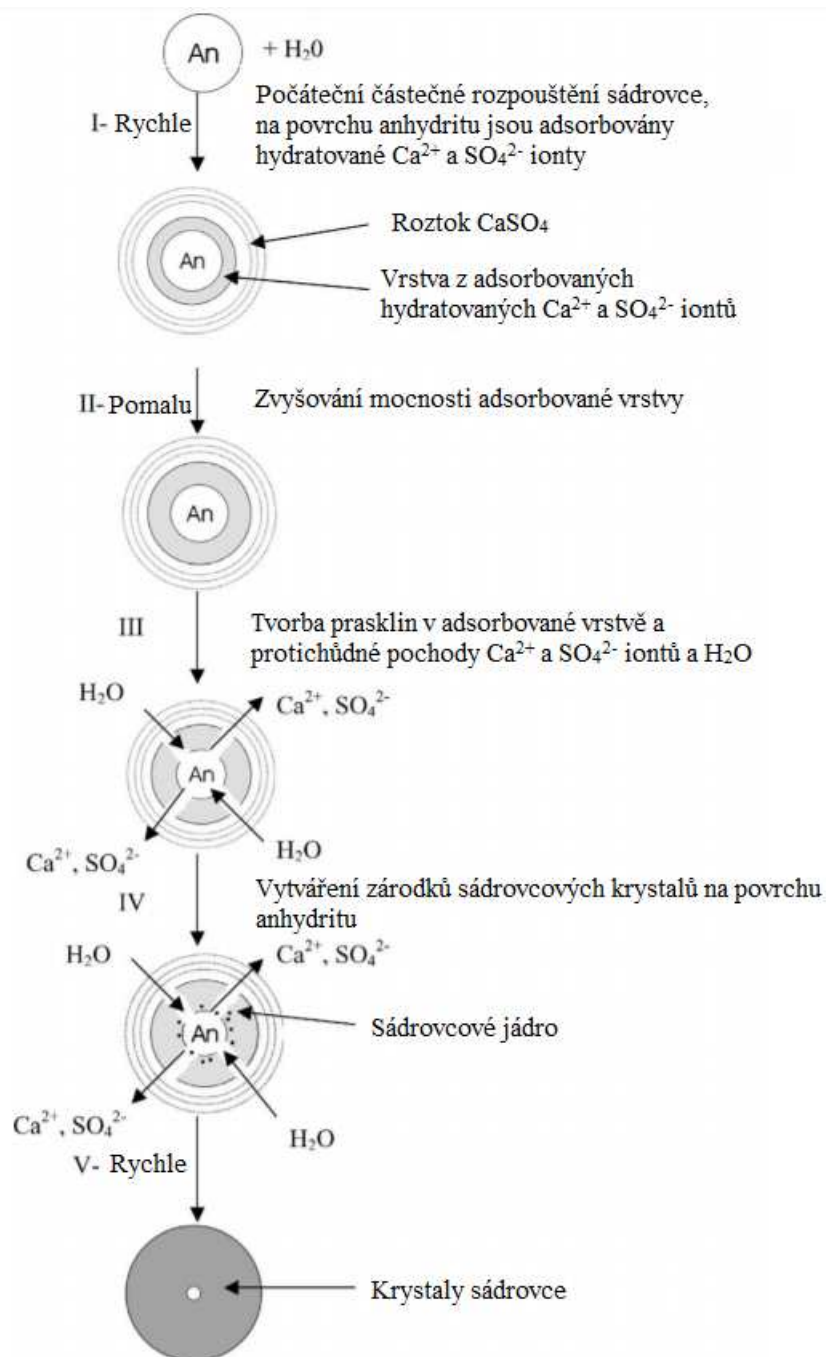


Anhydritová maltovina po rozmísení s vodou velice pomalu tuhne a tvrdne. Za přibližně jeden den dochází pouze k mechanickému, povrchovému zpevnění. Pevnost takto připravené maltoviny je víceméně nulová. Zrna anhydritové maltoviny jsou při reakci s vodou jen velmi málo rozpustná. [17] [24] [25]

Jestliže přidáme k anhydritové maltovině budič hydratace, dojde k výraznému zvýšení rozpustnosti a dochází k hydrataci na sádrovec rychleji. Doba tuhnutí je velmi závislá na typu a koncentraci budiče. Reaktivitu anhydritu II rovněž zvýšíme, když jej pomeleme na větší měrný povrch. Výsledná pevnost takové maltoviny dosahuje hodnot vyšších než 25 MPa, a tím pádem je vhodné ji dále používat ve stavebnictví. [17]

Mechanismus hydratace anhydritové maltoviny lze popsat následujícím způsobem. Po smíchání anhydritu II s vodou se část anhydritu II rozpustí a vzniká nasycený roztok bohatý na Ca^{2+} a SO_4^{2-} ionty. Dále dochází k velmi rychlé adsorpci těchto iontů na povrchu zrna anhydritu a zvýší se tak jeho měrný povrch. Tato vrstva adsorbovaných iontů s postupem času roste. Je zde pozorovatelný vliv budičů hydratace. Jejich ionty se adsorbují na povrchu zrna společně s Ca^{2+} a SO_4^{2-} ionty a zlepšují tak rychlost vytváření adsorbované vrstvy na povrchu zrna anhydritu. Dochází k vytvoření tzv. podvojných solí, které se během hydratačního procesu spotřebují. Ionty Ca^{2+} a SO_4^{2-} mají poté trend postupovat směrem do roztoku, zatímco molekuly vody mají sklon reagovat s právě vytvořeným povrchem na zrnu anhydritu. Jakmile získá vrstva adsorbovaných iontů dostatečnou velikost, začnou se tvořit trhliny. Těmito trhlinami začnou procházet molekuly vody, které se poté dostanou do kontaktu s právě vzniklým povrchem anhydritového zrna. Když je na povrchu zrna anhydritu dostatečné množství Ca^{2+} a SO_4^{2-} iontů a molekul vody, vytvoří se zárodek sádrovce. Postupem

času dochází k překonání tzv. kritického poloměru a tím započne rychlejší krystalizace sádrovce. Tvoří se krystaly sádrovce, které tvoří výslednou mikrostrukturu. Nedojde ale k úplné hydrataci na sádrovec. Malá část jádra zůstane vždy nepřeměněná. Celý proces hydratace anhydritu II popisuje obr. 5. [24] [25]



Obrázek 5: Schéma mechanismu hydratace anhydritu II [24]

3.2. Aktivátory anhydritových maltovin

Aktivátory (budiče) anhydritových maltovin jsou látky, které se různým způsobem zapojují do hydratace anhydritové maltoviny a tím pomáhají vytvořit kvalitní maltovinu, použitelnou dále ve stavebnictví. Typickým příkladem takto aktivované maltoviny je samonivelační potěr pro interiéry novostaveb nebo pro rekonstrukce, kde se vyskytuje zatížení do $7,5 \text{ kN}\cdot\text{m}^{-2}$. Hlavní předností materiálů, založených na anhydritu, je objemová stabilita. Při hydrataci pozorujeme spíše mírnou roztažnost než smrštění. Při použití materiálů založených na bázi cementu se častěji potkáme se smrštěním, které způsobuje u litych potěrů na této bázi značné problémy. [26]

Pro vytváření samonivelačních potěrů ze síranu vápenatého je v České republice platná norma ČSN EN 13813, která upravuje vlastnosti a požadavky. Další normou je ČSN EN 13454, která obsahuje definice a zkušební metody. Ve smyslu ČSN EN 13813 můžeme určit požadavky na potěry na bázi síranu vápenatého následujícím způsobem:

- Obsah síranu vápenatého pro pojivo ze síranu vápenatého (označení CAB) je minimálně 85 % z hmotnosti
- Obsah síranu vápenatého pro kompozitní pojivo ze síranu vápenatého (označení CAC) je $\geq 50 \%$ a $< 80 \%$ z hmotnosti
- pH musí být $\geq 7,0$
- počátek tuhnutí musí nastat za ≥ 30 minut a doba tuhnutí ≤ 12 hodin
- objemové změny se musí pohybovat mezi $\pm 0,2 \text{ mm}$ [26] [27] [28] [29]

Aktivátory můžeme rozdělit na 2 typy podle toho, v jaké fázi výroby jsou k anhydritovému pojivu přidávány. Z tohoto hlediska se pak dělí na budiče vnitřní a vnější.

- **Vnitřní budiče**
 - přidávají se k surovině buď před výpalem nebo je samotná surovina již obsahuje, např. volné CaO vzniklé při rozpadu CaSO_4 při výpalu pomalu tuhnoucí sádry.

- **Vnější budiče**

- mohou být přidávány již při mletí anhydritu (poté jsou s ním homogenizovány) nebo se dávkuje společně se záměsovou vodou. [7]

Vnější budiče tuhnutí a tvrdnutí anhydritu můžeme rozdělit do tří skupin:

- Síranové – např. NaHSO_4 , KHSO_4 , Na_2SO_4 , K_2SO_4 , $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ aj.
- Zásadité – např. vápno, granulovaná vysokopecní struska, vodní sklo, portlandský cement, aj.
- Směsné – např. vznikají smícháním několika budičů síranových nebo zásaditých, jako je např. směs ZnSO_4 a K_2SO_4 nebo směs portlandského cementu a Na_2SO_4 atd. [17]

Tabulka 1: Druhy budičů pro anhydritové pojivo a jejich dávkování [17] [30]

Budící přísady		množství
Zásadité	Portlandský cement	<7 %
	Vápenný hydrát	
	Vysokopecní struska	
Síranové	Síran draselný	<3 %
	Síran sodný	
	Síran železnatý	
	Síran amonný	
	Síran železitý	
	Síran hlinitý	
Směsné	Zásadosíranový	<5 %, z toho nejvýše 3 % sulfátu
	Síran sodný + Portlandský cement	

Průběh působení síranových a zásaditých aktivátorů, ale i samotný mechanismus tuhnutí pojiva se od sebe značně odlišují. Směsné budiče využívají oba mechanismy buzení anhydritu.

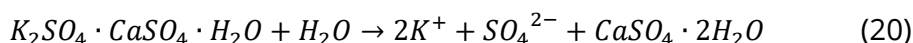
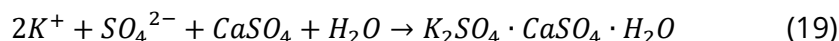
3.2.1. Síranové budiče

U síranových aktivátorů jde o působení chemické a dochází k tvorbě komplexních meziproductů při tuhnutí anhydritu. Průběh hydratace anhydritu za přítomnosti síranových látek vystihují procesy, které probíhají za sebou více méně odděleně: [31]

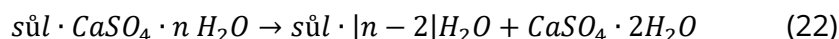
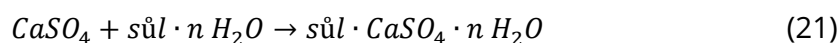
- Rozpuštění anhydritu.
- Přesycování roztoku a tvorba nestálých komplexních solí.
- Rozklad komplexních solí a vylučování krystalů sádrovce.

Síran sodný i síran draselný velmi významně urychlují průběh hydratačního procesu. Ve vzorcích buzených síranem draselným nebo analogicky síranem sodným, se vždy vyskytuje nestálá podvojná vápenodraselná sůl $K_2SO_4 \cdot CaSO_4 \cdot H_2O$ syngenit (či eugsterit $2Na_2SO_4 \cdot CaSO_4 \cdot 2H_2O$) a v některých případech také hydratovaný samotný síran (mirabilit $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$). [32]

Tyto nestabilní podvojně soli, které jsou vytvořeny chemickými aktivátory, se koncentrují na povrchu anhydritu $CaSO_4$ a rozloží se do různých iontů (kationty K^+ , anionty SO_4^{2-}). Pomocí těchto iontů dochází k narušení struktury anhydritu II, zvýší se jeho rozpustnost a tím i schopnost reakce s vodou. [24]



Obecná rovnice tvorby dihydrátu platí v podstatě pro všechny sírany, které se od sebe liší jedine aktivitou, jež závisí na pohyblivosti kationů ve vodním roztoku. [18]



3.2.2. Zásadité budiče

U zásaditých budičů je průběh a chemismus hydratace anhydritu podstatě odlišný. Budící přísady působí jako katalyzátory fyzikální, to znamená, že nedochází k tvorbě meziproductů. U alkalického aktivování dochází ke snižování rozpustnosti anhydritu. Hydratace anhydritu probíhá v alkalickém prostředí (v roztoku $Ca(OH)_2$) pomaleji a s menší intenzitou. [31]

3.2.3. Směsné budiče

V praxi se projevily jako nejúčinnější možnost aktivace anhydritu. Dávkují se v množství do 5 % z hmotnosti anhydritu, zároveň obsah síranů je do 3 %.

Celý proces tuhnutí a tvrdnutí anhydritové maltoviny za přítomnosti aktivační přísady lze zjednodušeně rozložit na tyto vzájemně se prolínající úseky:

- Hlavní část hydratace – nastává za 24 až 72 hodin. Za tuto dobu dojde k vytvoření hydratací tolik sádrovce, že pojivo zatuhne. U síranového aktivátoru je hydratace hlubší a rychlejší než u alkalického a směsného.
- Vysychání zatuhlého pojiva – voda se v této periodě částečně chemicky váže a zároveň se odpařuje. Zvyšují se mechanické pevnosti.
- Pozvolné dohydratování zatvrdlého pojiva pohlcováním vlhkosti z okolí. [31]

3.3. Požadavky na zpracování anhydritové maltoviny

Při zpracovávání anhydritové maltoviny je potřeba řídit se následující pravidly:

1. Nelze směšovat s vápnem ani s cementem, protože by vlivem síranového rozpínání mohlo dojít k úplné degradaci výrobku
2. Maltovina je velice citlivá na množství přidávané vody
3. Poměr maltoviny a plniva nemá překročit poměr této maltoviny k plnivu 1:3
4. Dílce vyrobené z anhydritové maltoviny lze spojovat a omítat pouze touto maltovinou
5. Může se používat jen v trvale suchém prostředí
6. Při teplotě 32 °C se tuhnutí zpomaluje a při 41 °C se úplně zastavuje.
7. Anhydrit nemůže být skladován delší dobu než 6 týdnů. Jinak, především při určité vlhkosti, značně klesá jeho pevnost. [17]

3.4. Využití anhydritové maltoviny

Anhydritová maltovina představuje velmi dobrý surovinový základ pro přípravu suchých i litých směsí pro samonivelační podlahové potěry. Další využití je i k přípravě suchých samonivelačních stěrek, většinou ve směsi s α – sádrou, která dosahuje vyšších pevností v kratších časovém horizontu. Anhydritovou maltovinu můžeme využít i pro malty pro zdění a omítání. [18]

4. Anhydritové potěry

Anhydritové potěry jsou moderním materiálem pro realizaci staveb s vysokou rovinatostí. Jedná se o potěr na bázi bezvodného síranu vápenatého, jenž je základem pojiva pro tyto lité potěry. Přidáním dalších chemických přísad ovlivňujících rychlosti tuhnutí a množství použité vody je získáno pojivo dodávající těmto litým směsím patřičné vlastnosti. Další složkou je kamenivo frakce 0–4 mm a čistá voda. Směs všech těchto komponent je konečným produktem, který můžeme označit jako „Anhydritový litý potěr“. [33]

4.1. Použití

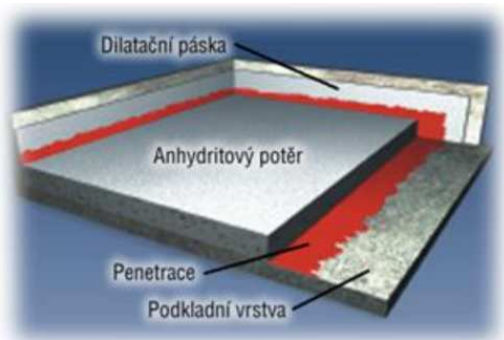
Anhydritové potěry jsou vhodné jako podkladní podlahové vrstvy ve vnitřních suchých prostorech všech typů bytové, občanské, ale i průmyslové výstavby, v novostavbách i rekonstrukcích. Anhydritové potěry není vhodné používat v místech s trvalou vlhkostí. Takovými místy lze rozumět okolí bazénů, veřejná WC, umývárny, velkokapacitní kuchyně, sauny, prádelny atd. V bytové výstavbě lze za určitých podmínek anhydritový potěr aplikovat i do místností s vyšší krátkodobou vlhkostí (WC, koupelny). Po dalších úpravách lze anhydritový potěr použít i jako finální nášlapnou vrstvu. Obecně můžeme říci, že anhydritové potěry lze bez problémů použít v různých konstrukcích až do zatížení 5 kN/m², v případě vyšších zatížení je nutná konzultace s výrobcem. Výjimkou nejsou ani aplikace ve výrobních halách. [33]

4.2. Druhy potěrů dle konstrukce

Podlahové konstrukce dělíme zejména podle skladby podlahového souvrství. Nejčastější jsou použití jako spojený potěr, potěr na oddělovací vrstvě, plovoucí potěr nebo vytápěný potěr.

4.2.1. Spojený potěr

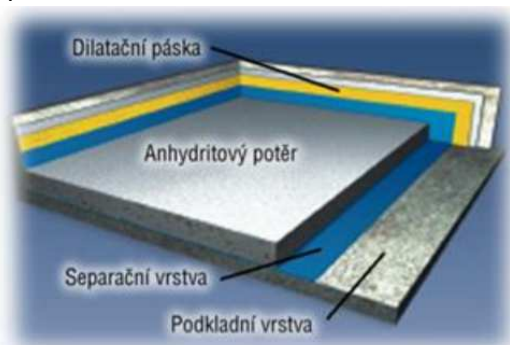
Jedná se o potěr pevně spojený s podkladní vrstvou v celé ploše. Mezi těmito vrstvami je tak vyloučen vodorovný posun. Z jednotlivých konstrukčních řešení je spojený potěr ten, který snese největší zatížení. Velmi důležitá je penetrace podkladu.



Obrázek 6: Skladba spojeného potěru [33]

4.2.2. Potěr na oddělovací vrstvě

Jedná se o konstrukční řešení, kdy je na pevném podkladu položena separační vrstva (igelitová fólie, voskový papír) a anhydritový potěr je realizován na tuto vrstvu. Podkladní vrstva není spojena s potěrem a je možný vodorovný pohyb mezi nimi. Jsou umožněny nezávislé pohyby podkladu a roznášecí vrstvy anhydritového potěru, třeba v důsledku rozdílných teplot.

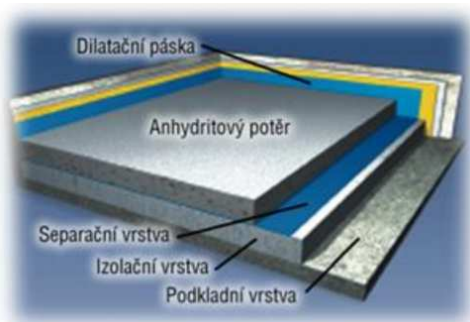


Obrázek 7: Skladba potěru na oddělovací vrstvě [33]

4.2.3. Plovoucí potěr

Je variantou, kdy je roznášecí deska anhydritového potěru v celé ploše od podkladu oddělena izolační vrstvou (tepelně izolační nebo zvukově izolační). Jedná se o nejčastěji používanou variantu konstrukce, jelikož se zde zvýrazňují technické

možnosti anhydritových potěrů, zejména pak možnost použití menší vrstvy ve prospěch izolace.



Obrázek 8: Skladba plovoucího potěru [33]

4.2.4. Potěr pro dutinové podlahy

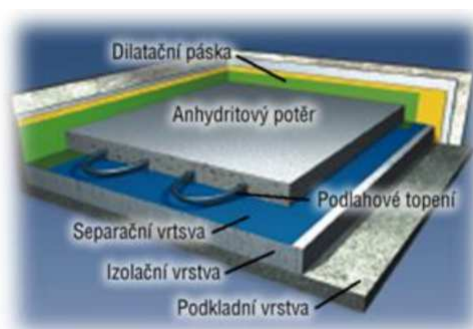
Je vhodnou variantou v kancelářských objektech, kde je předpoklad časté změny instalací (počítačové sítě atd.) Základem je dutinová konstrukce, na kterou je položena separační folie. Na tuto folii je pak realizován anhydritový potěr obvyklým způsobem. Opět je zde umožněn nezávislý pohyb roznášecí desky na podkladu.



Obrázek 9: Skladba potěru pro dutinové podlahy [33]

4.2.5. Vytápěný potěr

Je druhou nejčastěji používanou variantou konstrukčního řešení moderních podlah. Uspořádáním je téměř totožný s plovoucím potěrem s tím rozdílem, že do vrstvy anhydritového potěru je zabudováno podlahové topení. Toto topení může být vodní nebo elektrické. [33]



Obrázek 10: Skladba vytápěného potěru [33]

5. Normové požadavky na pojiva a maltové směsi

Síranovými pojivy a maltami se zabývají následující normy:

- ČSN 74 4505: Podlahy – společná ustanovení.
- ČSN EN 13813: Potěrové materiály a podlahové potěry – Potěrové materiály - Vlastnosti a požadavky.
- ČSN EN 13318: Potěrové materiály a podlahové potěry – Definice.
- ČSN EN 13454-1: Pojiva, kompozitní pojiva a průmyslově vyráběné maltové směsi pro podlahové potěry ze síranu vápenatého - Část 1: Definice a požadavky.
- ČSN EN 13454-2+A1: Pojiva, kompozitní pojiva a průmyslově vyráběné maltové směsi pro podlahové potěry ze síranu vápenatého - Část 2: Zkušební metody.
- ČSN EN 13982-1: Zkušební metody potěrových materiálů – Část 1: Odběr vzorků, zhotovení a ošetřování zkušebních těles.
- ČSN EN 13982-2: Zkušební metody potěrových materiálů – Část 2: Stanovení pevnosti v tahu za ohybu a pevnosti v tlaku.

5.1. Druhy pojiv a průmyslově vyráběných maltových směsí

5.1.1. Pojivo ze síranu vápenatého (CAB)

Pojivo ze síranu vápenatého (CAB) sestávající z různých forem síranu vápenatého, které po hydrataci mají pojivové vlastnosti a mohou obsahovat příměsi a přísady.

5.1.2. Kompozitní pojivo ze síranu vápenatého (CAC)

Kompozitní pojivo ze síranu vápenatého (CAC) sestávající z pojiva ze síranu vápenatého (CAB) a dalších přísad.

5.1.3. Průmyslově vyráběné maltové směsi (CA)

Průmyslově vyráběné maltové směsi (CA) sestávají z pojiv, kompozitních pojiv a kameniv a mohou obsahovat přísady a příměsi. Mohou být suché nebo mohou obsahovat vodu. Hodnoty vlastností určující použitelnost kameniva pro použití do

průmyslově vyráběných maltových směsí musí být zaznamenány do výrobní dokumentace systému řízení výroby. [28]

Podle způsobu výroby mají být průmyslově vyráběné maltové směsi vhodné pro nanášení při jedné ze tří konzistencí: zavhlé, plastické, tekuté.

Průmyslově vyráběné maltové směsi mohou být vyráběny a dodávány jako:

- a) Předem dávkované (suché), jejichž složky jsou plně dávkovány průmyslově, dodávané na staveniště, kde jsou zamíchány podle pokynů a podmínek výrobce.
- b) Předem průmyslově umísené (suché), dodávané na staveniště, kde se zamíchají s dávkou vody.
- c) Předem průmyslově umíchané (vlhké), dodávané na staveniště k přímému použití.

5.2. Požadavky na pojiva (CAB; CAC)

Rozdíl mezi jednotlivými pojivy je především v obsahu síranu vápenatého. Pro pojiva CAB platí požadavek, že obsah síranu vápenatého musí být vyšší než 85 %. U kompozitních pojiv CAC platí, že obsah síranu vápenatého musí být v rozmezí od 50 do 85 %.

U obou pojiv musí být hodnota $\text{pH} \geq 7,0$. Počátek tuhnutí musí nastat minimálně po 30 minutách a konec tuhnutí nastane do 12 hodin. Smrštění se musí pohybovat v rozmezí $\pm 0,2$ mm/m. [28]

Tabulka 2: Pevnosti pojiv CAB a CAC uvedené jako charakteristické hodnoty [28]

Pevnostní třída	Nejmenší pevnosti v tahu za ohybu [MPa]		Nejmenší pevnost v tlaku [MPa]	
	3 dny	28 dní	3 dny	28 dní
20	1,5	4,0	8,0	20,0
30	2,0	5,0	12,0	30,0
40	2,5	6,0	16,0	40,0

5.3. Požadavky na průmyslově vyráběné maltové směsi (CA)

Konzistence průmyslově vyráběných potěrových materiálů se uvádí v milimetrech. Rozlišujeme 3 druhy směsí dle konzistence:

Tekuté maltové směsi – hodnota rozlití musí být ≥ 220 mm, směr se nesmí odměšovat.

Plastické maltové směsi – hodnota rozlití musí být v rozmezí 150 až 220 mm.

Zavlhle maltové směsi – hodnota rozlití musí být v rozmezí 110 až 140 mm.

Doba zpracovatelnosti pro tekuté, plastické a zavhlé maltové směsi musí být ≥ 30 minut a počítá se u předem průmyslově umíchaných směsí od okamžiku ukončení přidávání vody do maltové směsi. [28]

5.3.1. Zařazení dle pevnosti v tlaku

Tabulka 3: Pevnostní třídy průmyslově vyráběných maltových směsí podle pevnosti v tlaku [28]

Třída	C5	C7	C12	C16	C20	C25	C30	C35	C40	C50	C60	C80
Pevnost v tlaku [MPa]	5	7	12	16	20	25	30	35	40	50	60	80
Pro síran vápenatý jsou třídy C12 a C60 doporučené												

5.3.2. Zařazení dle pevnosti v tahu

Tabulka 4: Pevnostní třídy průmyslově vyráběných maltových směsí podle pevnosti v tahu za ohybu [28]

Třída	F1	F2	F3	F4	F5	F6	F7	F10	F15	F20	F30	F40	F50
Pevnost v tahu za ohybu [MPa]	1	2	3	4	5	6	7	10	15	20	30	40	50
Pro síran vápenatý jsou třídy F3 a F20 doporučené													

Dále kromě výše uvedeného musí průmyslově vyráběné maltové směsi vyhovovat také požadavkům na reakci na oheň, uvolňování nebezpečných látek, propustnost vodních par, kročejovou neprůzvučnost, tepelnou odolnost nebo odolnost proti chemickým vlivům. Zkouška odolnosti proti chemickému vlivu není nutná, protože podlahové potěry ze síranu vápenatého se nesmějí používat pro horní povrchovou vrstvu, a proto nejsou vystaveny žádnému chemickému vlivu. [28]

6. Dosažené výsledky předchozích výzkumů na ústavu THD

V oblasti problematiky a výzkumu anhydritových poživ byla na ústavu THD zpracována řada prací, která se touto problematikou zabývala. Předmětem zkoumání bylo hlavně buzení anhydritů různými druhy síranových, zásaditých nebo směsných budičů.

Použity byly tyto budiče:

➤ Síranové

- Síran draselný – K_2SO_4
- Síran sodný – Na_2SO_4
- Síran železnatý heptahydrát – $FeSO_4 \cdot 7H_2O$
- Síran železitý hydrát – $Fe_2(SO_4)_3$
- Síran amonný – $(NH_4)_2SO_4$
- Dichroman sodný dihydrát – $Na_2CrO_7 \cdot 2H_2O$
- Síran měďnatý pentahydrát $CuSO_4 \cdot 5H_2O$
- Síran hořečnatý heptahydrát - $MgSO_4 \cdot 7H_2O$
- α – sádra Gaprom
- kombinovaný budič dichroman sodný a síran sodný

➤ Zásadité

- Portlandský cement CEM I 42,5 R
- Hlinitanový cement 52,5 Lafarge
- Popílek Dětmarovice
- Vápenný hydrát CL 90
- Chlorid vápenatý – $CaCl_2$

➤ Směsné

- Síran sodný a portlandský cement
- Síran železitý hydrát a síran sodný
- Portlandský cement, chlorid vápenatý a síran sodný
- Vápenný hydrát, chlorid vápenatý a síran sodný

Z dosažených výsledků lze konstatovat, že prakticky všechny budiče prokázaly katalytický účinek. Nejlepšího účinku buzení anhydritové maltoviny bylo dosaženo při použití síranových budičů nebo také směsných budičů. U síranových budičů se jako nejúčinnější ukázal síran sodný. Bylo dosaženo pevností v tlaku téměř 20 MPa po 28 dnech. Dále byl snížen počátek tuhnutí z 6 hodin u vzorku bez aktivátoru na cca 30 minut při použití síranu sodného. Ještě lepších výsledků bylo dosaženo při použití směsného budiče síranu sodného a portlandského cementu. To bylo dosaženo pevnosti v tlaku atakující hodnotu 35 MPa po 28 dnech. Počátek tuhnutí byl snížen z 8 hodin na přibližně 1 hodinu. Dalších skvělých výsledků bylo dosaženo při použití směsného budiče složeného z portlandského cementu, chloridu vápenatého a síranu sodného. V tomto případě bylo dosaženo pevností v tlaku po 28 dnech 29 MPa. Došlo také ke snížení počátku tuhnutí z 13 hodin na 1 hodinu. Další výrazné urychlení počátku a doby tuhnutí vykazovalo použití síranu draselného.

U budícího efektu vyvolaného použitím pentahydrátu síranu měďnatého bylo pozorováno masivní bobtnání čerstvé směsi. Toto bobtnání bylo pozorováno i při použití hydrátu síranu železitého.

Dalším výzkumem bylo zjištěno, že při použití budičů ve vyšších koncentracích, dochází ke vzniku komplexních solí, které byly identifikovány. Jedná se zejména o komplexní soli eugsterit, syngenit, hydrát síranu sodného mirabilit a při modifikaci síranem amonným dochází ke vzniku podvojně soli koktait. [30] [34] [35]

Dále byl na ústavu THD zpracován výzkum v oblasti anhydritových malt, který byl zaměřen hlavně na druh a množství plastifikační přísady. Testovány byly především plastifikátory Sika ViscoCrete a plastifikátory Melment. [36]

II. Experimentální část

7. Cíl

Cílem experimentální části diplomové práce je příprava pojivových a maltových směsí na bázi síranu vápenatého určeného pro výrobu samonivelačních směsí a jejich další vývoj, zejména zaměřený na budící přísady.

8. Metodika a postup prací

Metodicky byla práce rozdělena do tří etap. V rámci první etapy byla hlavní vstupní surovina Anhydrit podrobena mineralogickému rozboru. Dále se pak věnuje návrhu budičů hydratace anhydritu a jejich dávkování na základě předchozího výzkumu na ústavu THD a dostupné literatury [38]. Poté následovala příprava navržených anhydritových past s odpovídajícím typem budiče, vizuální posouzení jednotlivých namíchaných směsí a odzkoušení základních technologických vlastností.

Druhá etapa se zabývá průběhem hydratačního procesu. Ten byl sledován pomocí X – ray difrakční analýzy (XRD analýzy) a diferenčně termické analýzy (DTA).

Třetí etapa se zabývá návrhem anhydritových malt. Složení bylo navrženo podle výsledků dosažených v první etapě a také podle předchozího výzkumu na THD zabývající se touto problematikou. Navržené maltové směsi byly podrobeny základním zkouškám technologických vlastností.

8.1. První Etapa

Nejprve byl proveden mineralogický rozbor vstupní suroviny, kterým byl přírodní anhydrit. Výsledky rozboru jsou uvedeny v kapitole 10. *Použité suroviny*. Dále byly dle předchozího studia navrženy vhodné budiče anhydritových past. Zástupcem síranových budičů byl síran sodný, který už byl použit v mnoha předchozích pracích, a síran draselný. Směsné budiče se skládaly ze síranu sodného či draselného v kombinaci s portlandským cementem nebo vápenným hydrátem. Receptury anhydritových past jsou uvedeny v tabulce č. 5. Místo čísel jsou jednotlivé receptury označeny zkratkami, které symbolizují použité aktivátory.

Tabulka 5: Receptury anhydritových past

Receptura	Označení	Vybrané budiče a jejich zastoupení [%]			
		Na ₂ SO ₄	K ₂ SO ₄	CEM I 42,5R	Ca(OH) ₂
1	AH	-	-	-	-
2	N	1	-	-	-
3	K	-	1	-	-
4	N+C	1	-	4	-
5	K+C	-	1	4	-
6	N+2V	1	-	-	2
7	K+2V	-	1	-	2
8	N+4V	1	-	-	4
9	K+4V	-	1	-	4

Následovala příprava jednotlivých surovin k výrobě směsí, které se skládaly z odpovídajícího množství anhydritu a navrženého druhu a odpovídajícího množství budiče. Směsi byly řádně zhomogenizovány a byly na nich provedeny následující zkoušky technologických vlastností:

- *Stanovení normální konzistence:* postup zkoušky byl proveden v souladu s normou ČSN EN 196 – 3. [38] K tomu byl používán Vicatův přístroj s penetračním válečkem. Výsledkem zkoušky je průnik penetračního válečku do zkoumaného vzorku, hloubka průniku penetračního válečku byla stanovena na hodnotu 6 ± 1 mm.
- *Stanovení počátku tuhnutí:* Tato zkouška byla rovněž provedena pomocí Vicatova přístroje opatřeného penetrační jehlou. Postup této zkoušky byl proveden dle normy ČSN EN 196 – 3. [38]
- *Objemová hmotnost čerstvé směsi:* Poté, co byla na všech směsích stanovena kaše normální konzistence, byly ze všech směsí vytvořeny zkušební vzorky. Směs byla naplněna do ocelových trojforem 40×40×160 mm. Formy byly před i po naplnění směsí zváženy, aby byla zjištěna objemová hmotnost směsi v čerstvém stavu. Naplněné formy byly pak zabaleny PE fólií a byly uloženy do police. Po 24 hodinách byla PE fólie odstraněna a vzorky byly odformovány. Dále byly vzorky exponovány v laboratorním prostředí po dobu 1 dne, 3 dní, 7 dní, 14 dní, 28 dní, 56 dní a 90 dní. Následně se na nich stanovily technologické vlastnosti.

Současně bylo provedeno vizuální posouzení na čerstvé směsi a v průběhu doby expozice.

- *Sušení vzorků:* Vždy před stanovením technologických vlastností byly vzorky uloženy do laboratorní sušárny při teplotě 40 °C na dobu 120 minut.
- *Objemová hmotnost ztvrdlé směsi:* Po vyjmutí ze sušárny byla stanovena objemová hmotnost ztvrdlé směsi
- *Pevnostní zkoušky:* Další v pořadí byly pevnostní zkoušky, konkrétně pevnost v tahu za ohybu a pevnost v tlaku. Tyto zkoušky byly provedeny v souladu s normou ČSN EN 196-1 [39]
- *Odběr vzorků:* V průběhu pevnostních zkoušek byly z každé receptury odebírány zlomky zkušebních těles, které byly následně rozemlety pomocí vibračního mlýna na takovou velikost, aby propadly sítím 0,063 mm.
- *Umrtvování:* Dále byly tyto vzorky rozmíchány v izopropylalkoholu a přefiltrovány pomocí filtračních papírů. Následně byly ještě dvakrát propláchnuty izopropylalkoholem z důvodu zastavení hydratačního procesu. Následně byly uloženy do mrazícího boxu při teplotě - 20 °C. Takto připravené vzorky byly dále použity pro zkoušky, kterými se zabývala druhá etapa.

8.2. Druhá etapa

V rámci druhé etapy byla provedena XRD analýza, pomocí níž bylo stanoveno mineralogické složení vzorků ve stáří 3, 28 a 56 dní. Tato kvalitativní analýza slouží k určení zastoupení základních minerálů (anhydrit a sádrovec) s cílem zjištění časové přeměny anhydritu II na sádrovec. Dále také slouží ke stanovení dalších hydratačních produktů, vzniklých v důsledku účinků jednotlivých budičů. Jedná se o komplexní soli nebo vzniklé hydráty budičů či zbytky nezreagovaných budičů.

Dále byla provedena termická analýza, aby se zjistil stupeň hydratace anhydritu na sádrovec. Pro kvantitativní účely bylo vypočteno procentuální zastoupení sádrovce po 3, 28 a 56 dnech, pomocí průběhu diferenčně termických (DT) a termogravimetrických (TG) křivek.

8.3. Třetí etapa

Na základě výsledků dosažených v první etapě a při dosavadním výzkumu na ústavu THD byly navrženy anhydritové maltové směsi, jejichž receptury jsou uvedeny v tabulce č. 6. Malty se skládaly z anhydritu, křemičitého písku, jako budič byl vybrán síran sodný, plastifikátoru Melment a redispergovaného polymeru (RPP). Pro přípravu anhydritových malt se stanovila konstantní hodnota konzistence. Hodnota rozlití byla stanovena na hodnotu 230 ± 5 mm.

Tabulka 6: Receptury anhydritových malt

označení	REF		SM1		SM2		SM3	
	dávka z hm. pojiva [%]	m [g]	dávka z hm. pojiva [%]	m [g]	dávka z hm. pojiva [%]	m [g]	dávka z hm. pojiva [%]	m [g]
anhydrit	-	765	-	765	-	765	-	765
písek	-	935	-	935	-	935	-	935
Na ₂ SO ₄	-	-	1	7,65	1	7,65	1	7,65
plastifikátor	-	-	0,6	4,59	0,6	4,59	0,6	4,59
RPP	-	-	-	-	1	7,65	2	15,3

Jednotlivé složky malt byly naváženy v předepsaném množství a zhomogenizovány. Následně byly podrobeny následujícím zkouškám.

- Nejprve byl proveden síťový rozbor kameniva, aby bylo zjištěno zastoupení jednotlivých frakcí a křivka zrnitosti.
- Po smíchání suché směsi s vodou byla provedena zkouška stanovení konzistence metodou střešacího stolku. Zadaný předpis na hodnotu konzistence byl 230 ± 5 mm.
- Jakmile byla stanovena konzistence, byly ze všech maltových směsí vytvořeny zkušební vzorky. Tyto vzorky se skládaly z trojforem 40×40×160 mm. Formy byly před naplněním i po naplnění zváženy, aby byla zjištěna objemová hmotnost směsí v čerstvém stavu. Po naplnění byly trojformy zakryty PE folií a

uloženy do police po dobu 24 hodin. Po uplynutí 24 hodin byla PE fólie odstraněna a vzorky byly odformovány a uloženy v laboratorním prostředí po dobu 3 nebo 28 dní. Následně byly provedeny pevnostní zkoušky.

- Před provedením pevnostních zkoušek byly vzorky zváženy a změřeny, aby byla zjištěna objemová hmotnost ve ztvrdlém stavu. Poté byla zjištěna pevnost v tahu za ohybu a pevnost v tlaku.

9. Použité přístroje a vybavení

- **Zkušební formy**

Pro výrobu zkušebních těles byly použity ocelové trojformy o normových rozměrech 40 × 40 × 160 mm.

- **Vicatův přístroj**

Byl použit pro stanovení kaše normální konzistence a pro zjištění počátku tuhnutí.

- **Střásací stůl dle ČSN EN 1015 – 3**

Pomocí jej byla stanovena konzistence anhydritových malt.

- **Vibrační stůl**

Pro zhutňování anhydritových past a malt byl použit vibrační stůl BS VIB-03A. Dle ČSN EN 196-1 je vibrační stůl nastaven na dobu vibrace 2 minuty s amplitudou 0,75 mm.

- **Zatěžovací lis**

Zkoušení pevností probíhalo na zatěžovacím lisu. Pro zkoušky v tahu za ohybu byl použit lis s rozpětím 10 kN a přesností ± 0,05 kN. Pevnosti v tlaku se zjistily na lise o rozpětí 40 kN s přesností ± 0,2 kN a o rozpětí 200 kN s přesností ± 1 kN.

- **Vibrační mlýn**

Pro další zkoušky a rozemletí úlomků po pevnostních zkouškách sloužil laboratorní vibrační mlýn VM-3, nacházející se na ústavu TDH. Tento mlýn je určen pro mletí vzorků o navážce maximálně 200 g, velikosti zrn do 10 mm a

tvrdosti materiálu do stupně 9 dle Mohse. Přístroj se skládá z nádoby opatřené víkem. Uvnitř je umístěno šest pružin, na kterých je zavěšen mlecí talíř pevně připojený na elektromotor.

- **XRD Rentgenová difrakční analýza**

Byla stanovena pomocí přístroje PANalytical s PIXcel3D detektorem za podmínek:

- Záření Cu K – alpha,
- Vlnová délka 1,540598 Å,
- Napětí (kV)/proud (mA): 45/40,
- Liniový scan, Režim 1D,
- Rozsah měření 6,0 – 55,0 °2Theta
- Čas kroku 157,845 s,
- Velikost kroku 0,0131 s.

- **Diferenční termická analýza (DTA analýza)**

Byla provedena na derivatografu Mettler Toledo TGA/SDTA851e.

- **Elektronický pyknometr**

Měrná hmotnost anhydritu byla stanovena pomocí elektronického pyknometru Micromeritics AccuPyc II 1340 helium pycnometer.



Obrázek 11: Přístroj Micromeritics Accupyc II 1340 helium pycnometer

- **Blainův přístroj**

Stanovení měrného povrchu bylo provedeno dle ČSN EN 196 – 6 permeabilní metodou na Blainově přístroji ZEB PC Blaine Star.

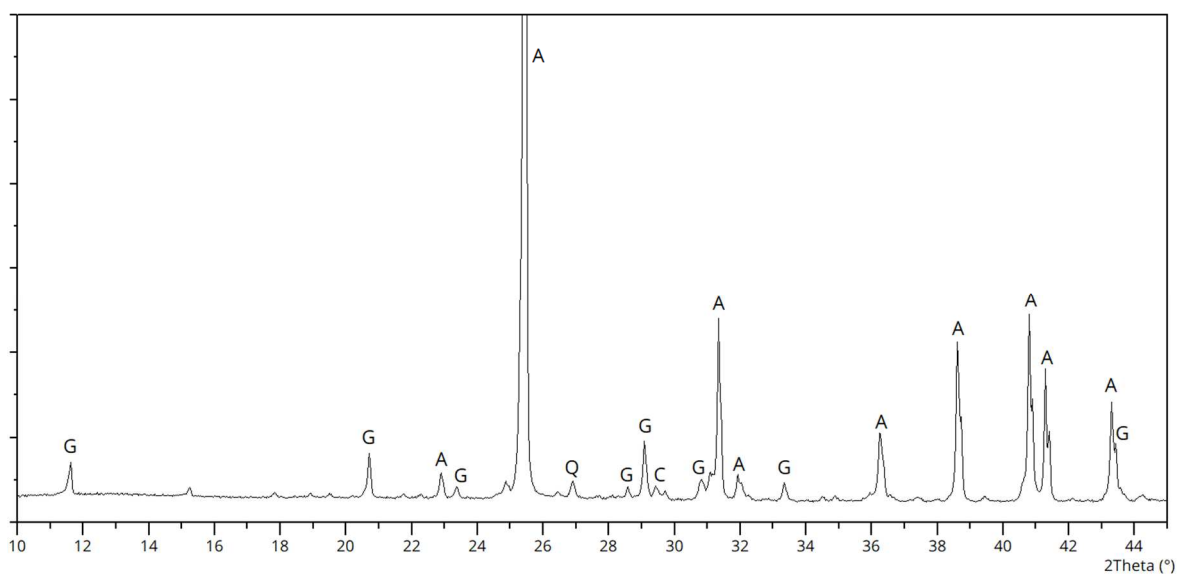


Obrázek 12: Blainův přístroj ZEB PC Blaine Star

10. Použité suroviny

- **Přírodní anhydrit**

Přírodní anhydrit, který byl použit při řešení této práce, byl dodán firmou Morfico ve 2 barelech o celkové hmotnosti asi 80 kg. Jedná se o anhydrit těžený v Polsku. Mineralogické složení bylo stanoveno XRD analýzou, výstup této analýzy je zobrazen na obrázku č. 8.



Obrázek 13: Rentgenogram přírodního anhydritu

XRD analýzou byly identifikovány tyto minerály:

- A – Anhydrit II, CaSO_4 (2Theta = 25,406; 31,339; 40,784 °)
- G – Sádrovec, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (2Theta = 11,589; 20,722; 29,111 °)
- C – Kalcit, CaCO_3 (2Theta = 29,406 °)
- Q – Křemen, SiO_2 (2Theta = 26,561 °)

Měrná hmotnost: $2953 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$

Měrný povrch: $319 \text{ m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$

- **Síran sodný bezvodný – Na_2SO_4**

Používaný síran sodný byl dodán firmou PENTA Chrudim. Dodávaný byl v práškové formě jako bezvodný s čistotou minimálně 99 %.

Skupenství: pevné

Barva: bílý

Hodnota pH: 5,2 – 8 při 50 g/l při 20 °C

- **Síran draselný – K_2SO_4**

Dodavatelem síranu draselného byla rovněž společnost PENTA Chrudim. Byl dodáván v práškové formě o čistotě minimálně 99 %.

Skupenství: pevné

Barva: bílý

Hodnota pH: 5,2 – 8,5 při 50 g/l při 20 °C

- **Portlandský cement**

Byl použit portlandský cement CEM I 42,5 R, který dodává společnost Českomoravský cement a.s. ze závodu Mokrý. Plnil funkci vnějšího budiče.

Vlastnosti cementu jsou uvedeny v tabulkách č. 7 a č. 8.

Tabulka 7: Chemické složení cementu CEM 42,5 R Mokrý [40]

Chemické složení [%]								
CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	SO ₃	Cl ⁻	K ₂ O	Na ₂ O
64,2	19,5	4,7	3,2	1,3	3,2	0,05	0,8	0,1

Tabulka 8: Fyzikální a mechanické vlastnosti cementu CEM I 42,5 R Mokrý [40]

Parametr		Průměrná hodnota
Pevnost v tlaku [MPa]	1 den	14
	7 dní	53
	28 dní	60
Pevnost v tahu za ohybu [MPa]	1 den	4
	7 dní	8
	28 dní	9
Normální konzistence [%]		27,3
Počátek tuhnutí [min]		184
Konec tuhnutí [min]		241
Objemová stálost [mm]		0,9
Měrný povrch [m ² ·kg ⁻¹]		414
Měrná hmotnost [kg·m ⁻³]		3110
Sypná hmotnost [kg·m ⁻³]		1200 – 1600
Hydratační teplo [J·g ⁻¹]		310

- Vápenný hydrát – Ca(OH)₂

Byl použit vápenný hydrát PROFI Vápenný hydrát (PROFI Jurat Kalk) dodaný společností Profibaustoffe, s.r.o. Vápenný hydrát sloužil také jako vnější budič. Vyniká velmi dobrou čistotou a vysokým obsahem CaO.

Tabulka 9: Chemické složení Profi vápenného hydrátu (Jurat Kalk) [41]

Chemické složení [%]			
CaO + MgO	MgO	CO ₂	SO ₃
≥ 93,1	≤ 5,0	≤ 4,0	≤ 4,0
Sypná hmotnost: cca 425 kg·m ⁻³			

- Izopropylalkohol - C₃H₈O

Izopropylalkohol dodala společnost PENTA Chrudim. Byl využíván při umrtvování vzorků anhydritových past. Jeho čistota je minimálně 99,8 %.

- **Kamenivo**

Jedná se o slévárenský písek, obsah SiO_2 nad 99 %.

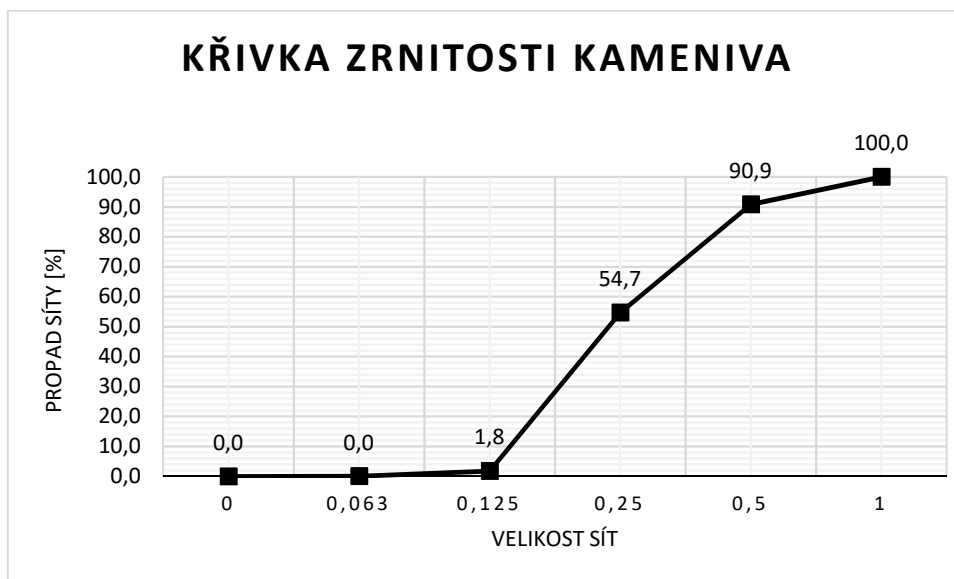


Gráfico 1: Křivka zrnitosti slévárenského písku

- **Plastifikační přísada Melment F 217 G**

Byla použita plastifikační přísada Melment F 217 G. Tento plastifikátor je založen na bázi sulfonovaného polykondenzačního produktu Melaminu a je primárně určen pro pojiva na bázi síranu vápenatého. Jedná se o bílý prášek s doporučeným dávkováním od výrobce 0,2 – 2 % z hmotnosti pojiva.

- **Redispergovaný polymer (RPP)**

Jedná se o polymer na bázi Ethylenvinylacetátu (EVA). Je složený z ethylenu a vinylacetátu, vyráběný nejčastěji emulzní polymerací.

11. Vyhodnocení

11.1. První etapa

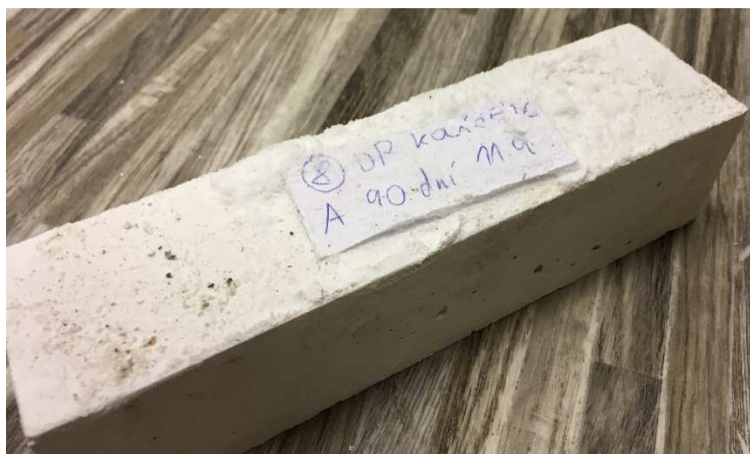
11.1.1. Vizuální posouzení namíchaných směsí

Při vizuálním posouzení všech směsí neshledáváme mezi nimi nějaké zásadní rozdíly. Vstupní suroviny byly všechny kromě cementu bílého zbarvení, ten má šedé zbarvení. Proto pasty, obsahující jako budič cement, měly mírně šedé zbarvení. Všechny ostatní pasty byly zbarveny do bíla nebo mírně béžova. U všech směsí nebyla upozorována žádná negativa při míchání, stanovování kaše normální konzistence nebo odformování. Drobné problémy se vyskytly jen u referenční směsi, kde nebyl použit žádný budič. Po odformování po 24 hodinách neměly vzorky dostatečnou pevnost, proto při neopatrném zacházení docházelo k poškození vzorku nebo ke změně tvaru, a proto byly tyto vzorky odformovány až po 48 hodinách. Dále lze pozorovat agresivní působení anhydritu, které v kombinaci s vysokou vlhkostí směsi, naleptávalo ocelovou formu. Docházelo k vytváření rzi na povrchu ocelové formy, jak ukazuje obrázek č. 14. Stává se to z důvodu toho, že anhydrit má mírně kyselé pH (5-6) a forma byla přikrytá PE fólií, povrch formy byl v prostředí s vysokou vlhkostí. Stejně chování lze pozorovat i u směsí N a K (směsi, kde byly použity jako budiče síran sodný a draselný), ovšem ne v takovém měřítku.



Obrázek 14: Agresivní působení referenčního vzorku na ocelovou formu

Dále pak lze pozorovat vznik tzv. sintrové vrstvy. Nejvýraznější projev vzniku sintrové vrstvy je pozorovatelný u směsi s kombinací budiče síranu sodného a 4 % vápenného hydrátu, jak je vidět na obrázku č. 15.



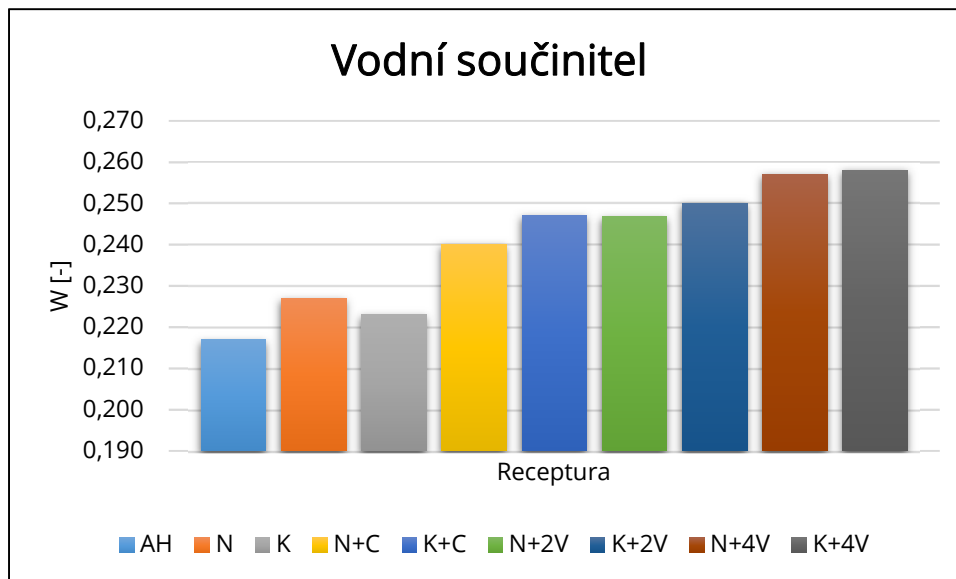
Obrázek 15: Sintrová vrstva na vzorku modifikovaném budičem síranem sodným a vápenným hydrátem v koncentraci 4 %

11.1.2. Čerstvé anhydritové pasty

Dosažené hodnoty vlastností čerstvých anhydritových past uvádí tabulka č.10 a graf č. 2.

Tabulka 10: Vlastnosti čerstvých anhydritových past

Receptura	Označení	W [-]	Penetrace [mm]	OH čerstvé pasty [kg·m ⁻³]	Počátek tuhnutí [min]
1	AH	0,217	5	2150	410
2	N	0,227	6	2160	75
3	K	0,223	6	2160	95
4	N+C	0,240	7	2135	60
5	K+C	0,247	6	2085	80
6	N+2V	0,247	7	2095	35
7	K+2V	0,250	7	2085	45
8	N+4V	0,257	6	2085	40
9	K+4V	0,258	7	2070	45



Graf 2: Vodní součinitel anhydritových past

Pohlédneme-li na množství vody v jednotlivých anhydritových pastách, zjistíme, že nejmenší dávku vody potřebovala referenční směs bez budiče. Referenční směs dosáhla vodního součinitele 0,217. U všech ostatních směsí je patrný nárůst spotřeby vody při zachování stejné konzistence směsi. Je to způsobeno hydroskopičností použitých síranů a dále také tím, že je potřeba více vody na obalení zrn cementu nebo vápenného hydrátu. Nejvyšší spotřebu vody při zachování stejné konzistence vyžadovaly směsi obsahující 4 % vápenného hydrátu. Vodní součinitel dosáhl hodnoty téměř 0,26 u směsi se síranem sodným, ale i síranem draselným. Nárůst spotřeby vody oproti referenční směsi je tedy téměř 19%.

Hloubka penetrace, stanovená Vicatovým přístrojem s penetračním válečkem, byla u všech směsí stanovena na hodnotu 6 ± 1 mm, jak předepisuje norma ČSN EN 196-6.

Dosažené hodnoty objemové hmotnosti v čerstvém stavu korespondují s hodnotami vodního součinitele anhydritových past. Dalo by se říci, že se zvyšujícím se množstvím vody dochází k poklesu objemové hmotnosti. Nejvyšších hodnot dosahují jen směsi obsahující budič síran sodný, respektive síran draselný. Referenční směs dosáhla jen mírně nižší objemové hmotnosti. Při použití směsných budících přísad, došlo k výraznému poklesu objemové hmotnosti. Nejvýraznější je to u směsí

s vápenným hydrátem, je to způsobeno nízkou měrnou hmotností vápenného hydrátu. Homogenizací směsi vzniklo větší množství vzduchových pórů.

Počátek tuhnutí byl u referenčního vzorku stanoven na 410 minut. Všechny použité budiče počátek tuhnutí výrazně urychlily. Porovnáme-li směsi se síranem sodným a směsi se síranem draselným, zjistíme, že síran sodný urychluje počátek tuhnutí lépe než síran draselný. Tento fakt se projevil u všech směsí. Vůbec nejrychlejší počátek tuhnutí se dostavil u směsi se směsným budičem síranem sodným a 2 % vápenného hydrátu. Směs započala tuhnout za 35 minut. Počátek tuhnutí nastal obecně dřív u směsí, kde byl použit vápenný hydrát. Samotné síranové budiče nejsou tak účinné z hlediska urychlení počátku tuhnutí, oproti budičům směsným.

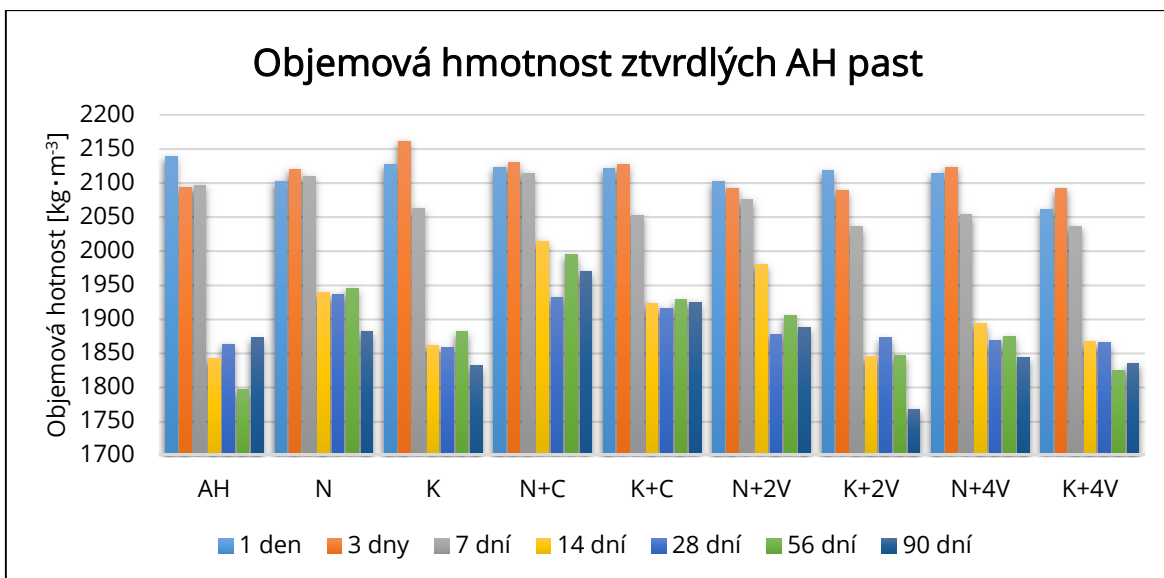
11.1.3. Ztvrdlé anhydritové pasty

Přehled dosažených výsledků technologických zkoušek na zatvrdlých anhydritových pastách je uveden v následujících tabulkách a grafech.

Výsledné hodnoty objemové hmotnosti ztvrdlých anhydritových past jsou uvedeny v tabulce č. 11 a grafické znázornění je znázorněno v grafu č. 3.

Tabulka 11: Objemová hmotnost ztvrdlých anhydritových past

Objemová hmotnost [kg·m ⁻³]								
Receptura	Označení	1 den	3 dny	7 dní	14 dní	28 dní	56 dní	90 dní
1	AH	2140	2090	2100	1840	1860	1800	1870
2	N	2100	2120	2110	1940	1940	1950	1880
3	K	2130	2160	2060	1860	1860	1880	1830
4	N+C	2120	2130	2110	2010	1930	1990	1970
5	K+C	2120	2130	2050	1920	1920	1930	1930
6	N+2V	2100	2090	2080	1980	1880	1900	1890
7	K+2V	2120	2090	2040	1840	1870	1850	1770
8	N+4V	2110	2120	2050	1890	1870	1870	1840
9	K+4V	2060	2090	2040	1870	1870	1820	1840



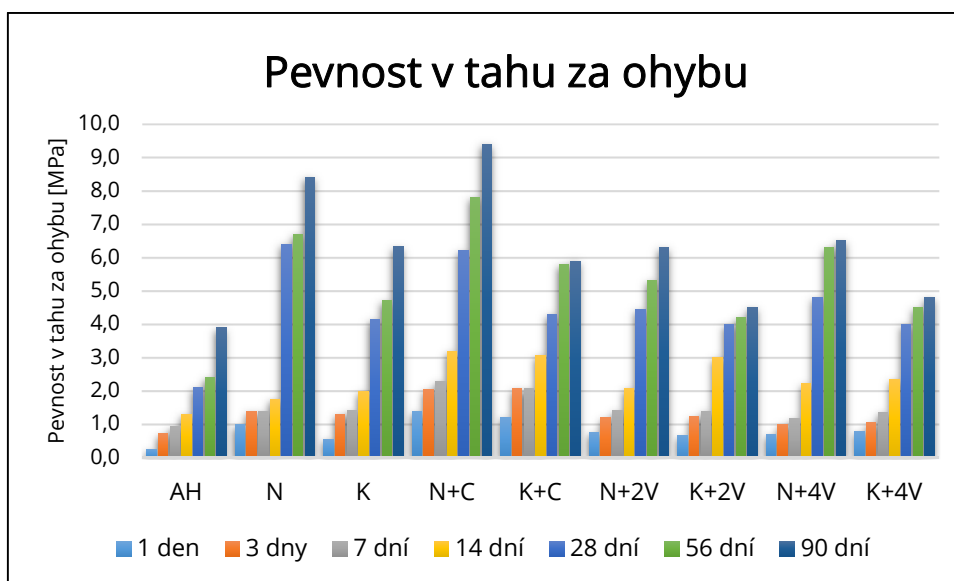
Graf 3: Objemová hmotnost ztvrdlých anhydritových past

Při porovnání objemových hmotností ztvrdlých anhydritových past je těžké určit jednoznačné závěry. Snad jen, že s přibývajícím dobou expozice dochází k poklesu objemové hmotnosti. Dále je patrné, že v prvních dnech expozice dochází jen k mírnému poklesu objemové hmotnosti. Tento jev trvá do 7. dne. Při srovnání objemové hmotnosti po 7 dnech a po 14 dnech zjistíme, že dojde ke skokovému poklesu objemové hmotnosti v množství 100 – 200 kg·m⁻³. Je to způsobeno tím, že dochází k hlavním hydratačním přeměnám. Od 14. dne až po konec měření po 90 dnech, je sledována stagnace poklesu nebo opět jen mírný pokles objemové hmotnosti. U referenční směsi bez budiče, směsi se směsným budičem síranem draselným a cementem a směsi se síranem draselným a vápenným hydrátem v dávce 4 %, je možné sledovat mírný nárůst objemové hmotnosti po 90 dnech. To je způsobeno přijímáním vzdušné vlhkosti po ukončení hydratačních přeměn. Nejvyšší objemové hmotnosti ve ztvrdlém stavu dosáhla směs s budičem síranem sodným a cementem. Mírně nižší objemové hmotnosti dosáhly pasty se síranem draselným a cementem a jen se síranem sodným. Nejnižších objemových hmotností dosáhly pasty se směsným budičem obsahující vyšší dávku vápenného hydrátu.

Výsledné hodnoty pevností v tahu za ohybu jsou uvedeny v tabulce č. 12 a graficky znázorněny v grafu č. 4.

Tabulka 12: Dosažené pevnosti v tahu za ohybu anhydritových past v závislosti na době expozice

Pevnost v tahu za ohybu [MPa]								
Receptura	Označení	1 den	3 dny	7 dní	14 dní	28 dní	56 dní	90 dní
1	AH	0,2	0,7	0,9	1,3	2,1	2,4	3,9
2	N	1,0	1,4	1,4	1,8	6,4	6,7	8,4
3	K	0,6	1,3	1,4	2,0	4,1	4,7	6,3
4	N+C	1,4	2,0	2,3	3,2	6,2	7,8	9,4
5	K+C	1,2	2,1	2,1	3,1	4,3	5,8	5,9
6	N+2V	0,8	1,2	1,4	2,1	4,4	5,3	6,3
7	K+2V	0,7	1,2	1,4	3,0	4,0	4,2	4,5
8	N+4V	0,7	1,0	1,2	2,2	4,8	6,3	6,5
9	K+4V	0,8	1,0	1,4	2,3	4,0	4,5	4,8



Graf 4: Pevnost v tahu za ohybu anhydritových past

Na základě dosažených výsledků pevnosti v tahu za ohybu můžeme učinit tyto závěry:

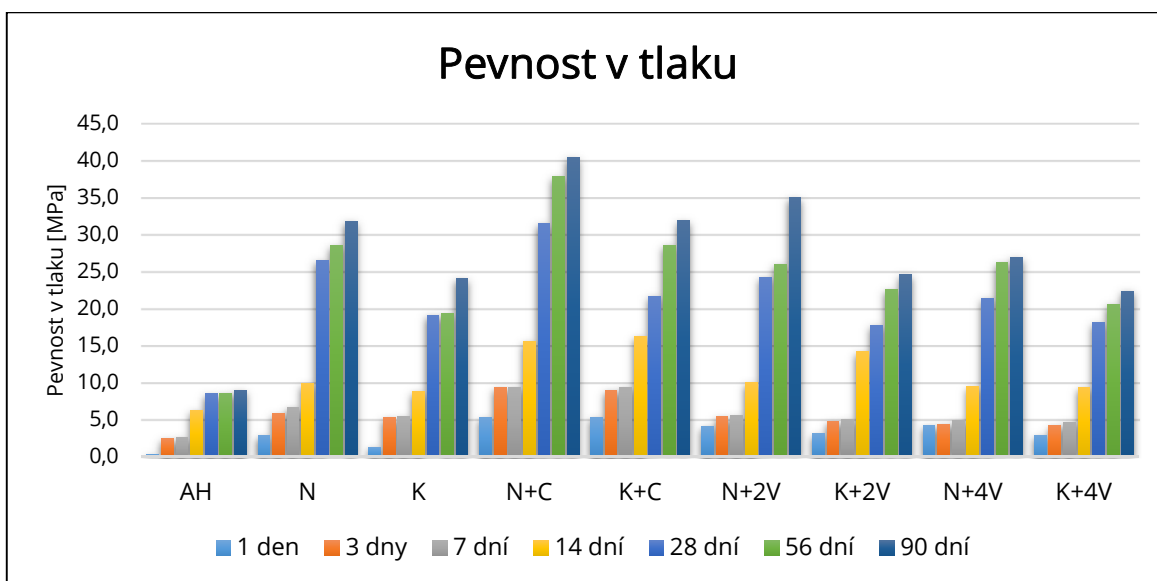
Na první pohled je patrné, že u všech vzorků dochází k vzestupu pevností s přibývajícím dobou expozice. Všechny pasty s budiči dosáhly vyšších pevností oproti referenční směsi. Při porovnání směsí se síranem sodným a síranem draselným zjistíme, že vyšších pevností bylo vždy dosaženo při použití síranu sodného. U past, obsahujících směsný budič s vápenným hydrátem, je patrné, že zvyšující dávka vápenného hydrátu měla jen minimální vliv na zvýšení pevnosti v tahu za ohybu. Směsi

se směsným budičem, který obsahuje cement, dosáhly vyšší pevnosti než směsi s vápenným hydrátem. Pasta aktivovaná jen síranem draselným také dosáhla vyšších pevností oproti směsím se směsnými budiči, které obsahují síran draselný. Nejlepších výsledků bylo dosaženo při použití budiče síranu sodného a směsného budiče síranu sodného a cementu. Nárůst pevnosti v tahu za ohybu oproti referenční směsi je více než dvojnásobný.

O dosažených pevnostech v tlaku anhydritových malt pojednává tabulka č. 13 a graficky znázorňuje graf č. 5.

Tabulka 13: Výsledné pevnosti v tlaku anhydritových past v závislosti na době expozice

Pevnost v tlaku [MPa]								
Receptura	Označení	1 den	3 dny	7 dní	14 dní	28 dní	56 dní	90 dní
1	AH	0,4	2,4	2,6	6,2	8,5	8,6	9,0
2	N	2,9	5,8	6,7	9,8	26,5	28,5	31,8
3	K	1,3	5,3	5,4	8,8	19,1	19,3	24,1
4	N+C	5,3	9,4	9,4	15,6	31,5	37,8	40,4
5	K+C	5,4	9,0	9,4	16,3	21,7	28,6	31,9
6	N+2V	4,1	5,4	5,5	10,0	24,3	26,0	35,0
7	K+2V	3,1	4,8	5,0	14,2	17,8	22,6	24,6
8	N+4V	4,2	4,4	4,9	9,5	21,4	26,2	26,9
9	K+4V	2,9	4,2	4,7	9,4	18,1	20,6	22,4



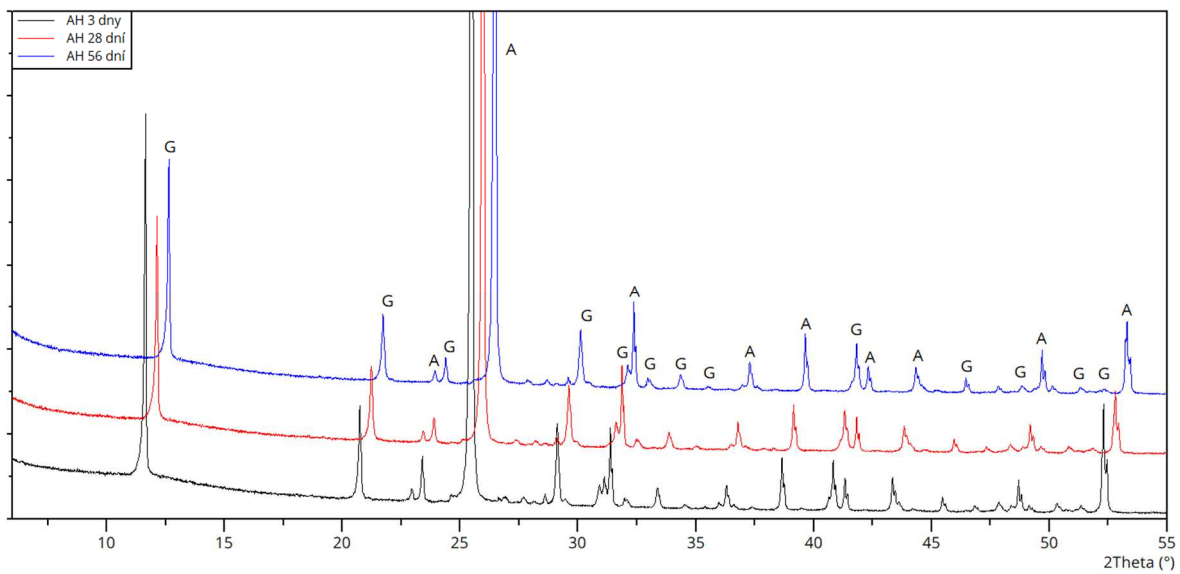
Graf 5: Pevnosti v tlaku anhydritových past v závislosti na době expozice

Stejně jako při srovnání pevností v tahu za ohybu, tak i při pevnosti v tlaku je hned patrné, že u všech směsí došlo ke zvýšení pevnosti v čase. Dále vidíme, že všechny modifikované směsi budiči dosáhly výrazně vyšších pevností než směs referenční nemodifikovaná. Vždy při použití síranu sodného bylo dosaženo vyšších pevností oproti síranu draselnému. V počátku hydratace není tento jev tolik patrný, ale při delší době uložení se rozdíly zvyšovaly. Při porovnání směsných budičů obsahujících vápenný hydrát byl pozorován fakt, že zvyšující se dávka vápenného hydrátu měla spíše negativní vliv na pevnosti, došlo k mírnému poklesu u směsí se 4 % vápenného hydrátu oproti těm, co obsahují 2 %. Při srovnání směsných budičů s cementem a vápenným hydrátem je zřetelné, že cement měl vyšší budící efekt oproti hydrátu a směsi dosáhly vyšších pevností. Nejvyšší pevnosti v tlaku bylo dosaženo u směsi, která obsahuje směsný budič síran sodný a cement. Tato směs dosáhla pevnosti 31,5 MPa po 28 dnech, což je nárůst oproti referenční směsi bez budiče o 270 %.

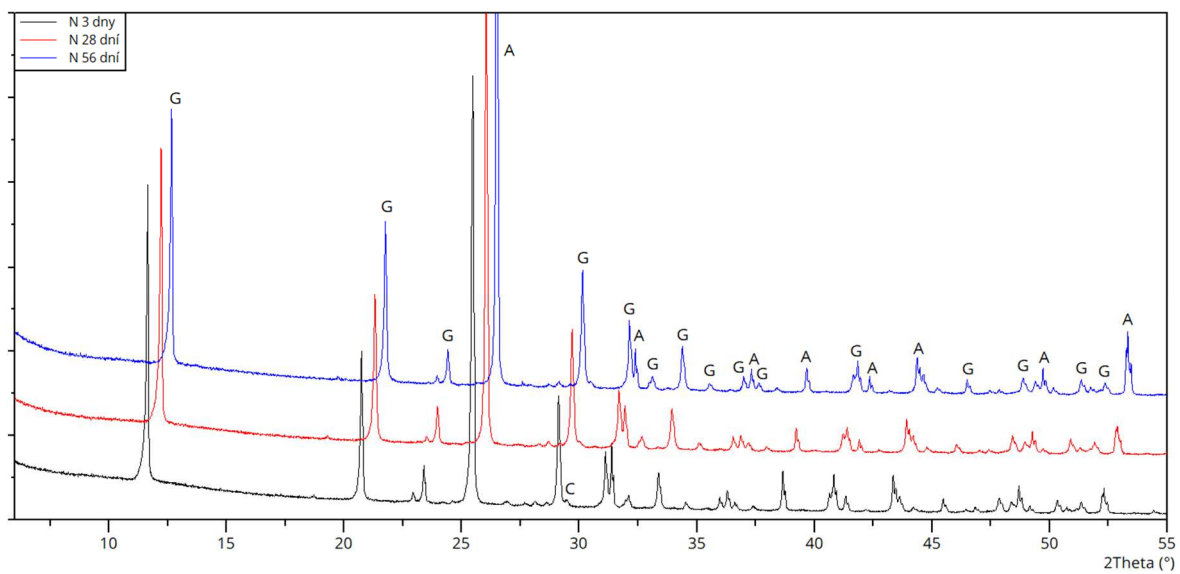
11.2. Druhá etapa

11.2.1. Mineralogické složení vzorků

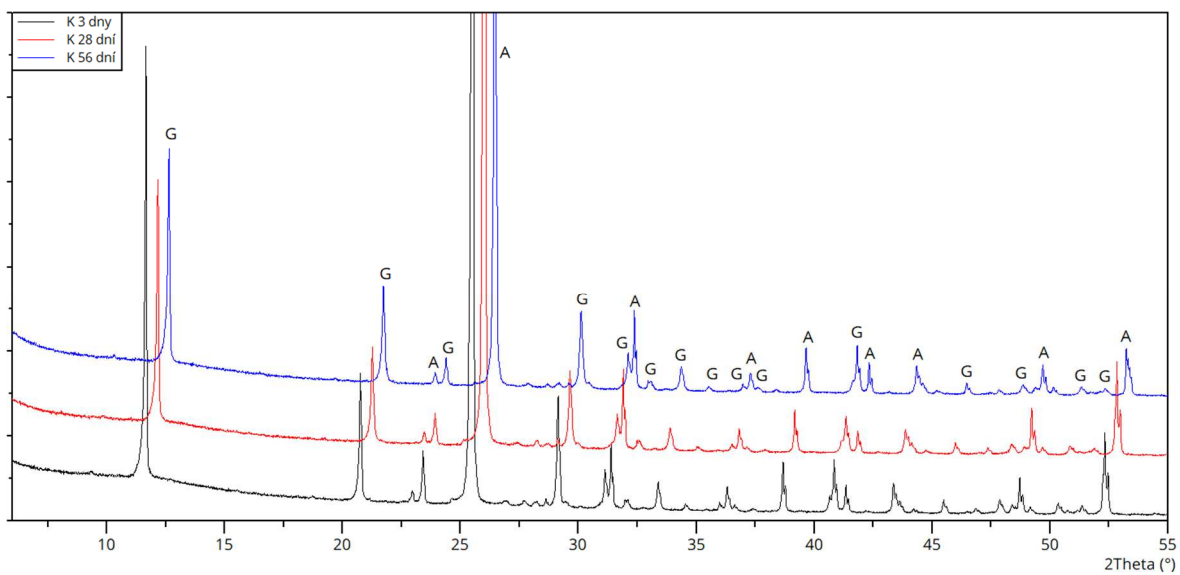
Mineralogické složení vzorků anhydritových past bylo stanoveno XRD analýzou po 3, 28 a 56 dnech hydratace. Výstupy této analýzy jsou zobrazeny na obrázcích č. 16 až 24. Vyhodnocení rentgenogramů bylo provedeno pomocí programu HighScore Plus a databáze PDF (Powder Diffraction Files database) od ICDD (International Center for Diffraction Data).



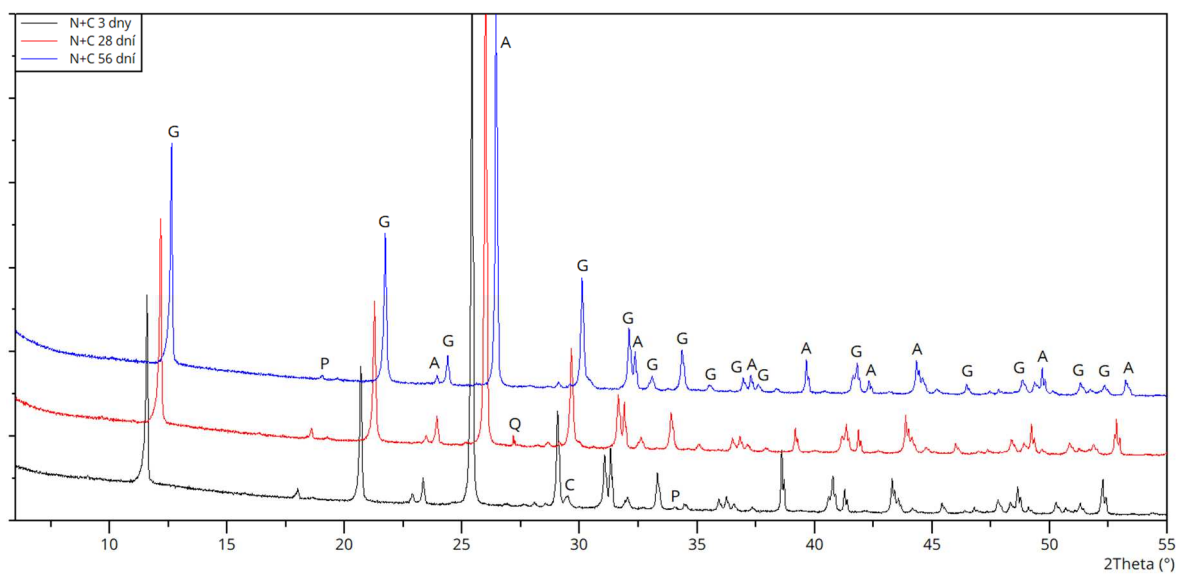
Obrázek 16: Rentgenogram referenčního vzorku bez použitého budiče



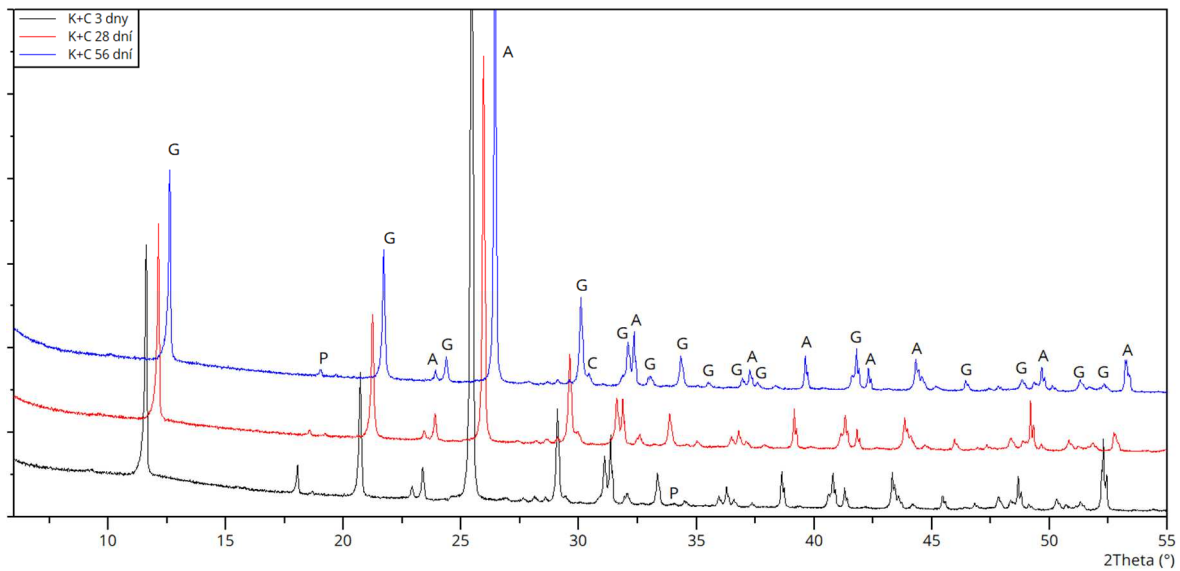
Obrázek 17: Rentgenogram vzorku anhydritu s budičem síranem sodným



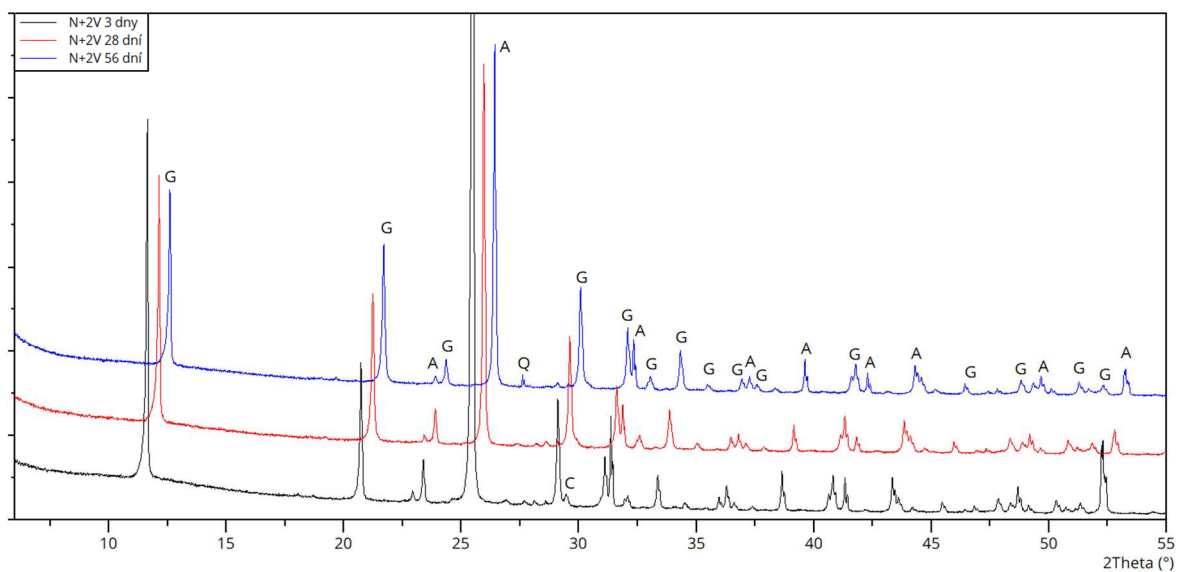
Obrázek 18: Rentgenogram vzorku anhydritu s budičem síranem draselným



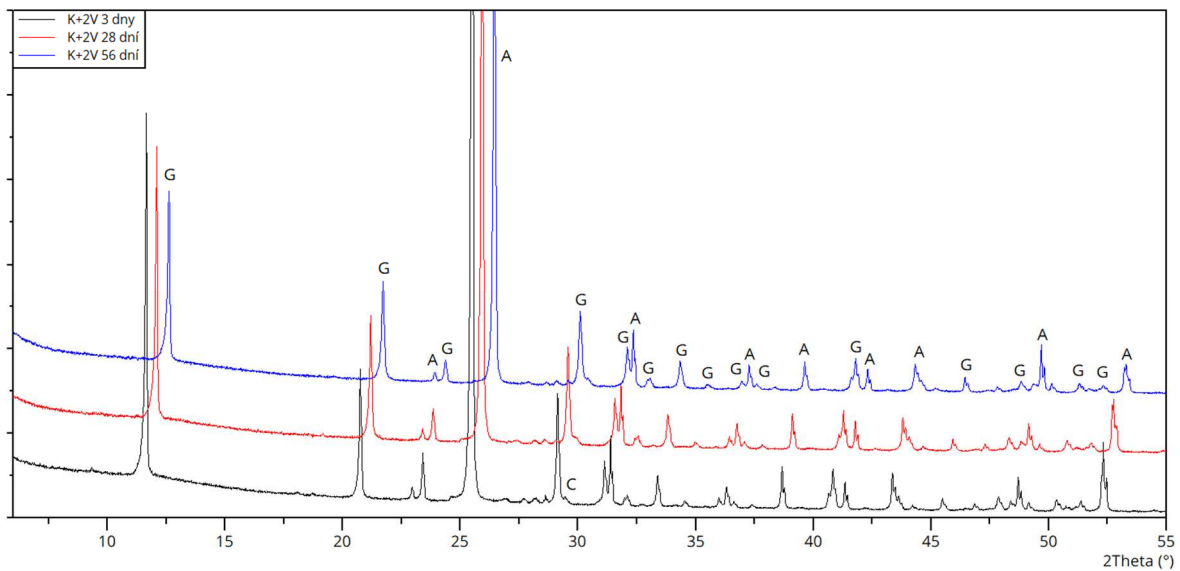
Obrázek 19: Rentgenogram vzorku anhydritu se směsným budičem síranem sodným a cementem CEM I 42,5 R



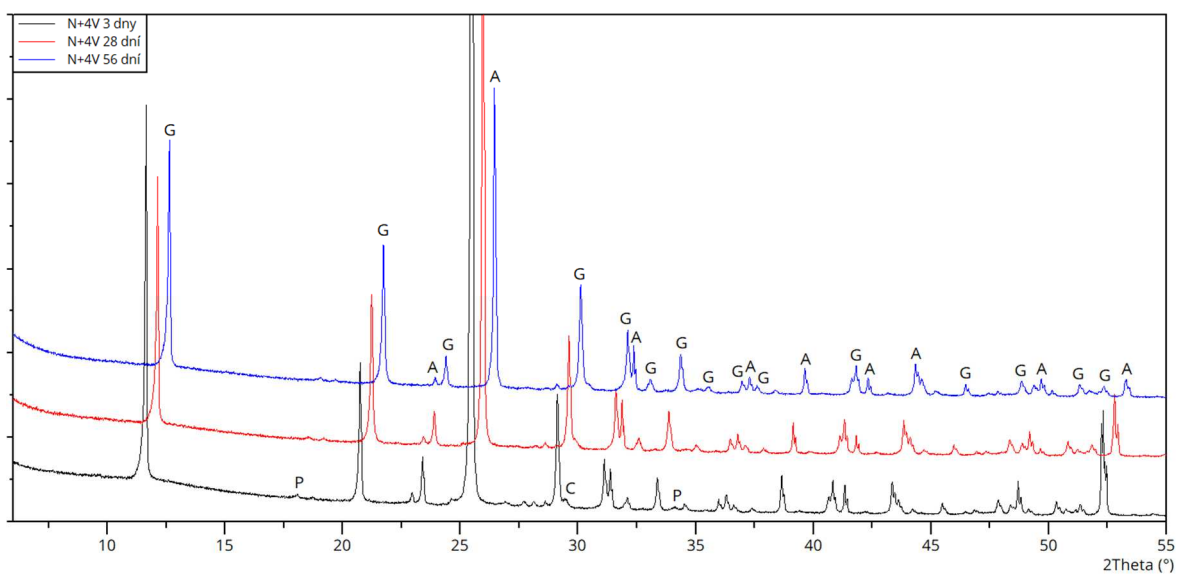
Obrázek 20: Rentgenogram vzorku anhydritu se směsným budičem síranem draselným a cementem CEM I 42,5 R



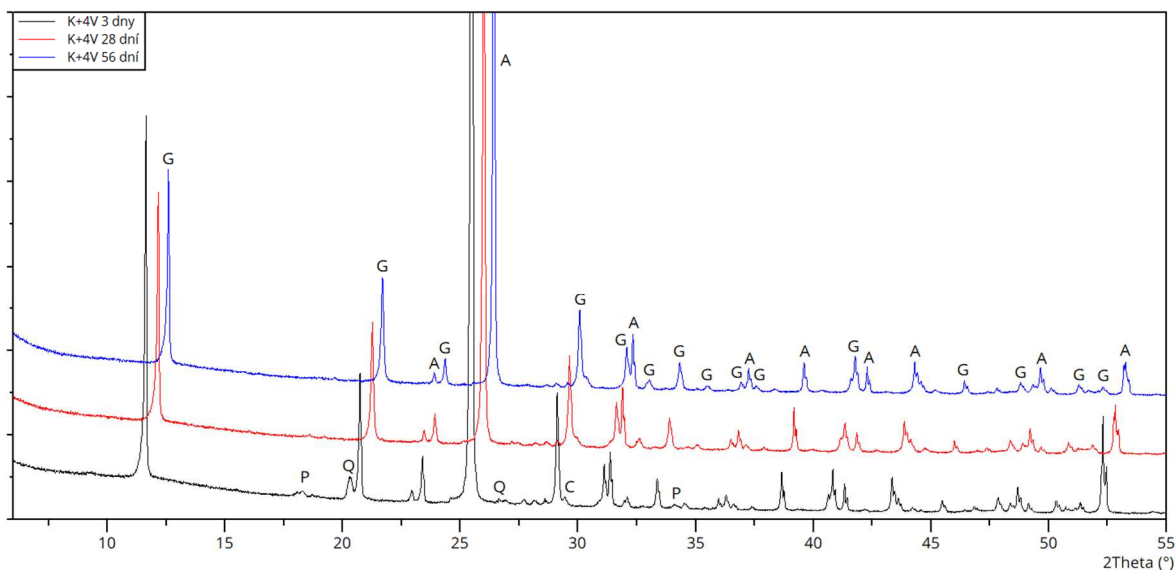
Obrázek 21: Rentgenogram vzorku anhydritu se směsným budičem síranem sodným a 2 % vápenného hydrátu



Obrázek 22: Rentgenogram vzorku anhydritu se směsným budičem síranem draselným a 2 % vápenného hydrátu



Obrázek 23: Rentgenogram vzorku anhydritu se směsným budičem síranem sodným a 4 % vápenného hydrátu



Obrázek 24: Rentgenogram vzorku anhydritu se směsným budičem síranem draselným a 4 % vápenného hydrátu

Co se týče kvalitativní stránky, byl průběh všech rentgenogramů v podstatě stejný. V rentgenogramech byly identifikovány dominantní difrakční linie sádrovce a anhydritu II. Hlavní difrakční linie těchto dvou minerálů jsou uvedeny v tabulce č. 14.

Tabulka 14: Přehled identifikovaných dominantních minerálů

Název	Označení	Chemický vzorec	Číslo karty	Intenzita [%]	2 Theta (°)
Sádrovec	G	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	00-033-0311	100,0	11,6
				100,0	20,7
				75,0	29,1
				45,0	31,1
Anhydrit	A	CaSO_4	01-072-0916	100,0	25,4
				32,6	31,3
				17,7	38,6
				13,7	48,6

Na začátku hydratace byla intenzita u difrakčních linií anhydritu vyšší. Intenzita difrakčních linií u sádrovce je na začátku hydratace znatelně nižší. S přibývajícím dobou hydratace se difrakční linie anhydritu snižovaly, a naopak intenzita linií sádrovce rostla. Tento jev však není zcela zřejmý ve všech rentgenogramech. Může to být způsobeno přednostní orientací bazálních rovin. Kdy se bazální roviny přednostně pootočí tak, že jejich orientace je rovnoběžně s povrchem vzorku. Tyto bazální roviny jsou poté při měření zesíleny, a tím pádem jsou ostatní difrakční linie potlačovány.

Vedle výše zmíněných základních linií minerálů anhydritu a sádrovce byly identifikovány také difrakční linie okrajově zastoupených minerálů, které byly součástí vstupní suroviny nebo přidáním budičů hydratace do směsi. Jedná se o minerály kalcit, křemen a portlandit. Kalcit byl součástí vstupní suroviny, neboť jeho difrakční linie jsou patrné na všech rentgenogramech. U vzorků s budičem vápenným hydrátem jsou linie kalcitu vyšší, protože se jedná i o produkt hydratace tohoto budiče. Ve vzorcích s cementem a vápenným hydrátem je patrný vznik minerálu portlanditu. Jedná se o produkt hydratace těchto budičů. Lze říci, že portlandit je podstatou samotného budiče vápenného hydrátu Ca(OH)_2 . Výskyt křemene je v nízké míře patrný na všech vzorcích, jedná se o součást vstupní suroviny. Vyšší linie křemene jsou patrné ve vzorcích N+2V, K+4V a N+C. Může to být způsobeno znečištěním vzorku při jeho přípravě.

Tabulka 15: Přehled okrajově zastoupených minerálů

Název	Označení	Chemický vzorec	Číslo karty	Intenzita [%]	2 Theta (°)
Křemen	Q	SiO_2	98-007-3071	100,0	26,6
				15,1	20,5
Portlandit	P	Ca(OH)_2	00-044-1481	100,0	34,1
				72,0	18,0
Kalcit	C	CaCO_3	00-005-0586	100,0	29,4

11.2.2. Míra hydratace stanovená termickou analýzou

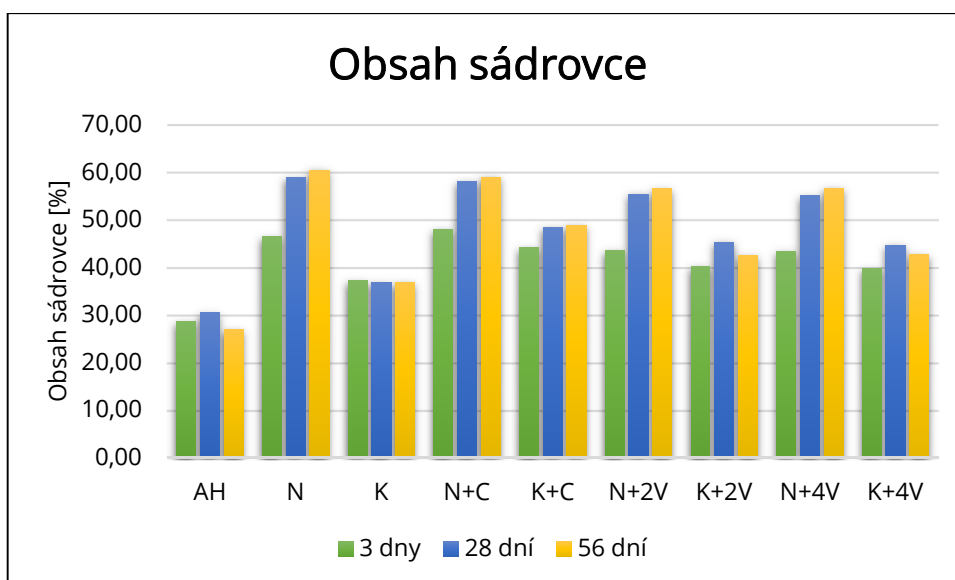
Pro zjištění míry hydratace anhydritových past byla provedena termická analýza. Byla zjišťována kvantitativní přeměna anhydritu na sádrovec po 3, 28 a 56 dnech.

Navážka zkušebních vzorků činila přibližně 150 mg. Vzorky byly poté umístěny do kapslí a dále byly zahřívány v rozsahu 25 – 1000 °C s lineárním nárůstem teploty přibližně 10 °C za minutu. Výstupem této analýzy byly termogramy, uvedené v příloze č. 1. Ve všech termogramech můžeme pozorovat, že v teplotním intervalu od 100 do 200 °C se nachází shodná endoterma, představující rozklad sádrovce.

Vypočtené procentuální zastoupení sádrovce ve vzorcích je uvedeno v tabulce č. 16 a graficky znázorněno v grafu č. 6.

Tabulka 16: Vypočtený obsah sádrovce po 3, 28 a 56 dnech

Receptura	Označení	Doba zrání [dny]		
		3	28	56
		Obsah sádrovce [%]		
1	AH	28,68	30,50	26,99
2	N	46,47	58,91	60,51
3	K	37,26	36,92	36,89
4	N+C	48,07	58,09	59,05
5	K+C	44,20	48,46	48,94
6	N+2V	43,63	55,47	56,57
7	K+2V	40,27	45,42	42,55
8	N+4V	43,44	55,07	56,69
9	K+4V	39,87	44,75	42,74



Graf 6: Grafické znázornění obsahu sádrovce po 3, 28 a 56 dnech

Jak je vidno z tabulky č. 16 a grafu č. 6 hydratační proces pozitivně ovlivnily všechny budiče. U všech modifikovaných směsí budiči je patrný zřetelný nárůst obsahu sádrovce oproti směsi referenční bez budiče. Při srovnání budičů obsahující síran sodný a budičů obsahujících síran draselný zjistíme, že síran sodný dosáhl o poznání lepších výsledků oproti síranu draselnému. Vůbec nejlepší účinek na kinetiku hydratace má síran sodný sám. Ovšem směsný budič skládající se ze síranu sodného a cementu dosáhl srovnatelného výsledku. U všech vzorků je patrné, že po 28 dnech došlo k výraznému zpomalení nebo i zastavení hydratace čili tvorby sádrovce. Při porovnání

vlivu dávky vápenného hydrátu na tvorbu sádrovce, neshledáváme žádné rozdíly. Vyšší dávka vápenného hydrátu nemá vliv na tvorbu sádrovce. Při porovnání vlivu cementu a vápenného hydrátu zjistíme, že bylo dosaženo velmi podobných výsledků, cement ovlivnil tvorbu sádrovce lépe, asi o 3 % oproti vápennému hydrátu. Jak již bylo řečeno, nejlepších výsledků dosáhl síran sodný a směs síranu sodného a cementu. Nárůst tvorby sádrovce je oproti referenci téměř dvojnásobný.

11.3. Třetí etapa

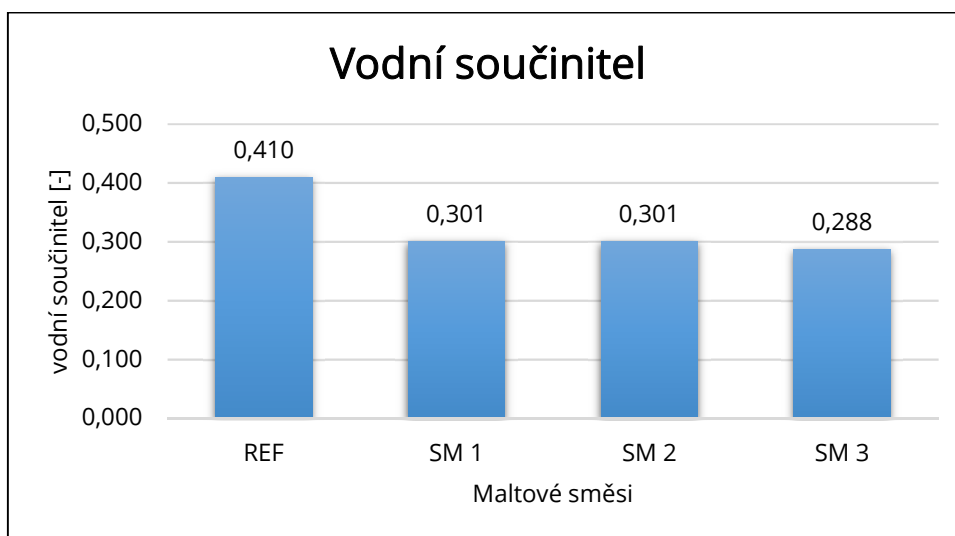
Třetí etapa byla rozdělena na zkoušky na čerstvých anhydritových maltách a na zkoušky na ztvrdlých anhydritových maltách.

11.3.1. Zkoušky na čerstvých anhydritových maltách

Přehled dosažených technologických parametrů čerstvých anhydritových malt je uveden v tabulce č. 17. Velikost vodního součinitele znázorňuje graf č. 7.

Tabulka 17: Vlastnosti čerstvých anhydritových malt

Označení maltové směsi	Vodní součinitel W [-]	Úspora vody [%]	Rozlití [mm]	Objemová hmotnost [kg·m ⁻³]
REF	0,410	0,0	225x230	2250
SM 1	0,301	26,6	230x227	2270
SM 2	0,301	26,6	225x230	2320
SM 3	0,288	29,8	235x235	2320



Graf 7: Vodní součinitel anhydritových malt

Z výše uvedených hodnot je patrné:

Přídavkem plastifikační přísady a redispergovaného polymeru dochází ke snížení dávky vody při zachování stejné konzistence. Směs modifikovaná pouze plastifikátorem dosáhla stejného výsledku redukce vody jako směs modifikovaná plastifikátorem a redispergovaným polymerem v dávce 1 %. Tyto přísady zredukuje množství vody o 26,6 % oproti referenční směsi. Směs SM 3, která obsahuje plastifikátor a redispergovaný polymer v dávce 2 %, redukuje vodu ještě o něco lépe, konkrétně o necelých 30 %. Je zde předpoklad, že vyšší dávka RPP bude ještě více redukovat množství vody.

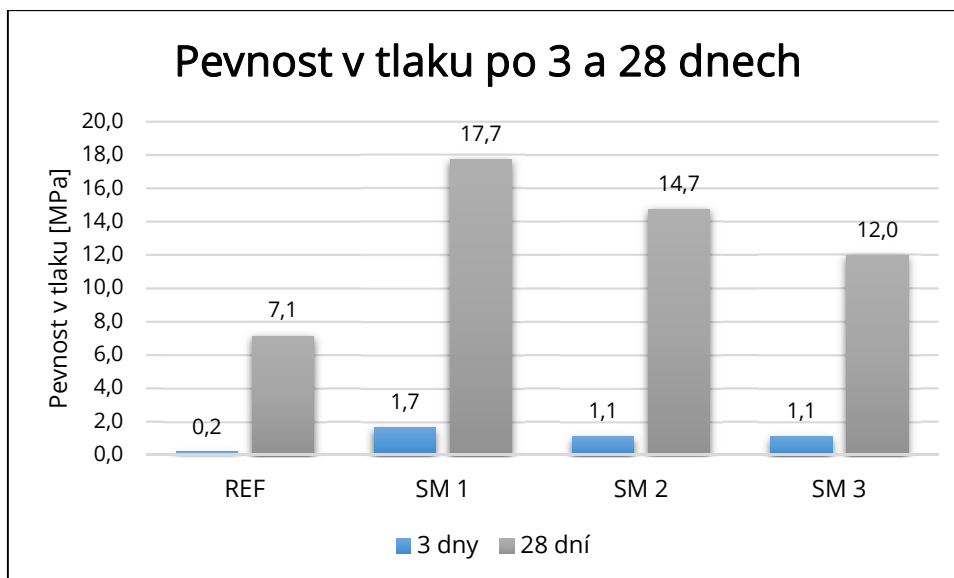
Porovnáme-li objemovou hmotnost čerstvých malt, zjistíme, že se snižující se dávkou vody objemová hmotnost roste. Tato závislost se nepotvrdila jen u směsi SM 3, která obsahuje 2 % RPP, neboť tato směs dosáhla stejné objemové hmotnosti jako směs jen s 1 % RPP. Způsobeno to je pravděpodobně tím, že směs SM 3 byla konzistence mírně tekutější oproti směsi SM 2.

11.3.2. Zkoušky na ztvrdlých anhydritových maltách

Výsledné hodnoty objemové hmotnosti ztvrdlých malt, pevnosti v tahu za ohybu a pevnosti v tlaku po 3 a 28 dnech hydratace jsou uvedeny v tabulce č. 18 a grafické znázornění pevnosti v tlaku po 3 a 7 dnech je uvedeno v grafu č. 8.

Tabulka 18: Objemová hmotnost ztvrdlé malty a pevnost v tlaku a tahu za ohybu po 3 a 28 dnech hydratace

Označení maltové směsi	Objemová hmotnost ztvrdlé malty [$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$]		Pevnost v tlaku [MPa]		Pevnost v tahu za ohybu [MPa]	
	3 dny	28 dní	3 dny	28 dní	3 dny	28 dní
REF	2020	2000	0,2	7,1	0,2	2,1
SM 1	2120	2030	1,7	17,7	0,3	3,6
SM 2	2080	2030	1,1	14,7	0,4	3,4
SM 3	2090	2000	1,1	12,0	0,4	3,5



Graf 8: Porovnání pevnosti v tlaku po 3 a 28 dnech hydratace

Z výše dosažených výsledků lze učinit následující závěry:

Při porovnání objemových hmotností ztvrdlých malt zjistíme, že všechny modifikované malty dosáhly na vyšší objemové hmotnosti. Důvodem je nižší obsah vody v modifikovaných směsích. Dále je patrné, že objemová hmotnost po 28 dnech hydratace je nižší než po 3 dnech. Je to způsobeno výparem a spotřebou vody na hydratační jevy.

Hlavní vliv na výsledné pevnosti v tlaku má přítomnost budiče ve směsi. Dle předchozích výsledků byl vybrán síran sodný. Všechny modifikované směsi obsahující budič dosáhly vyšších pevností v tlaku než směs referenční bez budiče. S delší dobou uložení vzorků roste jejich pevnost. Pevnost v tlaku dosažená po 3 dnech je velmi nízká oproti pevnosti dosažené až po 28 dnech hydratace. Nejlepšího výsledku pevnosti v tlaku dosáhla směs SM 1 modifikovaná pouze budičem a plastifikační přísadou. Ačkoliv by se mohlo zdát, že přidavek redispergovaného polymeru RPP bude mít pozitivní vliv na pevnosti v tlaku, není tomu tak. Po přidání RPP do směsi došlo k poklesu pevnosti v tlaku asi o 17 % oproti modifikované směsi, která jej neobsahuje, a se zvyšující se dávkou této přísady byl pokles pevnosti ještě vyšší (o 32 % oproti směsi SM 1).

Pevnosti v tahu za ohybu korespondují s pevnostmi v tlaku. S delší dobou uložení vzorků pevnost v tahu za ohybu roste. Nejvyšší pevnosti v tahu za ohybu dosáhla rovněž směs SM 1 s budičem a plastifikátorem. I zde sledujeme pokles pevnosti při použití přísady RPP.

12. Diskuze výsledků

V experimentální části diplomové práce bylo zkoumáno několik druhů síranových a směsných budících přísad a jejich vliv na vlastnosti výsledných anhydritových poživ. Na základě dosažených výsledků a předchozího studia byla část výzkumu věnována také anhydritovým maltám. Bylo postupováno podle metodiky a pracovních postupů, které jsou zmíněny výše.

Pro účely studia budičů anhydritových maltovin byly vybrány budící síranové přísady (síran sodný a draselný) a dále směsné budící přísady, kde se jedná o kombinace síranu sodného či draselného s portlandským cementem nebo vápenným hydrátem. Vstupní surovina, na které byly účinky budičů zkoumány, byl přírodní anhydrit.

Při vizuálním posouzení nebyly pozorovány zásadní rozdíly mezi jednotlivými druhy směsí. Všechny vzorky měly bílou barvu, jen ty s cementem se zbarvily mírně do šeda. Nebyla pozorována žádná negativa při míchání, stanovování kaše normální konzistence nebo odformování. Lze jen pozorovat agresivní chování anhydritu v důsledku kyselého pH (5-6). Na některých vzorcích došlo k vytvoření sintrové vrstvy. Nejvýrazněji se to projevilo na směsi N+4V.

Spotřeba vody měla vzestupnou tendenci. Referenční směs potřebovala nejméně vody na dosažení kaše normální konzistence. U všech modifikovaných směsí byla potřeba vody na dosažení stejné konzistence vyšší, z důvodu hydrokopičnosti použitých síranů a také potřeby vody na obalení jednotlivých zrn cementu a vápenného hydrátu. Nejvíce vody bylo potřeba právě u směsí obsahující vápenný hydrát.

Objemová hmotnost čerstvých anhydritových past koresponduje s množstvím vody ve směsi. S větším množstvím vody dochází k poklesu objemové hmotnosti. K největšímu poklesu objemové hmotnosti došlo u směsí s použitým vápenným hydrátem, v důsledku jeho nízké měrné hmotnosti.

Všechny budiče dokázaly výrazně urychlit nástup počátku tuhnutí oproti referenční směsi bez aktivátoru. Nejdříve se počátek tuhnutí dostavil u směsí s vápenným hydrátem.

Všechny budiče pozitivně ovlivnily výsledné pevnostní charakteristiky. Nárůst pevností u aktivovaných směsí je minimálně dvojnásobný oproti referenční směsi.

Nejvýrazněji působí směsný budič složený ze síranu vápenatého a cementu CEM I 42,5 R. Dle normy ČSN EN 13454-1 můžeme zařadit směsi N+C a K+C do pevnostní třídy 20, neboť splňují podmínky stanoveny touto normou. Ostatní směsi, ačkoliv dosáhly dostatečných pevností v tlaku i v tahu za ohybu po 28 dnech, nemůžeme zařadit do žádné třídy, protože pevnosti po 3 dnech nejsou dostačující.

Provedením termické analýzy byl stanoven stupeň hydratace čili bylo zjištěno procentuální zastoupení sádrovce po 3, 28 a 56 dnech hydratace. Všechny budící přísady se ukázaly jako účinné, neboť obsah sádrovce byl v těchto směsích jedenapůlkrát až dvakrát vyšší. Nejvíce sádrovce bylo obsaženo ve směsi, která byla vybudována síranem sodným.

Pomocí XRD analýzy bylo sledováno mineralogické složení jednotlivých vzorků. V rentgenogramech byla sledována postupná hydratace anhydritu na sádrovec. Dále byly identifikovány okrajově zastoupené linie křemene, kalcitu a portlanditu.

Poslední část výzkumu byla věnována anhydritovým maltám. Malty byly modifikovány budičem síranem sodným, plastifikátorem Melment a redispergovaným polymerem. Dávka budiče a plastifikátoru byla ve všech maltách stejná kromě malty referenční, která neobsahovala žádnou přísadu.

Přídavek plastifikátoru a redispergovaného polymeru snižuje dávku vody při zachování stejné konzistence. Došlo k redukci o 25 – 30 % oproti referenční směsi. Objemová hmotnost čerstvé malty se zvyšuje z důvodu redukce záměsové vody.

Největší vliv na dosažené pevnosti anhydritových malt má fakt, jestli daná malta obsahuje budič. Referenční směs bez budiče dosáhla velmi nízkých pevností. Všechny modifikované směsi dosáhly téměř dvojnásobné pevnosti oproti referenci. Norma ČSN EN 13454-1 rozděluje malty do jednotlivých pevnostních tříd. Referenční směs zařadíme do pevnostní třídy C7 dle pevnosti v tlaku a F2 dle pevnosti v tahu za ohybu. Modifikované směsi zařadíme do třídy F3 dle pevnosti v tahu za ohybu a dle pevnosti v tlaku zařadíme směs SM1 do třídy C16 a směsi SM2 a SM3 zařadíme do třídy C12. Většina dnešních běžně vyráběných komerčních směsí řadíme do pevnostních tříd C20 a výše dle pevnosti v tlaku a F4 a výše dle pevnosti v tahu. Mnou zkoušené směsi na tyto hodnoty nedosáhly.

Závěr

Cílem diplomové práce je příprava pojivových a maltových směsí na bázi síranu vápenatého určeného pro výrobu samonivelačních směsí a jejich další vývoj, zejména zaměřený na budící přísady. Z dosavadního výzkumu na ústavu THD a dle dostupné zahraniční literatury byly vybrány vhodné druhy budících přísad. Jednalo se o síran sodný a draselný, portlandský cement a vápenný hydrát. Jednotlivé budící přísady byly použity buď samostatně nebo v kombinaci s druhým.

Dále byly na navržených anhydritových pastách provedeny technologické zkoušky. Bylo dosaženo velmi pozitivních výsledků. Všechny modifikované směsi dosáhly lepších výsledků než směs referenční. Nejlepších výsledků, ve smyslu pevnosti v tlaku, bylo dosaženo při použití směsného budiče síranu sodného a portlandského cementu v dávce 4 % z hmotnosti pojiva. Bylo dosaženo pevnosti v tlaku po 90 dnech převyšující hodnotu 40 MPa a vyhovuje podmínkám normy pro pevnostní třídu 20. Do této pevnostní třídy lze zařadit i směs s budičem síranem draselným a cementem. Další významný parametr byl počátek tuhnutí, ten byl v důsledku přidání budičů velmi výrazně urychlen. Stupeň hydratace byl stanoven pomocí diferenčně termické analýzy a dále bylo vypočítáno procentuální zastoupení sádrovce. Největší zastoupení sádrovce bylo u past vybuzených síranem sodným a kombinací síranu sodného a cementu (dvojnásobný nárůst).

Další prostor byl věnován anhydritovým maltám. Při přípravě těchto malt byl použit již dříve používaný plastifikátor Melment [36], dále pak síran sodný a nově byly zkoušeny účinky redispergovaného polymeru (RPP). Bylo dosaženo obdobných pevností v tlaku jako při předchozím výzkumu [36]. Referenční malta odpovídá pevnostní třídě C7, malta modifikovaná plastifikátorem a budičem dosáhla nejvyšší pevnosti a řadí se do třídy C16. Při použití RPP došlo k poklesu pevností oproti směsi bez této přísady. Směsi s RPP odpovídají pevnostní třídě C12.

Pro budoucí výzkum by bylo i nadále vhodné se problematikou budících přísad anhydritových pojiv zabývat. Vyzkoušet další varianty budičů a u těch, co se osvědčily, optimalizovat dávkování, aby bylo dosaženo ještě lepších výsledků. V případě

anhydritových malt by do budoucna bylo vhodné se také zaměřit na druh a množství použitého budiče, případně skladbu kameniva. Dále bych navrhol věnovat se výzkumu vlivu redispergovaného polymeru na vlastnosti anhydritových malt, jedná se o moderní materiál a lze očekávat pozitivní vliv na vlastnosti.

Seznam použité literatury:

- [1] *Anorganická pojiva* [online]. [cit. 2019-01-07]. Dostupné z: http://geologie.vsb.cz/loziska/suroviny/anorganicka_pojiva.html#vyrobasad
- [2] Shishkin, A.V., Sementovsky, Yu.V. *Mineral raw material. Gypsum and anhydrite: [Reference-book]*, edited by A.V. Shishkin, Geoinformmark, Moscow, 1998.
- [3] YAKOVLEV, Grigory, Irina POLYANSKIKH, Galina FEDOROVA, Anastasiia GORDINA a Aleksandr BURYANOV. *Anhydrite and Gypsum Compositions Modified with Ultrafine Man-Made Admixtures. Procedia Engineering* [online]. 2015, 108, 13-21 [cit. 2019-01-07]. ISSN 18777058. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1877705815011492>
- [4] PALACHE, C. et al. *Anhydrit. Mineral data publishing.* [online]. 2005 [cit. 2014-04-10]. Dostupné z: <http://www.handbookofmineralogy.com/pdfs/gypsum.pdf>
- [5] VAVŘÍN, F., *Maltoviny*. 3. vyd. Brno: Vysoké učení technické, 1987, 253 s.
- [6] *Gypstrend: Sádrovcové doly, těžba a zpracování sádrovce* [online]. Koběřice, 2007 [cit. 2019-01-07]. Dostupné z: <http://www.gypstrend.cz/?clanek=1>
- [7] FRIDRICHOVÁ, M. *Maltoviny II – přednášky*. Brno, 2017.
- [8] ČERNÝ, R., KERŠNER, Z., ROVNANÍKOVÁ, P., TESÁREK, P., TOMAN, J., TYDLITÁT, V., VIMMROVÁ, A., VYŠVAŘIL, M. *Vlastnosti modifikované sádry*. Brno: Akademické nakladatelství CERM, 2009. ISBN 978-80-7204-665-2.
- [9] MASÁROVÁ, Alexandra. *Vysokohodnotné síranové spojiva na báze sekundárných surovin*. Brno, 2011. 62 s. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební, Ústav technologie stavebních hmot a dílců. Vedoucí práce prof. Ing. Marcela Fridrichová, CSc.
- [10] WEIGLOVÁ, J. *Možnosti využití energosádrovců a druhotných surovin obsahujících siřičitany pro přípravu kompozitů*. Brno, 2010. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická.
- [11] *Mokrá vápencová vypírka*. In: ZVZ GROUP [online]. [cit. 2019-01-07]. Dostupné z: <https://www.zvz.cz/cs/produkty-a-sluzby/odsirovani/mokra-vapencova-vypirka>

- [12] MOKRÁ VÁPENCOVÁ VYPÍRKA SPALIN. Skupina ČEZ [online]. [cit. 2019-01-07]. Dostupné z: https://www.cez.cz/edee/content/file/static/encyklopedie/encyklopedie-energetiky/02/vypirka_5.html
- [13] CHANDRA, S. *Waste materials used in concrete manufacturing*. Westwood, New Jersey: Noyes Publications, 1997. ISBN 0-8155-1393-3.
- [14] *Odpadové fórum: Energosádrovec, anhydrit a možnosti jejich využití* [online]. Praha: České ekologické manažerské centrum, 2010, (04/2010) [cit. 2019-01-07]. ISSN 1212-7779. Dostupné z: <http://www.odpadoveforum.cz/upload/pageFiles/4-2010-pdf.pdf>
- [15] *Titanová běloba*. Precheza [online]. Přerov, 2010 [cit. 2018-11-31]. Dostupné z: <http://www.precheza.cz/cs/produkty/vyrobniprocesy/titanova-beloba>
- [16] TOMANCOVÁ, L. *Využití odpadu a druhotných materiálů jako alternativních surovin a paliv v cementářské výrobě*. In: 12th International conference, Ecology and new buildings materials and products. [online] 2008. [cit. 2018-11-20]. Dostupné z: http://www.vustah.cz/wpcontent/uploads/vysledky_vezpom/2008_Tomancova.pdf
- [17] SCHULZE, Walter. *Necementové malty a betony*. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1990, 271 s.
- [18] BĚŤÁK, R., *Výzkum v oblasti přípravy anhydritových samonivelačních potěrů*. Brno, 2014. 52 s., Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební, Ústav technologie stavebních hmot a dílců. Vedoucí práce Ing. Dominik Gazdič, Ph.D.
- [19] ŠKVÁRA, F., *Technologie anorganických pojiv I, VŠCHT*, Praha, 1995
- [20] LOSOS, Ludvík a Miloš GAVENDA. *Štukátérství*. Praha: Grada, 2010. Řemesla, tradice, technika. ISBN 978-80-247-2175-0.
- [21] SAMPSON, Delia H., ed. *Gypsum: Properties, Production and applications*. New York: Nova Science Publishers, 2011. ISBN 978-1-61728-809-8.
- [22] ZAHÁLKOVÁ, Jana. *Výzkum v oblasti anhydritových pojiv*. Brno, 2014. 90 s., Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební, Ústav technologie stavebních hmot a dílců. Vedoucí práce Ing. Dominik Gazdič, Ph.D.

- [23] GAZDIČ, D.; NOVÁK, J. *Natural anhydrite modification cause by external exciter*. In Silichem 2007. 1. Brno-Rozdrojovice, Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební. 2007. p. 299 - 307. ISBN 978-80-214-3475-2.
- [24] SIEVERT, T., WOLTER, A., SINGH, N., B., *Hydration of anhydrite of gypsum (CaSO₄.II) in a ball mill*, Cement and concrete research, February, 2004, Pages 623– 630
- [25] SINGH, N. B., *The Activation Effect of K₂SO₄ on the Hydration of Gypsum Anhydrite, CaSO₄ (II)*; Journal of the American Ceramic society 88 (2004). Pages 196 – 201
- [26] GAZDIČ, D., et al. *Modification of natural anhydrite by mixed exciter*; Advanced materials research 1100 (2015). Pages 56 – 59
- [27] ČSN EN 13813. *Potěrové materiály a podlahové potěry – Potěrové materiály – Vlastnosti a požadavky*. Praha: ČNI, 2003
- [28] ČSN EN 13454-1. *Pojiva, kompozitní pojiva a průmyslově vyráběné maltové směsi pro podlahové potěry ze síranu vápenatého – Část 1: Definice a požadavky*. Praha: ČNI, 2005
- [29] ČSN EN 13454-2+A1. *Pojiva, kompozitní pojiva a průmyslově vyráběné maltové směsi pro podlahové potěry ze síranu vápenatého – Část 2: Zkušební metody*. Praha: ČNI, 2008
- [30] GAZDIČ, D., *Výzkum a vývoj síranových pojiv na bázi anhydritu*. Brno, 2010. Disertační práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební. Vedoucí práce prof. Ing. Marcela Fridrichová, CSc.
- [31] BÁRTA, R., *Technologie silikátů (Sborník výzkumných prací III)*, SNTL, Praha, 1957
- [32] FRIDRICHOVÁ, M., BENDA J., *Modifikace přírodního anhydritu*, IV. odborná konference MALTOVINY, 2005, Brno
- [33] *TECHNOLOGICKÝ PŘEDPIS PRO PROVÁDĚNÍ ANHYDRITOVÝCH POTĚRŮ ANHYLEVEL*. In: CEMEX [online]. [cit. 2019-01-07]. Dostupné z: https://www.cemex.cz/documents/46856796/46979583/Technologicky_predpis_Anhylevel.pdf/12c15b5c-143e-3eb9-ad81-9e0266283322?version=1.0
- [34] Bc. Filip Verner *Studium hydratačního procesu anhydritových maltovin*. Brno, 2017. 95 s. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební, Ústav technologie stavebních hmot a dílců. Vedoucí práce Ing. Dominik Gazdič, Ph.D.

- [35] Bc. Štěpán Duda *Studium budičů anhydritových maltovin*. Brno, 2017. 93 s. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební, Ústav technologie stavebních hmot a dílců. Vedoucí práce Ing. Dominik Gazdič, Ph.D
- [36] Bc. Zuzana Cencialová *Vliv modifikujících přísad na dosahované vlastnosti anhydritových maltovin*. Brno, 2016. 79 s., Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební, Ústav technologie stavebních hmot a dílců. Vedoucí práce Ing. Dominik Gazdič, Ph.D.
- [37] WTOROV, B., H.-B. FISCHER a J. STARK. *Zur Anregung von Naturanhydrit*. In: 14. Internationale Baustofftagung (14. ibausil). Weimar, Bundesrepublik Deutschland, 2000, s. 1069-1082.
- [38] ČSN EN 196 – 3 (722100). *Metody zkoušení cementu. Část 3: Stanovení dob tuhnutí a objemové stálosti*
- [39] ČSN EN 196 – 1 (722100). *Metody zkoušení cementu. Část 1: Stanovení pevnosti*
- [40] *Technický list produktu: CEM I 42,5R* [online]. [cit. 2017-05-21]. Dostupné z: <http://www.heidelbergcement.cz/cs/cement/baleny-cement/cemi425r>
- [41] *Technický list produktu: PROFI Vápenný hydrát – Jurat Kalk* [online]. [cit. 2017-05-21]. Dostupné z: <http://www.profibaustoffe.com/cze/Czech/PRODUKTY/Specialni-produkty/Vapenne-produkty/PROFI-Vapenny-hydrat-Jurat-Kalk>

Seznam obrázků

Obrázek 1: Schéma odsíření mokrou vápencovou cestou. [42]	15
Obrázek 2: Základní technologické celky Mokré vápencové vypírky [42]	16
Obrázek 3: Schéma výroby titanosádrovce v Precheze Přerov	20
Obrázek 4: Schéma všech produktů vznikajících při dehydrataci sádrovce [15]	23
Obrázek 5: Schéma mechanismu hydratace anhydritu II [22].....	30
Obrázek 6: Skladba spojeného potěru	36
Obrázek 7: Skladba potěru na oddělovací vrstvě	36
Obrázek 8: Skladba plovoucího potěru	37
Obrázek 9: Skladba potěru pro dutinové podlahy.....	37
Obrázek 10: Skladba vytápěného potěru.....	37
Obrázek 11: Přístroj Micromeritics Accupyc II 1340 helium pycnometer	48
Obrázek 12: Blainův přístroj ZEB PC Blaine Star	49
Obrázek 13: Rentgenogram přírodního anhydritu	49
Obrázek 14: Agresivní působení referenčního vzorku na ocelovou formu	53
Obrázek 15: Sintrová vrstva na vzorku modifikovaným budičem síranem sodným a vápenným hydrátem v koncentraci 4 %	54
Obrázek 16: Rentgenogram referenčního vzorku bez použitého budiče	61
Obrázek 17: Rentgenogram vzorku anhydritu s budičem síranem sodným	61
Obrázek 18: Rentgenogram vzorku anhydritu s budičem síranem draselným	62
Obrázek 19: Rentgenogram vzorku anhydritu se směsným budičem síranem sodným a cementem CEM I 42,5 R	62
Obrázek 20: Rentgenogram vzorku anhydritu se směsným budičem síranem draselným a cementem CEM I 42,5 R	63
Obrázek 21: Rentgenogram vzorku anhydritu se směsným budičem síranem sodným a 2 % vápenného hydrátu.....	63
Obrázek 22: Rentgenogram vzorku anhydritu se směsným budičem síranem draselným a 2 % vápenného hydrátu.....	64
Obrázek 23: Rentgenogram vzorku anhydritu se směsným budičem síranem sodným a 4 % vápenného hydrátu.....	64

Obrázek 24: Rentgenogram vzorku anhydritu s ě směsným budičem síranem draselným a 4 % vápenného hydrátu.....	65
--	----

Seznam grafů

Graf 1: Křivka zrnitosti slévárenského písku.....	52
Graf 2: Vodní součinitel anhydritových past.....	55
Graf 3: Objemová hmotnost ztvrdlých anhydritových past.....	57
Graf 4: Pevnost v tahu za ohybu anhydritových past.....	58
Graf 5: Pevnosti v tlaku anhydritových past v závislosti na době expozice	59
Graf 6: Grafické znázornění obsahu sádrovce po 3, 28 a 56 dnech.....	67
Graf 7: Vodní součinitel anhydritových malt.....	68
Graf 8: Porovnání pevnosti v tlaku po 3 a 28 dnech hydratace	70

Seznam tabulek:

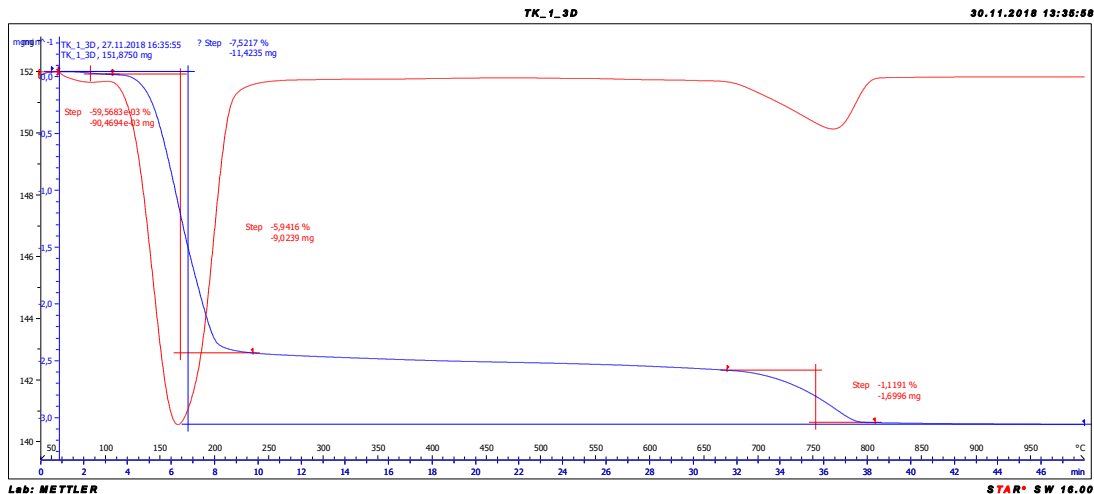
Tabulka 1: Druhy budičů pro anhydritové pojivo a jejich dávkování [17] [30]	32
Tabulka 2: Pevnosti pojiv CAB a CAC uvedené jako charakteristické hodnoty [28].....	39
Tabulka 3: Pevnostní třídy průmyslově vyráběných maltových směsí podle pevnosti v tlaku [28]	40
Tabulka 4: Pevnostní třídy průmyslově vyráběných maltových směsí podle pevnosti v tahu za ohybu [28].....	40
Tabulka 5: Receptury anhydritových past.....	44
Tabulka 6: Receptury anhydritových malt.....	46
Tabulka 7: Chemické složení cementu CEM 42,5 R Mokrý [40]	50
Tabulka 8: Fyzikální a mechanické vlastnosti cementu CEM I 42,5 R Mokrý [40].....	51
Tabulka 9: Chemické složení Profi vápenného hydrátu (Jurat Kalk) [41].....	51
Tabulka 10: Vlastnosti čerstvých anhydritových past.....	54
Tabulka 11: Objemová hmotnost ztvrdlých anhydritových past.....	56
Tabulka 12: Dosažené pevnosti v tahu za ohybu anhydritových past v závislosti na době expozice	58

Tabulka 13: Výsledné pevnosti v tlaku anhydritových past v závislosti na době expozice	59
Tabulka 14: Přehled identifikovaných dominantních minerálů.....	65
Tabulka 15: Přehled okrajově zastoupených minerálů.....	66
Tabulka 16: Vypočtený obsah sádrovce po 3, 28 a 56 dnech.....	67
Tabulka 17: Vlastnosti čerstvých anhydritových malt	68
Tabulka 18: Objemová hmotnost ztvrdlé malty a pevnost v tlaku a tahu za ohybu po 3 a 28 dnech hydratace.....	69

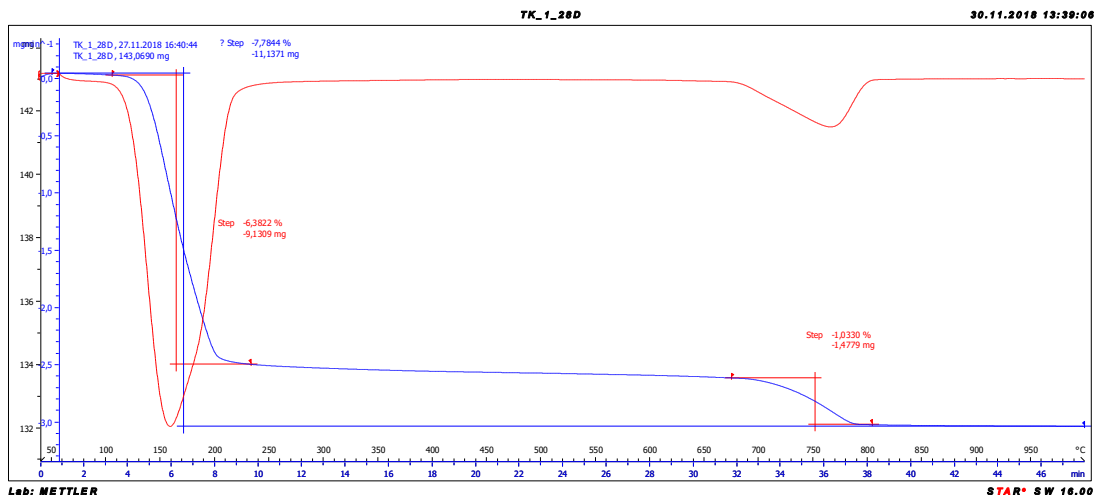
Přílohy:

Příloha č.1: Termogramy anhydritových past

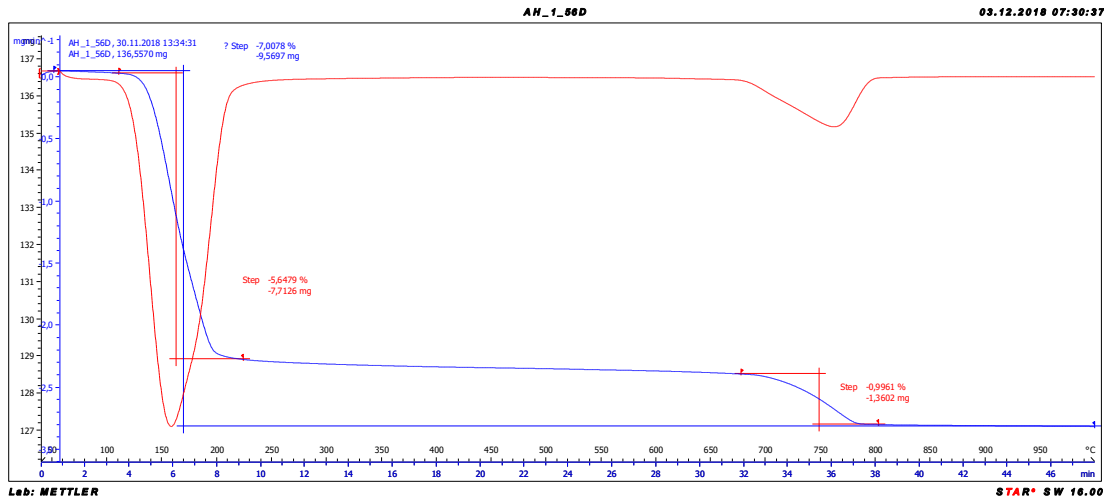
AH 3 dny



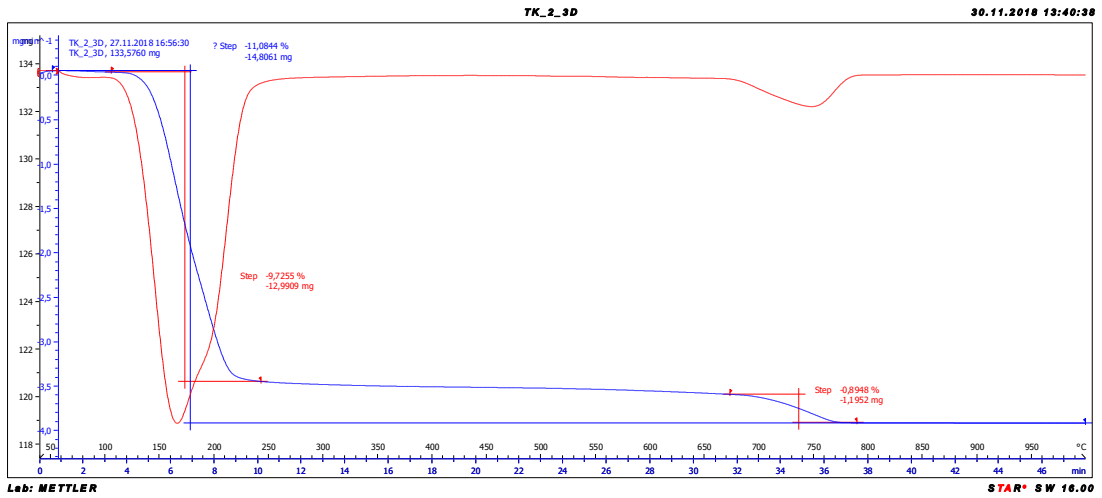
AH 28 dní



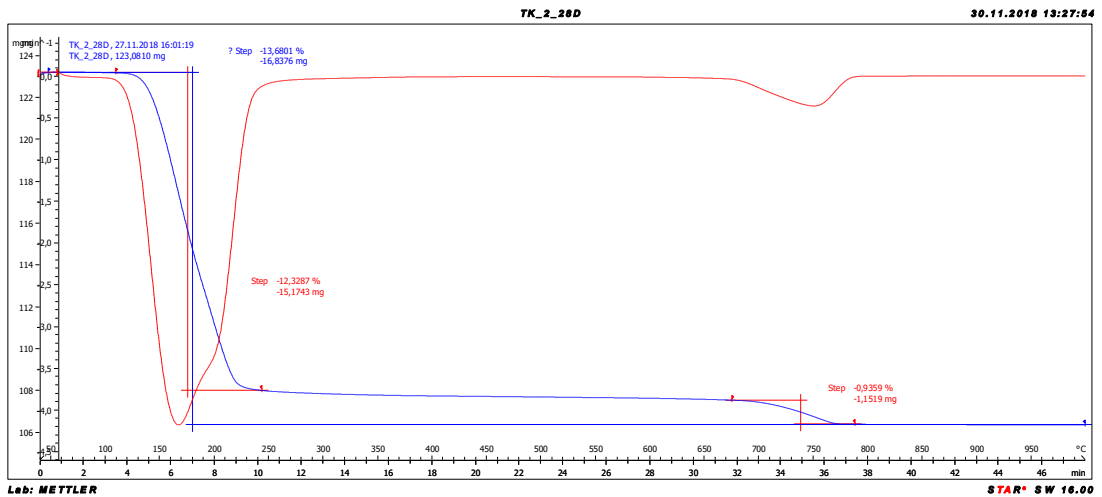
AH 56 dní



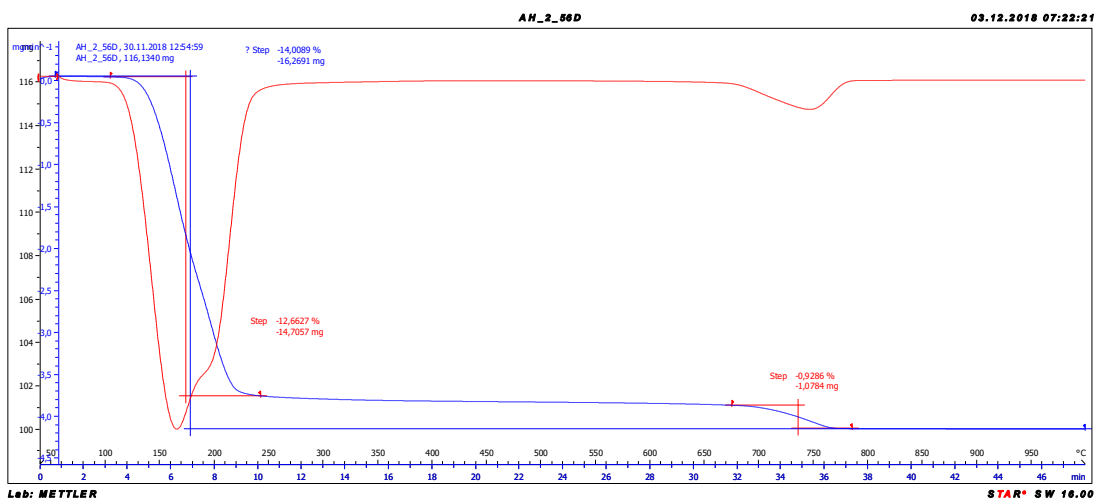
N 3 dny



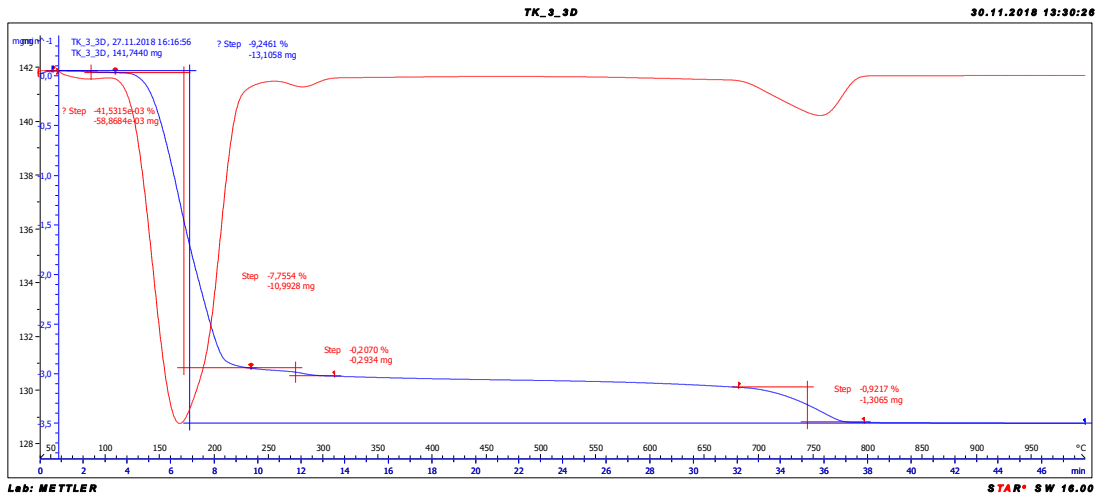
N 28 dní



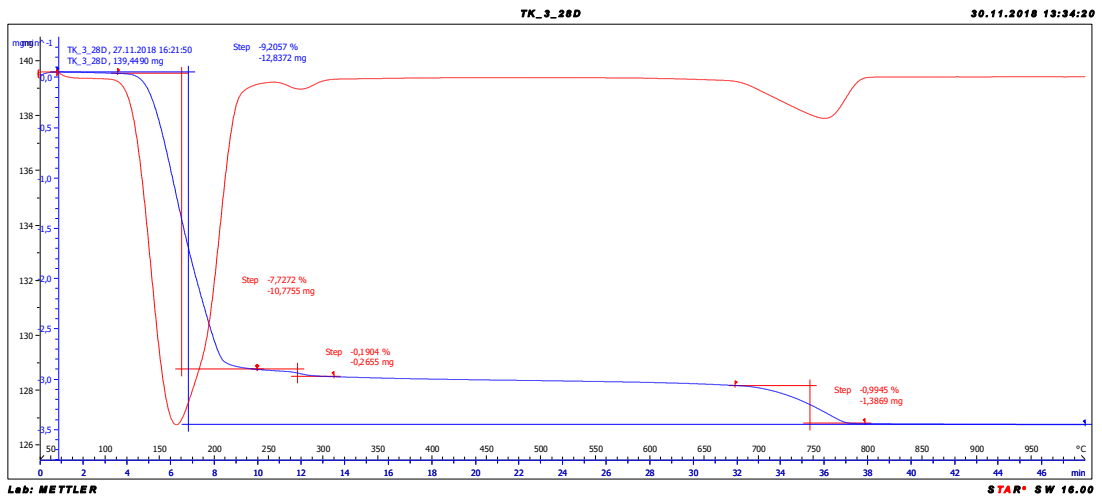
N 56 dní



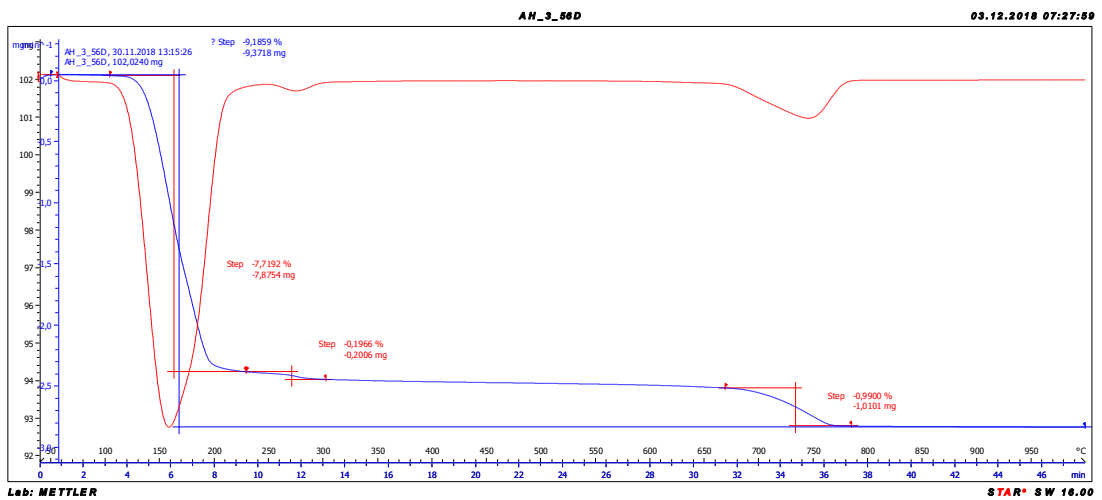
K 3 dny



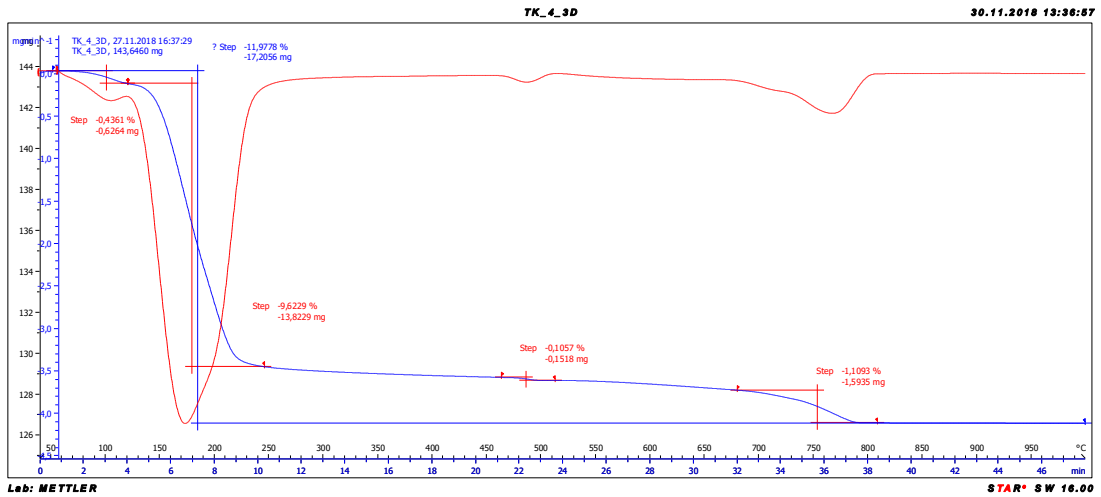
K 28 dní



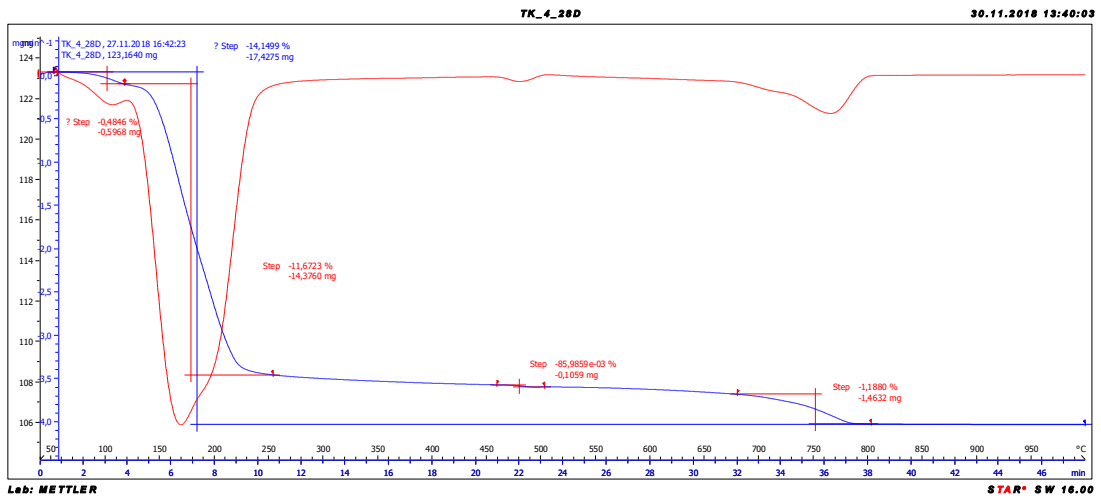
K 56 dní



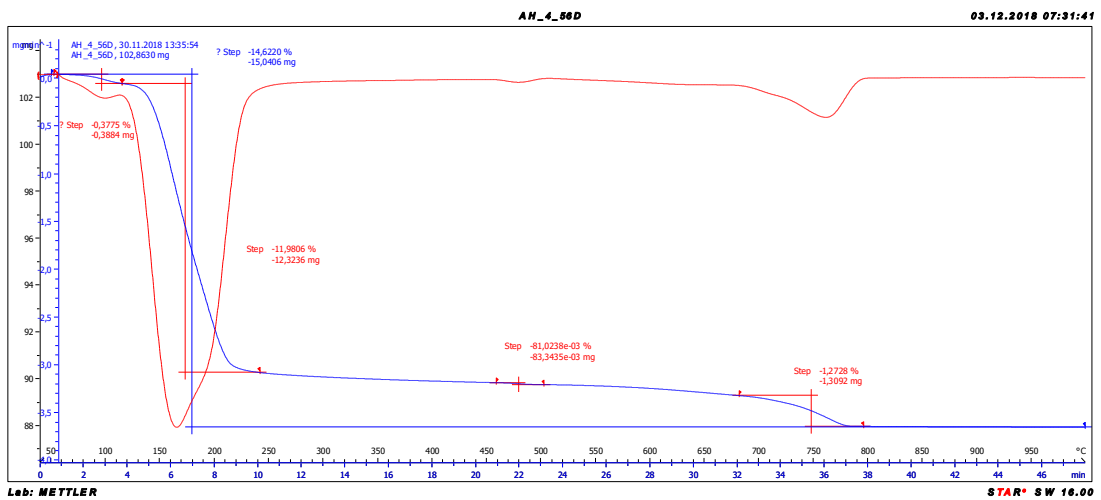
N+C 3 dny



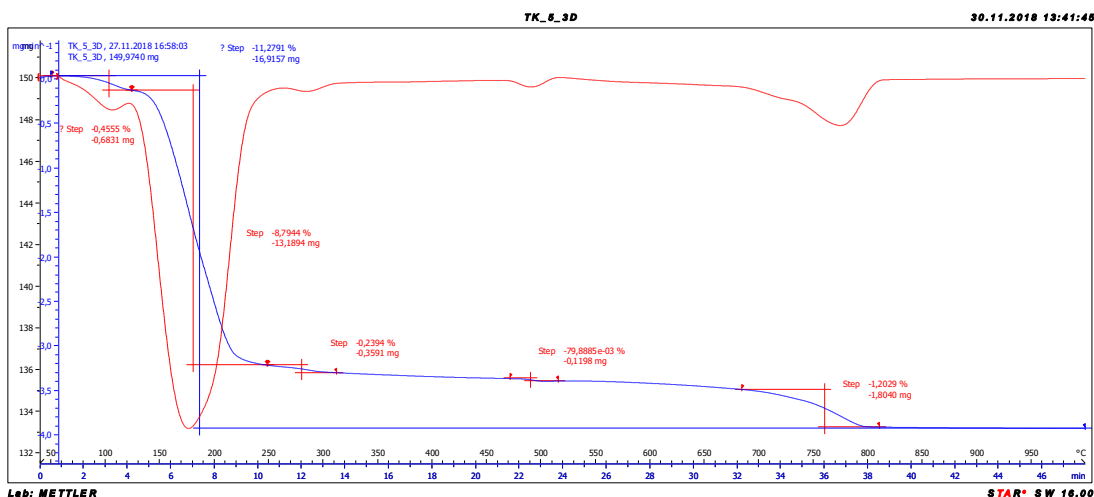
N+C 28 dní



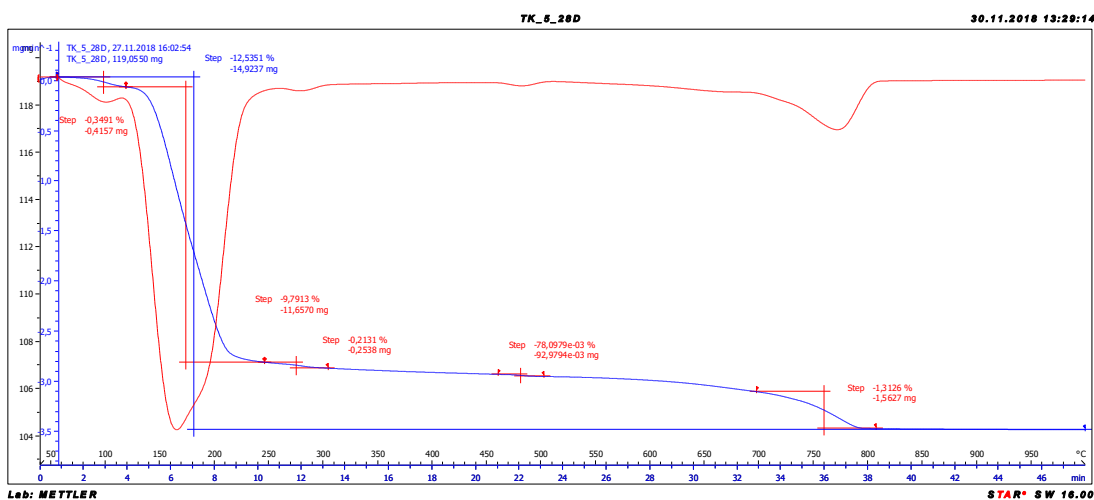
N+C 56 dní



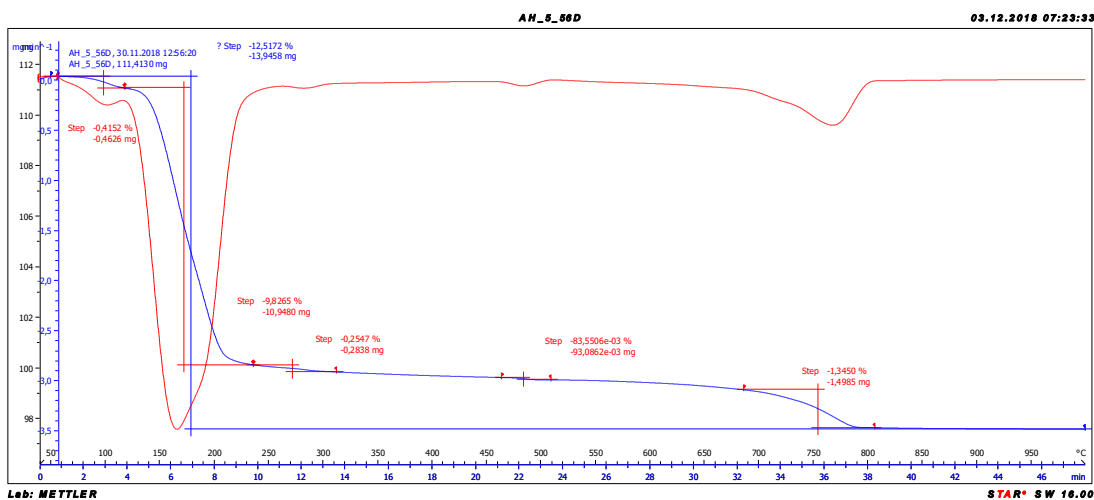
K+C 3 dny



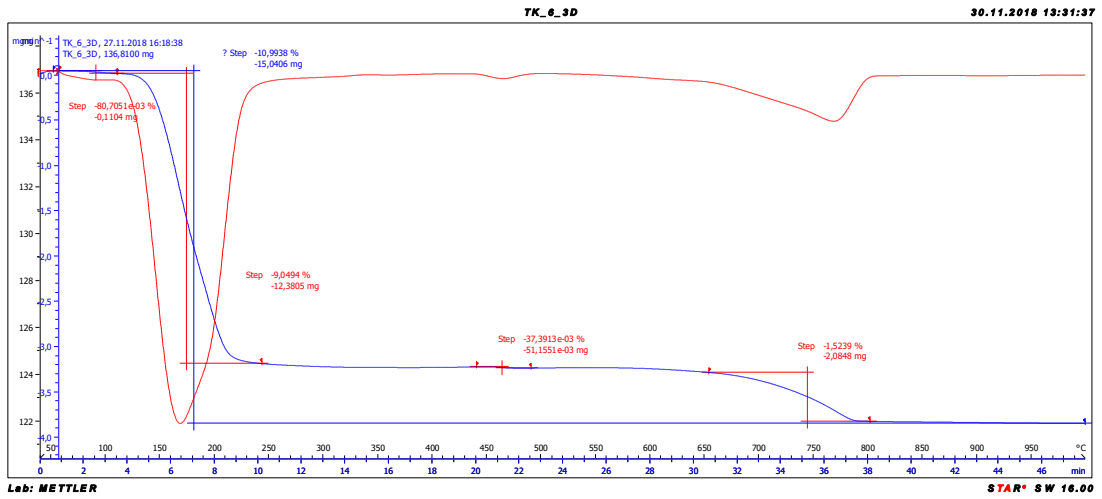
K+C 28 dní



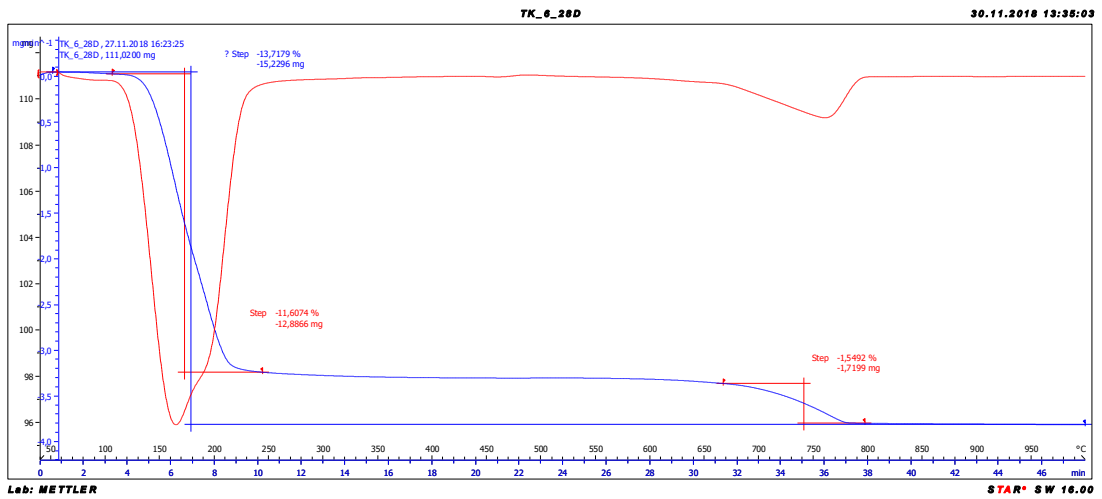
K+C 56 dní



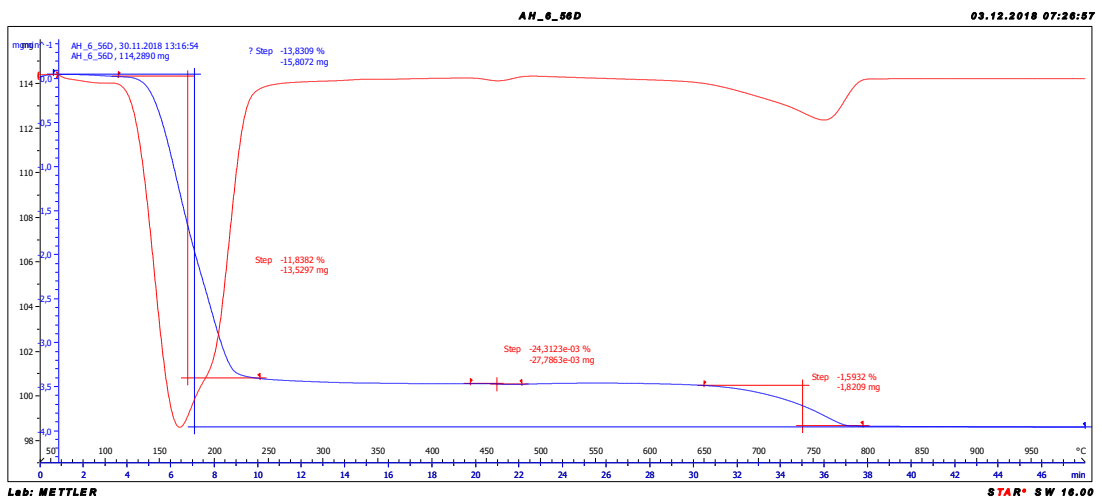
N+2V 3 dny



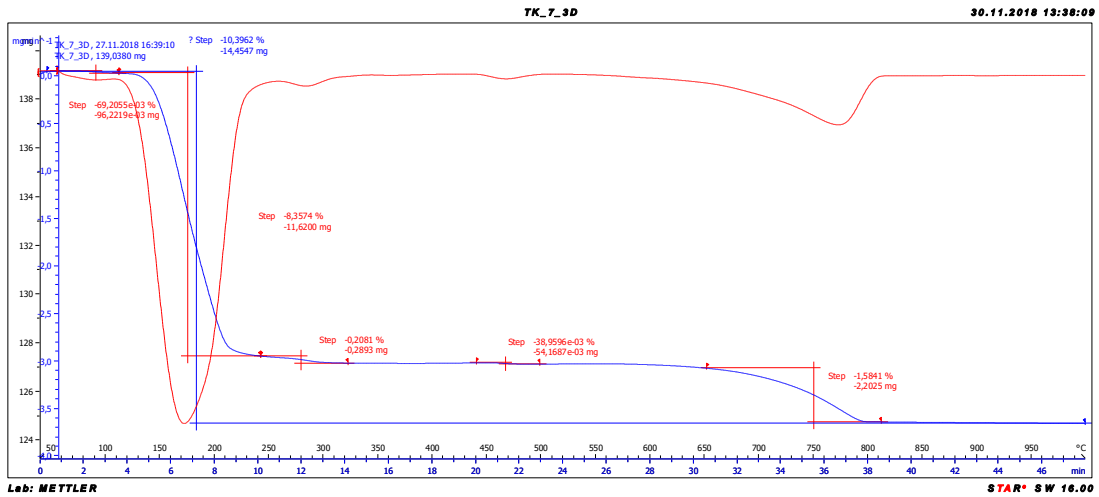
N+2V 28 dní



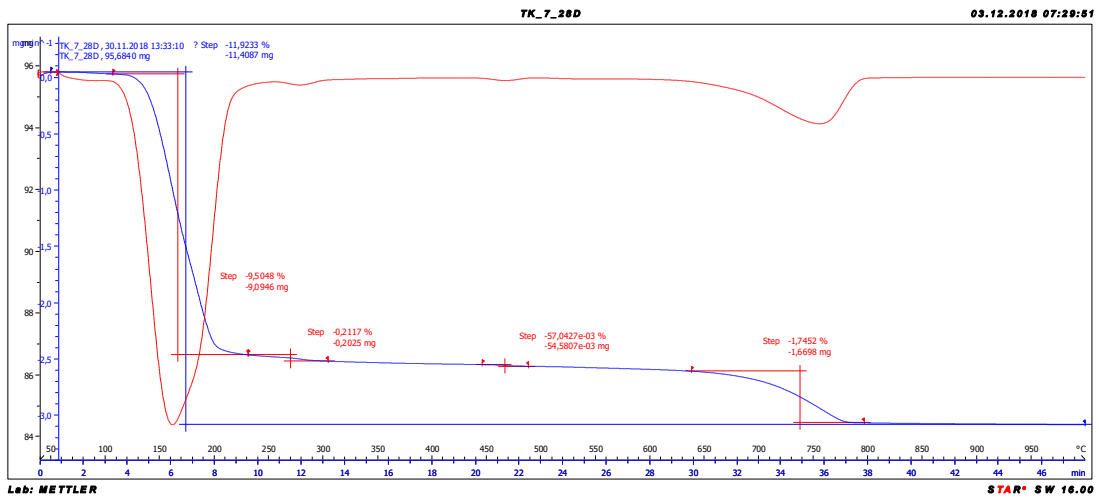
N+2V 56 dní



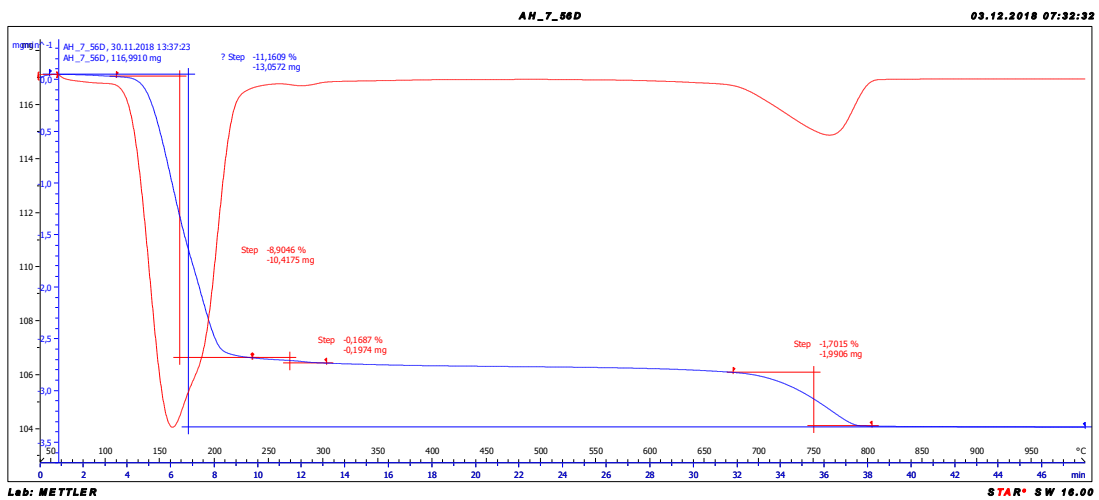
K+2V 3 dny



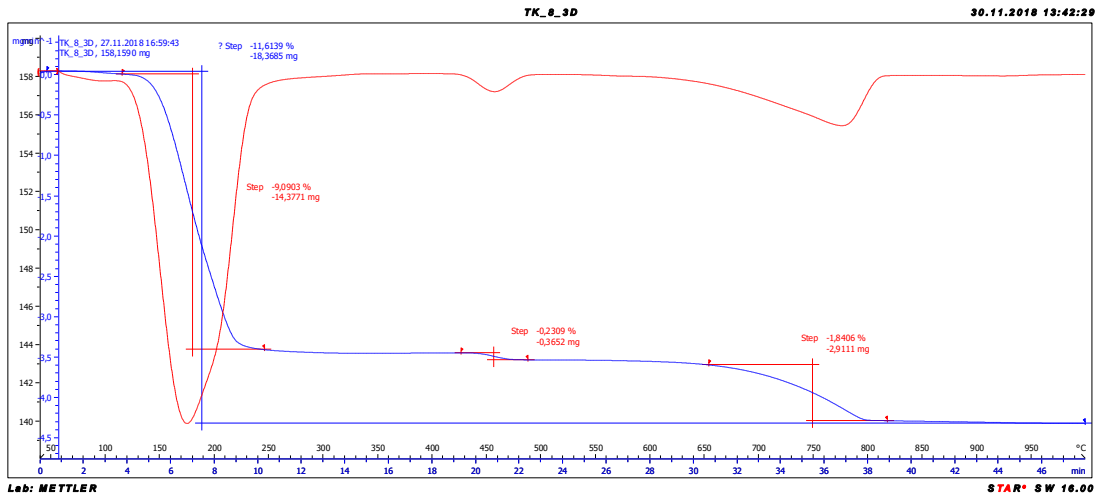
K+2V 28 dní



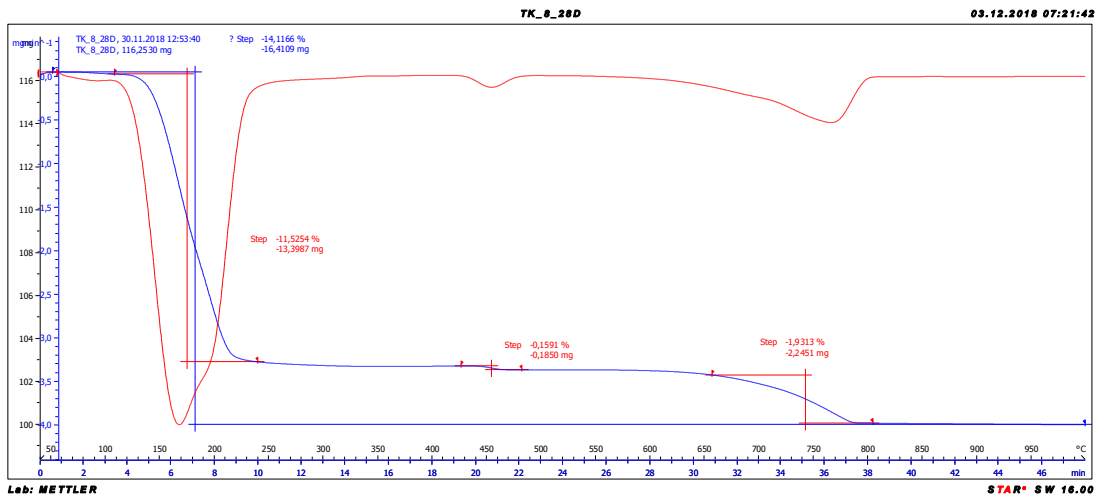
K+2V 56 dní



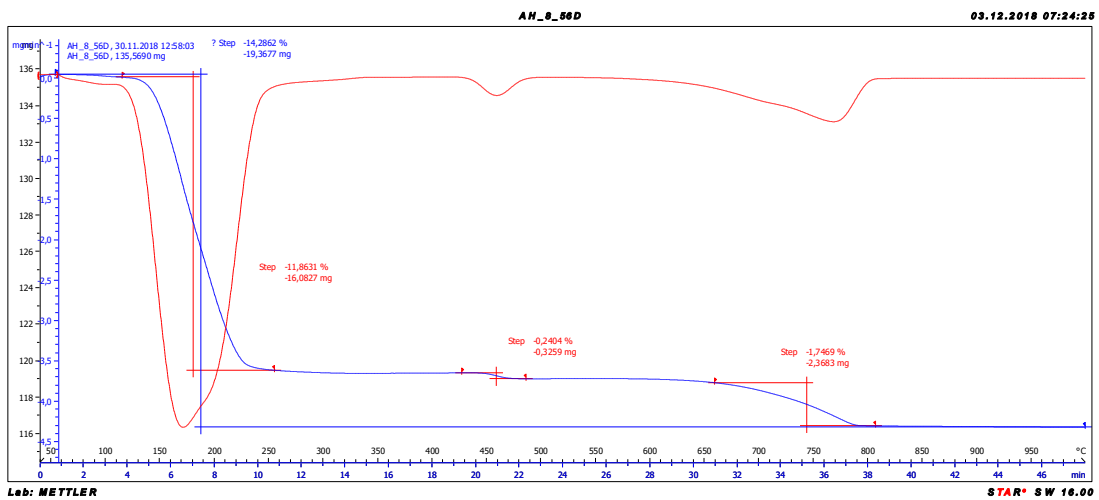
N+4V 3 dny



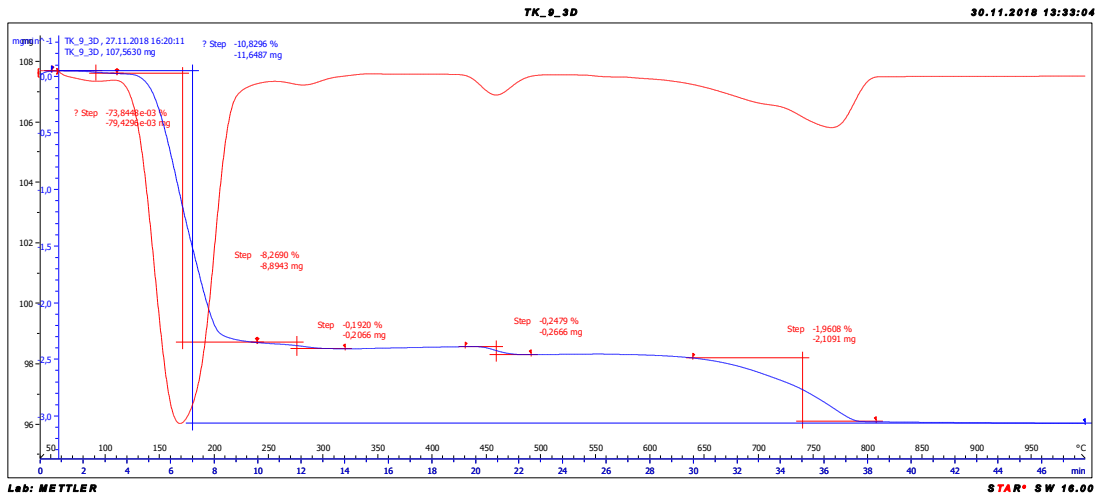
N+4V 28 dní



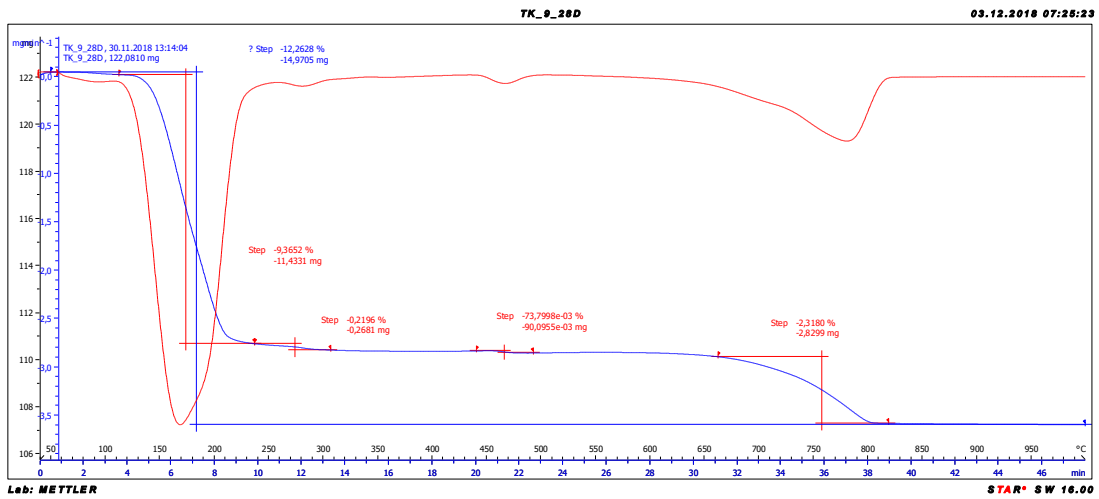
N+4V 56 dní



K+4V 3 dny



K+4V 28 dní



K+4V 56 dní

