



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

ANHYDRITOVÉ MALTOVINY S VNITŘNÍM BUZENÍM

ANHYDRITE BINDERS WITH INTERNAL EXCITATION

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Kateřina Kantorová

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. DOMINIK GAZDIČ, Ph.D.

BRNO 2020



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

FAKULTA STAVEBNÍ

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

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

Student	Kateřina Kantorová
Název	Anhydritové maltoviny s vnitřním buzením
Vedoucí práce	Ing. Dominik Gazdič, Ph.D.
Datum zadání	30. 11. 2019
Datum odevzdání	22. 5. 2020

V Brně dne 30. 11. 2019

prof. Ing. Rostislav Drochytka, CSc., MBA,
dr.h.c.
Vedoucí ústavu

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

PODKLADY A LITERATURA

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

SCHULZE, W., TISCHER, W., LACH, V., ETTTEL, P., Necementové malty a betony, SNTL, Praha, 1990.

T. SIEVERT, A. WOLTER, N.B. SINGH, Hydration of anhydrite of gypsum ($\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) in a ball mill, Cement and concrete research, February, 2004, Pages 623–630.

SINGH, M. a GARG, Making of anhydrite cement from waste gypsum, January 2000, pages 571 – 577.

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

APLEYARD, FRANK C. Gypsum and Anhydrite, Industrial Minerals and Rocks – 5th Edition.

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

FREYER, D., VOIGT, W., Crystallization and Phase Stability of CaSO_4 and CaSO_4 -based Salts, Monatshefte für Chemie 134, 693–719 (2003).

ZÁSADY PRO VYPRACOVÁNÍ

V návaznosti na dřívější výzkum na FAST, VUT, THD je cílem bakalářské práce studium tzv. vnitřního způsobu buzení anhydritu za účelem zvýšení jeho hydratačních vlastností.

Práce bude provedena v souladu s následujícími pokyny:

- Studium dostupné tuzemské a zahraniční literatury na dané téma.
 - Vypracování rešerše doposud dosažených výsledků výzkumu na FAST, VUT, THD na dané téma.
 - Na základě rešerše uskutečnit návrh a optimalizace dávkování budičů a parametrů výpalu.
 - Provedení laboratorní výpalu navržených surovinových směsí a vyhodnocení mineralogického složení a morfologie dostupnými analytickými metodami.
- Rozsah práce cca 40 stran formátu A4 včetně příloh.

STRUKTURA BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

VŠKP vypracujte a rozčleňte podle dále uvedené struktury:

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

ABSTRAKT

Bakalářská práce se zabývá vnitřním buzením anhydritových maltovin a je rozdělena na teoretickou a praktickou část. Teoretická část se věnuje obecné teorii síranových pojiv a produktů při dehydrataci sádrovce. Dále je řešeno vnitřní buzení anhydritu.

Praktická část sleduje předchozí výzkum možností buzení síranových pojiv na bázi anhydritu, které doposud proběhly na ústavu THD. Z předchozí práce, na kterou tato bakalářská práce navazuje, se vybraly dva budiče, pomocí kterých se provedlo vnitřní buzení anhydritů. Vyhodnocení proběhlo na základě X-ray diffraction analýzy (dále jen XRD).

KLÍČOVÁ SLOVA

Sádrovec, anhydrit, vnitřní buzení, síran draselný, síran hlinito-draselný

ABSTRACT

The bachelor thesis deals with the internal excitation of anhydrite mortars and is divided into theoretical and experimental part. The theoretical part deals with the general theory of sulfate binders and products during the dehydration of gypsum. Furthermore, the internal excitation of anhydrite is solved.

The practical part follows the previous research of the possibilities of excitation of sulphate binders based on anhydrite, which have taken place so far at the thd institute. From the previous bachelor's thesis, which is followed by this bachelor's thesis, two exciters were selected, which were used to perform the internal excitation of anhydrites. The evaluation was based on XRD analysis.

KEYWORDS

Gypsum, anhydrite, internal excitation, potassium sulfate, potassium alum

BIBLIOGRAFICKÁ CITACE

Kateřina Kantorová *Anhydritové maltoviny s vnitřním buzením*. Brno, 2020. 46 s. Bakalářská 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 bakalářskou práci s názvem *Anhydritové maltoviny s vnitřním buzením* zpracovala samostatně a že jsem uvedla všechny použité informační zdroje.

V Brně dne 22. 5. 2020

Kateřina Kantorová
autor práce

PODĚKOVÁNÍ

Tímto bych ráda poděkovala svému vedoucímu panu Ing. Dominiku Gazdičovi, Ph.D., za jeho odborné vedení, cenné rady a trpělivost s mou osobou. Dále všem členům ústavu THD za získání vědomostí a své rodině, partnerovi a přátelům, kteří mi dodávají sílu setrvat na této cestě.

OBSAH

ÚVOD.....	10
I. TEORETICKÁ ČÁST	11
1. OBECNÁ TEORIE O SÍRANOVÝCH POJIVECH.....	11
1.1. PŘÍRODNÍ SÁDROVEC	11
1.1.1. GENEZE SÁDROVCE	12
1.1.2. NALEZIŠTĚ	13
1.2. SÁDROVEC ZE SEKUNDÁRNÍCH ZDROJŮ	15
1.2.1. ENERGOSÁDROVEC	15
1.2.2. CHEMOSÁDROVEC	17
1.2.2.1. Titanosádrovec – výroba titanové běloby	17
1.2.2.2. Fosfosádrovec – výroba kyseliny fosforečné.....	18
1.2.2.3. Fluorosádrovec – výroba kyseliny fluorovodíkové	18
1.2.2.4. Citrosádrovec – výroba kyseliny citrónové	19
1.3. TECHNOLOGIE VÝROBY SÁDRY A ANHYDRITŮ	19
1.3.1. HEMIHYDRÁT ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$)	20
1.3.1.1. α -SÁDRA (α -HEMIHYDRÁT)	21
1.3.1.2. β -SÁDRA (β -HEMIHYDRÁT)	22
1.3.2. ANHYDRIT III (CaSO_4)	23
1.3.3. ANHYDRIT II	23
1.3.4. ANHYDRIT I (CaSO_4)	24
2. ANHYDRITOVÉ MALTOVINY	24
2.1. ANHYDRIT PŘÍRODNÍHO PŮVODU.....	24
2.2. TERMICKÝ ANHYDRIT	25
2.3. SYNTETICKÝ ANHYDRIT	26
2.4. TEORIE HYDRATACE ANHYDRITU	27
2.4.1. KOMPLEXNÍ (PODVOJNÉ) SOLI	30
2.4.1.1. Syngenit – $\text{K}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	30

2.4.1.2. Další podvojn� soli.....	30
2.4.2. BUDIČE	31
2.5. VYUŽIVÁNÍ ANHYDRITOVÝCH MALTOVIN V MINULOSTI.....	32
2.6. VYUŽIVÁNÍ ANHYDRITOVÝCH MALTOVIN V SOUČASNOSTI	33
II. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	34
3. CÍL.....	34
4. REŠERŠE DOSAVADNÍCH VÝZKUMŮ	34
5. METODIKA A POSTUP PRACÍ	36
6. VYHODNOCENÍ A DISKUZE	38
ZÁVĚR.....	41
SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	42
SEZNAM TABULEK	45
SEZNAM OBRÁZKŮ	45

ÚVOD

Síranová pojiva jsou lidstvu známa přes 4000 let. Jedná se o jeden ze základních stavebních materiálů vytvářených dehydratací sádrovce. Využití nachází především v oblasti stavebního průmyslu. Jako každý materiál má jak klady, tak i zápory – mezi negativní vlastnosti patří nízká odolnost vůči působení vody a mezi kladné vlastnosti vysoká požární odolnost a schopnost vytvářet v bytech tzv. vlhkostní pohodu (nasávat a pouštět vlhkost).

Vzhledem k tomu, že v České republice nejsou téměř žádné zdroje přírodního sádrovce a anhydritu, je potřeba je nahrazovat. Jednou z možností je využití vedlejších produktů z chemického a energetického průmyslu, jako je energosádrovec a chemosádrovec, či další možností je dovoz ze zahraničí.

Problematika anhydritových maltovin je předmětem zkoumání již řadu let. Na Ústavu technologie stavebních hmot a dílců (dále jen THD) probíhá dlouhodobě výzkum možností buzení anhydritových maltovin, jelikož je známo, že anhydrit velmi neochotně reaguje s vodou. V minulosti byly odzkoušeny různé varianty buzení, především vnějšího, a odzkoušena řada budičů. Proto je na místě se touto problematikou i nadále zabývat.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1. OBECNÁ TEORIE O SÍRANOVÝCH POJIVECH

Anhydritové maltoviny se řadí do skupiny síranových pojiv, které spadají do vzdušných maltovin. Jsou schopny tvrdnout a tuhnout pouze na vzduchu, kde jsou i stálé. Negativní vlastností sádry je vysoká hygroskopičnost. To znamená, že sádra je schopna absorbovat vzdušnou vlhkost a v návaznosti na to dochází k rozpadu materiálu. Zajímavostí anhydritových maltovin je jejich velmi malá rozpustnost. Proto je nutné k nim přidávat budiče. [1]

Síranová pojiva se vyrábí ze sádrovce. Při zahřívání či výpalu vznikají různé produkty dle teploty, které byl sádrovec vystaven:

- Pokud je sádra dehydratována při teplotě 135-150 °C, tak vzniká hemihydrát sádrovce $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, který je označován jako rychle tuhnutí sádra. Ta se dělí na α -sádru a β -sádru.
- Při výpalu na teplotu 400-600 °C dochází k tvorbě anhydritu II CaSO_4 . Ten je velmi málo rozpustný, a proto se k němu přidávají budiče. Jedná se o podstatou anhydritových maltovin.
- Sádrovec vystavený teplotě 800-1000 °C se přemění na anhydrit I (CaSO_4), který je podstatou pomalu tuhnutí sádry. [1]

1.1. PŘÍRODNÍ SÁDROVEC

Sádrovec je hlavní a nejdůležitější vstupní surovinou pro výrobu síranových pojiv. Chemický vzorec je $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Krystalizuje v soustavě monoklinické (jednoklonné). Tvar krystalu je nejčastěji podoben vlaštovčím ocasům, ojediněle je krystal ve tvaru lístečků. Na stupnici tvrdosti dle Mohse zaujímá rozmezí mezi 1,5 až 2. Není tedy problém do minerálu udělat vryp pomocí nehtu. Objemová hmotnost sádrovce se pohybuje kolem $2320 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$. Je křehký, má vynikající {010} štěpnost a ve vodě je velmi málo rozpustný. Chemické složení sádrovce se sestává z 32,57 % oxidu vápenatého, 46,50 % oxidu sírového a 20,93 % vody. [1][2]

V přírodě jej lze nalézt v mnoha podobách – od průhledného a bezbarvého minerálu až po hnědě zbarvený a zrnitý minerál. Pokud jsou přítomny různé

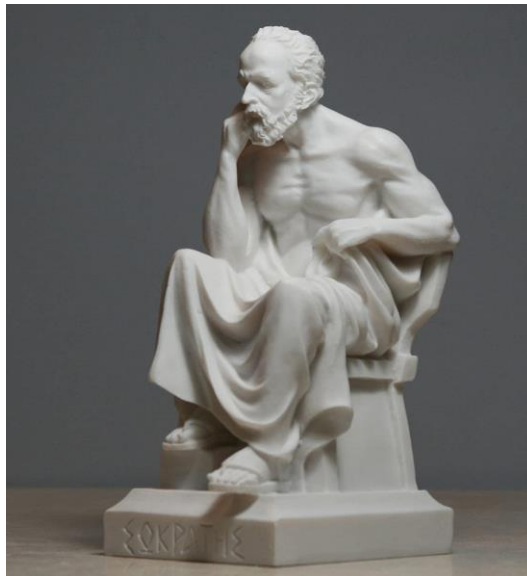
oxidy, dochází k zbarvení sádrovce. V přírodě lze nalézt i ušlechtilé a vyhledávané odrůdy sádrovce, jako je Saharská růže (obrázek č. 1), Mariánské sklo (obrázek č. 2) či Alabastr. Poslední zmíněný minerál je nejčastěji používán v sochařství (obrázek č. 3). [1]



Obrázek č. 1: Saharská růže [27]



Obrázek č. 2: Mariánské sklo [28]

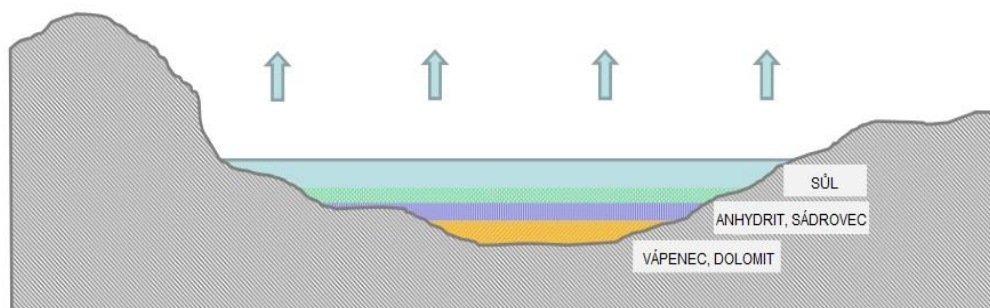


Obrázek č. 3: Socha Sókrata z alabastru [29]

1.1.1. GENEZE SÁDROVCE

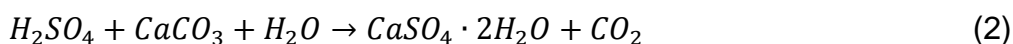
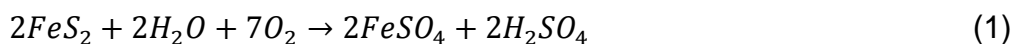
Dle geneze lze přírodní sádrovec rozdělit na primární a sekundární. Jednotlivá sádrovcová naleziště jsou různou mírou znečištěna doprovodnými minerály, jako je anhydrit, vápenec či dolomit. [1][3]

- **Primární:** k vzniku primárního sádrovce došlo vypařováním mořských lagun, či slaných jezer; takto vzniklé minerály se nazývají evapority a jsou často doprovázeny různými dalšími minerály (v nadloží jsou často chloridy a alkalické sírany).



Obrázek č. 4: Schéma vzniku primárního sádrovce a rozložení minerálů [30]

- **Sekundární:** k sekundárnímu vzniku sádrovce dochází postupným rozkladem pyritu za přítomnosti vody, kyslíku a uhličitanu vápenatého. [1]



1.1.2. NALEZIŠTĚ

V současné době se na území České republiky těží pouze na jediném místě, a to v Kobeřicích u Opavy. Dříve se těžilo i v Sudicích a Kateřinkách, ale vzhledem k tomu, že byl sádrovec nízké kvality, tak se od těžby upustilo. [1][3]

Jedná se o primární sádrovec, jenž vznikl na opavské pánvi, stejně jako i sádrovec z dřívější těžené lokace Sudice. Dobývací prostor zaujímá 92 ha, z toho samotná těžená plocha činí přibližně 12 ha. Sádrovec z Kobeřic má šedou barvu a čistota dosahuje 60-80 %, obsah anhydritu je minimální. Jelikož je znečištěný jílem, tak jemnější sádrovec lze využít pro přísadu do cementů jako regulátor tuhnutí a hrubší sádrovec pro výpal na rychle tuhnoucí sádru. Těžbu zde provádí firma GYPSTREND s. r. o., která zároveň zpracovává i syntetický sádrovec. [1][4]



Obrázek č. 5: Sádrovec z Kobeřic [31]

Tabulka č. 1: Základní údaje o sádrovci (GYPSTREND s. r. o.) [5]

Základní údaje			
CaSO₄·2H₂O	60-80 %	CaO	24-36 %
Vlhkost	max. 10 %	MgO	0,2-1 %
Ztráta žiháním	10-16 %	K₂O	max. 0,9 %
SiO₂	8-15 %	Na₂O	max. 0,1 %
CaSO₄	0-0,5 %	Al₂O₃, Fe₂O₃	1-2,6 %
SO₃	28-37 %	Hm. aktivita ²²⁶Ra	10±4 Bq·kg ⁻¹

Na území Slovenské republiky se sádrovec nachází u Spišské Nové Vsi. Zde je ovšem sádrovec silně znečištěn anhydritem. [1]

Největšími evropskými producenty sádrovce jsou Španělsko, Německo a Francie. Mezi největší světové producenty sádrovce patří USA, Írán, Čína, Turecko a Thajsko. V tabulce č. 2 a v tabulce č. 3 je možno porovnat těžbu v letech 2015-2019, za rok 2019 jsou údaje pouze orientační. [6]

Tabulka č. 2: Světová produkce sádrovce v letech 2015-2019 [6]

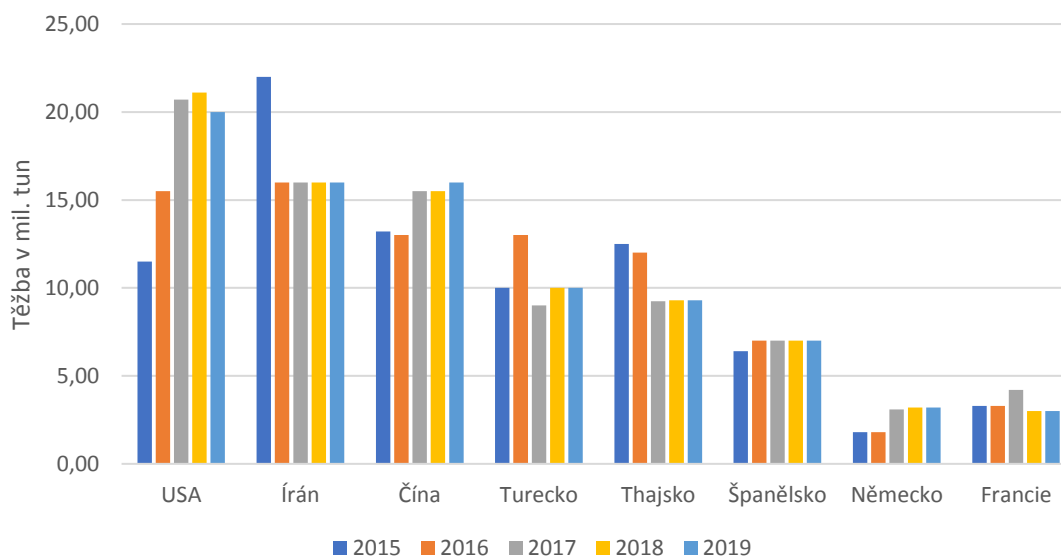
Stát	2015	2016	2017	2018	2019
USA	11,5 mil. t	15,5 mil. t	20,7 mil. t	21,1 mil. t	20,0 mil. t
Írán	22,0 mil. t	16,0 mil. t	16,0 mil. t	16,0 mil. t	16,0 mil. t
Čína	13,2 mil. t	13,0 mil. t	15,5 mil. t	15,5 mil. t	16,0 mil. t
Turecko	10,0 mil. t	13,0 mil. t	9,0 mil. t	10,0 mil. t	10,0 mil. t
Thajsko	12,5 mil. t	12,0 mil. t	9,25 mil. t	9,3 mil. t	9,3 mil. t

Tabulka č. 3: Evropská produkce sádrovce v letech 2015-2019 [6]

Stát	2015	2016	2017	2018	2019
Španělsko	6,4 mil. t	7,0 mil. t	7,0 mil. t	7,0 mil. t	7,0 mil. t
Německo	1,8 mil. t	1,8 mil. t	3,1 mil. t	3,2 mil. t	3,2 mil. t
Francie	3,3 mil. t	3,3 mil. t	4,2 mil. t	3,0 mil. t	3,0 mil. t

Těžba sádrovce v České republice je znázorněna v tabulka č. 4. Jedná se o údaje těžby v letech 2014-2018 z jediného místa těžby (Kobeřice). [7]

Těžba sádrovce v letech 2015-2019



Obrázek č. 6: Srovnání těžby nejvýznamnějších světových a evropských producentů sádrovce [6]

Tabulka č. 4: Produkce sádrovce v České republice v letech 2014-2018 [7]

Stát	2014	2015	2016	2017	2018
ČR	11 tis. t	11 tis. t	10 tis. t	7 tis. t	6 tis. t

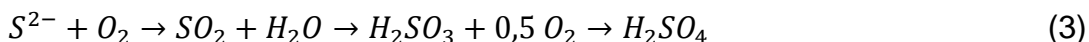
1.2. SÁDROVEC ZE SEKUNDÁRNÍCH ZDROJŮ

Jelikož produkce sádrovce v České republice není dostatečná a samotný nerost se řadí do kategorie neobnovitelných zdrojů, bylo nutné jej nahradit odpadními produkty. Uměle vyráběný sádrovec vzniká jako vedlejší energetický produkt buď při odsíření spalin v tepelných elektrárnách (energósádrovec), nebo při odsíření odpadních vod, např. v chemických provozovnách (chemosádrovec). [1][3]

1.2.1. ENERGO SÁDROVEC

Ke vzniku energósádrovce dochází při odsíření spalin, které jsou produkovány tepelnými elektrárnami, metodou zvanou FDG (anglicky *flue gas desulfurization*, česky *odsíření spalin*). Kouřové spaliny z těchto elektráren obsahují oxid siřičitý, který negativně působí na životní prostředí. Nejen z tohoto

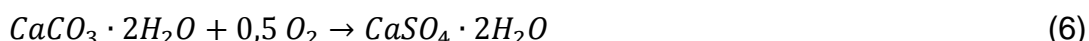
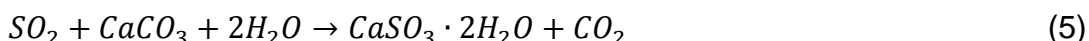
důvodu došlo tedy v mnoha zemích k zavedení přísných limit pro vypouštění oxidu siřičitého do vzduchu. Síra za přítomnosti kyslíku přechází na oxid siřičitý, který následně reaguje s vodou a vzduchem. Chemickou reakcí dochází ke vzniku kyseliny sírové H_2SO_4 , která je podstatou kyselých dešťů. [1][8]



FDG využívá pro neutralizaci čistý vápenec, kterým je oxid siřičitý neutralizován a při této neutralizaci dochází k tvorbě energosádrovce. Z důvodu, že samotný vápenec není ve vodě rozpustný je nutné jej použít ve formě mokré vápenné kaše, či ve formě prášku. Dle toho lze rozdělit FDG na tři typy: mokrou, suchou a polosuchou desulfataci. [1][3][8]

Tento typ energosádrovce je charakteristický vysokou kvalitou a čistotou – obsah $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ se většinou pohybuje kolem 95 %. [9]

Rovnice procesu vzniku energosádrovce [1]



Nejrozšířenějším typem je mokrá proces desulfatace, který se obvykle používá při vysokoteplotním spalování. Suchá desulfatace se naopak využívá při fluidním spalování. Proto je součástí energosádrovce vzniklého suchou desulfatací i anhydrit II. [1][3]

Tabulka č. 5: Způsob odsiřování spalin v tepelných elektrárnách v ČR [10]

Elektrárna	Metoda odsiřování	Elektrárna	Metoda odsiřování
Dětmovice	mokrá vápencová	Počerady	mokrá vápencová
Hodonín	fluidní spalování	Poříčí II	fluidní spalování
Chvaletice	mokrá vápencová	Pruněřov I	mokrá vápencová
Ledvice	2x polosuchá metoda	Pruněřov II	mokrá vápencová
	1x fluidní kotelní	Tisová I	fluidní spalování
Mělník II	mokrá vápencová	Tisová II	mokrá vápencová
Mělník III	mokrá vápencová	Tušimice II	mokrá vápencová

1.2.2. CHEMOSÁDROVEC

Ke vzniku chemosádrovce jako vedlejšího produktu dochází v chemickém, potravinářském a sklářském průmyslu. Je důležité, aby tento sádrovec byl:

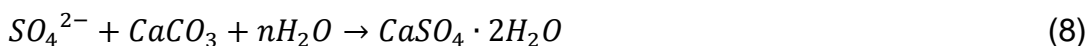
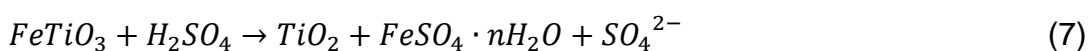
- nehořlavý,
- neagresivní,
- netoxický,
- zdravotně nezávadný.

Do kategorie chemosádrovce spadají sádrovce z výroby titanové běloby, kyseliny fosforečné, kyseliny fluorovodíkové a kyseliny citrónové. [3][11]

1.2.2.1. Titanosádrovec – výroba titanové běloby

V České republice je producentem titanosádrovce PRECHEZA a.s. v Přerově. Tato firma produkuje dva druhy titanosádrovce – PREGIPS a PRESTAB. Sádrovec PREGIPS se dodává do cementáren jako přísada pro regulaci tuhnutí. Dalším použitím je pro výrobu sádry a sádrových pojiv. Sádrovec PRESTAB se používá při rekultivaci míst po ukončení důlních činností. [12][13]

Ke vzniku titanové běloby je zapotřebí minerál ilmenit (chemická značka $FeTiO_3$), ten se následně rozloží na oxid titaničitý a síran železnatý za pomoci využití kyseliny sírové (tzv. sulfátové technologie).



Při tomto rozkladu dochází k produkci vedlejších produktů, kterými jsou zelená skalice a síranoželeznatá voda, která se desulfatuje ve dvou stupních:

- 1. stupeň: nejprve je síranoželeznatá voda smíchána s vápencovou suspenzí a následně dojde ke vzniku titanosádrovce, který obsahuje železo (v prvním stádiu desulfatace má tento sádrovec typickou zelenou až tmavě červenou barvu). Sádrovec produkovaný prvním stupněm desulfatace není vhodný pro výrobu sádry nebo jako přísada do cementů, jelikož obsahuje vysoký podíl železa – z toho důvodu je dále upravován.
- 2. stupeň: zde dochází k odstranění většiny železa ze sádrovce pomocí vzdušného vápna. Vzniká tak výsledný a čistý produkt s minimálním

obsahem železa a charakteristickou bílou barvou, který je již vhodný jako přísada do cementů nebo pro výrobu sádry. [3][9][15]

Tabulka č. 6: Kvalitativní parametry produktu PREGIPS [14]

Parametr	PREGIPS	Parametr	PREGIPS
Obsah $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ v sušině	min 95 %	CaCO_3	max. 2,5 %
pH	5-8	Al_2O_3	max. 0,4 %
MgO rozpustné ve vodě	max. 0,1 %	SiO_2	max. 0,6 %
Na_2O rozpustný ve vodě	max. 0,06 %	TiO_2	max. 0,6 %
Chloridový ion rozpustný ve vodě	max. 0,01 %	Cr_2O_3	max. 0,04 %
Vlhkost	max. 13 %	Fe_2O_3	max. 0,3 %
		K_2O rozpustný ve vodě	max. 0,02 %
		Nerozpustný zbytek HCl	max. 2,5 %
		^{226}Ra	max. 80 $\text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$

1.2.2.2. Fosfosádrovec – výroba kyseliny fosforečné

Jedná se o odpadní produkt při výrobě kyseliny fosforečné a fosfátových hnojiv. Základní složkou pro výrobu fosfosádrovce je fluorapatit, který pochází z ruského poloostrova Kola. Využívá se extrakční proces, jenž je známý již od roku 1880, kde dochází k rozkladu přírodních fosforečnanů za pomoci kyseliny sírové. Tento druh chemosádrovce se vyznačuje bílou barvou a obsahuje fosfor. Pokud je použit jako přísada do cementu, pak fosfor působí jako zpomalovač tuhnutí. V případě, že je použit pro výrobu sádry, tak v konečném produktu napomáhá ke zlepšování jejích vlastností. [3]

Fosfosádrovec byl v ČR produkován firmou FOSFA a.s. (Poštorná). K produkci již nedochází kvůli změně technologie výroby kyseliny fosforečné. Původní extrakční proces byl nahrazen novějším, termickým způsobem. [3]

1.2.2.3. Fluorosádrovec – výroba kyseliny fluorovodíkové

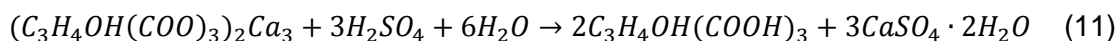
Základní surovinou pro výrobu kyseliny fluorovodíkové je kazivec (chemická značka CaF_2). Ten je rozkládán pomocí kyseliny sírové:



Fluorosádrovec je více vhodnější oproti fosfosádrovci jako přísada do cementů. Důvodem je, že zbytkové množství fluoru nepůsobí tak negativně na retardaci cementu jako fosfor. Pokud by byl fluorosádrovec použit pro výrobu sádry, je nutné jej předem vyčistit. [3][15]

1.2.2.4. Citrosádrovec – výroba kyseliny citrónové

Posledním představeným druhem chemosádrovce je citrosádrovec, který vzniká při výrobě kyseliny citrónové.



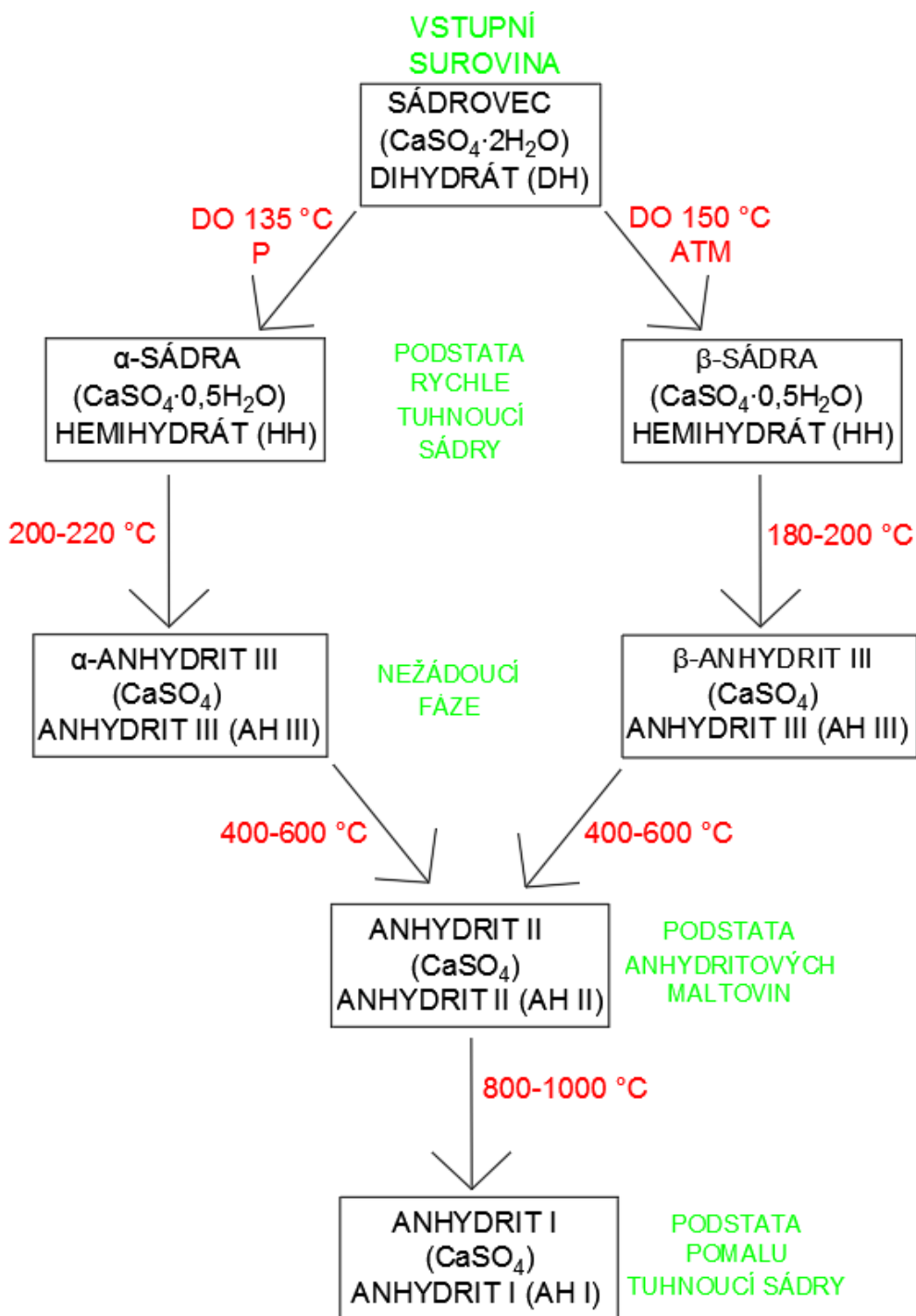
Vzhledem k tomu, že obsahuje i její zbytkové množství, je jeho použití limitováno pouze jako přísada do cementů (zpomalovač tuhnutí). Pro výrobu sádry je nevhodný – kyselina citrónová způsobuje její pomalé tuhnutí a velmi nízké konečné pevnosti. [3][16]

V současné době se v České republice již nevyrábí, dříve se vyráběl v Kaznějově. Jediným evropským producentem citrosádrovce je švýcarská firma Jungbunzlauer Suisse AG. [3][16]

1.3. TECHNOLOGIE VÝROBY SÁDRY A ANHYDRITŮ

Základním principem výroby sádry a anhydritů je dehydratace vstupní suroviny – sádrovce ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$). Uvádí se, že sádrovec (přírodní i uměle vyráběný) je stálý do teploty 42 °C. Postupným zvyšováním teploty dochází k dehydrataci odchodem fyzikálně vázané vody, při teplotě nad 400 °C i chemicky vázané vody. Pokud tenze par převyší atmosférický tlak, dojde k urychlení procesu dehydratace. [17]

Pokud je sádrovec vystaven nižším teplotám (do 170 °C), dochází při jeho dehydrataci k tvorbě hemihydrátu, který je podstatou rychle tuhnoucí sádry. Při další dehydrataci a výpalu následně vzniká nerozpustný anhydrit II, který je podstatou anhydritových maltovin. Pokud se vystaví teplotě nad 800 °C vzniká anhydrit I, který je podstatou pomalu tuhnoucí sádry.



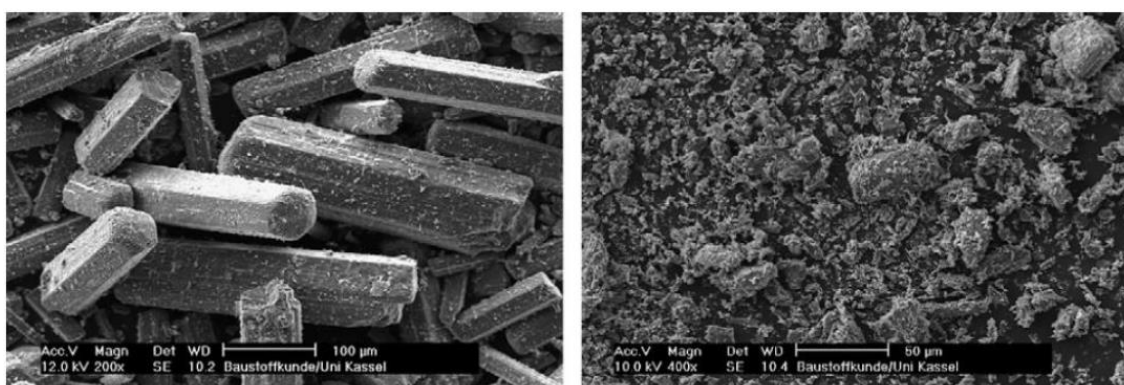
Obrázek č. 7: Schéma produktů při dehydrataci sádrovce [1]

1.3.1. HEMIHYDRÁT ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$)

Hemihydráty jsou podstatou rychle tuhnoucí sádry. Existují dvě verze hemihydrátu – α-hemihydrát (tzv. α-sádra) a β-hemihydrát (tzv. β-sádra). [17]

V průběhu dehydratace sádrovec mění svou strukturu. Vnitřní struktura hemihydrátu je ovlivněna teplotou a tlakem. Dále je i ovlivněna výrobním způsobem. Na obrázku č. 8 je vidět, jak se liší tvar zrn u α -hemihydrátu, kde zrna mají pravidelnou strukturu ve tvaru jehel s celistvou plochou, kdežto u β -hemihydrátu není struktura celistvá a pravidelná – zrna jsou porézní a podobají se lupínkům. [18]

K rozkladu dihydrátu síranu vápenatého na hemihydrát síranu vápenatého dochází podle následující rovnice:



Obrázek č. 8: REM snímek srovnání tvaru zrn dvou hemihydrátů – vlevo snímek α -sádry, vpravo snímek β -sádry [18]

Při následné hydrataci hemihydrátu dochází k tunutí a tvrdnutí pojiva za současného nabývání pevností. Materiál má ovšem značnou pórovitost, proto při kontaktu s vodou dochází k rychlému nasáknutí vody a následnému rozpadu sádry. Pro úpravu vlastností sádry se používají přísady, které mohou v pojivu působit retardaci, či naopak urychlovat proces tunutí, případně mohou zahušťovat, nebo změkčovat. [18]

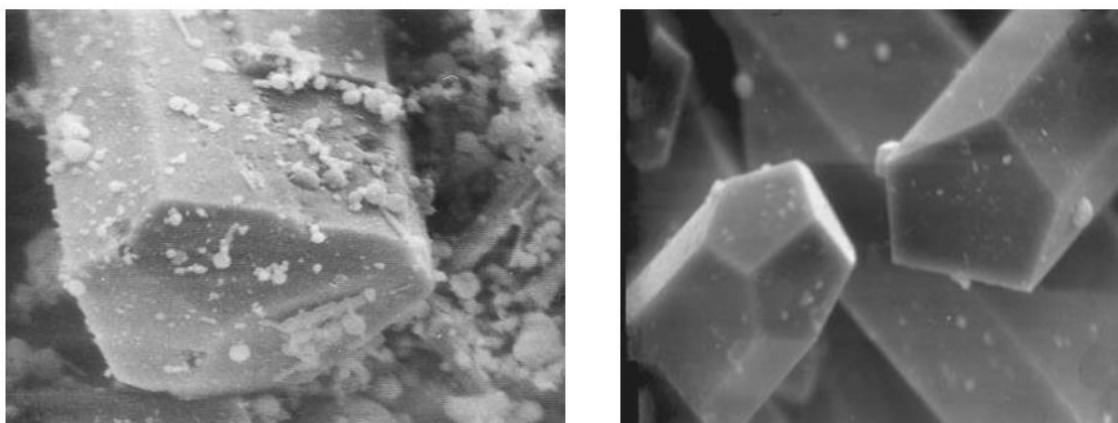
1.3.1.1. α -SÁDRA (α -HEMIHYDRÁT)

Tento typ hemihydrátu krystalizuje v soustavě tetragonální, objemová hmotnost je $2720 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$. Chemický vzorec α -hemihydrátu je $\text{CaSO}_4\cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$. Vyznačuje se celistvou strukturou, nízkým vodním součinitelem (okolo 0,3) a vysokými konečnými pevnostmi, které se běžně pohybují kolem 30-40 MPa. Celistvá struktura zrn je způsobena dehydratací, u α -hemihydrátu dochází k vylučování vody v kapalné formě. Tím vzniká typická struktura pro tento typ hemihydrátu. [1]

α -sádru lze vyrobit při teplotě 135 °C v autoklávu v prostředí vysokého tlaku a nasycené vodní páry. Teplota při autoklávování nesmí poklesnout pod 98 °C. Pokud by došlo k poklesu teploty pod tuto hranici, začal by se hemihydrát přeměňovat zpět na sádrovec. Je důležité přidávat mineralizátory (např. kyselina jantarová), aby byla voda vyloučena v kapalně formě. [1][17]

Druhým výrobním procesem je dehydratace sádrovce v roztoku soli. V tomto případě se jedná o beztlakovou metodu, voda zde odchází ve formě kapaliny. Na obrázku č. 9 je patrné, že α -sádra vyráběná autoklávováním má mírně odlišný povrch na rozdíl od α -sádry vyráběné dehydratací v roztoku soli. [1][16]

Hydratace α -sádry se vyznačuje pomalejším nástupem tuhnutí, jelikož se celistvější zrna pomaleji rozpouštějí. Krystalická mřížka je uspořádanější, než u β -sádry, a to α -sádrě umožňuje nabývat vyšších konečných pevností. [17][18][19]



Obrázek č. 9: Na levém REM snímku je struktura α -sádry, která byla vyrobena v autoklávu; na pravém REM snímku je struktura α -sádry, jež vznikla dehydratací v roztoku NaCl [16]

1.3.1.2. β -SÁDRA (β -HEMIHYDRÁT)

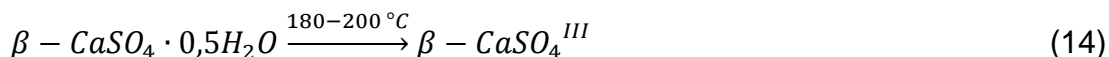
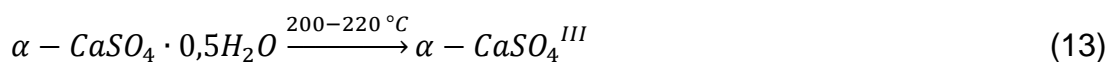
Pro výrobu β -sádry se používají kalcinátory nebo vařáky a teplota okolo 150 °C. Vařáky ve spodní části produkují i α -sádru, takže β -sádra z vařáků obsahuje i malé množství α -sádry. [1]

Druhý typ hemihydrátu, stejně jako první typ, krystalizuje v tetragonální soustavě a má nižší objemovou hmotnost 2680 kg·m⁻³. Chemický vzorec je stejný, jako u předchozí formy. Mikrostruktura je již na první pohled necelistvá a pórovitá. To je způsobeno vylučováním vody ve formě vodní páry, která působí větší tlak na krystaly, které se následně rozštípnou a v krystalické mřížce tak vzniknou trhlinky, jež ovlivňují vodní součinitel. β -hemihydrát má vyšší

nasákavost, vodní součinitel se pohybuje kolem hodnoty 0,7. Průměrná pevnost je 5-10 MPa. [17]

1.3.2. ANHYDRIT III (CaSO₄)

Pokud je sádrovec vystaven teplotě v intervalu 170-220 °C, dojde ke vzniku anhydritu III. Tato fáze je nežádoucí z důvodu, že tento typ anhydritu je metastabilní. Při kontaktu se vzdušnou vlhkostí dochází k reakci a zpětné přeměně na hemihydrát – konkrétně na β-hemihydrát. Z toho důvodu je důležité při výrobě β-hemihydrátu používat dozrávací síla. Anhydrit III vzniká dle následujících rovnic:



Dle mikrostruktury jsou tyto dvě formy anhydritu III od sebe téměř nerozlišitelná. Zrna jsou xenomorfní ve tvaru lístečků, ovšem u α-anhydritu III je struktura méně rozlískovaná, než u β-anhydritu III. Ke krystalizaci dochází v hexagonální soustavě. [1][17]

1.3.3. ANHYDRIT II

Druhou kategorií je anhydrit II, který je podstatou anhydritových maltovin. Chemický vzorec je CaSO₄^{II}. K jeho vzniku dochází při teplotách v rozmezí 400-600 °C. Krystalizuje v kosočtverečné soustavě a je nerozpustný. Pro aktivování schopnosti začít tuhnout se přidávají budiče, které pomáhají urychlovat hydrataci a zlepšují konečné pevnosti. [1][17]

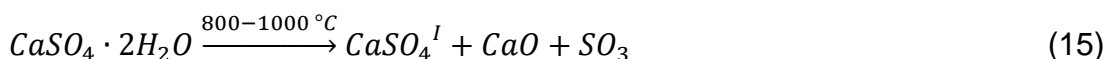
Dle stupně výpalu a reaktivity se anhydrit II rozlišuje následovně:

- Anhydrit II – T: jedná se o těžce rozpustný anhydrit, k jeho vzniku dochází v rozmezí teploty 200-300 °C.
- Anhydrit II – N: nerozpustný anhydrit, k jeho vzniku dochází v rozmezí teploty 300-600 °C.
- Anhydrit II – E: nerozpustná tzv. estrichová sádra, která vzniká výpalem při teplotě vyšší jak 600 °C. Při této teplotě se část anhydritu II rozloží na CaO a SO₃. [17]

1.3.4. ANHYDRIT I (CaSO₄)

Poslední kategorií je anhydrit I, který vzniká při teplotě 800-1000 °C a je podstatou pomalu tuhnoucí sádry. Ke krystalizaci dochází v kubické soustavě. [1]

Teplota 898 °C je zásadní pro rozklad CaCO₃ na CaO a CO₂. CaO proto v anhydritu I působí jako vnitřní budič a směs je schopna tuhnout a nabývat pevnosti.



2. ANHYDRITOVÉ MALTOVINY

Anhydritové maltoviny se řadí mezi vzdušné maltoviny. Vyrábí se jemným semletím přírodního anhydritu, sádrovce vypáleného na teplotu 500-750 °C (anhydritu II), termického či syntetického anhydritu a vhodného budiče. Tím dojde k umožnění reakce pojiva s vodou. [17]

2.1. ANHYDRIT PŘÍRODNÍHO PŮVODU

Tento nerost, který často doprovází přírodní sádrovec, je známý pod termínem bezvodý síran sodný (chemická značka CaSO₄) je charakteristický tím, že je schopný hydratovat bez jakéhokoliv výpalu za podmínky, že bude ve vysoké čistotě. Je pouze nutné, aby byl vhodně pomlet a byl k němu přidán budič. Krystalizuje v romboické soustavě, název dostal dle řeckého slova *anhydros*, což lze přeložit jako bezvodý. V přírodě jej lze nalézt s různým druhem zbarvení (šedé, světle modré, fialové), nebo se vyskytuje i v bezbarvé formě. Zabarvení je ovlivněno nečistotami. [20][21]

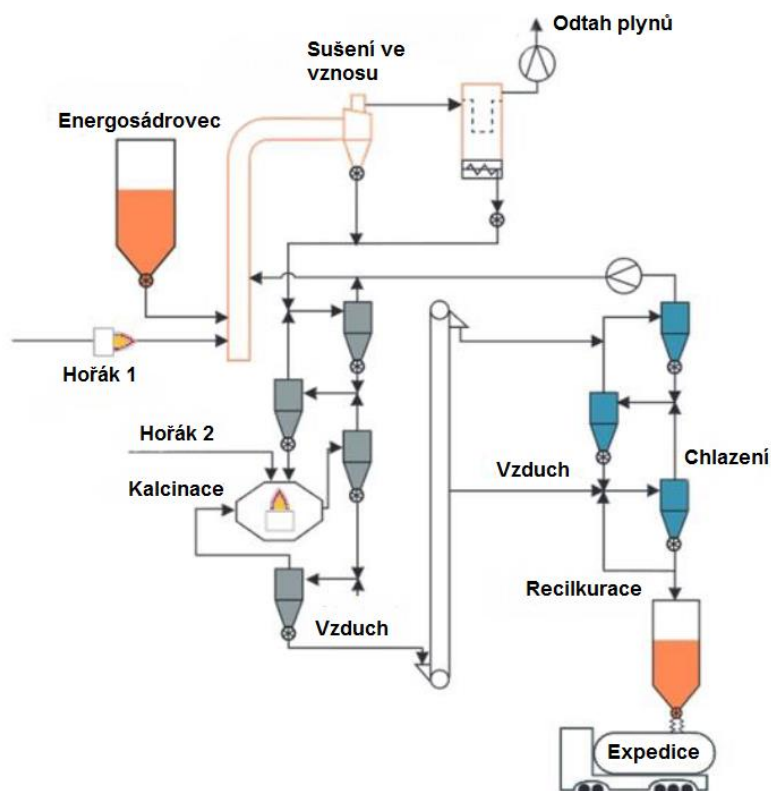


Obrázek č. 10: Přírodní anhydrit [32]

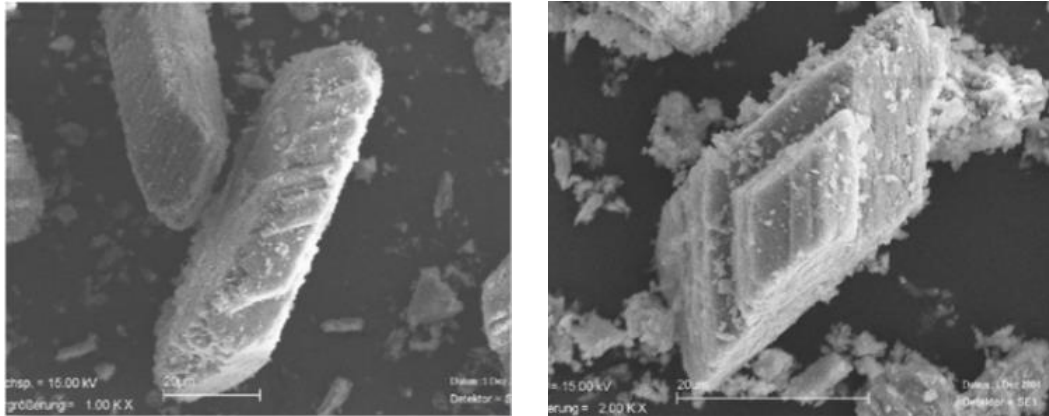
Přírodní anhydrit tvoří kolem 40 druhů krystalů (nejčastěji se vyskytující jsou vláknité, kuličkové, jemně zrnité až celistvé agregáty). Krystaly mají tvar prizmatických tabulek. Objemová hmotnost přírodního anhydritu je $2980 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, na stupnici dle Mohse se uvádí tvrdost 3-3,5. Štěpnost je perfektní dle {010} a {100} a dobrá dle {001}. Nerost je křehký, jeho houževnatost je nízká a lom lasturnatý. Chemické složení přírodního anhydritu je 41,19 % oxidu vápenatého a 58,81 % oxidu sírového. [20][21]

2.2. TERMICKÝ ANHYDRIT

Ke vzniku termického anhydritu se využívá kalcinace, kdy při teplotě $800 \text{ }^\circ\text{C}$ dojde k odstranění chemicky vázané vody z energosádrovce, který se používá jako vstupní surovina. Vzniká tak nerozpustný anhydrit II – čistota anhydritu je vysoká (v rozmezí 96-98 %), obsah volného oxidu vápenatého je nízký. Je nezbytné anhydrit domlít s přísádkem budiče. Anhydritové maltoviny připravované z termického anhydritu mají vysoké konečné pevnosti. [16][22]



Obrázek č. 11: Schéma výroby termického anhydritu [22]



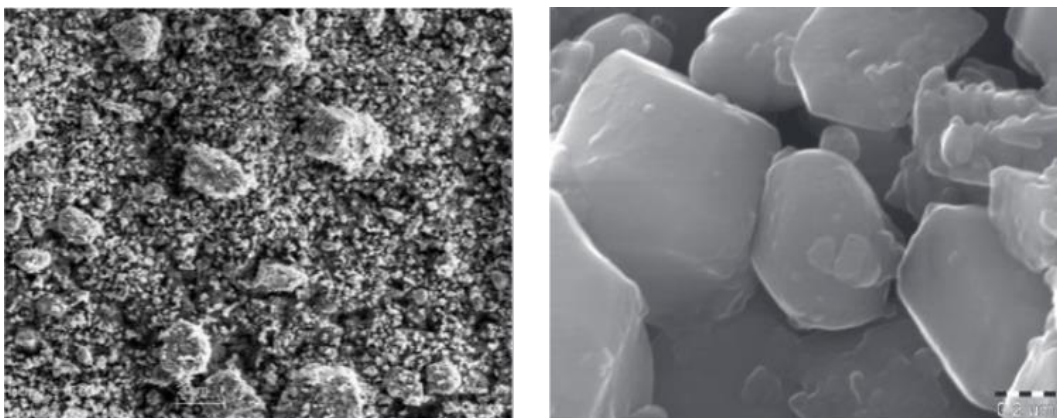
Obrázek č. 12: REM snímky zrn termického anhydritu [22]

2.3. SYNTETICKÝ ANHYDRIT

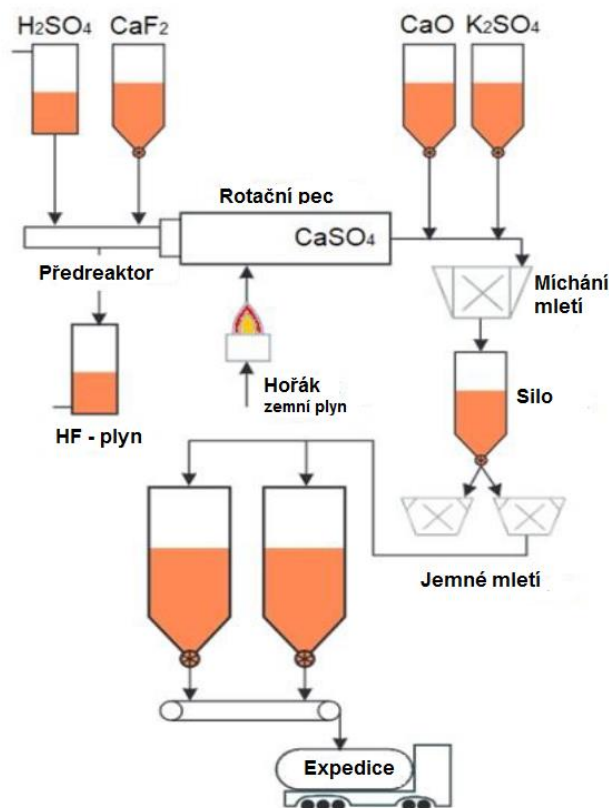
Syntetický anhydrit vzniká jako vedlejší produkt při výrobě kyseliny fluorovodíkové. Podstatou vzniku je rozklad kazivce pomocí kyseliny sírové. Zbarvení kazivce ovlivňuje výslednou barvu syntetického anhydritu. Rovnice rozkladu je následující:



Anhydrit je neutralizován páleným vápnem. Čistota se pohybuje v rozmezí 93-96 % s tím, že obsah volného CaO je minimální. Pro přípravu anhydritové maltoviny ze syntetického anhydritu je potřeba, aby byl syntetický anhydrit podrcen, namlet na požadovanou jemnost a byl k němu přidán vnější budič. Před expedicí je doporučeno nechat produkt odležet v sílech. Schéma výroby syntetického anhydritu je znázorněno na obrázku č. 14. [3][22]



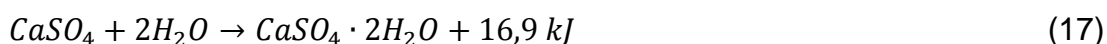
Obrázek č. 13: REM snímky zrn syntetického anhydritu [22]



Obrázek č. 14: Schéma výroby syntetického anhydritu [22]

2.4. TEORIE HYDRATACE ANHYDRITU

Principem hydratace rozemletého anhydritu je jeho reakce s vodou, čímž dojde k aktivaci tuhnutí. Za běžných podmínek anhydrit II s vodou reaguje velmi pomalu. Udává se, že při teplotě nad 40 °C hydratace téměř neprobíhá. Při reakci s vodou se anhydrit zpětně přeměňuje na sádrovec podle následující rovnice:

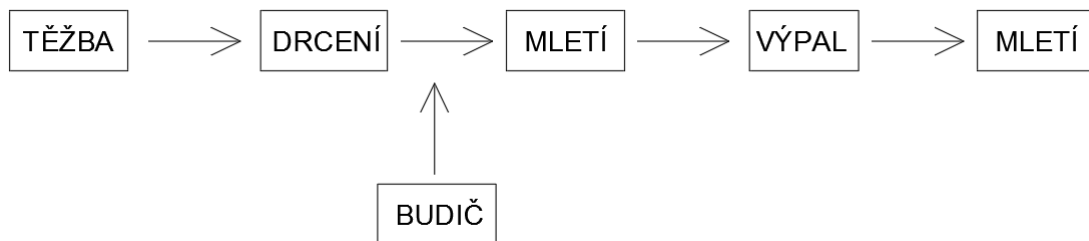


Pro urychlení hydratace je možno anhydrit jemněji pomlít nebo využít látek s pozitivním katalyzačním účinkem - tzv. budiče. Kromě urychlení hydratace mají budiče další pozitivní vlastnost. Napomáhají ke zvyšování konečných pevností. Budiče dělíme na:

- alkalické (dávkování do 7 %),
 - portlandský cement
 - vysokopecní struska
 - vápenný hydrát

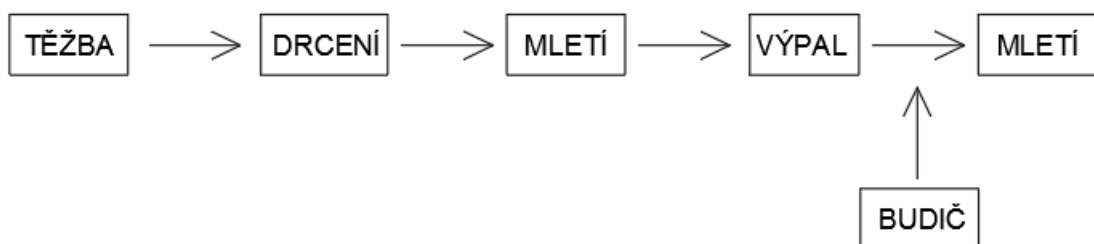
- síranové (dávkování do 3 %),
 - síran draselný
 - síran hlinitý
 - síran zinečnatý
- směsné (dávkování do 5 %, max. množství sulfátu je do 3 %)
 - síranoalkalické [3][16][17]

Budiče se dále dělí dle fáze, kdy jsou k anhydritu přidány. První možností je přidání budiče ještě před výpalem, pak je tedy nazýván jako vnitřní budič. Spolu s anhydritem je nejprve pomlet a zhomogenizován a následně vypálen v peci. [17]



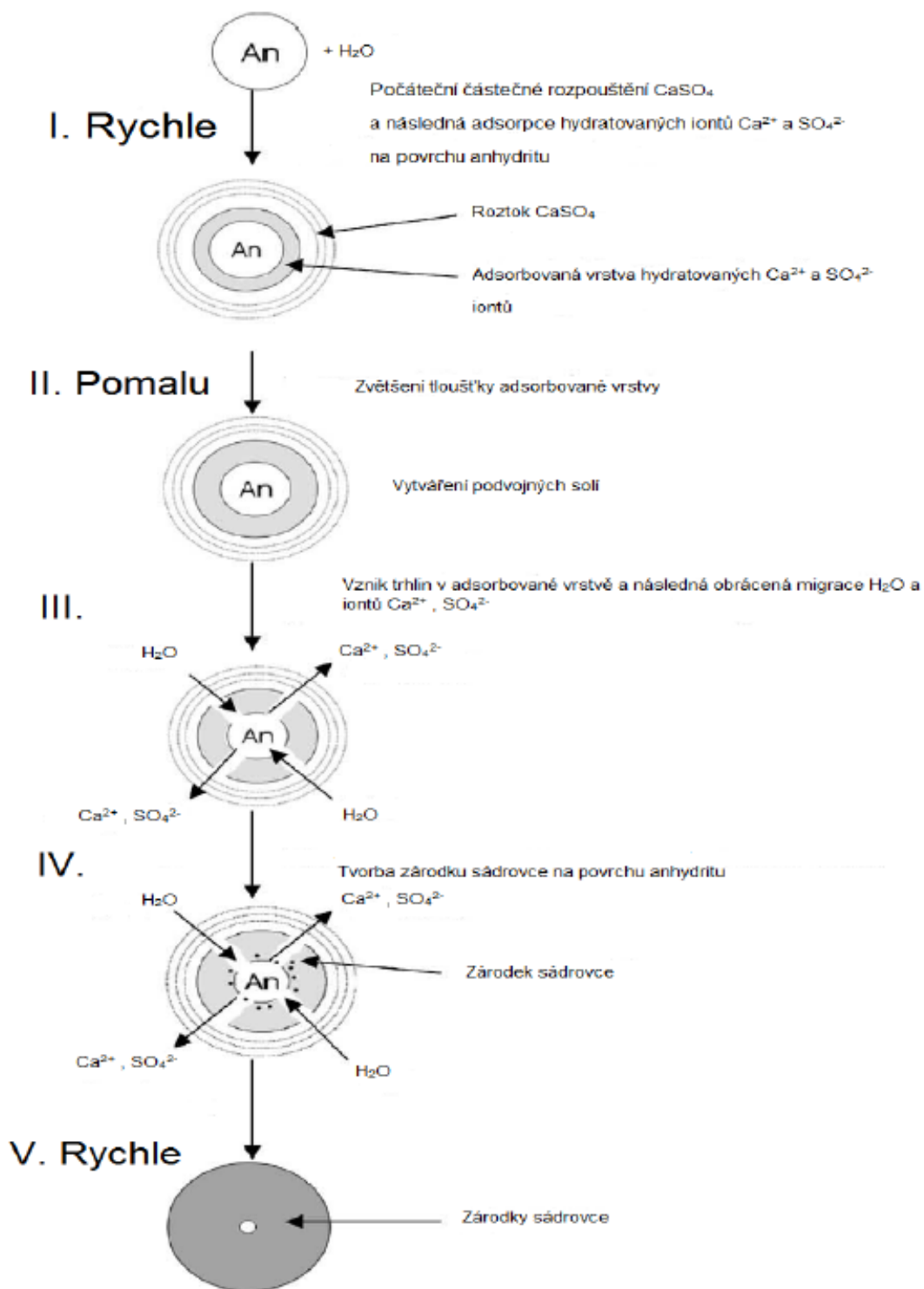
Obrázek č. 15: Schéma výroby anhydritové maltoviny s vnitřním buzením [1]

Další možností je přidat budič až po vypálení anhydritu. Takto přidáný budič se nazývá vnějším budičem. [17]



Obrázek č. 16: Schéma výroby anhydritové maltoviny s vnějším buzením [1]

Bylo dokázáno, že hydratační kinetika je závislá pouze na třech faktorech, kterými ji lze i ovlivnit: na teplotě, při které se s anhydritem pracovalo, na mechanické aktivaci mletím a na povaze kationtů v použitých budičích. Přítomnost budičů v roztoku dále ovlivňuje a upravuje rychlost odpařování vody snížením tlaku vodní páry. [16][23]



Obrázek č. 17: Schéma hydratace anhydritu II na sádrovec [9][23]

Postup hydratace anhydritového zrna je následující:

- Při kontaktu anhydritového zrna s vodou se na jeho povrchu započne vytvářet slabá vrstva síranových iontů, které do reakce vstoupily při rozkladu budičů. Dojde k narušení povrchové struktury, což vede

ke zvýšení rozpustnosti anhydritového zrna. Kolem zrna se začne vytvářet vrstva sádrovce.

- Okolo anhydritového zrna dochází ke zvětšování tloušťky adsorbované vrstvy. Ta je tvořena z hydratovaných iontů komplexních solí. Vzroste mocnost obalu kolem zrna, což vede k vytvoření sádrovce na povrchu zrna. Tyto počáteční krystaly narušují celistvost povrchu zrna, čímž je usnadněna absorpce vody do vnitřku zrna a odchod produktů komplexních solí.
- V poslední fázi je zrno anhydritu téměř již plně zhydratované a přeměněné v sádrovec. K hydrataci ovšem nedojde plně v celém rozsahu, v jádru zrna zůstane nezhydratovaná část anhydritu. [3][23]

Anhydritové maltoviny jsou velmi citlivé na množství přidané vody. Pro proběhnutí úplné reakce se udává teoretická spotřeba vody 26,4 g na 100 g anhydritu. Vodní součinitel tedy je 0,264. [17]

2.4.1. KOMPLEXNÍ (PODVOJNÉ) SOLI

2.4.1.1. Syngenit – $K_2Ca(SO_4)_2 \cdot 2H_2O$

Syngenit byl syntetizován už v roce 1850 J. A. Philipsem jako vedlejší produkt při procesu octového kvašení. Lze jej také nalézt ve výkvětech tvořených na povrchu cihelného zdiva. [24]

Ke krystalizaci dochází v monoklinické soustavě. Tvrdost dle Mohse je 2,5. Syngenit je ve vodě rozpustný, při rozpouštění dochází k separaci sádrovce. Je průsvitný, většinou bez barevného zabarvení, avšak může být i mléčně bílý či slabě nažloutlý. Vzniká, pokud je u anhydritu II použit jako budič K_2SO_4 (síran draselný). [3][25]

2.4.1.2. Další podvojně soli

Mezi další soli, které vznikají při hydrataci anhydritu dále patří eugsterit ($Na_4Ca(SO_4)_2 \cdot 2H_2O$), glauberit ($Na_2Ca(SO_4)_2$) či ferrinatrit ($Na_3Fe(SO_4)_3 \cdot 2H_2O$). [3]

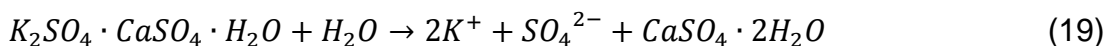
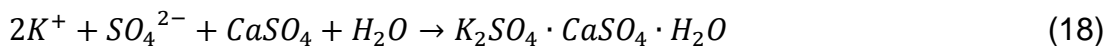
2.4.2. BUDIČE

Jak již bylo uvedeno výše, budiče se dělí na síranové, alkalické a směsné (síranooalkalické).

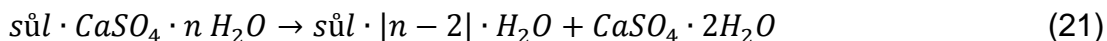
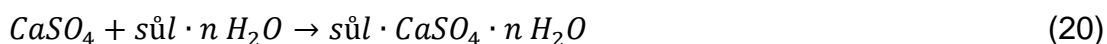
Síranové budiče napomáhají vytvářet komplexní meziprodukty při tuhnutí anhydritu, kdy dochází nejprve k rozpuštění anhydritu, následně přesycení roztoku a tvorbě komplexních solí na povrchu zrna. Tyto soli se rozloží a dojde k vylučování krystalů sádrovce. [26]

Zástupcem síranových budičů je síran draselný (chemický vzorec K_2SO_4), síran hlinito-draselný zvaný kamenec (chemický vzorec $KAl(SO_4)_2$) nebo síran sodný (chemický vzorec Na_2SO_4).

Při přidání síranového budiče typu K_2SO_4 nebo Na_2SO_4 k anhydritu dojde k urychlení hydratačního procesu a vytvoření nestálé komplexní vápenno-draselné soli zvané syngenit (chemický vzorec $K_2Ca(SO_4) \cdot 2H_2O$), případně se může vytvořit eugsterit (chemický vzorec $Na_4Ca(SO_4)_2 \cdot 2H_2O$). Na povrchu anhydritu II dojde k absorpci těchto nestabilních komplexních solí a jejich rozložení na kationty K^+ a anionty SO_4^{2-} , které narušují strukturu anhydritu. Tím se zvýší jeho rozpustnost, což má za následek urychlení reakce s vodou. [3]



Pro všechny sírany, které se od sebe odlišují pouze aktivitou, platí obecná rovnice tvorby dihydrátu – aktivita je pouze závislá na pohyblivosti kationtů ve vodním roztoku. [3]



Alkalické budiče na rozdíl od síranových budičů nevytvářejí meziprodukt v průběhu hydratace anhydritu. Rozpustnost anhydritu se snižuje, čímž dojde ke snížení rychlosti a intenzity hydratace. [3][26]

Směsné (síranooalkalické) budiče patří k nejúčinnějším. Budiče vznikají smíšením předem definovaného množství alkalickým a síranových budičů. [3]

2.5. VYUŽÍVÁNÍ ANHYDRITOVÝCH MALTOVIN V MINULOSTI

V minulých stoletích se využívaly především anhydridové maltoviny s vnitřním buzením. Mezi historické maltoviny lze zařadit:

- Scottovu sádrovinu
- De Wyldeho sádrovinu
- Pariánskou sádrovinu
- Keenův cement

Jejich uplatnění bylo především na vnitřních omítkách či jako materiál pro tvorbu různých aplikací na fasádách domů. [1][3]

U Scottovy sádrovny se jako vnitřní budič používalo vzdušné vápno (obsahově 4,5-5 %). Výhodou této maltoviny bylo její možnost zpracování i při teplotách pod bodem mrazu. [31]

De Wyldeho sádrovina využívá jako budič vodní sklo (obsahově 4,5-5 %). [1][3]

Původ Keenova cementu se datuje do 1. poloviny 19. století. Jméno dostal po Richardu Wynn Keenovi, který si jej nechal spolu se svým kolegou Johnem Greenwoodem patentovat. Jako budič se používal síran hlinito-draselný (chemický vzorec $KAl(SO_4)_2$). Výhodou je možné probarvování, leštění cementu, což umožňovalo jeho využití jako falešný mramor. [35]

Výroba byla možná jak ze sádrovce, tak i z rychle tuhnoucí sádry. Časová a energetická náročnost je vyšší u Keenova cementu vyrobeného z rychle tuhnoucí sádry. Nejprve bylo totiž nutné jemně pomlít rychle tuhnoucí sádro a následně ji nechat rozpustit v horké vodě, ve které byl přítomen budič síran hlinito-draselný. Budič byl ve vodě rozpuštěn v poměru 1 díl budiče na 12 až 13 dílů vody. Po vytvrzení se nechala směs vytvrdnout a následně vypálit. Čím byla vyšší teplota výpalu, tím Keenův cement pomaleji tuhnul a dosahoval vyšších pevností. [3][33]

Posledním zástupcem historických maltovin je Pariánská sádrovina. Jako budič se využíval borax, který byl stejně jako u Keenova cementu rozpuštěn ve

vodě v určitém poměru, zde konkrétně na jeden díl boraxu připadalo 44 až 45 dílů vody. Směs se nechá vysušit a posléze je při nízkých teplotách kalcinována po dobu 6 hodin. [3][33]

2.6. VYUŽÍVÁNÍ ANHYDRITOVÝCH MALTOVIN V SOUČASNOSTI

V současné době se anhydritové maltoviny využívají především pro výrobu samonivelačních podlah. Tyto podlahy se vyznačují rychlým a velmi přesným uložením, rovinností (vhodné jako podklad pod podlahové topení či krytinu, koberec atd.), dále jsou vysoce požárně odolné a bez výrazných objemových změn. Vzhledem k hygroskopicitě síranových pojiv není možno tyto podlahy využívat v mokrých provozech (např. bazény) a ve venkovních prostorech. Odchylka od rovinnosti se udává přibližně ± 2 mm na 2 m lati. [34]

II. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3. CÍL

Cílem této práce bylo studium tzv. vnitřního buzení anhydritu za použití vybraných budících složek. Vyhodnocení bylo provedeno pomocí XRD analýzy. Práce navazuje na bakalářskou práci Ing. Paulíny Adamekové s názvem *Způsoby buzení síranového pojiva na bázi anhydritu* [3].

4. REŠERŠE DOSAVADNÍCH VÝZKUMŮ

V oblasti problematiky anhydritových maltovin bylo v rámci výzkumu na ústavu THD provedena řada prací, kdy se zkoušely vnější a vnitřní budiče. V průběhu let byla odzkoušena řada budičů, které měly pozitivní i negativní účinek. Souhrn všech zkoušených budičů je v tabulce č. 7:

Tabulka č. 7: Seznam použitých budičů při výzkumu na ústavu THD [3][36][37][38][39]

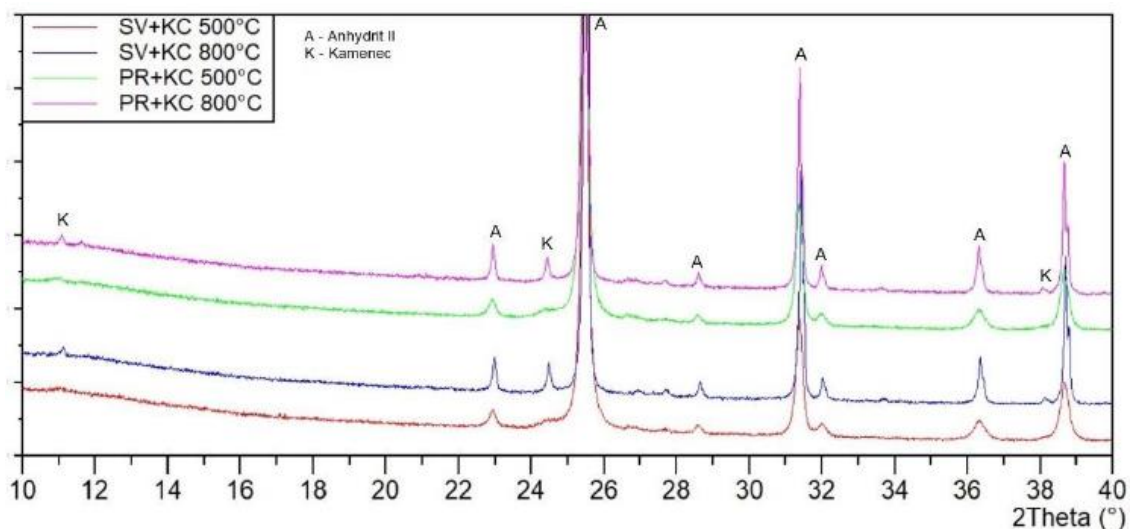
Vnější budiče			
síranové	síran sodný (Na_2SO_4)	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{SO}_4$	
	síran draselný (K_2SO_4)	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + \text{K}_2\text{SO}_4$	
	síran amonný ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$)	$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + \text{K}_2\text{SO}_4$	
	kamenec $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$	síran měďnatý pentahydrát $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	
	síran železnatý heptahydrát $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	hydrát síranu železitého $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	
alkalické	CEM I 42,5 R Hranice	síranoalkalické	Na_2SO_4 + portlandský cement
	Al cement 52,5 Lafarge		vápenný hydrát + CaCl_2 + Na_2SO_4
	Vápenný hydrát CL 90		portlandský cement + CaCl_2 + Na_2SO_4
	Popílek Dětmarovice		CEM I 42,5 R + CaCl_2 + K_2SO_4
Vnitřní budiče			
síranové	síran sodný Na_2SO_4	alkalické	vysokoteplotní popílek
	síran hlinito-draselný $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$		draselné vodní sklo

Dle dosažených výsledků při výzkumech se jako nejvhodnější vnější budiče osvědčily směsné (síranoalkalické) a síranové. Ze všech ozkoušených síranových budičů se ukázal jako nejúčinnější síran sodný, který kromě

zvyšování konečných pevností také snižoval počátek a dobu tuhnutí. Tato doba byla srovnatelná s dobou tuhnutí portlandských cementů. Konečné pevnosti ovlivňoval obsah síranu sodného. Z dosavadních výsledků je možno vyvodit, že za neúčinnější koncentraci lze považovat 2 % síranu sodného v anhydritu. Naopak při koncentraci 3 % síranu sodného v anhydritu došlo k poklesu výsledných pevností. V případě použití směsných budičů došlo k velmi dobrým konečným pevnostem. Konkrétně v případě směsného budiče složeného ze síranu sodného a portlandského cementu byly výsledné pevnosti až 35 MPa. [3]

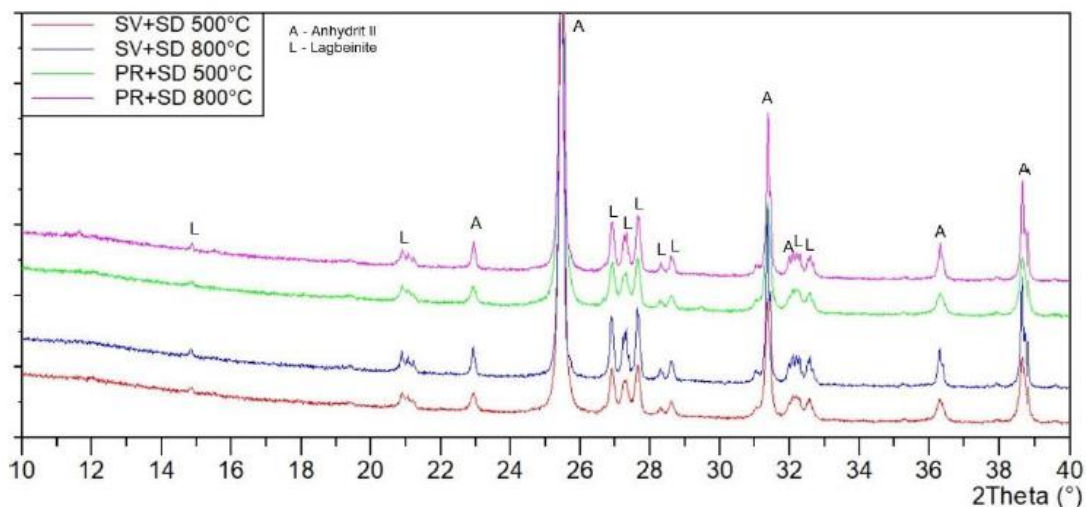
Jako nejčastěji využívaný zástupce vnitřních budičů v předchozích výzkumech byl síran hlinito-draselný (zvaný kamenec). Pro vznik anhydritu II byl optimální pálící režim 600 °C po dobu 5 hodin, s teplotním vzrůstem 150 °C za hodinu. Nevýhodou byla tvorba anhydritu III. Za nejméně vhodný z vnitřních budičů lze považovat vysokoteplotní popílek a vodní sklo. [3]

V rámci studie vnitřního buzení, na kterou tato práce navazuje, vyzkoušela Ing. Adameková [3] tři typy vnitřních budičů v jedné koncentraci rovné 10 %. Jako budič byl využit síran sodný, síran hlinito-draselný a síran draselný. V případě použití síranu sodného a hlinito-draselného byly v XRD záznamech pozorovány vedle difrakčních linií anhydritu pouze linie nezreagovaných částí budičů (viz. obrázek č. 18). Při použití síranu draselného se podařilo identifikovat novou fázi v podobě minerálu langbeinitu (viz. obrázek č. 19).



Obrázek č. 18: XRD záznam Ing. Adamekové, budič: kamenec [3]

U vzorku, kde byl jako budič použit síran draselný došlo k vytvoření langbeinitu. Dalším identifikovaným minerálem byl anhydrit II.



Obrázek č. 19: XRD záznam Ing. Adamekové, budič síran draselný [3]

5. METODIKA A POSTUP PRACÍ

V předchozí práci Ing. Adamekové [3] byla na základě dosažených výsledků vnesena hypotéza, že síran draselný a síran hlinito-draselný by měly mít při výpalu anhydritu stejný, resp. podobný účinek. Důvodem je to, že oba budiče obsahují stejný kation K^+ . Při jejím způsobu dávkování budičů, které činilo 10 % z hmotnosti anhydritu, však toho nebylo dosaženo. Na základě toho je práce zaměřena na provedení vnitřního buzení anhydritu síranem draselným (K_2SO_4 , p.a.) a síranem hlinito-draselný neboli kamencem ($KAl(SO_4)_2$, p.a.) avšak s odlišným způsobem dávkování. Výpočet dávky budiče bylo provedeno na základě procentuálního zastoupení kationtu K^+ v daném budiče, viz tabulka č. 8.

Tabulka č. 8: Obsah kationtu K^+ v sádrovci

K^+ [%]	$KAl(SO_4)_2$	K_2SO_4
	Dávka [g/100 g sádrovce]	Dávka [g/100 g sádrovce]
1,5	9,902 (KAM I)	6,684 (SD I)
2,25	14,853 (KAM II)	10,025 (SD II)

Postup práce byl následující:

- Jako základní surovina pro navržené experimenty byl použit chemosádrovec PREGIPS od firmy Precheza s.r.o., navážka činila 5 kg a

nechala se v sušárně vysušit po dobu 24 hodin při teplotě 40 °C. Následovně bylo z celkového množství odebráno 100 g sádrovce, který se umístil do mlecí misky, kde byla přítomna ocelová mlecí tělesa. K vzorku byl přidán síranový budič v požadovaném množství (viz obrázek č. 20).



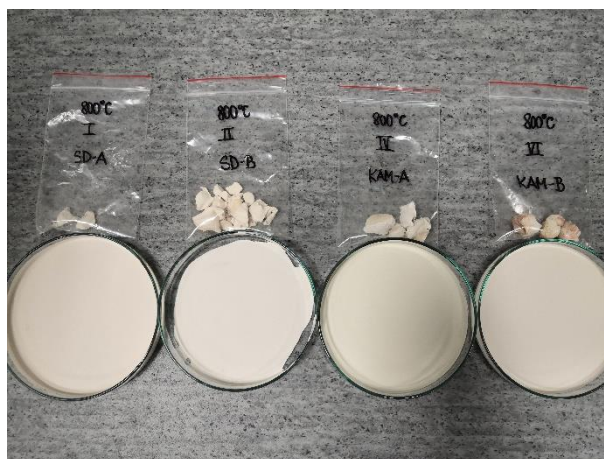
Obrázek č. 20: Sádrovec s budičem před mletím (vlevo); na sucho pomletý a zhomogenizovaný sádrovec s budičem (vpravo)

- Mlecí miska se umístila do zařízení Pulverisette 6. Nastavilo se 350 otáček za minutu a časový interval pro suché mletí, který činil 5 minut. V průběhu suchého mletí se odvážíla destilovaná voda, jejíž hmotnost se pohybovala kole 50 g. Po uběhnutí časového intervalu suchého mletí se vyjmula miska se vzorkem, otevřela a přidala se navážená destilovaná voda.
- Mlecí miska se opět vložila do zařízení, otáčky zůstaly stejné, ale časový interval se změnil na 2 minuty. Spustila se část mokrého mletí. Po dokončení mletí se miska opět vyjmula a pomocí lžičky se vytvořily sbalky, které se přenesly do laboratorní misky (viz obrázek č. 21).



Obrázek č. 21: Vytvořené sbalky ze směsi sádrovce, budiče a vody

- U zbývajících vzorků se aplikoval stejný postup, jako u prvního vzorku. Následně se misky se sbalky vložily do sušárny, kde se nechaly po dobu 24 hodin vysušit při teplotě 40 °C. Po uplynutí 24 hodin se vzorky vyjmuly ze sušárny. Část sbalků byla umístěna do označených platinových kelímků a vypálena při teplotě 800 °C po dobu 1 hodiny.
- Vypálené a vychladlé vzorky se jemně rozemlely a vzniklá drť se přesypala do nádobky s mlecími prvky. Vzorek se zalil 10 ml izopropylalkoholem. Nádobka se vzorkem se umístila do mlecího zařízení značky McCRONE MICRONISING MILL. Po dokončení mletí se jednotlivé vzorky vylily do Petriho misek (obrázek č. 22). Na závěr se vzorky podrobily XRD analýze.

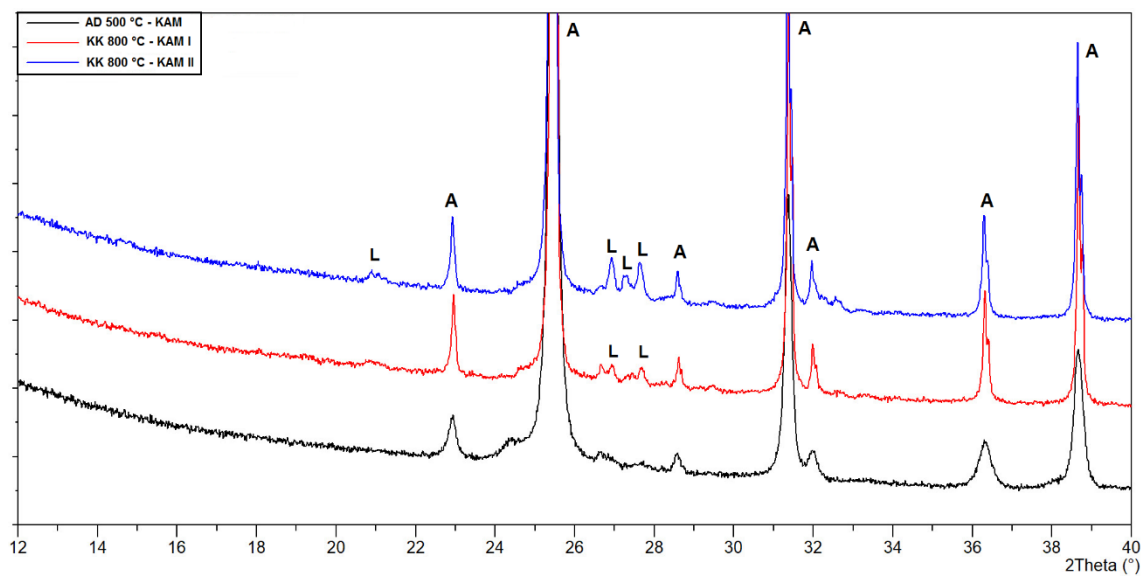


Obrázek č. 22: Vzorky v Petriho miskách

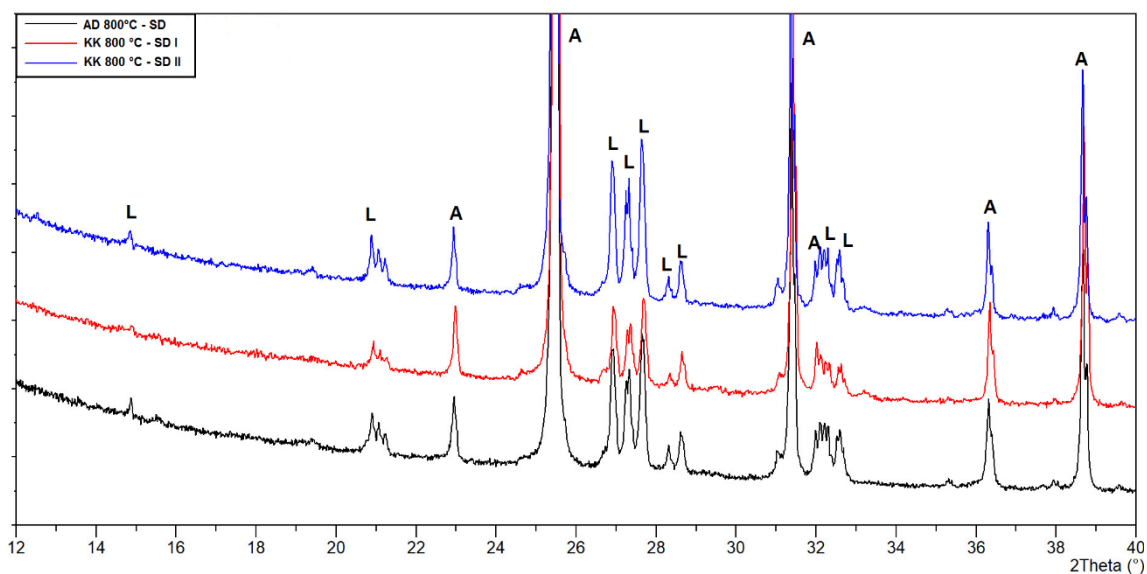
- Na závěr se vzorky podrobily XRD analýze pomocí difraktografu od společnosti PANalytical (CuK – alfa, vlnová délka 1,54184 Å).

6. VYHODNOCENÍ A DISKUZE

Výsledky analýzy jsou znázorněny na obrázku č. 23 a obrázku č. 24. Pro srovnání se přidaly referenční vzorky AD 500 °C - KAM a AD 800 °C - SD Ing. Adamekové.



Obrázek č. 23: XRD analýza vypáleného sádrovce s použitým budičem kamencem



Obrázek č. 24: XRD analýza vypáleného sádrovce s použitým budičem síranem draselným

V XRD záznamech byly identifikovány následující minerály, viz tabulka č. 9.

Tabulka č. 9: Seznam minerálů

Název	Označení	Chemický vzorec	Číslo karty
Anhydrit II	A	CaSO ₄	00-037-1496
Kalcium langbeinit	L	K ₂ Ca ₂ (SO ₄) ₂	00-020-0867

Na základě dosažených výsledků lze říci:

- V případě použití síranu draselného byl průběh XRD zcela ve shodě s referenčním vzorkem. Vedle difrakčních linií anhydritu, byly dále pozorovány docela dominantní linie langbeinitu, a to i při nižší dávce budiče.
- Co se týče síranu hlinito-draselného, podařilo se navrženým způsobem dávkování docílit podobného účinku jako u síranu draselného. V XRD záznamu při vyšší dávce budiče se podařilo identifikovat stejný minerál, tedy langbeinit, ačkoli intenzita linií je malá. Zajímavostí je i to, že byl tento minerál identifikován i při nižší dávce, která činila 9,902 % budiče, což je o něco málo menší než v případě práce Ing. Adamekové.

ZÁVĚR

Cílem bakalářské práce bylo studium vnitřního způsobu buzení anhydritových maltovin pomocí vybraných budičů.

V rámci teoretické části byl proveden popis teoretických poznatků týkající se síranových pojiv. Jsou zde uvedeny surovinové zdroje pro výrobu těchto pojiv, popis jednotlivých produktů při dehydrataci sádrovce, jako je rychle tuhnutí sádra, anhydritové maltoviny a pomalu tuhnutí sádra. Další kapitola je věnována anhydritovým maltovinám, ve které jsou popsány surovinové zdroj anhydritu, a hlavně problematika spojená s kinetikou hydratace anhydritu.

V praktické části bylo snahou ověřit navrženou hypotézu z předešlé práce Ing. Adamekové. Po vysušení sádrovce a jeho semletí spolu s budičem se vzorky vypálily při stejné teplotě a stejné izotermické výdrži, jaká byla použita v předchozí práci. Na základě provedené XRD analýzy se podařilo úspěšně identifikovat minerál langbeinit, a to dokonce i při nižší dávce budiče, při které byl experiment v předešlé práci neúspěšný. Předložené hypotéza se tak jeví jako správná. U obou budičů, kteří mají stejný kationt K^+ , byl potvrzen stejný účinek při výpalu anhydritu.

Pro navazující výzkum se doporučuje dále zabývat problematikou způsobů buzení anhydritu, a to jak vnitřního, tak i vnějšího. U vnitřního buzení je vhodné odzkoušet další koncentrace těchto dvou budičů. V případě síranu hlinito-draselného by bylo vhodné zvýšit izotermickou výdrž výpalu při zachování stejného postupu.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] FRIDRICHOVÁ, Marcela, Karel DVOŘÁK, Dominik GAZDIČ a Iveta HÁJKOVÁ. *BJ16 - Maltoviny: modul M02*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební, 2014. Studijní opory pro studijní programy s prezenční formou studia. ISBN 978-80-214-4973-2.
- [2] PALACHE, C., et al. Gypsum. Mineral data publishing [online]. [cit. 30.05.2020]. Dostupné z: <http://www.handbookofmineralogy.com/pdfs/gypsum.pdf>
- [3] ADAMEKOVÁ, Paulína. *Způsoby buzení síranového pojiva na bázi anhydritu*. Brno, 2018. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně. Fakulta stavební. Vedoucí práce Ing. Dominik Gazdič, Ph.D.
- [4] GYPSTREND, s.r.o. - sádrovcové doly, těžba a zpracování sádrovce. *GYPSTREND, s.r.o. - sádrovcové doly, těžba a zpracování sádrovce* [online]. Copyright © 2019 GYPSTREND, s.r.o. [cit. 30.05.2020]. Dostupné z: <http://www.gypstrend.cz/?clanek=17>
- [5] GYPSTREND, s.r.o. - sádrovcové doly, těžba a zpracování sádrovce [online]. Copyright © [cit. 30.05.2020]. Dostupné z: http://www.gypstrend.cz/pdf/sadrovec_tech_list.pdf
- [6] Gypsum mine production top countries 2019 | Statista. • *Statista - The Statistics Portal for Market Data, Market Research and Market Studies* [online]. Copyright © Statista 2020 [cit. 31.05.2020]. Dostupné z: <https://www.statista.com/statistics/264936/global-gypsum-production-by-major-countries/>
- [7] *Surovinové zdroje České republiky* [online]. str. 234 [cit. 31.5.2020]. Dostupné z: <http://www.geology.cz/extranet/publikace/online/surovinove-zdroje/surovinove-zdroje-ceske-republiky-2019.pdf>
- [8] *Flue gas desulfurization* [online]. Copyright © [cit. 31.05.2020]. Dostupné z: http://www.idc-online.com/technical_references/pdfs/chemical_engineering/Flue_Gas_Desulfurization.pdf
- [9] DUDA, Štěpán. *Studium hydratace anhydritových maltovin*. Brno, 2016. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně. Fakulta stavební. Vedoucí práce Ing. Dominik Gazdič, Ph.D.
- [10] *Odsiřování spalin v elektrárnách skupiny ČEZ* [online]. Copyright ©uk [cit. 31.05.2020]. Dostupné z: <https://www.cez.cz/edee/content/file/investori/odsirovani.pdf>
- [11] Využití průmyslových odpadních materiálů při výrobě stavebních hmot | 04/08 | časopis Stavebnictví | Expodata Brno. *Časopis stavebnictví | Expodata Brno* [online]. Copyright © 2007 [cit. 31.05.2020]. Dostupné z: https://www.casopisstavebnictvi.cz/vyuziti-prumyslovych-odpadnich-materialu-pri-vyrobe-stavebnich-hmot_N753

- [12] PREGIPS | síran vápenatý | PRECHEZA a.s.. *Úvod* | PRECHEZA a.s. [online]. Dostupné z: <https://www.precheza.cz/pregips-siran-vapenaty/>
- [13] PRESTAB | síran vápenatý | PRECHEZA a.s.. *Úvod* | PRECHEZA a.s. [online]. Dostupné z: <https://www.precheza.cz/prestab-siran-vapenaty/>
- [14] *Precheza* [online]. [cit. 31.05.2020]. Dostupné z: www.precheza.cz
- [15] MASÁROVÁ, Alexandra. *Vysokohodnotné síranové spojivá na báze sekundárných surovin*. Brno, 2012. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně. Fakulta stavební. Vedoucí práce prof. Ing. Marcela Fridrichová, CSc.
- [16] HÁJKOVÁ, Iveta. *Vysokohodnotné síranové pojivo na bázi odpadních surovin*. Brno, 2019. Disertační práce. Vysoké učení technické v Brně. Fakulta stavební. Vedoucí práce Ing. Dominik Gazdič, Ph.D.
- [17] SCHULZE, W. *Necementové malty a betony*. 1. vyd. Praha: SNTL, 1990. ISBN 80-030-0188-9.
- [18] SINGH, N. B., et al. Calcium sulphate hemihydrate hydration leading to gypsum crystallization; *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials* 53 (2007). Pages 57 – 77.
- [19] HLAVÁČ, J., *Základy technologie silikátů*, SNTL, Praha, 1988
- [20] PALACHE, C. et al. Anhydrit. Mineral data publishing. [online]. [cit. 01.06.2020]. Dostupné z: <http://www.handbookofmineralogy.com/pdfs/anhydrite.pdf>
- [21] *Bezvodé sulfáty* [online]. [cit. 01.06.2020]. Dostupné z: http://mineralogie.sci.muni.cz/kap_7_6_sulfaty/kap_7_6_sulfaty.htm#7.6.1.1.
- [22] Die Rohstoffe für Calciumsulfat-Fließestriche - PDF Free Download. *Wir bieten Ihnen benutzerfreundliche und kostenlose Tools zur Veröffentlichung und Austausch von Daten*. [online]. Copyright © DocPlayer.org [cit. 03.06.2020]. Dostupné z: <http://docplayer.org/4925408-Die-rohstoffe-fuer-calciumsulfat-fliessestriche.html>
- [23] T. SIEVERT, A. WOLTER, N.B. SINGH, Hydration of anhydrite of gypsum (CaSO₄.II) in a ball mill, *Cement and concrete research*, February, 2004, Pages 623–630.
- [24] J. THEO KLOPROGGE, Z. DING, W. N. MARTENS, R. D. SCHUILING, L. V. DUONG, R. L. FROST, Thermal decomposition of syngenite, K₂Ca(SO₄)₂·2H₂O, *Thermochimica Acta* 417, December, 2003, Pages 143-155
- [25] PALACHE, C. et al. Syngenite. Mineral data publishing. [online]. [cit. 03.06.2020]. Dostupné z: <http://www.handbookofmineralogy.org/pdfs/syngenite.pdf>

- [26] BÁRTA, R. *Technologie silikátů*,: (Sborník výzkumných prací III),. Praha: SNTL, 1957.
- [27] Sádrovec-"pouštní růže" Alžír Sahara | Sběratel minerálů. *Sběratelské kameny | Sběratel minerálů* [online]. Dostupné z: <http://www.sberatelmineralu.cz/sadrovec-poustni-ruze.html>
- [28] " Mariánské sklo " č. L6138 / Zboží prodejce Lapis lazuri 2 | Fler.cz. *Fler.cz | Kreativní svět handmade, tisíce originálů* [online]. Copyright © Copyright 2008 [cit. 26.05.2020]. Dostupné z: <https://www.fler.cz/zbozi/marianske-sklo-c-l6138-3033447>
- [29] [online]. Copyright © Copyright 2008 [cit. 26.05.2020]. Dostupné z: <https://www.amazon.com/Alabaster-Statue-Philosopher-Socrates-Sculpture/dp/B01MYBD4K8>
- [30] *Gips und Wasser eine gute Symbiose für den Boden*. Knauf Gips KG Andres Seifert [online]. In: [cit. 30.05.2020]. Dostupné z: <http://docplayer.org/17824123-Gips-und-wasser-eine-gute-symbiose-fuer-den-boden-knauf-gips-kg-andres-seifert.html>
- [31] Sádrovec - selenit, pouštní růže. *Drahé kameny a minerály | malachit-obchod.cz* [online]. Copyright © [cit. 30.05.2020]. Dostupné z: <https://www.malachit-obchod.cz/atlas-kamenu/sadrovec/>
- [32] Anhydrit – Wikipedie. [online]. Dostupné z: <https://cs.wikipedia.org/wiki/Anhydrit>
- [33] *Gipsmörtel* [online]. b.r. [cit. 04.06.2020]. Dostupné z: <http://www.zeno.org/Lueger-1904/A/Gipsm%C3%B6rtel>
- [34] Původ anhydritu či anhydridu | Anhydritové podlahy | Profesionální služby za přijatelné ceny! . *Anhydritové podlahy | Profesionální služby za přijatelné ceny!* [online]. Copyright © [cit. 04.06.2020]. Dostupné z: <https://anhydrit-podlaha.cz/clanky/clanky-o-anhydritu/75-puvod-anhydritu-ci-anhydridu>
- [35] Polytechnisches Journal. *Polytechnisches Journal* [online]. Dostupné z: <http://dingler.culture.hu-berlin.de/journal/page/pj122?p=307>
- [36] VERNER, F. *Vývoj sádrových příčkových tvárnic*. Vysoké učení technické v Brně. Fakulta stavební, 2014. Diplomová práce.
- [37] HANÁČEK, J. *Pojiva a maltové směsi na bázi síranu vápenatého*. Vysoké učení technické v Brně. Fakulta stavební, 2016. Bakalářská práce.
- [38] BĚŤÁK, R. *Výzkum v oblasti přípravy anhydritových samonivelačních potěrů*. Vysoké učení technické v Brně. Fakulta stavební, 2014. Bakalářská práce.
- [39] DUDA, Š. *Studium budičů anhydritových maltovin*. Vysoké učení technické v Brně. Fakulta stavební, 2018. Diplomová práce.

SEZNAM TABULEK

Tabulka č. 1: Základní údaje o sádrovci (GYPSTREND s. r. o.) [5].....	14
Tabulka č. 2: Světová produkce sádrovce v letech 2015-2019 [6].....	14
Tabulka č. 3: Evropská produkce sádrovce v letech 2015-2019 [6].....	14
Tabulka č. 4: Produkce sádrovce v České republice v letech 2014-2018 [7].....	15
Tabulka č. 5: Způsob odsiřování spalin v tepelných elektrárnách v ČR [10].....	16
Tabulka č. 6: Kvalitativní parametry produktu PREGIPS [14].....	18
Tabulka č. 7: Seznam použitých budičů při výzkumu na ústavu THD.....	34
Tabulka č. 8: Obsah kationtu K ⁺ v sádrovci.....	37
Tabulka č. 9: Seznam minerálů.....	40

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek č. 1: Saharská růže [27].....	12
Obrázek č. 2: Mariánské sklo [28].....	12
Obrázek č. 3: Socha Sókrata z alabastru [29].....	12
Obrázek č. 4: Schéma vzniku primárního sádrovce a rozložení minerálů [30]....	13
Obrázek č. 5: Sádrovec z Kobeřic [31].....	13
Obrázek č. 6: Srovnání těžby nejvýznamnějších světových a evropských producentů sádrovce [6].....	15
Obrázek č. 7: Schéma produktů při dehydrataci sádrovce [1].....	20
Obrázek č. 8: REM snímek srovnání tvaru zrn dvou hemihydrátů – vlevo snímek α-sádry, vpravo snímek β-sádry [18].....	21
Obrázek č. 9: Na levém REM snímku je struktura α-sádry, která byla vyrobena v autoklávu; na pravém REM snímku je struktura α-sádry, jež vznikla dehydratací v roztoku NaCl [16].....	22
Obrázek č. 10: Přírodní anhydrit [32].....	24
Obrázek č. 11: Schéma výroby termického anhydritu [22].....	25
Obrázek č. 12: REM snímky zrn termického anhydritu [22].....	26
Obrázek č. 13: REM snímky zrn syntetického anhydritu [22].....	26
Obrázek č. 14: Schéma výroby syntetického anhydritu [22].....	27
Obrázek č. 15: Schéma výroby anhydritové maltoviny s vnitřním buzením [1]...28	
Obrázek č. 16: Schéma výroby anhydritové maltoviny s vnějším buzením [1]....29	
Obrázek č. 17: Schéma hydratace anhydritu II na sádrovec [9][23].....	29
Obrázek č. 18: XRD záznam Ing. Adamekové, budič kamene [3].....	35
Obrázek č. 19: XRD záznam Ing. Adamekové, budič síran draselný [3].....	36

Obrázek č. 20: Sádrovec s budičem před mletím (vlevo); na sucho pomletý a zhomogenizovaný sádrovec s budičem (vpravo).....	37
Obrázek č. 21: Vytvořené sbalky ze směsi sádrovce, budiče a vody.....	37
Obrázek č. 22: Vzorky v Petriho miskách.....	38
Obrázek č. 23: XRD analýza vypáleného sádrovce s použitým budičem kamencem.....	39
Obrázek č. 24: XRD analýza vypáleného sádrovce s použitým budičem síranem draselným.....	39