



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

PŘÍPRAVA ALFA SÁDRY BEZTLAKOVOU METODOU V ROZTOKU H_2SO_4

PREPARATION OF THE ALPHA PLASTER BY A NON-PRESSURE METHOD IN H_2SO_4
SOLUTION

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

LUKÁŠ ZÁJEDA

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. KAREL DVOŘÁK, Ph.D.

BRNO 2018



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	Lukáš Zájeda
Název	Příprava alfa sádry beztlakovou metodou v roztoku H_2SO_4
Vedoucí práce	Ing. Karel Dvořák, Ph.D.
Datum zadání	30. 11. 2017
Datum odevzdání	25. 5. 2018

V Brně dne 30. 11. 2017

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

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

PODKLADY A LITERATURA

Zürz A., Odler I., Theimann F., Berghöfer K. Autoclave-Free Formation of Alpha-Hemihydrate Gypsum. *Journal of American Ceramics Society*. 1991, Vol. 74, 5, pp. 1117-1124.

Freyer D., Voigt W. Crystalization and phase stability of CaSO₄ and CaSO₄ salts. *Monatshefte für Chemie*. 2003, Vol. 134, pp. 693-719.

Dvořák K., Fridrichová M., Gazdič D. Gypsum dehydration to Alpha gypsum in mixed chloride solutions. *Advanced Materials Research*. 2012, Vol. 457, 1, pp. 391-394.

ZÁSADY PRO VYPRACOVÁNÍ

Práce bude zaměřena na přípravu alfa hemihydrátu síranu vápenatého beztlakovou metodou dehydratace sádrovce v roztoku zředěné kyseliny sírové.

a) Teoretická část:

Zpracovat studii, která shrne dosavadní poznatky v oboru přípravy alfa sádry beztlakovou metodou ve světě s využitím dostupné tuzemské a zahraniční literatury. Ve studii se dále zaměřit zejména na možnost využití kyseliny sírové.

b) Experimentální část

Na základě literární rešerše laboratorně ověřit možnosti přípravy alfa sádry v roztoku kyseliny sírové. Stanoveny a ověřeny budou maximální technologicky dosažitelné teploty roztoků kyseliny sírové o různé koncentraci. Následně bude provedena dehydratace sádrovce nejméně dvěma dehydratačními režimy s cílem stanovit nutnou dobu dehydratace sádrovce pomocí RTG difrakční analýzy. Pomocí elektronové mikroskopie bude charakterizován výsledný produkt z hlediska morfologie.

Rozsah práce cca 40 - 45 stran formátu A4.

STRUKTURA BAKALÁŘSKÉ 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).

ABTRAKT

Bakalářská práce se zabývá výrobou alfa sádry beztlakovou metodou v roztoku H_2SO_4 . V teoretické části se zaměřuje na dosavadní poznatky v oboru přípravy alfa sádry beztlakovou metodou. V praktické části se zaměřuje na možnost přípravy alfa sádry v roztoku kyseliny sírové o různých koncentracích.

KLÍČOVÁ SLOVA

Kyselina sírová, alfa sádra, sádrovec, anhydrit II

ABSTRACT

This bachelor thesis deals with the production of alpha gypsum by a non-pressure method in H_2SO_4 solution. The theoretical part focuses on the current knowledge in the field of preparation of alpha plaster by a pressureless method. The practical part focuses on the possibility of preparing alpha gypsum in sulfuric acid solution of different concentrations.

KEYWORDS

Sulfuric acid, alpha gypsum, gypsum, anhydrite II

BIBLIOGRAFICKÁ CITACE VŠKP

Lukáš Zájeda *Příprava alfa sádry beztlakovou metodou v roztoku H_2SO_4* . Brno, 2018. 41 s. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební, Ústav technologie stavebních hmot a dílců. Vedoucí práce Ing. Karel Dvořák, Ph.D.

PROHLÁŠENÍ:

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

V Brně dne 25. 5. 2018

.....

Lukáš Zájeda

autor práce

PODĚKOVÁNÍ:

Za odborné vedení a podporu při řešení bakalářské práce děkuji Ing. Karlu Dvořákovi, 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, kteří mě po celou dobu studia podporovali.

Obsah

Úvod	9
1 Druhy síranových pojiv	10
1.1 Suroviny pro výrobu síranových pojiv	11
1.1.1 Přírodní sádrovec.....	11
1.1.2 Průmyslové sádrovce.....	13
1.2 Sádra rychle tuhneoucí.....	16
1.2.1 α – hemihydrát, alfa sádra, α $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$	16
1.2.2 β – hemihydrát, beta sádra, β $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$	17
1.2.3 Srovnání α – hemihydrátu a β – hemihydrátu	18
2 Anhydrit.....	19
2.1 Anhydrit III, CaSO_4 III.....	20
2.2 Anhydrit II, CaSO_4 II.....	21
2.3 Anhydrit I, CaSO_4 I.....	21
3 Výroba α – hemihydrátu.....	22
3.1 Tlaková metoda.....	22
3.2 Beztlaková metoda.....	23
3.2.1 Výroba α – hemihydrátu v roztoku solí (nejčastěji chloridy).....	23
3.2.2 Výroba α – hemihydrátu v roztoku kyseliny sírové	24
4 Metodika a postup práce	26
5 Použité suroviny	27
5.1 Chemosádrovec PREGIPS	27
5.2 Kyselina sírová	28
6 Použité přístroje	28
7 Vyhodnocení a výsledky	28
7.1 Vývoj aparatury	28
7.2 Určení teploty varu.....	30
7.3 Hmotnostní dávkování do roztoku.....	31
7.4 Etapa I režim 20/102	31
7.5 Etapa II 10/102	33
8 Diskuze výsledků a závěr	36
Seznam použité literatury:	38
Seznam obrázků:	40
Seznam tabulek:	41

Úvod

Sádrová pojiva mají ve vývoji lidské společnosti bohatou tradici už od počátků civilizace. První zmínky o používání sádry jsou již v dobách Starého Egypta a díky své nenáročné výrobě se rozšířila po celém starověkém světě. K nejvýznamnějšímu rozvoji sádrařství došlo v 19. století v zemích s velkými nalezišti přírodního sádrovce. Uplatnění sádry není pouze ve stavebnictví, ale také v sochařství a medicíně.

Na území České republiky se nachází pouze jedno významné ložisko, a to v Koberčicích u Opavy. Proto kvůli nedostatečnému ložisku přírodního sádrovce, nedocházelo k takovému rozmachu sádrařství jako v jiných zemích. Nedostatek nalezišť si tedy vyžádal hledání alternativní náhrady přírodního sádrovce, a tak se přešlo na sádrovec odpadní. V České republice se jedná zejména o odpadní sádrovec vznikající při odsiřování tepelných elektráren nebo při neutralizačních procesech v chemickém průmyslu.

V současné době je běžně využívána beta modifikace sádry, která vzhledem k nízkým pevnostem je používána k nenáročným stavebním aplikacím (dokončovací práce se sádrokartonovými konstrukcemi, dočasné zajištění rozvodů elektrické energie). Výrazně lepších pevnostních vlastností, které se přibližují kvalitě klasickým tradičním materiálům na bázi cementu, nebo vápna dosahuje alfa modifikace sádry. Tato sádra je vyráběna ekonomicky a provozně náročnou technologií, a to dehydratací v autoklávech. Další možností k získání alfa sádry je výroba beztlakou metodou v roztocích solí. Tato metoda je velice výjimečná a ve světě zřídka používaná. Využívá se pouze k produkci vysokohodnotných pojiv a pro dentální účely.

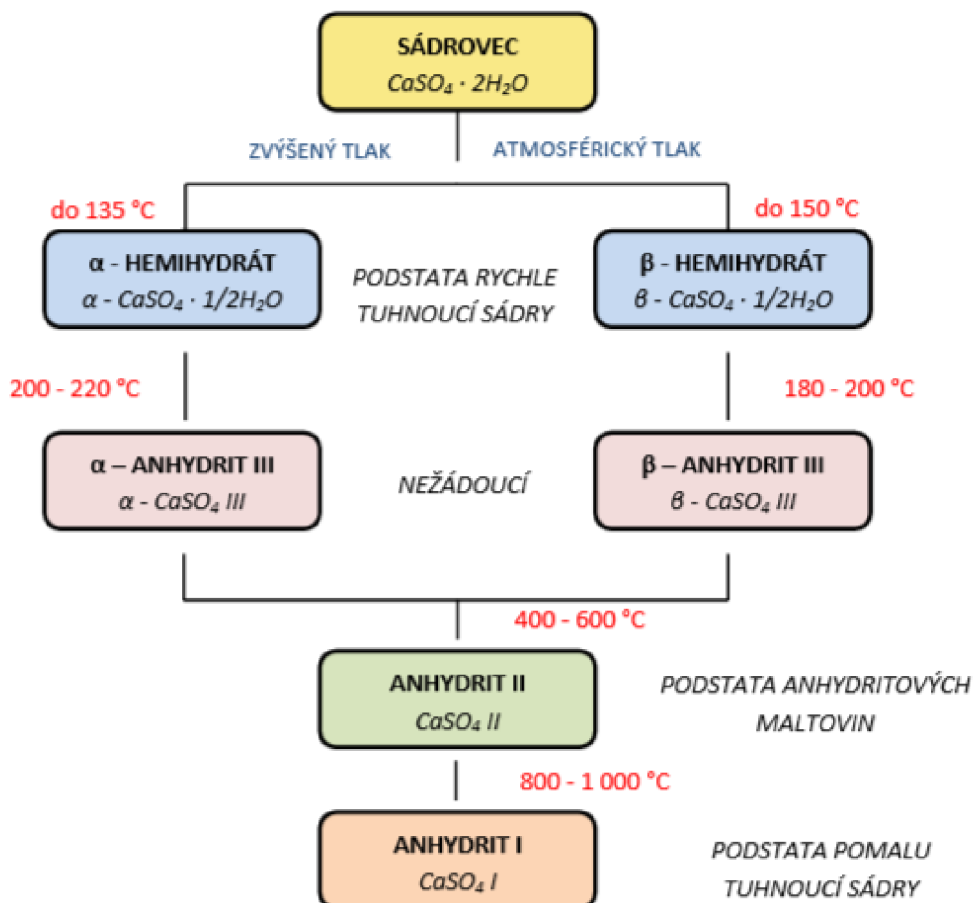
Přípravou alfa sádry beztlakou metodou v roztocích solí se již řadu let zabývá i Ústav technologie stavebních hmot a dílců při VUT Fast Brno. Cílem této práce je shrnutí dosavadních poznatků o laboratorní výrobě alfa sádry, ověření funkčnosti dehydratačního přístroje s prověřením vzniklého produktu z mineralogického, chemického a technologického hlediska.

I. Teoretická část

1 Druhy síranových pojiv

Obecný vznik těchto pojiv je dehydratací sádrovce $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Nejčastějším způsobem dehydratace sádrovce je vypalování. V závislosti na teplotě výpalu vznikají tři základní druhy sádrových pojiv, které se liší hlavně fyzikálně mechanickými vlastnostmi. Mezi tyto základní druhy pojiv řadíme: [1, 2]

- Sádro rychle tuhnoucí
- Sádro pomalu tuhnoucí
- Anhydritové maltoviny



Obrázek 1: Teoretické podklady výroby síranových pojiv

1.1 Suroviny pro výrobu síranových pojiv

Výrobu sádrových pojiv lze získávat z přírodních, ale i z průmyslových surovin. V současné době se čím dál víc využívají odpadní sádrovce, a to z důvodu nedostatku přírodního sádrovce. V České republice je jediným nalezištěm přírodního vápence ložisko v Koberčicích u Opavy. V okolních státech jako např. v Německu se sádrovec těží v městě Ralingen, Borken, Osterode am Harz, Eislebe, aj. V Rakousku potom ve městě Preinsfelde, Gratkorne a největším nalezištěm je důl v Bergbau. Na Slovensku lze najít naleziště ve Spišské Nové Vsi.

S využíváním odpadního sádrovce se můžeme setkat i v ostatních částech světa, kde je značné množství přírodního vápence. Hlavními producenty přírodního vápence jsou: USA, Irán, Kanada, Španělsko, Francie, Mexiko, Rusko a Čína. [1]

1.1.1 Přírodní sádrovec

Sádrovec $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (dihydrát síranu vápenatého) je bezbarvý až průhledný, bílý nebo mírně zbarvený minerál, který krystalizuje v monoklinické soustavě.

Desítky až stovky metrů mocné polohy sádrovce vznikaly okolo přelomu prvohor a druhohor a ve třetihorách spolu s halitem (solí kamennou), anhydritem, popřípadě vápencem vysrážením z mořské vody ve vysychajících mořských lagunách.

Nejčastěji se vyskytuje v podobně zrnitých a vláknitých agregátů, často tvoří i dobře omezené až dokonalé jehlicovité, sloupcovité a tabulkovité čiré krystaly. Lesk má skelný a na štěpných plochách je perleťový. Složení přírodního vápence je 23,28 % Ca, 18,62 % S, 55,76 % O a 2,34 H. Je známo asi 70 tvarů krystalů, přičemž mezi nejznámější řadíme:

- Tabulkové
- Prizmatické
- Jehličkovité
- Čočkovité
- Časté vytváření zdvojitých krystalů, které jsou označovány jako vlaštovčí ocasy

Jedná se o křehký, velmi měkký minerál s dokonalou štěpností. Měrná hmotnost se pohybuje okolo 2300 kg/m³, tvrdost podle Mohsovy stupnice tvrdosti je 1 – 1,5. Je špatně rozpustný ve vodě a v kyselině velice těžce, je špatným vodičem tepla.

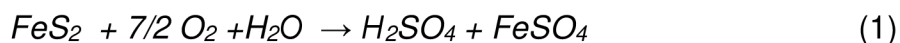
Přírodní vápenec mohl vznikat dvěma způsoby:

1. **Primární vznik: odpařování mořské vody:** vytvořil se přesycený roztok, ze kterého se postupně vylučovaly produkty podle rozpustnosti. Nejdříve síran vápenatý, často s uhličitanem, následovaly alkalické sírany, a nakonec alkalické soli. Toto je důvod různé struktury a znečištění ložisek.

Ložiska sádrovce mořského původu jsou těžena. Ze sádrovce je vyráběna sádra a cement. Používá se ve farmacii, při výrobě papíru i jinde. Dnes je těžba přírodního sádrovce částečně nahrazena sádrovcem, který vzniká jako odpadní produkt při odsiřování elektrárenských plynů.

2. **Sekundární vznik: rozklad pyritu za přítomnosti vzduchu, vody a vápence:**

Sádrovec je také velmi hojným produktem zvětrávání sulfidů, a to zejména pyritu. Nachází se v sedimentárních horninách obsahující pyrit anebo na hydrotermálních žilách, kde se často vyskytuje s limonitem. Tabulkovité krystaly až 25 centimetrů velké se vyskytují v okolí Prahy. Ložiska sádrovce vznikajícího sekundární genezí bývají často znečištěna vápencem, dolomitem, anhydritem, případně oxidy železa.



Kromě běžné formy, která slouží pro průmyslovou výrobu, existuje sádrovec i v ušlechtilých podobách označovaných jako alabastr, selenit, mariánské sklo a saharské růže. [2, 3]

ZEMĚ	VÝTĚŽNOST (MIL. TUN)	ZEMĚ	VÝTĚŽNOST (MIL. TUN)
ČR	0,12	INDIE	2,70
USA	9,40	ÍRÁN	13,00
ALŽÍRSKO	1,70	ITÁLIE	4,10
ARGENTINA	1,40	JAPONSKO	5,70
AUSTRALIE	3,50	MEXIKO	3,50
BRAZÍLIE	2,40	POLSKO	1,30
KANADA	2,30	RUSKO	2,90
ČÍNA	47,00	SAUDSKÁ ARABIE	2,10
EGYPT	2,40	ŠPANĚLSKO	11,50
FRANCIE	2,30	THAJSKO	8,50
NĚMECKO	2,00	TURECKO	3,20
VELKÁ BRITÁNIE	1,70	OSTATNÍ ZEMĚ	13,28

Tabulka 1: Výtěžnosti přírodního sádrovce za rok 2014

1.1.2 Průmyslové sádrovce

Z důvodu nedostatku přírodního sádrovce v některých zemích, se začala hledat náhrada v průmyslově vyráběných sádrovcích. Takové sádrovce vznikají při čištění odpadních vod, výrobě $MgCl_2$, výrobě kyseliny citronové a fluorovodíkové, neutralizaci kyselých odpadních vod, při výrobě titanové běloby. V České republice je hlavním zdrojem energosádrovec a chemosádrovec. [4]

1.1.2.1 Energosádrovec

Neboli síran vápenatý vzniká jako druhotná surovina při odsiřování spalin. Tyto spaliny produkují tepelné elektrárny na tuhá paliva spalováním uhlí. Z jemně mletého vápence a vody je vytvořena suspenze, která na sebe váže kysličníky síry a tím dochází ke vzniku energosádrovce, který je chemicky velmi čistý 97 – 98 %. Slouží jako surovina pro výrobu cementu, pórobetonových tvárníc, k výrobě sádrokartonových desek nebo jiných sádrových produktů používaných ve stavebnictví.

Metody odsiřování spalin:

- a) V ohništi při spalování paliva: plynný SO_2 , který vzniká při spalování síry je navázán na pohlcovací látku ($CaCO_3$, CaO) za vzniku tuhého $CaSO_4$.

b) *Mokrý vápencová vypírka*: děje jsou prováděny až za kotlem. Tento způsob výroby je použit ve většině tepelných elektráren v České republice. Hlavními výhodami je: vysoká účinnost, snížení množství škodlivin (NO_x , popílku, HF, HCl, aj.) Nevýhodou je: nutnost použití vysoce čistých vápenců.

Chemicky můžeme tuto reakci popsat takto:

- Vznik kyseliny absorpcí vodou: $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_3$ (3)
- Neutralizace kyseliny: $\text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_3 \rightarrow \text{CaSO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (4)
- Oxidace: $\text{CaSO}_3 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{CaSO}_4$ (5)
- Krystalizace: $\text{CaSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (6)
- Rovnice reakce: $\text{CaCO}_3 + \text{SO}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ (7)

V České republice je hlavním dodavatelem energosádrovce spol. ČEZ Energetické produkty s.r.o., a to z elektráren Chvaletice, Mělník, Počerady, Prunéřov. [5, 6]

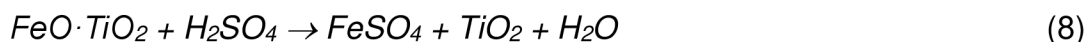
1.1.2.2 Chemosádrovec

Vzniká v chemických provozech s odpadními vodami s obsahem SO_4^{2-} . Tyto vody se desulfatují vápencem ve vodném prostředí. Hlavním producentem vzniklého chemosádrovce je společnost Precheza Přerov, která jej vyrábí při výrobě titanové běloby TiO_2 (dále vzniká Pregips a Prestab). Běloba se ve společnosti vyrábí sulfátovou technologií z ilmenitu, která je založena na rozkladu minerálu kyselinou sírovou. Odpadní vody z této výroby můžeme dělit do následujících kategorií:

- Slabě kyselé vody (2. stupeň): obsah H_2SO_4 je 15 g na 1 l H_2O
- Silně kyselé (1. B stupeň): do 200 g H_2SO_4
- Vyčleněné (1. A stupeň): nad 200 g H_2SO_4

Reakce lze popsat následovně:

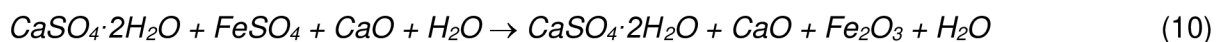
- Výroba běloby:



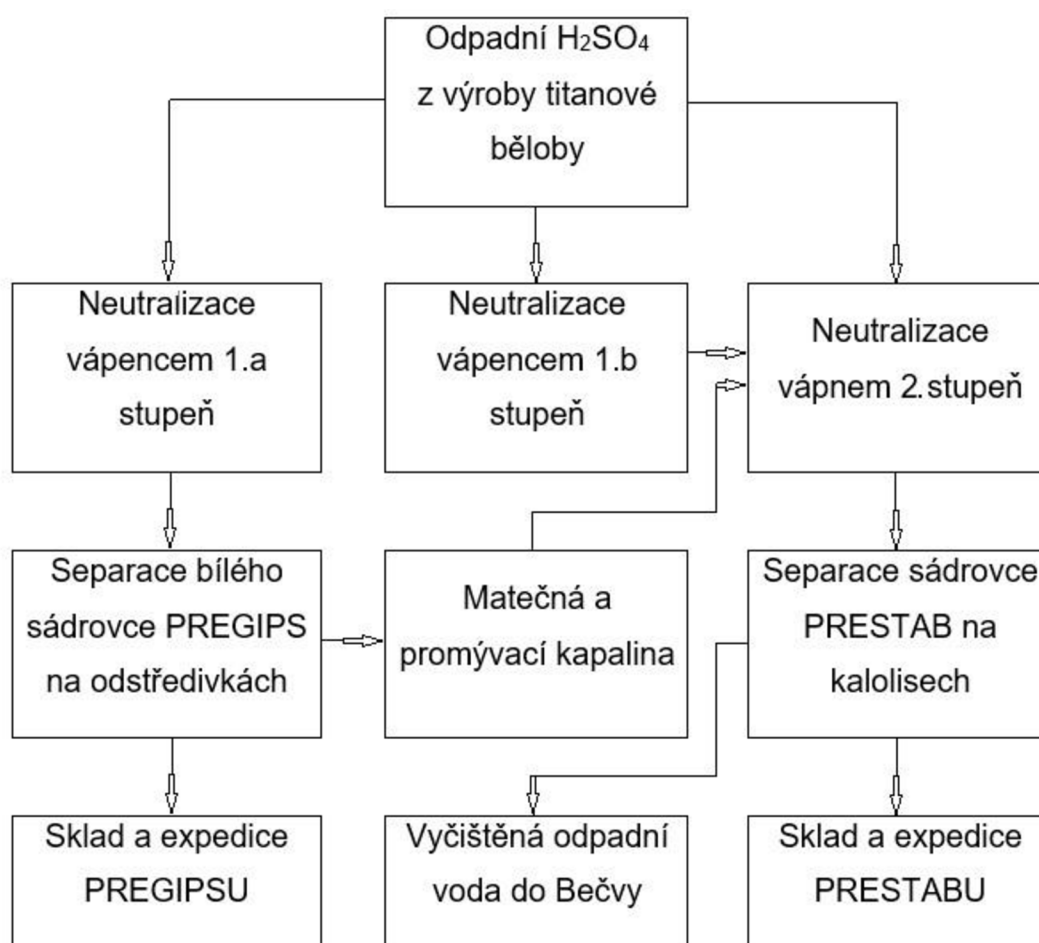
- Odsiření vápencovou suspenzí:



- Odsiření vápennou suspenzí:



Odpadní vody stupně 1.A jsou po neutralizaci vápencovou suspenzí převedené do centrifugy, kde se sádrovec přemývá a zbavuje se nezreagované kyseliny sírové. Obsahuje 10 – 11 % vlhkosti a je expedován pod názvem PREGIPS. Naopak odpadní vody stupně 1.B jsou po neutralizaci vápencovou suspenzí dopravované k vodám 2. stupně, kde jsou nadále neutralizované vápennou suspenzí. Takto vzniklá suspenze se odvodňuje v kalolise, obsahuje 50 % vody a prodává se pod názvem PRESTAB. [4,7]



Obrázek 2: Schéma výroby v závodu Precheza Píerov

1.2 Sádra rychle tuhnoucí

Rychle tuhnoucí sádra neboli hemihydrát (HH) síranu vápenatého $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, vzniká dehydratací sádrovce při teplotách 100 - 180 °C. Při výrobě vznikají dvě formy hemihydrátu označovány jako α – hemihydrát a β – hemihydrát. Tyto dvě modifikace se od sebe navzájem liší svou morfologií, ovšem krystalograficky se shodují. [7,8]

1.2.1 α – hemihydrát, alfa sádra, $\alpha \text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$

Hemihydrát síranu vápenatého $\alpha \text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ je za běžných podmínek pevná mikrokrytalická látka bílé barvy. Nejznámější formou jejího výskytu je sádra, uměle vyráběný materiál širokého použití. V přírodě se vyskytuje jako minerál bassanit.

Hlavním a nejrozšířenějším způsobem výroby je autoklávování, kdy se surovina ve formě sádrovce vystaví prostředí nasycené vodní páry za tlaku 0,3 - 0,35 MPa při teplotě 100 - 150 °C.

Dalším možným způsobem výroby je ve vodných roztocích solí (NaCl, KCl) za působení atmosférického tlaku 0,101325 MPa a teploty 100 - 140 °C. V obou případech voda vázaná v dihydrátu odchází ve formě kapaliny, to způsobuje tvorbu dobře vyvinutých prizmatických krystalků. Tyto krystalky mají hladký povrch, jsou hutné a dosahují relativně značných rozměrů (0,1 mm). Díky tomu se při zpracování sádry pomalu rozpouštějí, tím se prodlužuje doba zpracovatelnosti a konečná krystalická mřížka sádrovce $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ je lépe vyvinuta. Objemová hmotnost vzniklých krystalků je 2700 - 2760 kg/m³.

Výrobky z alfa sádry mají oproti výrobkům z beta sádry vyšší pevnosti, např. „zubařská sádra“ jejíž pevnosti v tlaku jsou 30 - 40 MPa.

Vyznačuje se nízkým vodním součinitelem $w = 0,3 - 0,45$. [1, 2, 5]

1.2.2 β – hemihydrát, beta sádra, β $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$

Jedná se o hemihydrát síranu vápenatého β $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$, který se za běžných podmínek vyskytuje jako mikrokrytalická látka bílé barvy. Nejznámější formou jejího výskytu je sádra, uměle vyráběný materiál širokého použití. V přírodě se vyskytuje jako minerál bassanit.

Výroba spočívá v zahřívání sádrovce na teplotu 100 – 160 °C za působení atmosférického tlaku. Hydrátová voda se uvolňuje ve formě páry, a to způsobuje rozlískování částic, velký vnitřní měrný povrch a celá směs je polydisperzní. Velikost částic je 0,1 – 0,5 mm β – hemihydrát se vyznačuje svým drsným povrchem, má xenomorfní tvar krystalů. Objemová hmotnost zrn je 2630 – 2760 kg/m³.

Z praktického hlediska se jedná o běžně užívanou stavební sádro, která má relativně nízkou pevnost a to okolo 10 MPa.

Vodní součinitel beta sádry se pohybuje okolo $w = 0,5 - 0,7$. [7]

Technologie výroby β -sádry:

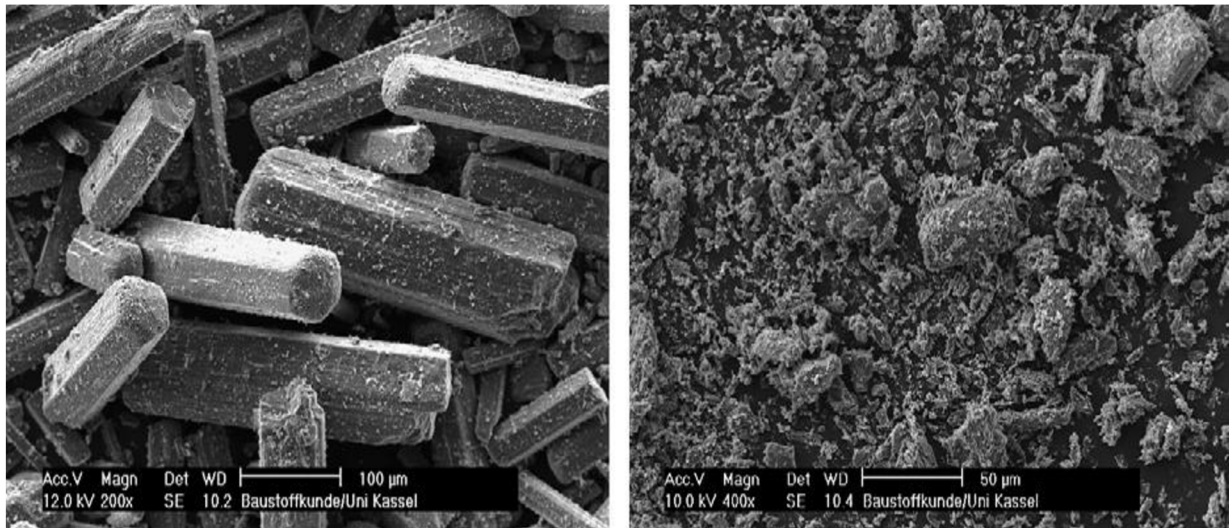
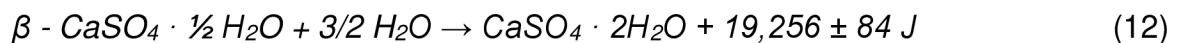
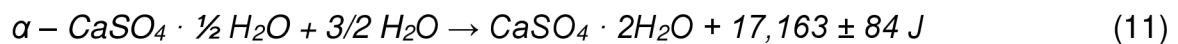
- **Výpal sádrovce na roštu** – systém Knauf – celková výška vrstvy sádrovcových drtí je 40 cm. Uvedená zrnitost jednotlivých vrstev musí být dodržena, což není snadné. Výhodou je, že v tomto případě není třeba pamatovat na odprašování. [7]
- **Kalcinace** – jemně mletá surovina je přiváděna v práškové formě nebo jako vodná suspenze do válcového reaktoru, a je jemně rozptýlena. Materiál je v kalcinátoru kalcinován přiváděnými horkými plyny. Kalcinační pochod je velmi rychlý (několik sekund) v důsledku vysoké jemnosti kalcinovaného materiálu a vysoké teploty plynů (600 – 800 °C). Největší část materiálu je odváděna spodní částí rektoru, zbytek je oddělen cyklonem z kouřových plynů. Tento postup je vhodný pro zpracování sádrovců z chemických výrob, nikoli však pro přírodní sádrovec.
 - **Další způsoby:** rotační pec s protiproudým topením, rotační pec s topením v souproudu.

1.2.3 Srovnání α – hemihydrátu a β – hemihydrátu

Hlavním rozdílem mezi alfa a beta sádrou je mnohonásobně větší měrný povrch β – hemihydrátu, který je způsobený poruchami v krystalické mřížce. Z výše uvedeného problému je zřejmé, že je potřeba více záměsové vody při zpracování, aby se dosáhlo stejné konzistence. Norma ČSN 72 0101: Sádrová pojiva. Zkušební metody je pro alfa – sádrou vodní součinitel v mezích $w = 0,3 - 0,55$ a pro beta – sádrou $w = 0,7 - 1,2$.

Množství záměsové vody má tedy velký vliv na konečné pevnosti výrobků. Výrobky sádry, obsahující α – hemihydrát vykazují vyšší pevnosti, oproti výrobkům obsahující β – hemihydrát, které mají v konečném zatvrdlém stavu nižší pevnost.

Další výhodou alfa – sádry je nízké rozpínání a nižší uvolňování hydratačního tepla. Množství uvolněného tepla obou hemihydrátů je:



Obrázek 3: Amorfní zrna alfa sádry a xenomorfní zrna beta sádry

Obrázek 4: Amorfní zrna alfa sádry

Tabulka 2: Porovnání vlastností alfa hemihydrátu a beta hemihydrátu

Vlastnost	α - hemihydrát	β - hemihydrát
teplota vzniku (°C)	115	107
teplota dehydratace (°C)	200 - 210	170 - 180
hustota (kg/m ³)	2,72 - 2,73	2,67 - 2,68
velikost částic (μm)	10-20	1-5
porozita částic	není porézní	je porézní
měrný povrch	menší	větší
doba dehydratace podle vývinu tepla (min.)	17 - 20	7 - 12
objemové zvětšení (střední)	0,0028	0,0016
začátek tuhnutí (min.)	6,5	24
doba tuhnutí (min.)	9	30
pevnost v tahu za ohybu po 1 hod. v/s = 0,7 (MPa)	4,2	2,6
pevnost v tahu za ohybu po 1 hod. v/s = 1,7 (MPa)	2,4	1,6
pevnost v tahu za ohybu po vysoušení v/s = 0,7 (MPa)	6,2	4,2
pevnost v tahu za ohybu po vysoušení v/s = 1,0 (MPa)	3,6	2,6
pevnost v tlaku po 1 hod. v/s = 0,7 (MPa)	8,4	6,0
pevnost v tlaku po 1 hod. v/s = 1,0 (MPa)	4,7	3,2
pevnost v tlaku po vysoušení v/s = 0,7 (MPa)	15,5	12,6
pevnost v tlaku po vysoušení v/s = 1,0 (MPa)	9,6	7,0

2 Anhydrit

Jedná se o nehydraulické (vzdušné) maltoviny, jejichž vznik je v rozmezí od 300 °C do 600°C. Jsou vyrobené jemným semletím přírodního nebo nerozpustného anhydritu II - CaSO₄ II, jenž je získán výpalem sádrovce na teplotu 500 – 750 °C. Tyto maltoviny se vyznačují špatnou rozpustností, proto je nutné přidávat budiče.

Mezi anhydritové maltoviny řadíme také původní sádroviny:

- Scottova sádrovina (CaO jako vnitřní budič)
- De Wyldeho sádrovina (draselné vodní sklo jako budič)
- Pariánská neboli boraxová sádrovina (s boraxem jako vnitřním budičem)
- Keenův cement (hlinitodraselný kamenec jako budič)

Hlavním použitím anhydritových maltovin jsou samonivelační podlahy. [5]

2.1 Anhydrit III, CaSO₄ III

Vzniká dehydratací hemihydrátu za normálního atmosférického tlaku ve dvou formách, a to podle toho, zda vznikly z alfa nebo beta hemihydrátu. Jsou nestálé a přeměňují se opět na hemihydrát i vzdušnou vlhkost.

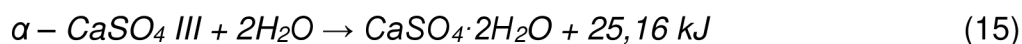
- α – CaSO₄III vzniká z alfa hemihydrátu, kdy teploty dosahují 200 – 220 °C



při hydrataci se uvolňuje hydratační teplo:



rovnice hydratace CaSO₄ III:



Měrná hmotnost alfa hemihydrátu je 2600 kg/m³.

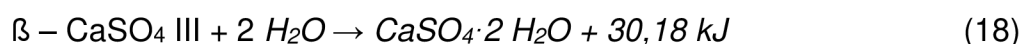
- β – CaSO₄III rozpustný anhydrit lze získat buď ohřevem sádrovce za sníženého tlaku nebo z β -hemihydrátu jeho zahříváním při 170-190 °C:



při hydrataci se uvolňuje hydratační teplo:



Rovnice hydratace CaSO₄ III:



Obě formy jsou od sebe velmi těžko rozlišitelné, struktura je xenomorfní a jsou metastabilní. Zásadní je, aby byl průběh sušení v dozrávacích silech pozvolný,

z důvodu přechodu na hemihydrát (stárnutí sádry). Obě modifikace jsou nežádoucí. [1,2,3]

2.2 Anhydrit II, CaSO₄ II

Anhydrit III přechází po zahřátí na teplotu 200 – 800 °C na anhydrit II:



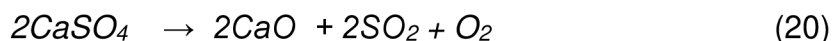
Vlastnosti má velmi podobné přírodnímu anhydritu, vyznačuje se především těžkou rozpustností. Podle stupně výpalu a reaktivity rozlišujeme:

- Anhydrit II / T – těžce rozpustný, vzniklý při výpalu na 200 až 300 °C a jehož reakce s vodou s rostoucí teplotou klesá
- Anhydrit II / N – nerozpustný, vzniká zahřátím na 300 až 600 °C a je identický s přírodním anhydritem a s vodou reaguje velmi pomalu
- Anhydrit II / E – estrich sádra, vzniká výpalem nad 600 °C, kdy se část anhydritu II rozpadne na CaO a SO₃

Charakteristická je pomalá a neochotná reakce s vodou, urychlení provádíme přidáním budičů (látky, které urychlují reakce pojiva s vodou). V současné době používají jako budiče alkalické látky jako např. vápno, cement, síranové budiče K₂SO₄, Na₂SO₄. Jeho měrná hmotnost nabývá hodnot 2900–3100 kg/m³. [1, 5, 9]

2.3 Anhydrit I, CaSO₄ I

Zahříváním anhydritu II při teplotě 800 – 1000 °C dochází k částečnému rozkladu síranu vápenatého:



Při ohřevu dochází k částečnému rozkladu, při kterém vzniká maltovina obsahující 2 - 3 % CaO, které zde působí jako budič. Tato maltovina je označována jako potěrová malta. [1, 8]



Obrázek 5: Krystal přírodního anhydritu

3 Výroba α – hemihydrátu

Aby docházelo ke vzniku přesných krystalů, je nutné, aby voda ze sádrovce odcházela v kapalné formě.

3.1 Tlaková metoda

Alfa-hemihydrát (α -CaSO₄·0,5 H₂O) lze vyrobit zahříváním přírodních nebo syntetických vápenců (CaSO₄·2H₂O) v autoklávu na teploty vyšší než 100 °C, jedná se o takzvanou autoklávovou metodu. Autokláv je tlaková komora z nerezové oceli, která je ve většině případů orientována horizontálně, avšak můžeme se setkat i s vertikální orientací. Plnění a vyprazdňování se provádí buď jedním společným otvorem, nebo dvěma různými otvory. Do pece je přiváděna perforovanou trubicí ostrá pára, ta je předehřívána na 135 °C při tlaku 0,12-0,13 Mpa. Sádrovec je do pece vkládán v podobě cihel s přídavkem mineralizátoru (kyselina citronová, kyselina jantarová), která na povrchu zrna vytváří další přitlak a tím zamezuje úniku páry. Zvýšená teplota a tlak mají za následek, že voda odchází v kapalné formě. Dehydratace při tomto způsobu výroby je realizována ostrou párou. Tato výroba je rozdělena na dva kroky. Prvním krokem je samotná dehydratace, která je popsána

výše a trvá přibližně 3-5 hodin. Druhým krokem je sušení suchou párou. Po otevření autoklávu a poklesu tlaku, se s teplotou nesmí klesnout pod bod ekvivalence, jinak by došlo přechodu hemihydrátu na dihydrát. Proto nesmí klesnout teplota při přenosu do sušárny pod 98 °C, při této teplotě dochází k samovolné přeměně z hemihydrátu na dihydrát. Tento typ výroby vykazuje velmi čistou sádro, obsahuje až 98 % alfa hemihydrátu. Tato metoda se používá na průmyslové úrovni již od roku 1962. [10, 11]



Obrázek 6: Autokláv

3.2 Beztlaká metoda

Alternativní metody výroby alfa hemihydrátu beztlakovými metodami v roztocích kyselin anebo solí při teplotách mezi 80 – 150 °C. Toto jsou nejnovější způsoby vývoje výroby alfa-hemihydrátu, které zatím v průmyslu nenašli uplatnění. Nějaké informace nám naznačují, že reakce se vyvíjí v pevné fázi. Molekuly vody se pomalu rozptýlí v kapkách z mezivrstev dihydrátu. Jiné informace nám říkají, že se reakce vyvíjí v roztoku. To znamená postup dihydrátem do roztoku, kde se z alfa-hemihydrátu oddělí krystalizací. Setkáváme se také s názorem, že reakce současně probíhá v obou fázích. [12, 13, 14]

3.2.1 Výroba α – hemihydrátu v roztoku solí (nejčastěji chloridy)

Z výše uvedeného způsob výroby alfa sádry v autoklávech vyplývá, že alfa sádra vzniká v prostředí nasycené vodní páry a mírného přetlaku. Shodného výsledku však můžeme dosáhnout i vařením sádrovce ve vodných solí, kdy nám sůl

způsobí snížení napětí vodní páry na povrchu zrn a umožní tak odchod vody v kapalném skupenství. Tohoto jevu dosáhneme roztokem solí, který vře při nižší teplotě. Bod varu je nyní v rozmezí teplot 104 až 106 °C. Tento proces probíhá v laboratorních přístrojích, které se postupně vyvíjejí. První laboratorní zařízení na výrobu alfa sádry se sestávalo z dehydratační nádoby s dvojitým pláštěm, opatřená míchadlem, který pro větší intenzitu udržuje suspenzi ve vzhledu. V meziplášti se nachází topná spirála. Aby bylo dodrženo teplota a koncentrace roztoku je dehydrátor opatřen víkem. Další verze laboratorního zařízení byla zcela odlišná. Tento přístroj se skládal ze tří samostatných částí. První část dehydratační nádoba s míchadlem, nádoba na přípravu vroucí vody a odsávací zařízení, které disponuje objemem 9 litrů. Toto vylepšení výrazně zkrátilo dobu dehydratace, díky vlastnímu míchadlu probíhá celý systém výroby ve vzhledu, vylepšila se manipulace a promývání. Třetí verze dehydratačního přístroje bylo využito již osvědčeného materiálu na výrobu a to nerez. Od druhého typu se liší novým míchadlem, pohonnou jednotkou, novým teplotním čidlem. Celkově je tento přístroj složen z 19 částí. Po ukončení procesu dehydratace je nutné důkladné promytí a následné vysušení vzniklého produktu. Tak jako u tlakové metody po celou dobu procesu nesmí teplota klesnout pod 98 °C. [11, 15, 16]

3.2.2 Výroba α – hemihydrátu v roztoku kyseliny sírové

V našem experimentu se snažíme produkovat alfa-hemihydrát dehydratací sádrovce v roztoku předehřáté kyseliny sírové v různých koncentracích. Z publikovaných informací vyplývá, že dehydratační reakce nastává v 10 - 40% hm. roztoku kyseliny sírové při vření nebo blízko teplotám varu o teplotách vyšších než 98 °C, při atmosférickém tlaku. Dále autoři uvádí, že v kyselejším prostředí vznikají menší zrna alfa hemihydrátu o rozměrech 2 μm , zatímco u v méně kyselém prostředí vznikají lépe vyvinutá zrna, která dosahují rozměrů 20 μm . Také lze sledovat poškození zrn, přičemž zrna vzniklá v kyselejším prostředí mají povrchové trhliny, zatímco v méně kyselém prostředí vznikají jasné, čisté bezbarvé krystalové jehlice bez lesku. Poměry dávkování se liší a mají přímý vliv na vzniklý alfa hemihydrát. Dávkuje se obvykle v rozmezí od 0,25 g na 1 ml až po 0,75 g na 1ml, přičemž z dosavadních sledování vyplývá, že s vyšším množstvím sádrovce klesá velikost vzniklého alfa

hemihydrátu. Publikace uvádí, že je to zapříčiněno nedostatkem místa pro vznik větších zrn. Postup při experimentech je u všech autorů stejný. Do roztoku koncentrované kyseliny se vsype sádrovec a celý roztok se zahřívá na požadovanou teplotu, která se pohybuje v rozmezí mezi 98 °C a 103 °C. Celý proces probíhá za neustálého míchaní, aby nedocházelo k lokálním varům. Počet otáček míchadla se pohybuje od 300 do 600 rpm. Za optimálních pracovních podmínek je kvalita takto vytvořeného alfa-hemihydrátu podobná nebo lepší materiálu vyrobeného v autoklávu. [13, 17, 18, 19]

II. Praktická část

Cílem experimentální části bylo laboratorně ověřit možnosti přípravy alfa sádry v roztocích kyseliny sírové. Stanovení a ověření maximální technologicky dosažitelných teplot roztoků kyseliny sírové o různých koncentracích. Dále provést dehydrataci minimálně dvěma dehydratačními režimy, s cílem stanovit nutnou dobu dehydratace sádrovce, a to pomocí RTG difrakční analýzy a pomocí elektrické mikroskopie charakterizovat výsledný produkt z hlediska morfologie.

4 Metodika a postup práce

Metodika a postup práce byl rozdělen do tří souvisejících kroků. V prvním kroku proběhl návrh a odzkoušení laboratorního zařízení. V tomto kroku byla řešena zejména odolnost zařízení z pohledu vysoké agresivity dehydratačního roztoku, kterým byla kyselina sírová, a to zejména odolnost kovových prvků laboratorního zařízení, jako je například teploměr. Po odzkoušení funkčnosti zařízení, bylo stanoveno pomocí dostupných literárních podkladů nejvhodnější procentuální roztok kyseliny sírové. V literatuře se udává [17,19] vhodnost roztoku od 10-40 %. Experiment byl rozdělen do dvou etap, které se liší použitím roztoku z pohledu koncentrace, při stejné dehydratační teplotě. Pro první etapu byla zvolena střední varianta 20% roztoku kyseliny sírové a pro druhou etapu méně agresivní koncentrace a to 10%. Následoval výpočet teploty bodu varu stanoveného z rovnice:

$$T_{var} = \frac{T_1 \cdot V_1 + T_2 \cdot V_2}{V_1 + V_2} \quad (21)$$

kde:

T_{var} teplota varu roztoku [°C]

T_1teplota varu destilované vody [°C]

T_2teplota varu kyseliny [°C]

V_1objem destilované vody [%]

V_2objem kyseliny [%]

Druhým krokem byla první etapa experimentu, která byla dále rozdělena do dvou částí. Jak je již výše uvedeno pro první etapu byla zvolena koncentrace 20% roztoku kyseliny sírové. První etapa se dále rozdělila do dvou částí. V první části byla zvolena doba odběru v intervalech po třiceti minutách, a to následovně třicet, šedesát a devadesát minut. Ihned po odebrání se udělala analýza vzorku přístrojem PANalytical EMPYREAN v rozsahu 10 až 40 °, celkový čas na sken pět minut. Pomocí této analýzy byla určena přibližná oblast doby přeměny sádrovce na hemihydrát. V druhé části se postupovalo se stejnými vstupními podmínkami, ale interval odběrů vzorků, byl stanoven na základě výsledků z první části v rozsahu 5 minut, a to 5, 10, 15, 20, 25, 30 minut. V druhé etapě se koncentrace snížila na již avizovaných 10 %. Druhá etapa se rozdělila taktéž na dvě části. V první části s cílem určení zájmové oblasti přeměny sádrovce na hemihydrát se interval odběrů vzorků stanovil po dvaceti minutách, a to následovně dvacet, čtyřicet, šedesát a osmdesát minut. Na těchto vzorcích se opět provedla rentgenová difrakční analýza stejným způsobem jako v prvním kroku u první etapy přístrojem PANalytical EMPYREAN, z důvodu zjištění zájmové oblasti. Na základě zjištěných výsledků se intervaly odběrů pro druhou část upravily na 10 minut, a to v časech 40, 50, 60, 70, 80 90 minut. Ve všech částech experimentu, bylo použito dávkování 0,25 g na 1 ml roztoku, z důvodu vyhovující homogenity směsi a dobré míchatelnosti. Všechny vzorky byly následně podrobeny podrobné RTG difrakční analýze režimem 10 až 40° celkový čas na sken třicet minut. Následně byla provedena elektronová mikroskopie pomocí přístroje MIRA TESCAN X3, díky které byla stanovena morfologie sádry.

5 Použité suroviny

5.1 Chemosádrovec PREGIPS

Pro experimentální část práce byl použit chemosádrovec Pregips od společnosti Prechceza, a.s. Přerov. Čistota této suroviny udávané výrobcem je 98,6 % a vyšší, velikost zrn se pohybuje v rozmezí 200 – 300 μm . Tento průmyslový sádrovec se získává neutralizací vyčleněné kyseliny sírové z výroby titanové běloby. Je bílé barvy a jeho použití je při výrobě sádry a sádrových pojiv, a také jako přísada do cementu.

5.2 Kyselina sírová

Kyselina sírová je silná dvojsytná kyselina. Jeda z nejdůležitějších průmyslově vyráběných chemikálií. Její sumární vzorec je H_2SO_4 . Pro tento experiment byla použita od výrobce Lach-Ner, s.r.o. Neratovice, u které výrobce udává koncentraci 96 %.

6 Použité přístroje

V práci byly použity přístroje a aparatury laboratoří centra AdMaS fakulty stavební vysokého učení technického v Brně, kde celý experiment probíhal.

- Horkovzdušná sušárna MEMMERT UN 110 PLUS
- Laboratorní váhy Kern s váživostí 0 až 350 g s přesností 0,001g.
- Laboratorní topná deska LLG uniSTIRRER 3, s elektrickým teploměrem, který je součástí topné aparatury. Topná deska má nastavitelné teploty od 0 do 280 °C a regulací otáček od 0 do 1500 rpm.
- Lihový teploměr se stupnicí do 180 °C
- Odsávací komora pro zachycení úniku výparů z roztoku kyseliny sírové
- Rentgenogramy byly zhotovené na přístroji PANalytical EMPYREAN
- Mikroskopické snímky se prováděly na elektrickém mikroskopu MIRA TESCAN X3

7 Vyhodnocení a výsledky

7.1 Vývoj aparatury

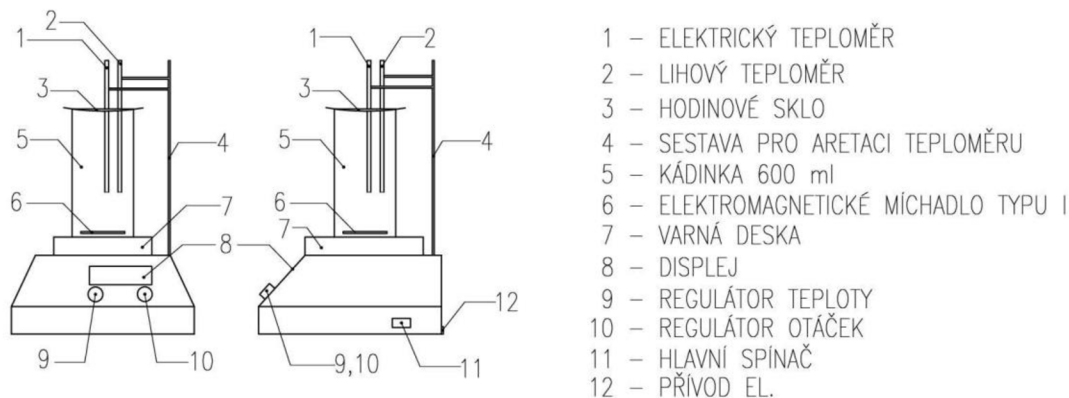
Nejprve proběhlo seznámení s vařičem na ohřev směsi, ovládaním, ověření funkčnosti tohoto přístroje a maximální teplota ohřevu použitého roztoku. V tomto kroku byla řešena agresivita kyseliny sírové na kovové prvky elektrického teploměru, který byl součástí přístroje, proto bylo potřeba vymyslet alternativní řešení. Rozhodovalo se mezi dvěmi variantami originální teploměr obalený do teflonové trubičky a teplotním čidlem zalitým do PMMA pryskyřice DURACON 205. Z důvodu nejpřesnějšího měření pro experiment byl použit originální teploměr v teflonové trubičce a pro kontrolu teploty skleněný lihový teploměr.

Dále se provedli dva zkušební testy na udržení teploty míchané suspenze. V první části nebyla aparatura jakkoliv zaizolována pro udržení koncentrace se použilo vodoznaku, ale podařilo se dosáhnout pouze teploty 98 °C. V druhé části byl obvod kádinky zaizolován polystyrenovou pěnou (EPS) s hliníkovou parotěsnou zábranou, která dokonale izolovala obvod kádinky, dosažená teplota se zvedla na 105 °C. Pro udržení koncentrace roztoku a navýšení požadované teploty se použilo hodinové sklo, které bylo umístěno na horním ústí kádinky. Tímto způsobem se zvedla teplota na 110 °C a byla zachycena větší část vypařovaného roztoku, který kondenzoval a vracel se do míchané suspenze.

Pro tento experiment bylo důležité neustálé míchání suspenze, které bylo prováděno elektromagnetickým míchátkem. Po odzkoušení dvou typů, a to typu H a I, byl zvolen typ I z důvodu lepší míchatelnosti, která lze odůvodnit dotykem celé plochy s elektromagnetickou deskou. Z možných počtů otáček, který se u použité aparatury pohyboval od 0 do 1500 rpm, bylo na zkušební směsi ověřeno jako vhodný počet otáček 600 rpm, kterého však v reálném procesu nemuselo být dosaženo. Výsledná aparatura viz. obr. 7 a 8.



Obrázek 7: Výsledná aparatura



Obrázek 8: Schéma výsledné aparatury

7.2 Určení teploty varu

Provedl se teoretický výpočet varu, viz rovnice (21), pro určené 10% a 20% roztoky kyseliny sírové, kde se vycházelo z bodu varu použité 96% kyseliny sírové, u kterého výrobce udává hodnotu 273 °C.

Výpočet:

$$10\%: \frac{273 \cdot 10 + 100 \cdot 90}{100} = 117,3 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$20\%: \frac{273 \cdot 20 + 100 \cdot 80}{100} = 134,6 \text{ } ^\circ\text{C}$$

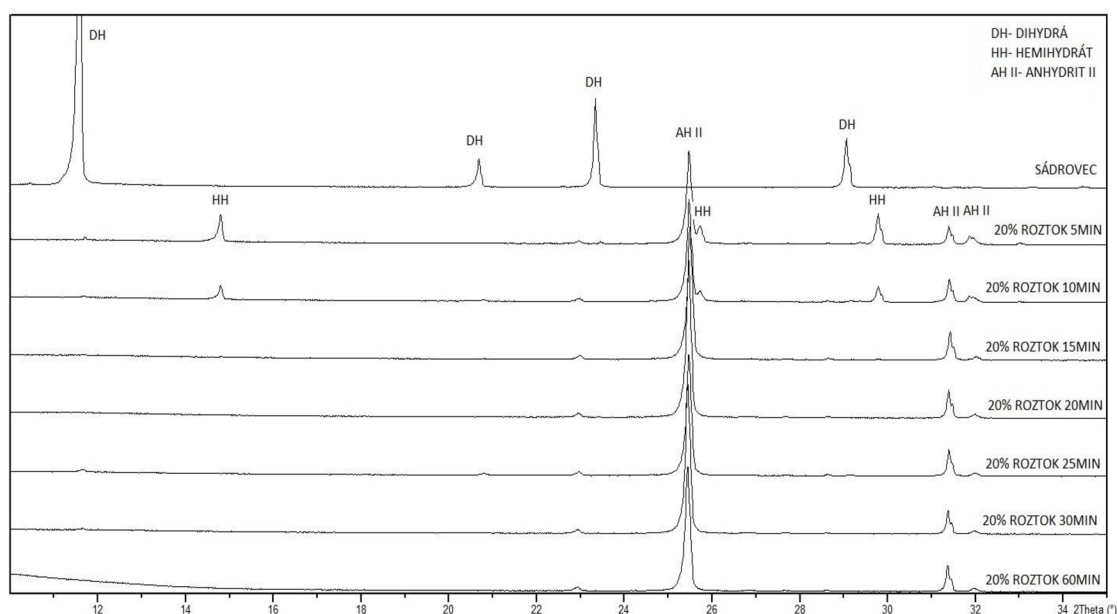
Vypočtené teoretické teploty varu se nepodařilo ověřit, přesto že poslední verze aparatury byla zaizolována. Z důvodu velkých teplotních ztrát, maximální dosažená teplota dosahovala 110 °C. Při této teplotě však nebyl pozorován var. Tato teplota ovšem byla dostačující pro pokračování v experimentu.

7.3 Hmotnostní dávkování do roztoku

Dále se provedl návrh hmotnostního dávkování sádrovce do roztoku, kde publikované informace uvádí možnosti dávkování od 0,25 do 0,75g na 1ml roztoku. Udělalo se zkušební míchání na tři hmotnostní poměry 1:4, 1:2 a 1:1. Po odzkoušení dávkování se z pohledu technologické zpracovatelnosti ukázalo jako vyhovující pro tento experiment použít poměr mísení 1:4 z důvodu míchání a homogenizace směsi.

7.4 Etapa I režim 20/102

U 20% roztoku se podařilo předeřtít na teplotu 110 °C, do kterého se nasypal předeřtý sádrovec na 80 °C. V tuto chvíli bylo zahájeno měření času v první části experimentu byla zvolena doba odběru po 30 minutách z důvodu zachycení oblasti, kde dochází k přeměně sádrovce na hemihydrát. Teplota suspenze klesla na 99 °C, ale po 3 minutách se podařilo docílit požadované teploty 102 °C. Po třiceti minutách byl odebrán první vzorek, který byl umrtven trojnásobnou vypírkou v isopropanolu a ihned na něm byla provedena analýza XRD. V první části experimentu byly intervaly odběru zvoleny následovně 30, 60, 90 minut. Z výsledků XRD bylo patrné že k přeměně dochází v prvních třiceti minutách. V druhé části experimentu při stejných dehydratačních podmínkách a teplotě odběr vzorků probíhal po pěti minutách, a to v časech 5, 10, 15, 20, 25 a 30 minut. Výsledky jsou uvedeny na obrázku 9 a 10.

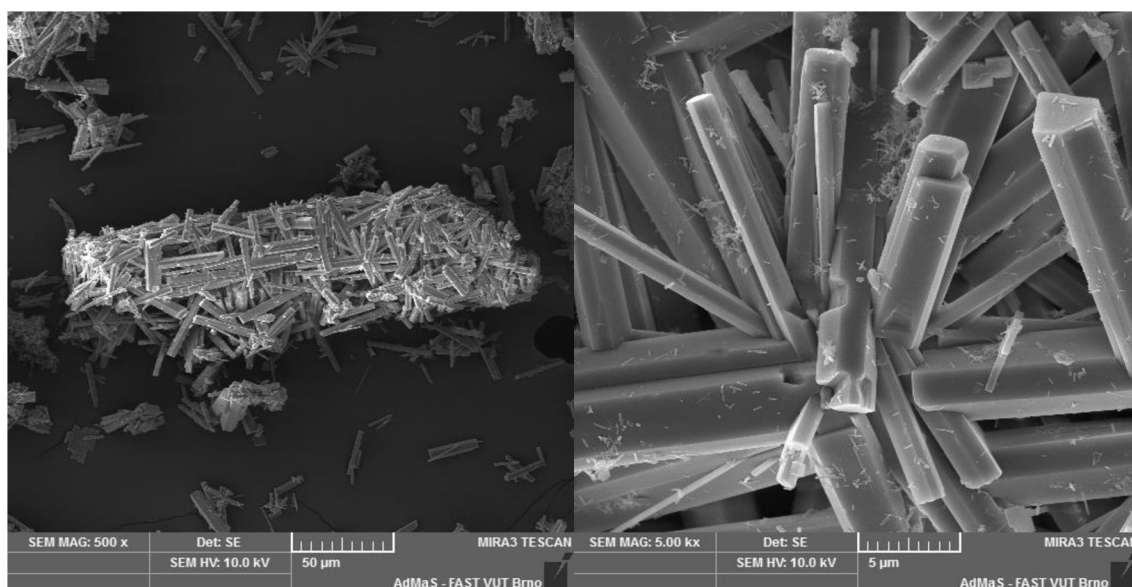


Obrázek 9: Rentgenogramy dehydratačního procesu sádrovce v intervalech po 5 minutách v 20% roztoku kyseliny sírové

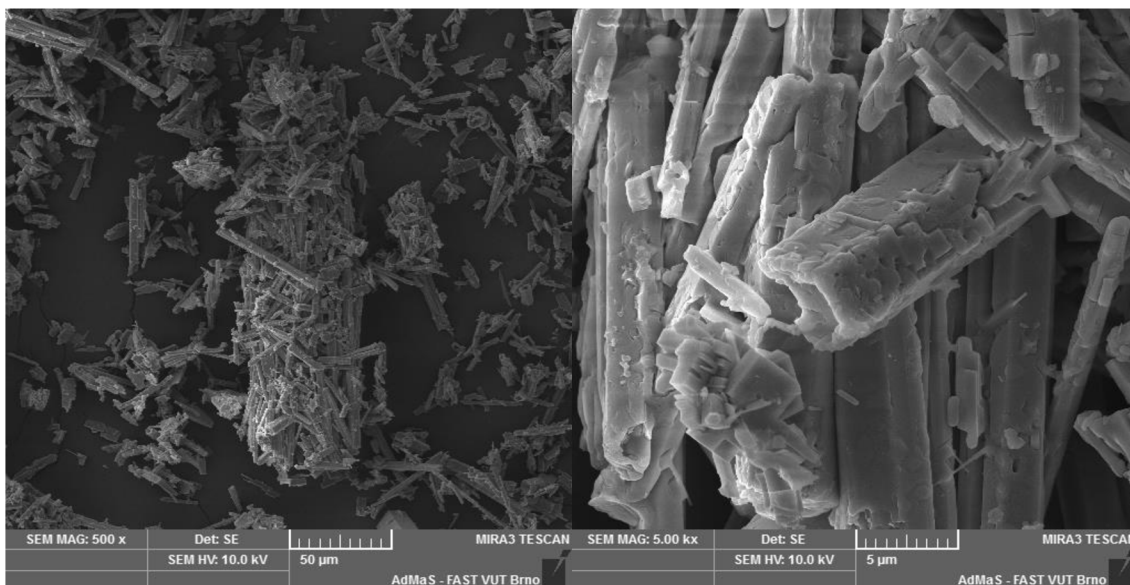
Z průběhu rentgenogramů je patrné, že na první hladině, kterou je reprezentován sádrovec lze identifikován pouze minerál sádrovec d-spacing (11,696; 20,786; 29,170) již po pěti minutách dochází k přeměně dihydrátu na hemihydrát d-spacing (14,757; 25,700; 29,776), za přítomnosti anhydritu II d-spacing (25,461; 31,380; 31,991). Po deseti minutách sádrovcová linie téměř mizí, difrakční linie hemihydrátu se snižuje, roste linie anhydritu. Dehydratace hemihydrátu na anhydrit II končí po dvaceti minutách.

Ze snímků pořízených elektronovou mikroskopií je patrné, že proces dehydratace zachycený na těchto snímcích odpovídá průběhům difrakčních záznamů. V počátečních stádiích přechází sádrovec na hemihydrát, kdy jsou jasně patrná původní zrna sádrovce obalená vrstvou hemihydrátu. Hemihydrát se následně dehydratuje na anhydrit. Po deseti minutách jsou stále patrná zrna hemihydrátu, ale je vidět částečná dehydratace a vznik zrn anhydritu II. Tato dobře vyvinutá zrna jsou patrná již na snímku po patnácti minutách. Vzniklá zrna jsou jemnozrnná, ale nejsou popraskaná. Přestože autoři uvádí, že v kyselém roztoku dochází k poškození zrn. V tomto experimentu poškození zrn nesledujeme. Zrna velikosti v průměru 5 μm , jsou dobře vyvinuta bez jakékoliv poškození nebo delaminace podle hlavních ploch štěpnosti 1,0,1. [13, 17, 18, 19]

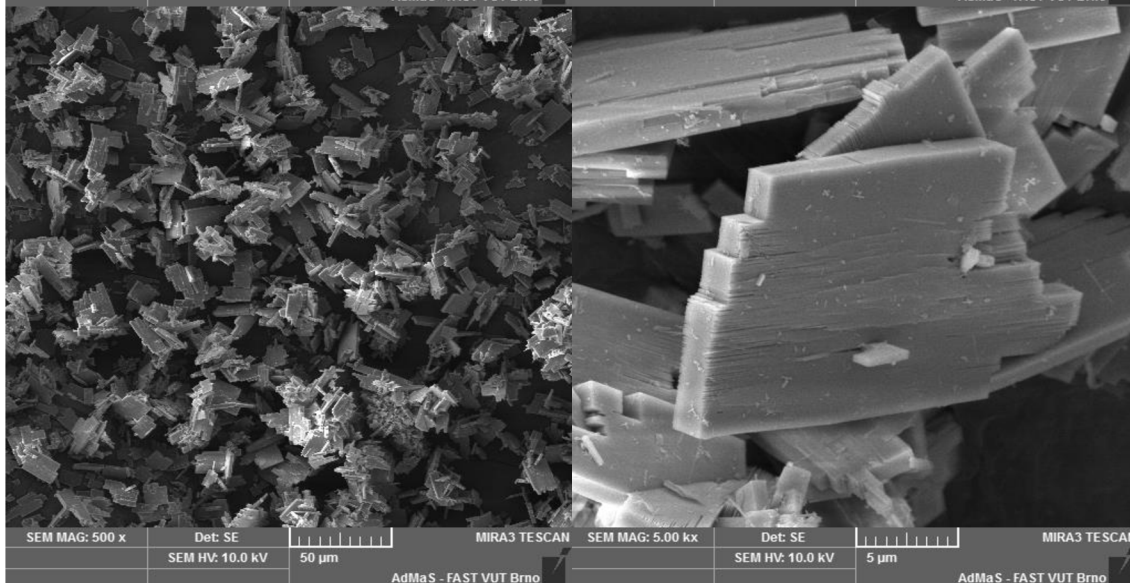
20% 5MIN



20%
10MIN



20%
15MIN

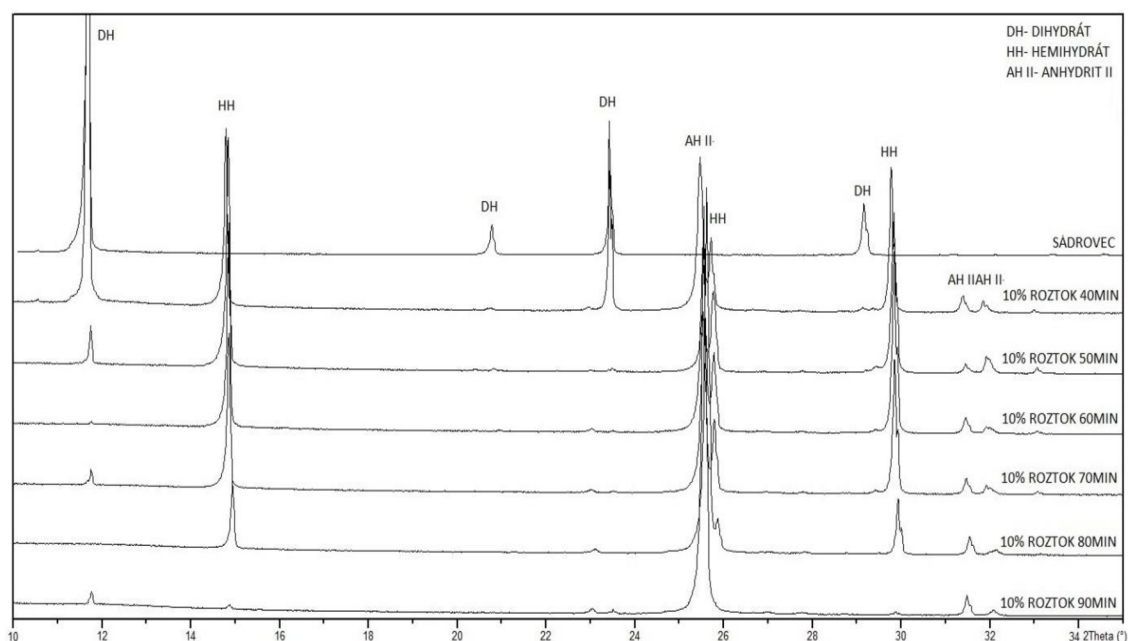


Obrázek 10: Mikroskopické snímky dehydratačního procesu ve 20% roztoku kyseliny sírové

7.5 Etapa II 10/102

U 10% roztoku se podařilo dosáhnout teploty zahřátí roztoku 107 °C. Sádrovec byl stejně jako v etapě předešlý na 80 °C a teplota suspenze po nasypání sádrovce klesla na 98 °C, ale po dvou minutách se podařilo dosáhnout požadované teploty 102 °C, kterou se na rozdíl od předchozích dvou vaření dařilo udržet konstantní i po dobu odběrů. V první části druhé etapy byly zvoleny časy odběru v intervalech po dvaceti minutách, a to v časech dvaceti, čtyřiceti, šedesáti a osmdesáti minut. Všechny odebrané vzorky byly umrtveny trojnásobnou vypírkou v isopropanolu a ihned byla provedena analýza XRD. Z výsledků XRD bylo patrné k přeměně dochází okolo čtyřiceti minut od začátku procesu, proto byli vzorky v druhé části druhé etapy

odebírány v intervalech po deseti minutách, a to v časech čtyřicet, padesát, šedesát, sedmdesát, osmdesát a devadesát minut. Výsledky druhé části jsou znázorněny na obrázku 11 a 12.

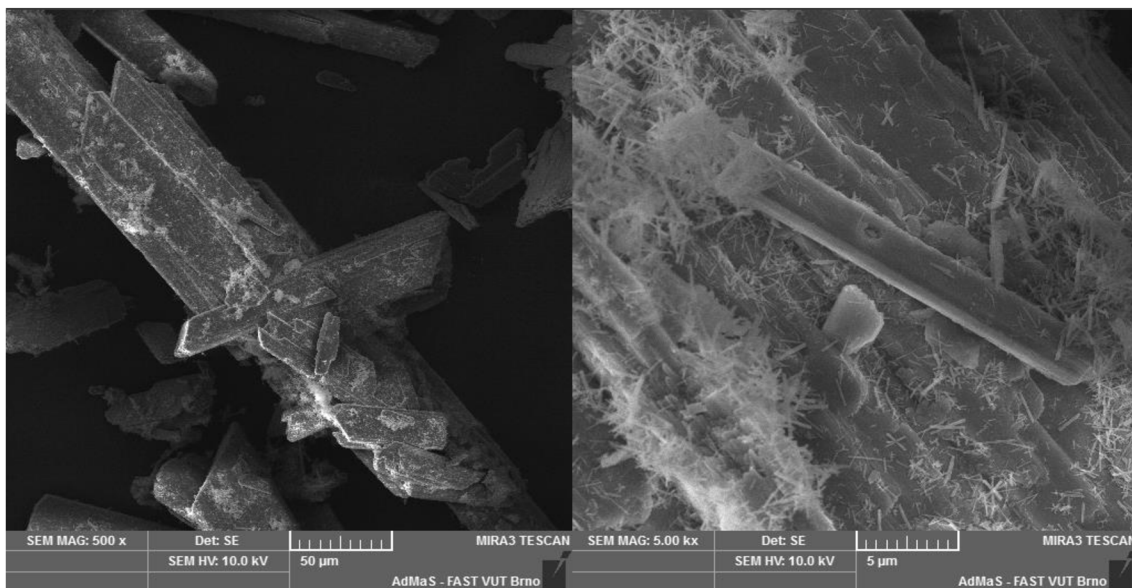


Obrázek 11: Rentgenogramy dehydratačního procesu sádrovce v intervalech po 10 minutách v 10% roztoku kyseliny sírové

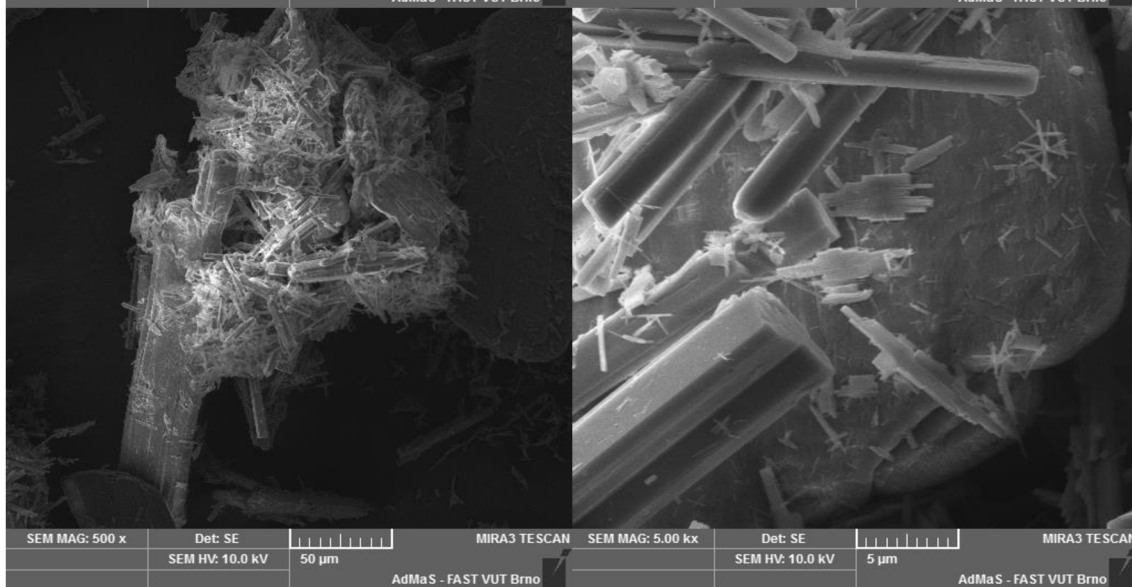
Z průběhu rentgenogramů je patrné, že po čtyřiceti minutách je z původního sádrovce stále přítomen dihydrát d-spacing (11,696; 20,786; 29,170), ale vzniká masivní hemihydrát d-spacing (14,757; 25,700; 29,776) a začíná se lehce vyskytovat anhydrit II d-spacing (25,461; 31,380; 31,991). Hemihydrát je přítomen až do osmdesáti minut, kde následně po devadesáté minutě linie téměř mizí. Přítomnost sádrovce na čase po sedmdesáti a devadesáti minutách lze vysvětlit manipulací při odběrech, kde při ochlazení mohlo dojít k částečné rehydrataci.

Ze snímků pořízených elektronovou mikroskopií je patrné, že snímky odpovídají rentgenogramů. V počátečních fázích výsledné produkty hemihydrátu kopírují zrna sádrovce. Po čtyřiceti minutách vznikají velice masivní dobře vyvinuté krystaly aflu sádry, které jsou o řád větší 20 – 50 μm než krystaly z etapy I. Tyto zrna se postupně pokrývají novými produkty, kterými je anhydrit II. Vznik hemihydrátu je pozvolnější, díky pozvolnějšímu procesu vzniká hemihydrát spolu s anhydritem II.

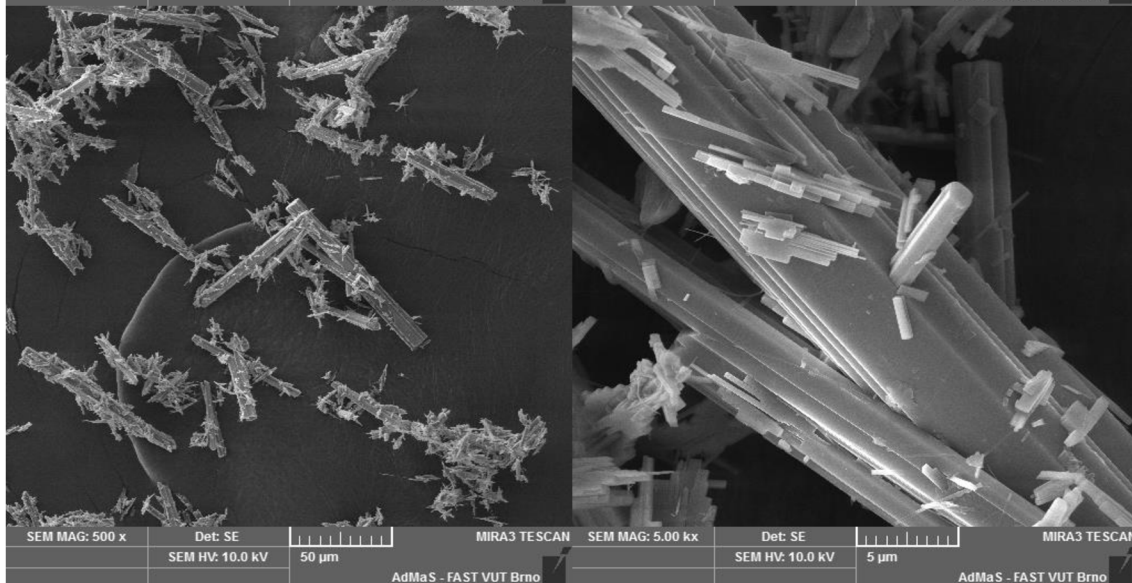
10%
20MIN



10%
40MIN



10%
60MIN



Obrázek 12: Mikroskopické snímky dehydratačního procesu v 10% roztoku kyseliny sírové

8 Diskuze výsledků a závěr

Na základě dosažených výsledků lze konstatovat:

Jelikož dostupná literatura o beztlakové výrobě alfa hemihydrátu v roztocích kyseliny sírové je málo obsáhlá, byly shrnuty dosavadní poznatky od autorů z publikované literatury a provedeno srovnání dosažených výsledků v experimentální části. V rámci experimentální části bakalářské práce bylo s úspěchem dosaženo dehydratačního procesu sádrovce a vznik alfa hemihydrátu.

Dle dostupných literárních podkladů, kde autoři uvádějí, že dehydratační proces probíhá v 10 - 40% roztoku kyseliny sírové se pro pilotní projekt vybraly koncentrace 10 a 40% roztoku kyseliny sírové. U těchto dvou koncentrací se podařilo ověřit proces dehydratace. Zatímco autoři uvádějí, že v méně agresivním prostředí nedochází k úplné rehydrataci sádrovce v tomhle experimentu, jsme sledovali úplnou rehydrataci i v méně agresivním prostředí. Dostupné publikace dále uvádějí, že v agresivním prostředí dochází k povrchovému poškození vzniklých produktů. Toto poškození v tomto experimentu není patrné zrna v agresivnějším prostředí jsou menší, ale dobře vyvinutá bez povrchového poškození.

V rámci teoretické části se povedlo vyvinout laboratorní zařízení, které umožňuje laboratorní maloobjemovou výrobu.

Nejvíce problematickou částí publikovaných experimentů se zdá být samotná příprava suspenze. Kdy autoři v naprosté většině případů připravují suspenzi za pokojové teploty a následně ji ohřívají na dehydratační teplotu. Tak v rámci tohoto experimentu byl nejprve samostatně předeřhát sádrovec a roztok kyseliny, a až poté byla vytvořena suspenze. Tento postup má přímý vliv na výsledek a postup dehydratace. Pokud chceme stanovit počátek a konec dehydratačního cyklu je nevyhovující do silného elektrolytu vsypat sádrovec a celou suspenzi přivádět k teplotě varu. A to z důvodu, že elektrolyty snižují bod ekvivalence rapidně dolů, proto nelze přesně zjistit přesně počátek a tím pádem ani konec dehydratace.

Vliv koncentrace na výsledný produkt je značný. Při stejné teplotě dehydratace v silnějších roztocích je rychlost dehydratace řádově vyšší. Zatím co v 20% roztoku kyseliny sírové probíhá dehydratace v rozmezí 5 až 10 minut, u 10% roztoku je doba dehydratace v rozmezí 40 až 80 minut. Výsledný produkt je jemnozrný

v agresivnějším režimu a hrubozrnný v mírnějším režimu. V obou etapách byla pozorována přítomnost anhydritu II a to od počátku dehydratace. Lze předpokládat, že anhydrit II bude ovlivňovat fyzikálně mechanické vlastnosti. Je otázkou, zda toto ovlivnění bude negativní. Anhydrit II je špatně rozpustný, ale má nízký vodní součinitel, proto lze předpokládat že nebude snižovat pevnost. Díky špatné rozpustnosti a dlouhé době hydratace je možné očekávat postupnou dehydrataci anhydritu a tím postupné zhutňování sádrového kompozitu a tím zvýšení pevnosti. Proto by v nízkých koncentracích nemusel mít negativní vliv.

Na základě zpracované rešerše a výsledků pilotního experimentu můžeme usoudit, že výroba tímto způsobem je reálná. Výsledky tohoto experimentu se shodují s literárními zdroji jen částečně. Nepotvrdilo se, že by za nižší koncentrace nevznikal hemihydrát a zůstávali zrna dihydrátu. Nepotvrdilo se u kyselějších roztoků poškození zrn, zrna nejsou poškozena jsou hladká.

Pro další vývoj v této oblasti je vhodné se zaměřit na problematiku udržování zvolené koncentrace roztoku. Jelikož při vaření, které trvá dle výše uvedených výsledků i 90 minut a teplotě 102 °C se bezpochyby odpařuje voda, protože teplota varu vody je 100 °C může se výsledná koncentrace roztoku po dobu experimentu změnit. Přesto že, množství odpařené vody bylo sníženo zakrytím kádinky hodinovým sklem, kdy docházelo aspoň částečným zachycení kondenzátu zpět do suspenze. Jako vhodné řešení tohoto problému bych navrhoval vytvoření aparatury se zpětným chladičem, díky kterému by veškerá odpařená voda zkondenzovala zpátky do suspenze. Takto uzavřená soustava by dle mého názoru mohla mít i dobrý vliv na celkové udržení teploty na požadovaných 102 °C, které jsou potřebné pro dehydrataci sádrovce. Naše další pozornost by se pak měla týkat snížení teplotních ztrát v průběhu celého experimentu, a to z důvodu úspory energie na ohřev a na udržování teploty, kde v našem případě teplota na povrchu desky byla nastavena na 280 °C, ale jak je již výše zmíněno maximální teploty roztoku bylo dosaženo pouze 110 °C. Celkově tedy usuzuji, že je dále rozhodující se zaměřit na hledisko ekonomické a efektivní výroby.

V závěru lze konstatovat, že všechny cíle bakalářské práce, která se věnovala problematice výroby hemihydrátové sádry v kyselých roztocích byl splněn.

Seznam použité literatury:

- [1] Malachit.obchod.com [online]. [cit. 2018-05-24]. Dostupné z: <https://www.malachit-obchod.cz/cz-clanky-58.html>
- [2] Velebil [online]. [cit. 2018-05-24]. Dostupné z: <http://www.velebil.net/mineraly/sadrovec>
- [3] FRIDRICHOVÁ, M., NOVÁK, J., DVOŘÁK, K.: Maltoviny, modul M01, VUT, Brno 2004
- [4] MOLDRZYK, J. Alfa sádra připravovaná beztlakovou metodou v roztocích chloridových solí. Brno, 2012. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební, Ústav technologie stavebních hmot a dílců. Vedoucí práce Ing. Karel Dvořák, Ph.D.
- [5] HÁJKOVÁ, Iveta, Příprava vysokohodnotného sádrového pojiva. Brno, 2011. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební, Ústav technologie stavebních hmot a dílců
- [6] *Silotransport* [online]. [cit. 2018-05-24]. Dostupné z: <https://www.silotransport.cz/energosedrovec>
- [7] SCHULZE, W., TISCHER, W., ETTTEL, W, LACH, V., Necementové malty a betony, SNTL, Praha 1990
- [8] SVOBODA, Luboš. Stavební hmoty [online]. 3. Praha, 2013 [cit. 2018-05-24]. ISBN 978-80-260-4972-2. Dostupné z: <http://people.fsv.cvut.cz/~svobodah/sh/SH3v1.pdf>
- [9] DROCHYTKA, R.; DVOŘÁK, K. Předběžná studie posouzení využitelnosti energosádrovců z produkce ČEZ, a.s., Brno 2009, Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební.
- [10] DVOŘÁK, K.; FRIDRICHOVÁ, M.; PUTTNER, J., Optimalizace výroby alfasádry ve směsném roztoku solí, příspěvek na konferenci Maltoviny 2010, ISBN 978-80-214-4204-7, VUT Brno, Brno, 2010
- [11] FRIDRICHOVÁ, M.: Maltoviny II přednášky 2017
- [12] Combe E., Smith D.: J.Appl.Chem.Biotechnol. 18, 283 (1971).
- [13] Singh M., Rai M.: J.Chem.Tech.Biotechnol. 43, 1 (1988).
- [14] Kostić-Pulek A. et all: Ceramic-Silikaty 38, 173 (1994).
- [15] FERTANI-GMATI, M.; JEMAL, M. Microcalorimetric study of the transformation of CaSO₄·2H₂O in the 40 and 50wt% P₂O₅ solutions at 80°C. Thermochemica Acta. 2012, vol. 545, s. 174-179
- [16] BARTUSKOVÁ, K. Alfa sádra vyráběná způsobem dehydratace v roztoku solí, diplomová práce. Brno 2010: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta

stavební, Ústav technologie stavebních hmot a dílců. 10. DVORAK, K.;
FRIDRICHOVA, M.; GAZDIC, D. P

- [17] Zürz A., Odler I., Theimann F., Berghöfer K. Autoclave-Free Formation of Alpha-Hemihydrate Gypsum. Journal of American Ceramics Society. 1991, Vol. 74, 5, pp. 1117-1124.

- [18] Yuanbing Ling Direct Preparation of Alpha-Calcium Sulfate Hemihydrate from Sulfuric Acid Department of Mining, Metals, and Materials Engineering Mc Gill University, Montreal 2003

- [19] Jarosinski A., at all.: Phosphorous and Potassium No 164, November–Decembre p.24, 1989.

Seznam obrázků:

Obrázek 1: Teoretické podklady výroby síranových pojiv	10
Obrázek 2: Schéma výroby v závodě Precheza Přerov	15
Obrázek 3: Amorfni zrna alfa sádry a xenomorfní zrna beta sádry	18
Obrázek 4: Amorfni zrna alfa sádry	18
Obrázek 5: Krystal přírodního anhydritu	22
Obrázek 6: Autokláv	23
Obrázek 7: Výsledná aparatura	29
Obrázek 8: Schéma výsledné aparatury	30
Obrázek 9: Rentgenogramy dehydratačního procesu sádrovce v intervalech po 5 minutách v 20% roztoku kyseliny sírové	31
Obrázek 10: Mikroskopické snímky dehydratačního procesu ve 20% roztoku kyseliny sírové.....	33
Obrázek 11: Rentgenogramy dehydratačního procesu sádrovce v intervalech po 10 minutách v 10% roztoku kyseliny sírové	34
Obrázek 12: Mikroskopické snímky dehydratačního procesu v 10% roztoku kyseliny sírové.....	35

Seznam tabulek:

Tabulka 1: Výtěžnosti přírodního sádrovce za rok 2014	13
Tabulka 2: Porovnání vlastností alfa hemihydrátu a beta hemihydrátu	19