



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

ZPŮSOBY BUZENÍ SÍRANOVÉHO POJIVA NA BÁZI ANHYDRITU

METHODS OF EXCITATION OF SULPHATE BINDER BASED ON ANHYDRITE

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Paulína Adameková

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. DOMINIK GAZDIČ, 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	Paulína Adameková
Název	Způsoby buzení síranového pojiva na bázi anhydritu
Vedoucí práce	Ing. Dominik Gazdič, 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

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.

ZÁSADY PRO VYPRACOVÁNÍ

Cílem bakalářské práce je studium vnitřního a vnějšího způsobu buzení anhydritu za účelem zvýšení jeho hydratačních vlastností.

V rámci práce proveďte:

- studium odborné literatury na dané téma, zahrnující jednotlivé typy anhydritu, způsoby aktivace hydratačního procesu, dosahované technologické vlastnosti a způsoby použití,
- rešerši dosažených výsledků na ÚTHD,
- návrh metodické koncepce práce,
- přípravu anhydritové maltoviny s vnitřním a vnějším buzením; zahrnující návrh základní surovinové složky, výběr budičů a jejich dávky a parametry výpalu (v případě vnitřního buzení),
- mineralogický rozbor směsí po výpalu,
- sledování stupně hydratace anhydritu pomocí XRD a termické analýzy,
- vyhodnocení dosažených výsledků a návrh doporučení pro navazující výzkum.

Rozsah práce cca 40 stran formátu A4 včetně příloh.

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).

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

ABSTRAKT

Predkladaná bakalárska práca sa zaoberá spôsobmi budenia síranového spojiva na báze anhydritu. Konceptne je rozdelená na teoretickú a experimentálnu časť. Teoretická časť je venovaná všeobecnej teórii síranových spojív a anhydritových maltovín, zároveň je tu priblížený postup výroby historických sadrovin ako aj aktuálne využitie anhydritu. V rámci teórie je zahrnuté štúdium doterajších výskumov na danú problematiku na ústave THD. V experimentálnej časti, ktorá je primárne zameraná na spôsob tzv. vnútorného budenia je spracovaný návrh a mineralogický rozbor vstupných surovín ako aj samotný postup vnútorného budenia s následným kvalitatívnym vyhodnotením pomocou XRD a REM analýzy.

KLÍČOVÁ SLOVA

Sadrovec, anhydrit, budič, Keenov cement, XRD analýza, REM

ABSTRACT

The presented bachelor thesis is focused on excitation of a sulfate binder based on anhydrite. The thesis is conceptually divided in a theoretical and experimental part. The theoretical part is devoted to the general theory of sulphate binders and anhydrite mortars, at the same time, there is brought view on process of production of historical gypsum binders as well as the current use of anhydrides. In theoretical part of the thesis, there is included study, which is focused on previous research in presented problematics at the THD institution. In the experimental part of the thesis, which is primarily focused on the method of internal excitement, there is elaborated design and mineralogical analysis of input feedstocks as well as the internal waking process itself with subsequent qualitative evaluation using XRD and REM analysis.

KEYWORDS

Gypsum, anhydrite, exciter, Keene's cement, XRD analysis, REM

BIBLIOGRAFICKÁ CITACE VŠKP

Paulína Adameková *Způsoby buzení síranového pojiva na bázi anhydritu*. Brno, 2018. 49 s. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební, Ústav technologie stavebních hmot a dílců. Vedoucí práce Ing. Dominik Gazdič, Ph.D.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci zpracovala samostatně a že jsem uvedla všechny použité informační zdroje.

V Brně dne 23. 5. 2018

Paulína Adameková
autor práce

Podakovanie

Na tomto mieste by som rada poďakovala hlavne svojmu vedúcemu Ing. Dominikovi Gazdičovi Ph.D., za odborné a pedagogické vedenie, ďalej pánovi Jířimu Klímovi a všetkým zamestnancom ÚTHD FAST VUT Brno, ktorí mi v priebehu spracovania bakalárskej práce pomáhali.

OBSAH

ÚVOD	10
I TEORETICKÁ ČASŤ	11
1. OBECNÁ TEÓRIA SÍRANOVÝCH SPOJÍV	11
1.1 Sadrovec	11
1.1.1 Vznik prírodného sadrovca	12
1.1.2 Náleziská	13
1.2 Sekundárne zdroje	14
1.2.1 Energosadrovec.....	15
1.2.2 Chemosadrovec.....	16
1.2.2.1 Sadrovec z výroby titánovej bieloby – titanosadrovec.....	16
1.2.2.2 Sadrovec z výroby kyseliny fosforečnej – fosfosadrovec	18
1.2.2.3 Sadrovec z výroby kyseliny fluorovodíkovej – fluorosadrovec.....	18
1.2.2.4 Sadrovec z výroby kyseliny citrónovej – citrosadrovec	19
1.3 Produkty dehydratácie sadrovca	19
1.3.1 $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$	20
1.3.2 CaSO_4 III	21
1.3.3 CaSO_4 II.....	22
1.3.4 CaSO_4 I.....	22
2. ANHYDRYTOVÉ MALTOVINY	23
2.1 Prírodný anhydrit.....	23
2.2 Umelo vyrábaný anhydrit.....	24
2.2.1 Termický anhydrit	24
2.2.2 Syntetický anhydrit.....	25
2.3 Teória hydratácie anhydritu	26
2.3.1 Katalyzátory	30

2.3.2 Komplexné soli	31
2.4 Použitie anhydritových maltovín	32
2.4.1 Keenov cement.....	32
2.4.2 Pariánska (boraxová) sadrovina	33
2.4.3 Scottova sadrovina	33
2.4.4 De Wyldeho sadrovina.....	33
2.4.5 Aktuálne využitie	33
2.5 Rešerš doterajších výskumov na ÚTHD.....	34
II EXPERIMENTÁLNA ČASŤ	36
3 Cieľ	36
4 Metodika	36
5 Postup práce.....	36
6 Vyhodnotenie a diskusia	38
ZÁVER	44
Použitá literatúra	45
Zoznam obrázkov	48
Zoznam tabuliek	49

ÚVOD

Síran vápenatý, známy ako sadrovec, nachádza v stavebníctve uplatnenie viac ako 5000 rokov. Už starý Egyptania ho pálili na otvorených ohniskách, drvili na jemný prášok a miešali s vodou za účelom získania spojivového materiálu pre svoje stavby. V súčasnosti je tento materiál známy ako sadra. Sadru zaradujeme medzi vzdušné maltoviny, ktoré tuhnú, tvrdnú a sú stále iba na vzduchu. Kvôli tejto vlastnosti je ich využitie limitované len na interiérové priestory.

Sadra je historicky jeden z najstarších spojivových materiálov a je veľmi populárna i v súčasnosti. V minulosti sa využívala prevažne k štukatérskym prácam na úpravu interiéru. V rámci Českej republiky však jej používanie mierne zaostávalo. Dôvodom boli hlavne obmedzené zásoby sadrovca a rozvoj výroby stavebných materiálov prevažne z vápenca. Situácia sa zlepšila s príchodom modernejších technológií, vďaka ktorým bolo možné začať so spracovaním sekundárneho sadrovca vznikajúceho ako vedľajší produkt v elektrárenskóm či chemickom priemysle. Vďaka týmto technológiám sa rozvinulo použitie síranových spojív, a to prevažne na výrobu sadrokartónových dosiek, tvaroviek či samonivelačných zmesí na podlahy.

V poslednej dobe sa rozšírilo využívanie materiálov na báze bezvodého síranu vápenatého - anhydritu. Jedná sa o látku, ktorá sa vyznačuje malou reaktivitou a preto sa jej hydratácia aktivuje pomocou tzv. budičov. Česká republika nedisponuje prírodnými zdrojmi anhydritu a jeho využitie je tak obmedzené dovozom.

Na ústave THD sa problematikou budenia anhydritových maltovín zaoberajú už nejakú dobu, a to prevažne z hľadiska používania tzv. vonkajších budičov. Existuje však aj tzv. vnútorné budenie, ktoré sa využívalo hlavne v minulosti pri výrobe historických „sdrovin“ na už zmienené štukatérske práce a omietky. Vzhľadom k tomu, že v súčasnej dobe sú kladené veľmi vysoké nároky pri rekonštrukcii historických budov, kde boli použité práve tieto „sdroviny“, je vhodné zaoberať sa touto problematikou s využitím súčasného moderného prístrojového vybavenia.

I TEORETICKÁ ČASŤ

1. OBECNÁ TEÓRIA SÍRANOVÝCH SPOJÍV

Síranové spojivá zaraďujeme do skupiny vzdušných maltovín, ktoré sa vyznačujú tým, že po zmiešaní s vodou tuhnú, tvrdnú a sú stále len na vzduchu. Po ponorení do vody strácajú svoju pevnosť a dochádza k ich rozpadu v dôsledku hygroskopicity, to znamená, ich schopnosti prijímať vodu.

Charakter spojív je podmienený ich výrobným procesom. Síranové spojivá vznikajú dehydratáciou alebo výpalom sadrovca $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a všeobecne ich rozdeľujeme na :

1. spojivá získané dehydratáciou sadrovca pri teplotách $110^\circ - 180^\circ\text{C}$, označujeme ich ako sadra rýchlo tuhnúca, obyčajná, štukatárska ,
2. spojivá pripravené výpalom sadrovca pri teplotách $800^\circ - 1000^\circ\text{C}$ označované ako sadra pomaly tuhnúca, murárska, podlahová,
3. anhydritové maltoviny, ktoré vznikajú z prírodného alebo umelo vyrobeného anhydritu s prídavkom budičov, stekúťovadiel a pod. [1] [2]

1.1 Sadrovec

Dihydrát síranu vápenatého $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, označovaný ako sadrovec, je hlavným surovinovým zdrojom síranových spojív. Sadrovec sa bežne vyskytuje v prírode ako priehľadný, bezfarebný minerál. V prítomnosti rôznych oxidov a hydroxidov sa sfarbuje do biela, žltá, hnedá, siva, zelená a pod. Kryštalizuje v sústave jednoklonnej a vytvára dobre obmedzené ihlicovité, stĺpcovité a tabuľkovité kryštály. Veľmi často dochádza k tvorbe zdvojených kryštálov, ktoré pripomínajú lastovičie chvosty. Je krehký s výbornou štepnosťou podľa $\{010\}$ a dokonalou štepnosťou podľa $\{111\}$. Merná hmotnosť sadrovca sa pohybuje v rozmedzí 2300 až 2320 kg/m^3 . Podľa Mohsovej stupnice má tvrdosť v rozmedzí $1,5 - 2$, to znamená, že je mäkký a vryp dokážeme spraviť obyčajným nechtom. Vo vode je veľmi málo rozpustný, rozpúšťa sa však v teplej HCl.

Okrem bežnej formy sadrovca používanej v priemyselnej výrobe existuje aj v ušľachtilých podobách ako alabaster, selenit, mariánske sklo a saharská ruža. V týchto podobách sa používa prevažne v šperkárstve, či k výrobe ozdobných predmetov. [1] [2]



Obrázok 2: Mariánske sklo [37]

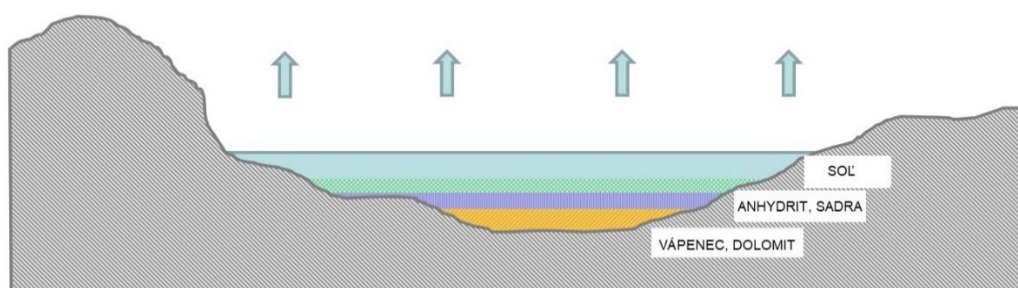


Obrázok 1: Saharská ruža [36]

1.1.1 Vznik prírodného sadrovca

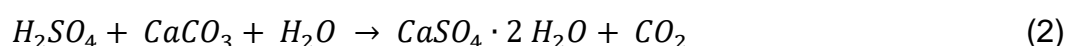
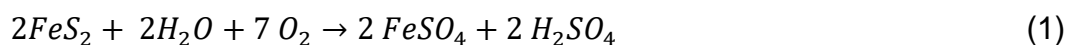
V prírode sa sadrovec nachádza v ložiskách. Podľa spôsobu vzniku sa jedná buď o primárny alebo sekundárny sadrovec.

- Primárny sadrovec vznikol vyžrážaním minerálov zo slanej vody (morských lagún, slaných jazier) v dôsledku výparu vody a následnou sedimentáciou. Minerály, ktoré vznikli takýmto spôsobom označujeme ako evapority. Pri postupnom vylučovaní a usadzovaní solí sa v takto vzniknutých ložiskách nachádzajú spodné vrstvy sadrovcové a nadložné vrstvy tvorené sodnými a draselnými soľami.



Obrázok 3: Schéma vzniku primárneho sadrovca [38]

- Sekundárny sadrovec vznikol rozkladom pyritu za prístupu vody a následnou reakciou s vápencom či dolomitom.



Ložiská sadrovcov sa líšia svojou čistotou. Niektoré sú veľmi čisté, iné môžu byť znečistené anhydritom, vápencom, dolomitom, živcami, uhličitanom vápenatým

a pod. Takto znečistené ložiská sadrovcov sa líšia farbou, štruktúrou, stupňom znečistenia. V praxi sa čistota prírodného sadrovca pohybuje okolo 75%. [1] [2] [3]

1.1.2 Náleziská

Na území Českej republiky sa v minulosti nachádzalo viacero ložísk sadrovca (Kateřinky, Sudice, Koberžice). Ťažba ložiska u Kateřinky a Sudice bola neskôr z dôvodu nízkej kvality suroviny zastavená. V súčasnej dobe je jediným známym zdrojom sadrovca ložisko u Koberžíc. Plocha tohto ložiska je cca 140 hektárov, z čoho aktuálny ťažený povrch tvorí len necelú polovicu z rozlohy. Jedná sa o primárny sadrovec, ktorý vznikol sedimentáciou vyvráždianých minerálov zo slanej vody. Najskôr sa vytvorila vrstva šedo sfarbenej lavice s obsahom mikro i makroskopického sadrovca. Potom vznikala horná etáž charakterizovaná hrubšími kryštálkami sadrovca a nadložie tvorené žltouhnedou sprašou alebo hlinou s obsahom sadrovca.



Obrázok 4: Ložisko sadrovca v ČR – Koberžice (vľavo), Prírodný sadrovec z Koberžíc (vpravo) [39]

Surovina obsahuje priemerne 60 – 80 % sadrovca, ktorý sa vyznačuje šedou farbou. Vzhľadom k tomu, že tento sadrovec je jemný a vo vysokej miere znečistený ílom, dodáva sa do cementárni ako regulátor tuhnutia portlandských cementov. Hrubšie častice sadrovca s nižším obsahom ílu sa vypaľujú na rýchlo tuhnúcu sadru.

Ťažobným a spracovateľským podnikom prírodného sadrovca na tomto území je firma GYPSTREND, s.r.o., ktorá sa okrem iného zaoberá aj spracovávaním syntetického sadrovca. [1] [4] [5]

Tabuľka 1: Charakteristika sadrovca ťaženého firmou GYPSTREND [4]

ZÁKLADNÉ ÚDAJE			
CaSO ₄ · 2H ₂ O	60 – 80 %	SO ₃	28 – 37 %
Vlhkosť	max. 10 %	CaO	24 -36 %
Strata žíhaním	10 -16 %	MgO	0,2 -1 %
SiO ₂	8 – 15 %	Al ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃	1 - 2,6 %
CaSO ₄	0 – 0,5 %	²²⁶ Ra	Max. 80 Bg/kg, ø 10 ± 4 Bg/kg

Ložiská sadrovca nájdeme po celom svete. Najväčším svetovým producentom sadrovca je Čína (132,0 mil. ton – 50 % z celkovej svetovej ťažby), ďalej krajiny ako Irán (22, 0 mil. ton), USA (17,5 mil. ton), Thajsko (12,5 mil. ton). V Európe je najväčším producentom Taliansko s produkciou 8,6 mil. ton sadrovca ročne. Česká republika so svojím jediným ťaženým zdrojom sadrovca má produkciu 0,035 mil. ton ročne. [6]

Celkové svetové zdroje sadrovca nie sú známe. Odhadované zásoby niektorých zemí sú: USA – 700 mil. ton, Kanada 450 mil. ton, Brazília 230 mil. ton.

Tabuľka 2: Ťažba sadrovca na území ČR (vľavo), svetová ťažba sadrovca podľa MCS (vpravo) [6] [7] [8]

Rok	Ťažba (1000 t)	Rok	Ťažba (1000 t)
2004	71	2010	5
2005	25	2011	11
2006	16	2012	14
2007	66	2013	11
2008	35	2014	11
2009	13	2015	11

Rok	Ťažba (1000 t)
2011	149 000
2012	152 000
2013	245 000
2014	244 000
2015	258 000

1.2 Sekundárne zdroje

Česká republika patrí medzi krajiny s nedostatočnými zásobami prírodného sadrovca. Vzhľadom k tomu, že prírodný sadrovec patrí medzi neobnoviteľné zdroje

nerastných surovín bolo nutné nájsť iný spôsob získavania sadrovca. Jedinou vhodnou alternatívou je využívanie umelo vyrábaných sadrovcov.

Ide o sadrovce, ktoré vznikajú pri priemyselnej výrobe ako vedľajší energetický produkt. Rozlišujeme:

- Energosadrovce, ktoré vznikajú pri odsírení spalín tepelných elektrární.
- Chemosadrovce, ktoré vznikajú pri výrobe titánovej bieloby, kyseliny fosforečnej, citrónovej, kyseliny fluorovodíkovej a pod.

Takto vzniknuté sadrovce sa vyznačujú vysokou chemickou čistotou a od prírodných sadrovcov sa odlišujú len fyzikálnymi vlastnosťami – menšie zrná, vyšší obsah vlhkosti a pod. Využívajú sa ako regulátory tuhnutia do cementov a na prípravu sadrovej maltoviny. [1] [3] [9]

1.2.1 Energosadrovec

Energosadrovec vzniká pri odsírení tepelných elektrární pomocou vápencovej vypierky, bežne označovanej ako FGD (flue – gas desulfurization – desulfatácia spalín).

FGD je technológia používaná na odstraňovanie oxidu siričitého (SO_2) v tepelných elektrárnach, kde sa spaľuje hnedé a čierne uhlie. Pri spaľovaní dochádza k produkcii oxidu uhličitého spoločne s oxidom siričitým. Keďže oxid siričitý je zodpovedný za tvorbu kyslých dažďov, boli prijaté prísne opatrenia na ochranu životného prostredia a s tým spojené aj limity na obsah SO_2 v spalínach.

SO_2 je kyslý plyn, preto najbežnejšie typy FGD využívajú alkalický sorbent, ako je vápno alebo vápenec, ktorý neutralizuje a odstraňuje SO_2 zo spalín. Vápno ani vápenec nie sú rozpustné vo vode, využívajú sa vo forme vodnej suspenzie alebo v suchej práškovej forme. Podľa toho rozlišujeme suchú, polosuchú alebo mokrú desulfatáciu. [10]

V súčasnosti je najrozšírenejším typom nielen v Európe ale aj v USA či Japonsku, mokrá desulfatácia.

V Českej republike ju využíva väčšina tepelných elektrární (Tušimice, Prunéřov, Počerady, Mělník, Tisová, Chvaletice a Dětmárovice). Elektrárne Počerady (firma KNAUF) a Mělník (firma Rigips) využívajú energosadrovec ako síranové spojivo pre

výrobu sadrokartónu. Ďalšie využitie má v cementárskom priemysle, kde sa používa ako regulátor tuhnutia. Energoadrovec sa uplatňuje aj poľnohospodárskom priemysle pre úpravu pH pôdy. [11]

Tabuľka 3: Metódy spaľovania v elektrárnach ČR [11]

Elektráreň	Metóda	Elektráreň	Metóda
Dětmarovice	mokrú vápencovú	Počerady	mokrú vápencovú
Hodonín	fluidné spaľovanie	Poříčí	fluidné spaľovanie
Chvaletice	mokrú vápencovú	Pruněrov I, II	mokrú vápencovú
Ledvice	2x polosuchá met.	Tisová I	fluidné spaľovanie
	1x fluidný kotol	Tisová II	mokrú vápencovú
Mělník II, III	mokrú vápencovú	Tušimice II	mokrú vápencovú

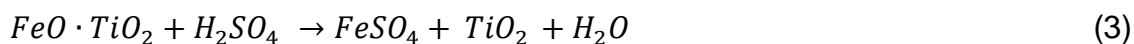
1.2.2 Chemosadrovec

Chemosadrovec vzniká pri potravinárskej, chemickej či sklárskej výrobe ako vedľajší energetický produkt v dôsledku odsírovania odpadných vôd. Takto vzniknutá surovina obsahuje viac ako 90 % sadrovca. Medzi chemosadrovce radíme:

- sadrovec z výroby titánovej bieloby,
- sadrovec z výroby kyseliny fosforečnej,
- sadrovec z výroby kyseliny fluorovodíkovej,
- sadrovec z výroby kyseliny citrónovej.

1.2.2.1 Sadrovec z výroby titánovej bieloby – titanosadrovec

Titanosadrovec vzniká ako vedľajší energetický produkt pri výrobe titánovej bieloby TiO_2 . Základnou zložkou pre výrobu titánovej bieloby je minerál ilmenit ($FeTiO_3$), ktorý sa pomocou tzv. sulfátovej technológie (využitie kyseliny sírovej) rozkladá na oxid titaničitý a síran železnatý podľa rovnice:



Pri tomto procese sa produkuje odpad - zelená skalica a síranoželeznatá voda, z ktorej následne pomocou desulfatácie vzniká sadrovec.

Desulfatácia prebieha v 2 stupňoch:

- I.stupeň – na odsírenie sa používa vápencová suspenzia, ktorá sa mieša so znečistenými vodami. Vzniká tak sadrovec s charakteristickým zeleným až tmavočerveným sfarbením s istým podielom železa. Takto vzniknutý sadrovec nie je vhodný pre výrobu sadry a nepoužíva sa ani ako regulátor tuhnutia – spôsobuje retardácie. Preto je nutná jeho ďalšia úprava.
- II.stupeň – pre odstránenie nežiaduceho železa sa používa vzdušné vápno a vzniká tak veľmi čistý a biely sadrovec s vhodnými vlastnosťami pre výrobu sadry i pre jeho využitie v cementárskom priemysle. [12]

V Českej republike je producentom takto vzniknutého sadrovca spoločnosť Precheza Přerov. Táto spoločnosť produkuje 2 typy sadrovcov:

- PREGIPS – sadrovec vo forme jemne kryštalického prášku bielej až krémovej farby vysokej čistoty (97 %). Je zdravotne nezávadný, nereaktívny, nehorľavý. Jeho rozpustnosť vo vode je 2 g/l. Dodáva sa voľne ložený v železničných vagónoch, prípadne v nákladných automobiloch či prepravných kontajneroch. Nachádza uplatnenie predovšetkým v cementárňach ako činidlo zlepšujúce vlastnosti – regulátor tuhnutia, ale aj v stavebníctve na výrobu sadry či sadrových spojív. Ročná produkcia tohto typu sadrovca je cca 110 000 ton. [13]

Tabuľka 4: Základné (vľavo) a doplňujúce (vpravo) kvalitatívne údaje [13]

Parametre PREGIPS	
Obsah $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ v sušine	min. 95 %
pH	5 - 8
MgO rozpustný vo vode	max. 0,1 %
Na_2O rozpustný vo vode	max. 0,06 %
Chloridový ión rozpustný vo vode	max. 0,01 %
Vlhkosť	max. 0,13 %

Parametre PREGIPS	
CaCO_3	max. 2,5 %
Al_2O_3	max. 0,4 %
SiO_2	max. 0,6 %
TiO_2	max. 0,6 %
Cr_2O_3	max. 0,04 %
Fe_2O_3	max. 0,3 %
K_2O rozpustný vo vode	max. 0,02 %
Ner rozpustný zbytok HCl	max. 2,5 %
^{226}Ra	max. 80 Bg/kg

- **PRESTAB** – jedná sa o sadrovec znečistený hydroxidom železitým. Má typické čierne - zelené sfarbenie, ktoré sa môže meniť v dôsledku vzdušnej oxidácie do hrdzavo - hnedej farby. Podobne ako PREGIPS je nehorľavá, nevýbušná látka bez zápachu. Uplatňuje sa predovšetkým pre technickú rekultiváciu, do výsypiek povrchových dolov alebo pri zahladzovaní podpovrchovej činnosti. Ročná produkcia tohto druhu sadrovca je cca 120 000 ton. [13]

1.2.2.2 Sadrovec z výroby kyseliny fosforečnej – fosfosadrovec

Fosfosadrovec vzniká pri výrobe kyseliny fosforečnej a fosfátových hnojív pomocou tzv. extrakčného procesu. Ide o proces, pri ktorom dochádza k rozkladu prírodných fosforečnanov, predovšetkým fosforitu a apatitu, prostredníctvom kyseliny sírovej.

Producentom kyseliny fosforečnej na území Českej republiky bola firma Fosfa Poštorná. Hlavnou surovinovou zložkou výroby bol fluorapatit dovážaný z polostrova Kola v Rusku. Fluorapatit sa rozkladal extrakčným procesom, pri ktorom vznikal biely sadrovec s istým množstvom fosforu. Pri použití do cementu fosfor spôsoboval retardáciu, naopak vo vypálenej sadre výrazne zlepšoval vlastnosti.

V súčasnosti k produkcii sadrovca nedochádza, v dôsledku zmeny technológie výroby kyseliny fosforečnej z extrakčnej cesty na cestu termickú. Takto vyrobená kyselina fosforečná má uplatnenie hlavne v potravinárskom priemysle a v dôsledku vysokej teploty pri jej výrobe (cca 2000°C) sa neprodukuje sadrovec.

Spoločnosť však stále disponuje zásobami sadrovca (cca 800 000 m³), ktorý je uložený v lagúnach. [14] [15] [16]

1.2.2.3 Sadrovec z výroby kyseliny fluorovodíkovej – fluorosadrovec

Hlavnou zložkou pri výrobe kyseliny fluorovodíkovej je kazivec CaF₂, ktorý sa rozkladá pomocou kyseliny sírovej za vzniku sadrovca.



Stopy fluóru, ktoré sa nachádzajú v sadrovci nepôsobia až tak negatívne na hydratáciu cementu ako v prípade fosforu, avšak pred výpalom sadry je nutné čistenie.

1.2.2.4 Sadrovec z výroby kyseliny citrónovej – citrosadrovec

Kyselina citrónová vzniká izoláciou z kvasného roztoku uskladneného v zrážacích reaktoroch. K vyzrážaniu sa používa vápno, ktoré spôsobuje tvorbu hydrogéncitronanu vápenatého, ktorý sa následne rozkladá kyselinou sírovou za vzniku kyseliny citrónovej a sadrovca. Tento výrobný postup pochádza zo závodu Kaznějov – dnešný biochemický podnik OMGD, s.r.o., Praha, ktorý však už výrobu kyseliny citrónovej pozastavil. Jediným súčasným európskym výrobcom kyseliny citrónovej je spoločnosť Jungbunzlauer v Rakúsku.

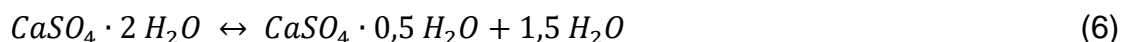
Najčastejšie sa tento sadrovec využíva ako regulátor tuhnutia cementu, avšak môže obsahovať kyselinu citrónovú, ktorá spomaľuje hydratáciu slinku. [17]

1.3 Produkty dehydratácie sadrovca

Princíp výroby všetkých síranových spojív spočíva v uvoľňovaní kryštalicky viazanej vody vplyvom teploty.

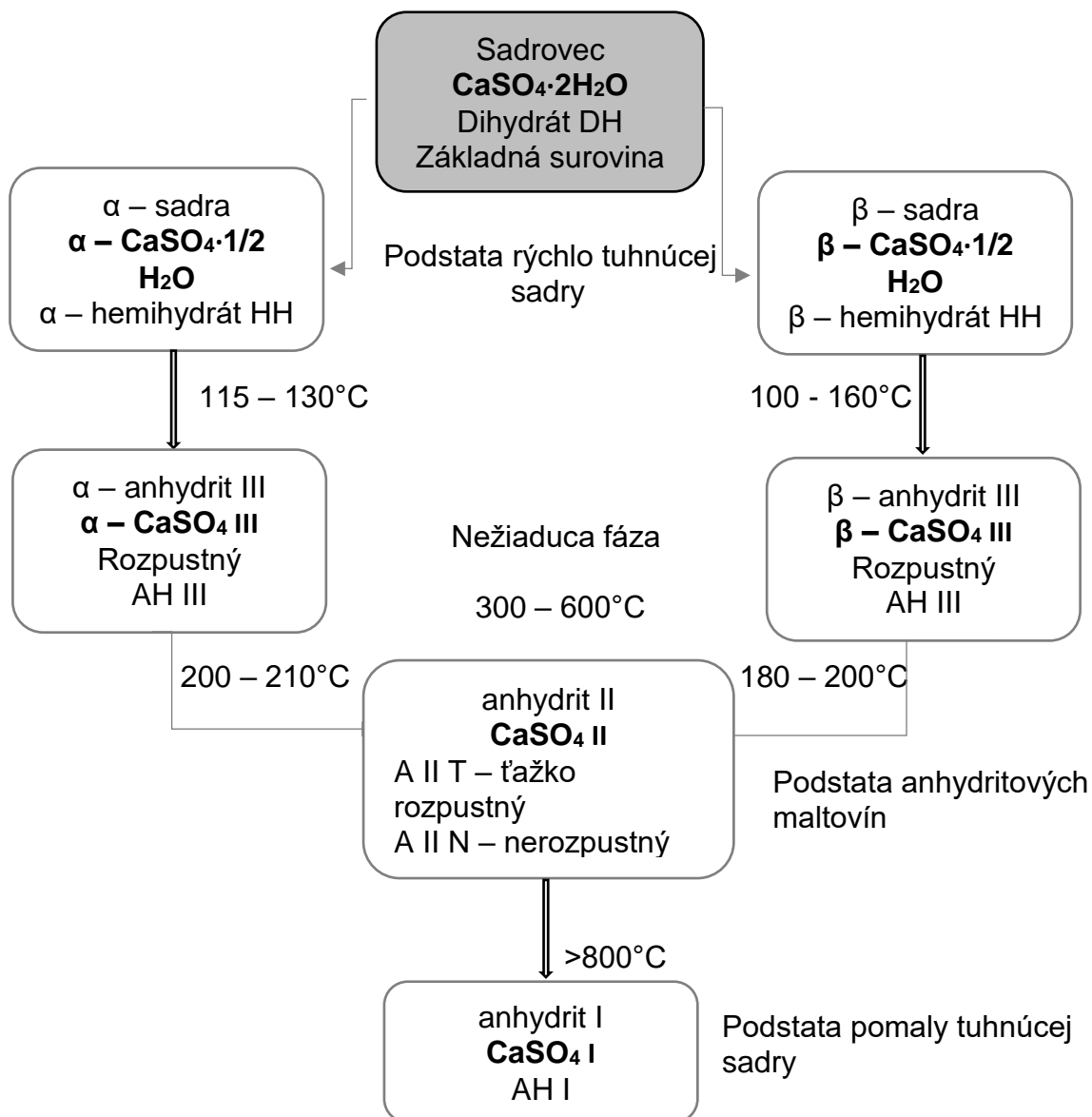
Síran vápenatý dihydrát $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, či už prírodný alebo syntetický, je stály do teploty 42°C . Pri zvýšení teploty na 60°C môžeme pozorovať prítomnosť malého množstva hemihydrátu, pričom zásadné zmeny nastávajú pri teplote od $75 - 80^\circ\text{C}$. Pôsobením vyšších teplôt postupne stráca vodu a dehydratuje. Dehydratácia naberá na rýchlosti práve pri teplote, kedy tenzia pár prevýši atmosférický tlak ($97 - 107^\circ\text{C}$). [18]

Rovnovážna reakcie:



V dôsledku rôzneho teplotného pôsobenia získavame behom dehydratácie rôzne produkty. Pri pôsobení nižších teplôt sa tvoria kryštalické formy hemihydrátu (α a β sadra) $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$. Pri vyšších teplotách dochádza k úplnej dehydratácii sadrovca a vzniká tak bezvodý síran CaSO_4 . Tieto produkty sa od seba odlišujú

nielen rôznou formou CaSO_4 , ale aj technológiou výroby, čo má za následok odlišnosť ich vlastností (predovšetkým pevnosť, počiatok a dobu tuhnutia).



Obrázok 5: Schéma dehydratácie sadrovca [18]

1.3.1 $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$

Hemihydrát síranu vápenatého $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$ – minerál bassanit, existuje v 2 formách :

- α – hemihydrát
- β - hemihydrát

Po chemickej stránke sa tieto dve formy hemihydrátu nelíšia. Rozdielnosť α a β – hemihydrátu nájdeme v ich morfológii (tvare), ktorý je ovplyvnený spôsobom ich výroby, čo má za následok odlišnosť výsledných vlastností.

α – sadra

V priemyselnej výrobe prebiehala výroba α – sadry výhradne procesom mokrej dehydratácie tlakovou metódou v autokláve. Tento proces je však technologicky i finančne náročný.

S novou technológiou výroby prišiel tím odborníkov z ÚTHD (Ústav technológie stavebných hmot a dílců) Fakulty stavebnej v Brne, ktorá spočíva v získavaní α – sadry dehydratáciou v roztoku soli. Jedná sa tak o beztlakovú technológiu, bez nutnosti hydrotermálneho spracovania sadrovca. Pri tomto procese sa voda zo sadrovca uvoľňuje vo forme kvapaliny – nedochádza k porušeniu štruktúry, čo má za následok vznik malých, hutných a dobre vyvinutých kryštálov. Vďaka tomu sa α – sadra vyznačuje nízkym vodným súčiniteľom (0,3 – 0,5) a vysokými výslednými pevnosťami (30 – 50 MPa). Ďalšou výhodou tejto technológie je, že umožňuje prípravu α – sadry v jednej komore, bez nutnosti vonkajších manipulačných krokov, čo výrazne obmedzuje pravdepodobnosť zhoršenia kvality výsledného produktu.

α – sadra nachádza využitie predovšetkým na prípravu samonivelačných podláh alebo ako dentálna sadra. [19]

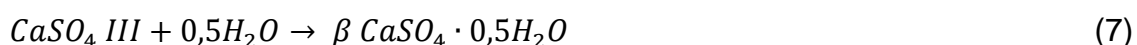
β – sadra

Výroba β - sadry prebieha v rotačných peciach alebo varákoch. Jedná sa o suchý spôsob výroby, kde dochádza k uvoľňovaniu vody vo forme pary. To má za následok porušenie štruktúry a tým zväčšenie merného povrchu, čo sa prejavuje predovšetkým na vyššej spotrebe vody (vodný súčiniteľ 0,7 – 1) a taktiež na výsledných pevnostiach (2 – 10 MPa). β - sadru nájdeme pod označením šedá, biela, stavebná či modelárska a jej využitie je predovšetkým na výrobu sadrokartónu, sadrových tvaroviek či omietok. [18]

1.3.2 CaSO₄ III

Anhydrit III, tiež označovaný ako γ - anhydrit, sa rovnako ako hemihydrát vyskytuje v dvoch podobách α a β , pričom α – CaSO₄ III vzniká z α – hemihydrátu a β – CaSO₄ III vzniká z β – hemihydrátu. Táto fáza premeny sadrovca je pre nás

nežiadúca, je metastabilná, to znamená, že s vlhkosťou alebo reakciou so sadrou prechádza opäť na hemihydrát.



V porovnaní s hemihydrátom má anhydrit III vyšší vodný súčiniteľ ($w = 1$) a taktiež väčší merný povrch, čo má za následok už spomínanú opätovnú premenu na hemihydrát. Pre zlepšenie kvality sa vzniknutý produkt odkladá do dozrievacieho sila.

1.3.3 CaSO₄ II

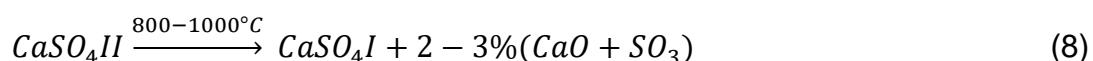
Zahriatím anhydritu III na teplotu vyššiu ako 300°C získame nerozpustný anhydrit II. Vlastnosti vypáleného nerozpustného anhydritu II sa veľmi podobajú vlastnostiam prírodného anhydritu. Charakteristickou vlastnosťou tohto anhydritu je minimálna alebo nulová kinetika hydratácie, ktorú môžeme urýchliť takzvanými budičmi – aktivátormi, ktoré nielen urychľujú hydratáciu, ale aj výrazne zvyšujú výsledné pevnosti.

Podľa stupňa výpalu a reaktivity rozlišujeme :

- Anhydrit II / T – ťažko rozpustný - vzniká pri výpale na 200 – 300°C, pričom jeho reakcia s vodou v závislosti na rastúcej teplote klesá,
- Anhydrit II / N – nerozpustný – vzniká zahriatím na 300 – 600°C, je identický s prírodným anhydritom a jeho reakcia s vodou je pomalá,
- Anhydrit II / E – nerozpustný – Estrichová sadra – vzniká výpalom nad 600°C, kedy sa časť anhydritu rozkladá na CaO a SO₃. [1] [18]

1.3.4 CaSO₄ I

Anhydrit I vzniká vysokoteplotnou modifikáciou sadrovca pri teplotách 800 - 1000°C a zaraďujeme ho medzi pomaly tuhnúce sadry. V dôsledku vysokých teplôt dochádza k rozkladu CaSO₄ na CaO a SO₃, kde CaO pôsobí ako budič. Vďaka tomu sa k tejto maltovine nepridávajú budiče a napriek tomu tuhne. [1]



2 ANHYDRITOVÉ MALTOVINY

Anhydritové maltoviny, rovnako ako síranové spojivá, zaraďujeme medzi vzdušné maltoviny. Vyrábajú sa jemným rozomletím zmesi s obsahom prírodného anhydritu alebo nerozpustného anhydritu – CaSO_4 II, získaného výpalom sadrovca pri teplote 500 – 750°C. Môžu vznikáť tiež zo syntetického anhydritu II, ktorý vzniká pri chemickej výrobe HF a jedného alebo niekoľkých budičov, ktoré umožňujú rýchlu reakciu spojiva s vodou. [1]

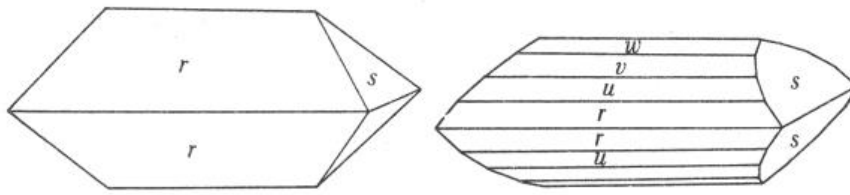
2.1 Prírodný anhydrit

Prírodný anhydrit CaSO_4 , inak nazývaný bezvodý síran sodný, je minerál vyskytujúci sa v prírode v šedej, modrastej, žltkastej či červenej farbe. Môže sa taktiež vyskytovať ako úplne bezfarebný s perleťovým až skleneným leskom. Kryštalizuje v sústave rombickej – kosoštvorcovej a je schopný vytvoriť cca 40 foriem kryštálov - vláknité, guľčkovité, jemne zrnité až celistvé agregáty. Kryštály majú tvar prizmatických tabuliek a často dochádza k ich zdvojeniu. Má dokonalú štiepnosť podľa $\{010\}$ a $\{100\}$ a dobrú štiepnosť podľa $\{001\}$. Merná hmotnosť anhydritu sa pohybuje v rozmedzí 2800 – 3000 kg/m^3 . Podľa Mohsovej stupnice vykazuje tvrdosť 3 – 3,5, vryp má biely. Jeho charakteristická vlastnosť ako nerastu je, že v dostatočnej čistote dokáže hydratovať bez akéhokoľvek výpalu. Stačí, ak ho pomelieme na jemný prach a pridáme budič.

Prírodný anhydrit býva znečistený hlavne sadrovcom, vápencom, chloritom a pyritom. Jeho čistota sa udáva v rozmedzí 85 – 93 %. [20] [21]



Obrázok 6: Prírodný anhydrit z Mexika (vľavo) [40], Jemnozrnny agregát šedého anhydritu z Kobeříc (vpravo) [21]



Obrázok 7: Stípcovité kryštály anhydritu [21]

Anhydrit vzniká ako chemogénny sediment pri odparovaní morskej vody. Nachádza sa v ložiskách evaporitov, často spoločne so sadrovcom a halitom. Môže taktiež vznikáť ako sekundárny minerál pri zvetrávaní pyritu v dôsledku neprítomnosti vody.

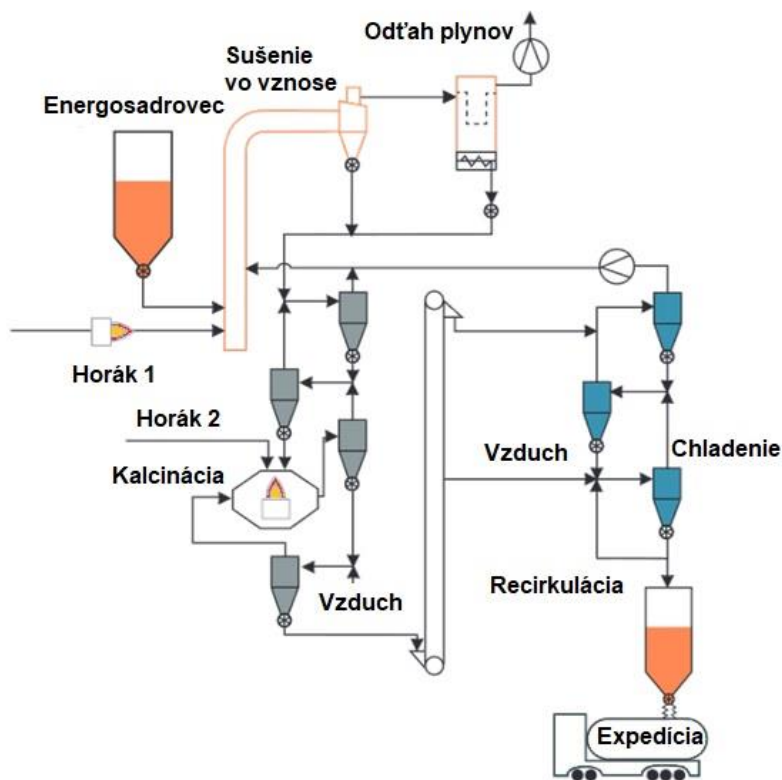


V Českej republike sa anhydrit vyskytuje v Zámečku u Českých Hamrů, v Dolní Rožínke a v Zastávke u Brna. Na Slovensku sa vyskytuje pri Spiškej Novej Vsi – Novoveská huta, pri Banskej Štiavnici, Dedinkách, Mlynkách, Zbudzi atď. Veľké ložiská anhydritu nájdeme v Poľsku – Wieliczka, v Nemecku – Stassfurt, v Taliansku – Vulpino, ale taktiež v Mexiku, Japonsku, USA či Kanade. [20]

2.2 Umelo vyrábaný anhydrit

2.2.1 Termický anhydrit

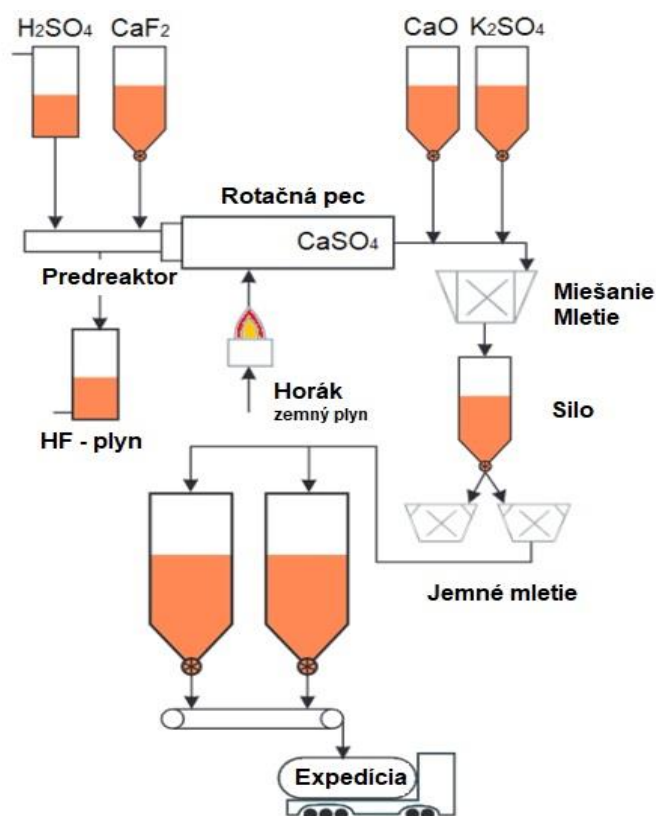
Vzniká kalcináciou energosadrovca pri teplote 800°C, kedy sa z $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ odstráni kryštalicky viazaná voda a vzniká tak stabilný CaSO_4 II. Termický anhydrit má vysokú čistotu 96 - 98 % s nízkym obsahom CaO. Je charakteristický zamatovým až žltkastým sfarbením. Pre prípravu anhydritovej maltoviny sa domieľa s vhodným budičom, čo má za následok to, že táto maltovina vykazuje vysokú pevnosť. [22] [23]



Obrázok 8: Schéma výroby termického anhydritu [22]

2.2.2 Syntetický anhydrit

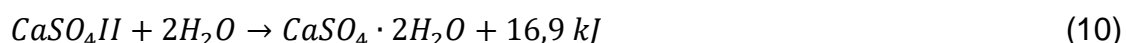
Vzniká ako vedľajší produkt pri výrobe kyseliny fluorovodíkovej (HF) rozkladom kazivca (CaF_2) kyselinou sírovou za zvýšenej teploty. Chemická čistota syntetického anhydritu je 93 – 96 % s nízkym obsahom CaO a v porovnaní s termickým anhydritom má výraznejšie žlté sfarbenie, ktoré je ovplyvnené kazivcom. Pre prípravu anhydritovej maltoviny zo syntetického anhydritu je potrebné vypálený anhydrit podvriť, pomlieť na požadovaný merný povrch a pridať vhodný vonkajší budič. [22] [23]



Obrázok 9: Schéma výroby syntetického anhydritu [22]

2.3 Teória hydratácie anhydritu

Základnou podstatou tuhnutia a tvrdnutia anhydritu je jeho premena v dôsledku prítomnosti vody na sadrovec. Proces hydratácie prebieha podľa rovnice:



Rýchlosť hydratácie je za normálnych podmienok veľmi pomalá a len čiastočná, čo je spôsobené nízkou reaktivitou anhydritu. Pri teplote nad 40°C tuhnutie takmer neprebieha, pretože dihydrát z roztoku nevykryštalizuje.

Hydratáciu anhydritu je možné urýchliť buď zvýšením reaktívnosti a rozpustnosti suroviny pomletím na jemnejšie zrná alebo látkami, ktoré majú v tomto smere katalytický účinok pozitívneho charakteru. Tieto látky nazývame katalyzátory tuhnutia a tvrdnutia a jedná sa o tzv. budiace (aktivačné) prísady. Budiče nielen urýchľujú tuhnutie spojiva, ale aj prispievajú k mechanickému spevňovaniu zatvrdnutého spojiva. [24]

Katalyzátory tuhnutia a tvrdnutia rozdeľujeme :

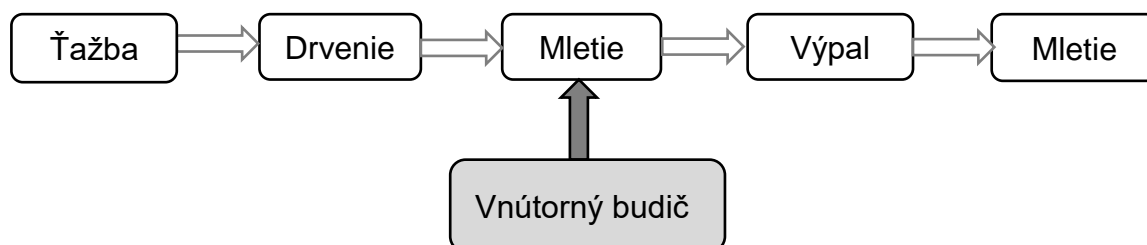
- **Síranové** – K_2SO_4 , Na_2SO_4 , $NaHSO_4$, $KHSO_4$, $ZnSO_4$, $FeSO_4$ a iné,
- **Zásadité** – vápno, cement, vodné sklo, granulovaná vysokopečná troska a iné,
- **Zmesné** – vytvárajú sa spojením síranových a zásaditých budičov v určitom pomere, napríklad zmes K_2SO_4 alebo Na_2SO_4 s portlandským cementom.

Tabuľka 5: Prehľad budičov anhydritového spojiva [18]

Skupina	Budič	Množstvo
Síranové	Síran sodný	$\leq 7 \%$
	Síran draselný	
	Síran železitý	
	Síran hlinitý	
	Síran zinočnatý	
Zásadité	Vápenný hydrát	$< 3 \%$
	Portlandský cement	
	Vysokopečná troska	
Zmesné	Zásadito - síranový	$< \text{ako } 5 \%$ z toho najviac 3% sulfátu

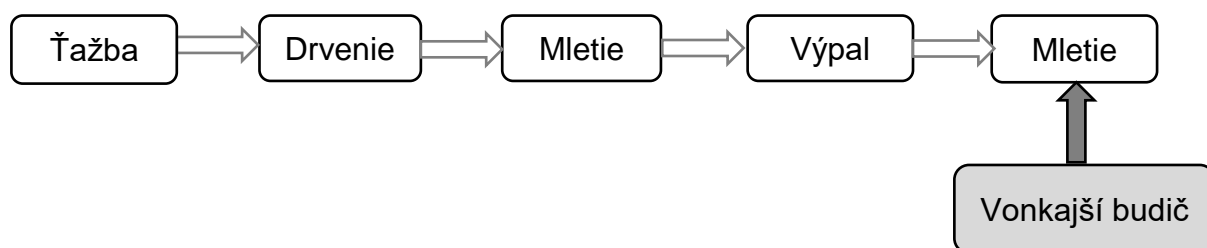
Podľa toho v akej fáze výrobného procesu budiče pridávame ich ďalej rozdeľujeme na:

- **Vnútorne** – pridávajú sa k surovine pred výpalom, prípadne sú obsiahnuté v surovine



Obrázok 10: Schéma technológie výroby anhydritovej maltoviny s vnútorným budičom

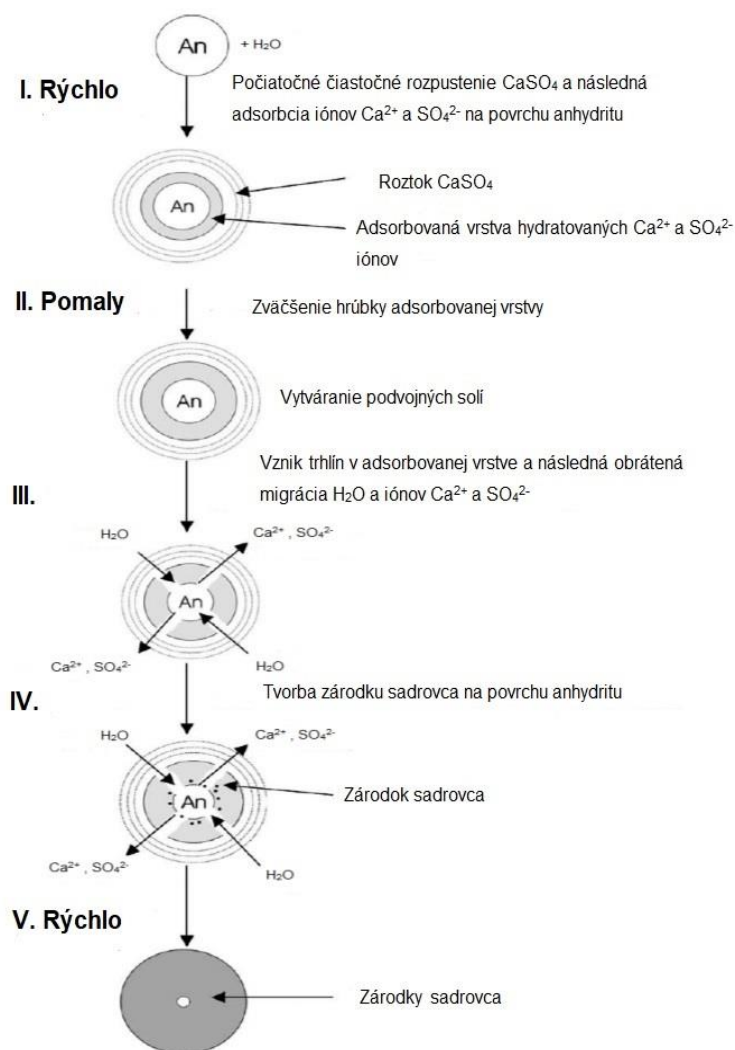
- **Vonkajšie** – pridávajú sa až pri mletí anhydritu alebo sa dávajú súčasne so zámesovou vodou [18]



Obrázok 11: Schéma technológie výroby anhydritovej maltoviny s vonkajším budičom

Hydratačná kinetika anhydritu závisí na teplote prípravy, spôsobe mechanickej aktivácie – pomletí a povahe katalyzátorov. Budiče spôsobujú zmenu chovania roztoku a taktiež môžu spomaľovať odparovanie vody v dôsledku zníženia tlaku vodnej pary.

- Pri kontakte anhydritu s vodou dochádza k vytváraniu slabej vrstvy vápenatých a síranových iónov, ktoré do reakcii vstupujú rozkladom katalyzátorov. Budiče vyvolávajú chemickými reakciami narušenie povrchovej štruktúry anhydritového zrna a tým zvyšujú jeho rozpustnosť, a teda aj rýchlosť reakcie. Dochádza k vytváraniu roztoku CaSO_4 okolo tejto vrstvy.
- Pozvoľna sa zvyšuje mocnosť vrstvy tvorenej z hydratovaných iónov nestabilných komplexných solí okolo anhydritového zrna. Vrstva sa rozrastá a začínajú sa vytvárať zárodočné kryštály sadrovca. Tvorba kryštálov vyvoláva napätie, čo vedie k vzniku trhlin a vytvára sa tak priestor pre ich ďalší rast. Trhlinami zároveň prichádza voda a odchádzajú vzniknuté produkty komplexných solí.
- Rýchla reakcia nukleí sadrovca s vodou a roztokom CaSO_4 vedie k vykryštalizovaniu na dihydrát s určitým množstvom novovzniknutých minerálov zo solí, ktoré do reakcie vstupovali ako budiče. Anhydritové zrno však samé nikdy nezhydratuje úplne, zostáva v jadre ako jeho nemenná časť. [3] [25]



Obrázok 12: Schéma hydratácie anhydritu [25]

Anhydritová maltovina je veľmi citlivá na prídavok vody. Teoretická spotreba vody na úplnú reakciu je 26,4 g na 100 g anhydritu ($w = 0,264$). Podľa skúseností však stačí $w = 0,20$ teda 20 g vody na 100 g anhydritu. [18]

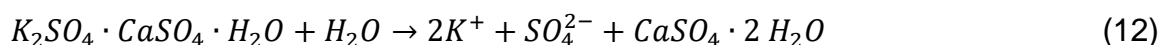
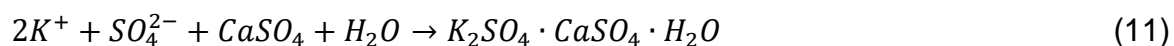
Prídavkom budičov k anhydritovej maltovine posilňujeme hydratáciu, a teda urýchľujeme rast kryštálov sadrovca. Na jeho povrchu sa zároveň vytvárajú komplexné soli vo vysokých koncentráciách ako koloidné častice. Po presýtení roztoku sa vytvárajú nukleačné centrá a následne kryštalizačné zárodok sadrovca. Nestabilné komplexné soli sa rozkladajú na ióny charakteristické pre daný budič. Vzniknuté ióny následne naviažu molekuly vody k zrnám hydratujúceho anhydritu. [26]

2.3.1 Katalyzátory

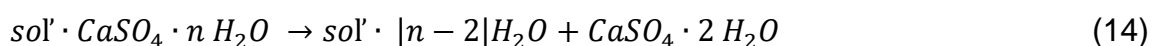
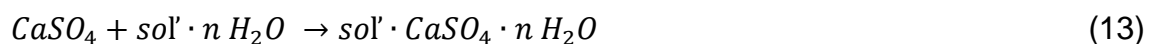
Síranové katalyzátory podporujú tvorbu komplexných medziproduktov v procese tuhnutia anhydritu. Hydratácia anhydritu s prídavkom síranových katalyzátorov prebieha v nasledujúcich krokoch jednotlivo a oddelene:

- rozpustenie anhydritu,
- presýtenie roztoku a tvorba nestálych komplexných solí,
- rozklad komplexných solí a vylučovanie kryštálov sadrovca. [24]

Prídavkom napríklad K_2SO_4 alebo Na_2SO_4 k anhydritovej maltovine dochádza k zrýchleniu procesu hydratácie. Vo vzorkách budených práve týmito budičmi sa vždy vyskytuje nestála komplexná vápenno - draselná soľ – syngenit ($K_2Ca(SO_4)_2 \cdot H_2O$) prípadne eugsterit ($Na_4Ca(SO_4)_2 \cdot 2H_2O$), či samotný hydratovaný síran $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ (mirabilit). Tieto vzniknuté nestabilé komplexné soli sa absorbujú na povrchu anhydritu $CaSO_4$ a rozložia sa na kationy K^+ a anióny SO_4^{2-} . Tieto ióny narušujú štruktúru anhydritu, čo vedie k zvýšeniu jeho rozpustnosti a tým i schopnosti reakcie s vodou. [27]



Obecná rovnica tvorby dihydrátu platí v podstate pre všetky sírany, ktoré sa od seba odlišujú len aktivitou. Aktivita pritom závisí na pohyblivosti kationov vo vodnom roztoku. [27]



Rovnako ako Na_2SO_4 či K_2SO_4 aj kamenec podporuje zrýchlenie procesu hydratácie. V dnešnej dobe sa však kamenec primárne používa pri výrobe papiera, v medicíne k zastaveniu krvácania, či ako prírodný antiperspirant. Najväčšie využitie v rámci stavebníctva mal pri výrobe tzv. sadroviny - Keenovho cementu. [28]

Zásadité katalyzátory sa od síranových katalyzátorov odlišujú tým, že nevytvárajú v procese hydratácie medziprodukt. Pri alkalickom aktivovaní sa rozpustnosť anhydritu znižuje, tým dochádza k zníženiu rýchlosti a intenzity hydratácie. [24]

Najúčinnejším spôsobom aktivácie anhydritu je použitie zmesných katalyzátorov. Tieto budiče vznikajú zmiešaním síranových a zásaditých katalyzátorov v určitom pomere. Dávkujú sa do 5 % hmotnosti anhydritu s obsahom síranov do 3 %.

2.3.2 Komplexné soli

Počas hydratácie môžu vznikáť nasledujúce komplexné soli:

- **Syngenit** - $K_2Ca(SO_4)_2 \cdot H_2O$ – je draselno - vápenatá soľ, ktorá vzniká pri modifikácií anhydritovej maltoviny budičom K_2SO_4 . Syngenit bol syntetizovaný v roku 1850 J.A. Philipsom ako vedľajší produkt počas procesu fermentácie octu. Neskôr v roku 1872 bol objavený ako prirodzene sa vyskytujúci bezfarebný, biely alebo svetložltý minerál kryštalizujúci v jednoklonnej sústave s tvrdosťou 2,5 a hustotu $2,59 \text{ g/cm}^3$. Syngerit môžeme taktiež vyrobiť v laboratóriu pomocou stálych roztokov obsahujúcich dostatočné množstvo K_2SO_4 a $CaSO_4$. [26]
- **Eugsterit** - $Na_4Ca(SO_4)_2 \cdot 2H_2O$ a **Glauberit** - $Na_2SO_4 \cdot CaSO_4$ - sú sodno – vápenaté soli, ktoré vznikajú pri modifikácií anhydritovej maltoviny budičom Na_2SO_4 . Eugsterit je minerál bežne vyskytujúci sa v prírode, ktorý vznikol evaporáciou zo slaných vôd. Kryštalizuje v jednoklonnej sústave, je bezfarebný, rozpustný vo vode s tvrdosťou 1 - 2. Keďže sa eugsterit v prírode nachádza spoločne s ďalšími minerálmi – sadrovec, halit, thenardit a pod. a veľkosť jeho kryštálov je veľmi malá, musí sa umelo vyrábať. Vyrábaný eugsterit pri 60°C považujeme za stabilný. [29]
Glauberit je bezvodá sodno – vápenatá podvojná soľ. Túto podvojnú zmes nachádzame v suchých, skôr púštnych oblastiach. [30]
- **Koktait** $(NH_4)_2Ca(SO_4)_2 \cdot 2H_2O$ – jednoklonný minerál, tvrdosť 2,5, hustota $2,5 \text{ g/cm}^3$, bezfarebný priehľadný, pomenovaný po českom mineralógovi prof. Jaroslavovi Koktovi. [3]

- **Ferrinatriť** $Na_3Fe(SO_4)_3 \cdot 3H_2O$ – romboedrická sústava, tvrdosť 2,5, hustota 2,55 – 2,61 g/cm³. [3]

2.4 Použitie anhydritových maltovín

Medzi dnes už historické výrobky na báze anhydritu patria tzv. sadroviny, ktoré vznikali prídavkom vnútorného budiča k rýchlo tuhnúcej sadre, či samotnému sadrovcu s následným výpalom. Využívali sa predovšetkým na vnútorné omietky a tvorbu rôznych ozdobných ornamentov. Boli charakterizované vysokou pevnosťou, pomerne nízkou pórovitosťou, lesklým, tvrdým a hladkým povrchom, ktorý bolo možné ďalej upravovať.

Patria sem :

- Keenov cement,
- Pariánska (boraxová) sadrovina,
- Scottova sadrovina,
- De Wyldeho sadrovina.

2.4.1 Keenov cement

Keenov cement, niekedy označovaný aj špeciálny anhydritový cement, či mramorový cement bol v roku 1838 patentovaný Richardom Wynn Keenom v spolupráci s Johnom Greenwoodom v Londýne. Jedná sa o druh maltoviny, ktorá sa vyrába výpalom rýchlo tuhnúcej sadry alebo výpalom priamo zo sadrovca. [31]

Pri výrobe tejto sadroviny z rýchlo tuhnúcej sadry sa postupuje tak, že namletá sadra získaná zo sadrovca obsahujúceho najmenej 98,5 % $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ sa zmieša s teplou vodou (80°C), v ktorej je rozpustený síran hlinito - draselný – kamenec v pomere cca 13:1. Potom sa znovu vypaľuje pri teplote 650 – 700°C. Čím vyššia je teplota druhého výpalu, tým táto sadrovina pomalšie tuhne a dosahuje tak vyššiu pevnosť. Tento postup je však ekonomicky a časovo náročný, a preto sa dáva prednosť výrobe priamo zo sadrovca. V tomto prípade sa sadrovec drví na veľkosť zrn cca 20 – 30 mm a následne sa namáča do 10% roztoku hlinito - draselného kamenca. Po vysušení sa vypaľuje na teplotu 600°C a melie. [1] [32]

Keenov cement vykazuje po zatuhnutí pevnosť 20 – 35 MPa. Vyznačuje sa kamennou tvrdosťou, vysokým leskom, je odolný voči poveternostným vplyvom a často sa používa k výrobe všetkých druhov štukových mramorov. [32]

2.4.2 Pariánska (boraxová) sadrovina

Rovnako ako Keenov cement, aj táto sadrovina bola patentovaná v Londýne v roku 1846. Jej výrobný postup je založený na princípoch výroby Keenovho cementu. Pri výrobe pariánskej sadroviny sa vyžíhaním odstráni voda zo sadry a následne sa táto sadra vloží do roztoku bóru, prípadne kyseliny boritej s vínnym kameňom a vodou. Táto zmes je následne vysušená a kalcinovaná pri nízkej teplote po dobu 6 hodín. Čím viac je borax koncentrovaný, tým bude čas kalcinácie dlhší. Svojimi vlastnosťami sa výrazne nelíši od Keenovho cementu, je to však lepivejšia a pórovitejšia zmes. [33]

2.4.3 Scottova sadrovina

Táto sadrovina vzniká výpalom sadrovca s prídavkom 4,5 – 5 % vzdušného vápna pri teplote 600°C. Vápno nevyvíja takmer žiadne teplo, ale dáva maltu, ktorá rýchlo a energicky tuhne. Výhodou tejto sadroviny je, že môže byť spracovaná pri veľmi nízkej teplote – do - 10°C bez akýchkoľvek nežiaducich účinkov. [32]

2.4.4 De Wyldeho sadrovina

De Wyldeho sadrovina vzniká zo sadrovca s prídavkom draselného vodného skla v množstve 4,5 – 5 % a následnou dehydratáciou zmesi pri teplote 150 – 250°C.

2.4.5 Aktuálne využitie

V dnešnej dobe predstavujú anhydritové maltoviny dobrý surovinový základ pre výrobu suchých i liatych anhydritových zmesí, predovšetkým anhydritových samonivelačných poterov a podláh. Taktiež sa využívajú k výrobe samonivelačných stierok, mált či omietok.

Vzhľadom k tomu, že v Českej republike sa anhydrit neťaží, je nutné ho dovážať. Medzi hlavných dodávateľov patrí Nemecko, ktoré dodáva spojivovú zložku ako tzv. „compound“. Tento produkt obsahuje nie len spojivovú fázu, ale aj nutné prísady (plastifikačné, antisegregačné, odpeňovacie), budiace látky a retardéry hydratácie. Spojivá majú deklarovanú dobu počiatku tuhnutia a pevnosť v tlaku. [27]

2.5 Rešerš doterajších výskumov na ÚTHD

V rámci bakalárskych a diplomových prác s problematikou budenia anhydritových maltovín boli odskúšané rôzne síranové, zásadité i zmesné budiace látky vo forme vnútorného alebo vonkajšieho budiča.

Tabuľka 6: Prehľad použitých budičov v rámci výskumu na ÚTHD [3] [16] [27] [30]

VONKAJŠIE 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 amónny $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	$\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O} + \text{K}_2\text{SO}_4$	
	kamenec $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$	síran meďnatý 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 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	
ZÁSADITÉ	CEM I 42,5 R Hranice	ZMESNÉ	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
	popolček Dětmarovice		CEM I 42,5 R + CaCl_2 + K_2SO_4
VNÚTORNÉ BUDIČE			
SÍRANOVÉ	síran sodný Na_2SO_4	ZÁSADITÉ	vysokoteplotný popolček
	kamenec $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$		draselné vodné sklo

Z doposiaľ dosiahnutých výsledkov môžeme konštatovať, že najlepšie výsledky tzv. vnútorného budenia anhydritovej maltoviny boli dosiahnuté pri použití síranových budičov a taktiež zmesných budičov hydratácie. Z kategórie síranových budičov sa prejavil ako najúčinnější síran sodný, kedy jeho prídavkom k anhydritu dochádzalo k výraznému zníženiu počiatku a doby tuhnutia (zrovnateľné s priebehom tuhnutia portlandských cementov). Taktiež boli zaznamenané vyššie počiatkové i konečné pevnosti (20 MPa), pričom najvyšších pevností bolo

dosiahnutých práve pri koncentrácií 2% Na_2SO_4 a naopak najnižšie pri koncentrácií 3% Na_2SO_4 . Jedinou nevýhodou Na_2SO_4 je vznik tzv. sintrovej vrstvy na povrchu vzoriek. Síran draselný sa taktiež prejavil ako veľmi účinný vonkajší budič, ktorý sa komerčne využíva práve pri výrobe priemyselného „compoundu“. Pri použití zmesného budiča pozostávajúceho z portlandského cementu s Na_2SO_4 boli dosiahnuté výsledné pevnosti až 35 MPa, taktiež sa výrazne skrátil počiatok a doba tuhnutia.

Všetky vyššie uvedené budiče preukázali určitý katalytický účinok. Na základe doterajších prác [3], [16], [27], [30] sa podarilo pomocou X – ray difrakčnej (XRD) analýzy jednoznačne identifikovať komplexné soli ako napr. koktait (prídavok $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$), mirabilit, glauberit (prídavok Na_2SO_4), rozenit (prídavok $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$), syngenit (prídavok $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O} + \text{K}_2\text{SO}_4$) a pod.

V prípade vnútorného budenia anhydritovej maltoviny preukázali všetky použité budiace látky určitý katalytický účinok. V rámci predošlých výskumov bol testovaný hlavne kamenec, ktorý preukázal dobrú schopnosť hydratácie a následne uspokojivé technologické vlastnosti. Zistilo sa, že ideálny páliaci režim v prípade vnútorného budenia je 600°C po dobu 5 hodín s nábehom teploty $150^\circ\text{C}/\text{hod}$. Z mineralogického hľadiska dochádzalo k tvorbe žiadaného anhydritu II, ale taktiež v menšom množstve nežiaduceho anhydritu III. V procese hydratácie dochádzalo k premene anhydritu II na dihydrát prakticky už od prvého dňa pri uložení v prostredí nasýtenej vodnej pary. Pri použití Na_2SO_4 dochádzalo k premene anhydritu na dihydrát prakticky v priebehu prvých dvoch až troch dní od rozmiešania s vodou, neskôr dochádzalo už len k zreniu štruktúry vzniknutého sadrovca. S najhoršími vlastnosťami vnútorného budiča sa prejavil vysokoteplotný popolček a draselné vodné sklo, ktoré preukázali len určitú hydratačnú schopnosť.

II EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

3 Cieľ

Cieľom experimentálnej časti bakalárskej práce bolo štúdium potenciálneho zvýšenia katalytického účinku síranového spojiva na báze anhydritu s použitím vybratých druhov budičov. Konkrétne bol testovaný tzv. vnútorný spôsob budenia.

4 Metodika

V rámci experimentálnej časti prebehol výber dostupných surovín na báze síranu vápenatého, ktoré boli podrobené mineralogickému rozboru. Následne boli vybraté potenciálne budiče, ktoré sa pridávali pred samotným výpalom formou tzv. vnútorného budenia. Predpokladom vnútorného budenia je, že sa vyberie taká budiaca látka, ktorá má svoj anión zhodný s aniónom síranovým, tzn. tetraedrickým, pričom kation by mal byť iný než vápenatý. Ióny daného budiča izomorfne substituujú Ca^{2+} a SO_4^{2-} v štruktúre vznikajúceho anhydritu, pričom odlišná iónová veľkosť má za následok vznik štruktúrnych porúch, a tým zvýšenie jeho reaktivity. [34]

Za týmto účelom boli vybraté tri síranové budiče, bolo stanovené ich dávkovanie a ďalej na základe literárnych podkladov [16], [34], [35] bol navrhnutý páliaci režim. Kvalitatívne vyhodnotenie účinku použitých budičov bolo stanovené pomocou XRD analýzy po výpale.

5 Postup práce

Na začiatku experimentu bolo nutné vybrať vhodné dostupné suroviny na báze síranu vápenatého. Ako základné suroviny použité pre mineralogický rozbor boli vybraté :

- **Prírodný sadrovec** z lokality Kobeřice – v rámci práce bol použitý len v čistej forme bez prídavkov budiacich látok.
- **Síran vápenatý dihydrát** zrážaný p.a. – $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ od firmy Penta v práškovej forme s čistotou min. 99,0 %.
- **Chemosadrovec** – $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ z firmy Precheza, typ Pregips v práškovej forme s čistotou min. 95,0 %.

Pre stanovenie mineralogického zloženia pomocou XRD analýzy boli jednotlivé druhy sadrovcov použité v nevypálenej forme a taktiež vypálené na teploty 500 a 800°C s izotermickou výdržou 1 hodina, ktoré slúžili ako referencia pre vzorky s prídavkom budiča. Po vyhodnotení mineralogického zloženia základných surovín nasledovalo tzv. vnútorné budenie. Pre tento účel boli použité budiace látky zo skupiny síranových budičov:

- **Síran sodný bezvodý p.a.** – Na₂SO₄, dodávaný firmou Penta v práškovej forme s čistotou min. 99,0 %.
- **Síran hlinito – draselný p.a.** (kamenec) – KAl(SO₄)₂, s čistotou min. 99,0 %.
- **Síran draselný p.a.** – K₂SO₄, dodávaný firmou Penta v práškovej forme s čistotou min. 99, 0 %.

V rámci testovania zvolených budičov bol zo základných surovín vybratý chemosadrovec z firmy Precheza a zrážaný síran vápenatý. Všetky budiace látky boli dávkované v rovnakých koncentráciách 10 % z hmotnosti sadrovca.

Po výbere vstupných surovín nasledovala príprava vzoriek, ktorá spočívala v nadávkovaní príslušného budiča a sadrovca a ich následného zmiešania, pričom nám vznikli kombinácie:

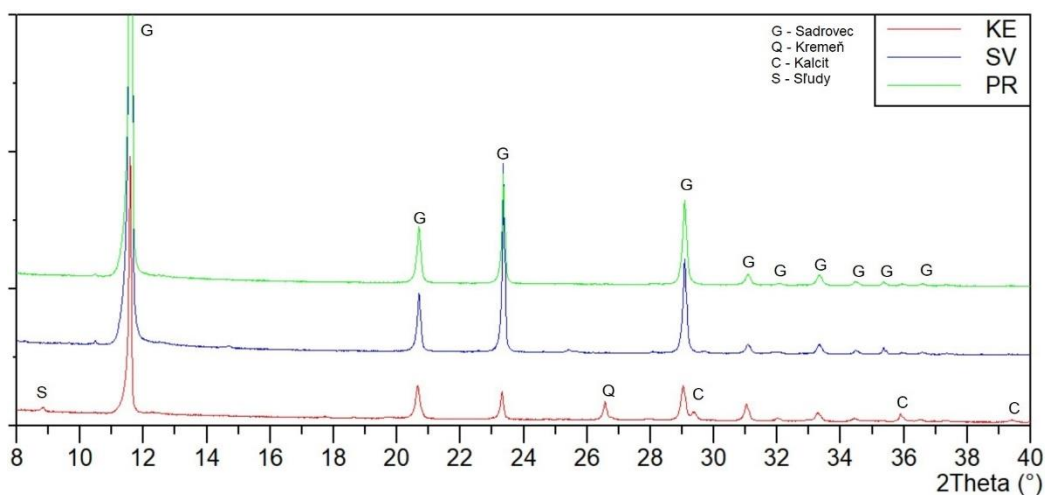
- síran vápenatý / chemosadrovec + KAl(SO₄)₂, ozn. SV/ PR + KC,
- síran vápenatý / chemosadrovec + Na₂SO₄, ozn. SV/ PR + SS,
- síran vápenatý / chemosadrovec + K₂SO₄, ozn. SV/ PR + SD.

Prípravené zmesi boli pomleté na planétovom mlyne PULVERISETTE 6 od výrobcu Fritsch, pričom mlecí cyklus bol 8 min na sucho a 2 min na mokro s prídavkom destilovanej vody. Vzniknuté pasty boli následne vysušené v sušiarňi Binder FD 53 pri teplote 40°C po dobu 24 hodín. Po vysušení boli jednotlivé vzorky vypálené na stanovené teploty 500 a 800°C v laboratórnej peci s nárastom teploty 10°C za minútu s izotermickou výdržou 1 hodina. Vypálené vzorky bolo nutné pre XRD analýzu opätovne pomlieť. Mletie prebehlo pomocou mikronizačného mlynu McCrone Micronising Mill od výrobcu Glen Creston s prídavkom izopropylalkoholu. Po rozomletí bol vzniknutý roztok vysušený v sušiarňi, pričom vznikol veľmi jemný prášok, ktorým boli následne plnené kyvety pre XRD analýzu. XRD analýza bola stanovená pomocou difraktografu od firmy PANalytical s PIXcel3D detektorom so žiarením Cu K – alpha o vlnovej dĺžke 1,54184 Å.

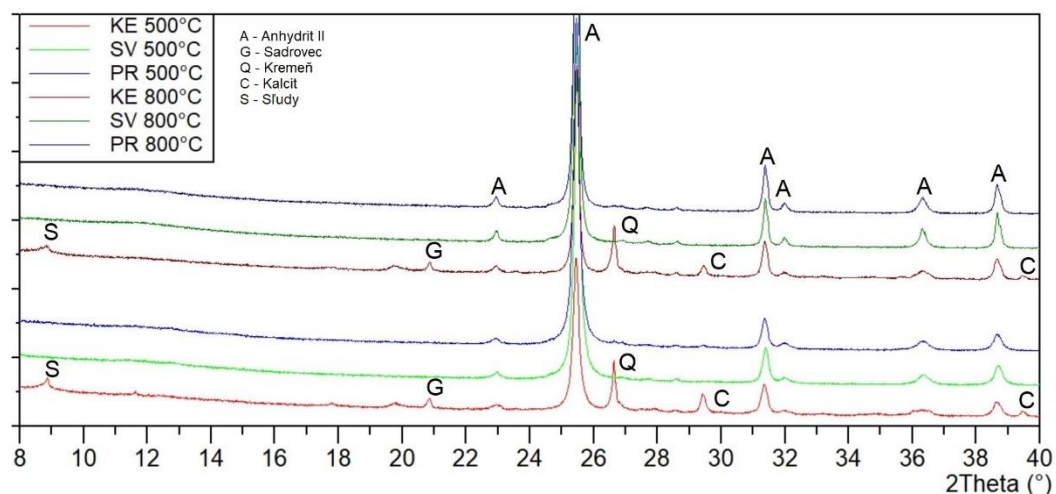
Vyhodnotenie XRD záznamov prebehlo prostredníctvom programu HighScore Plus a databáz PDF (Powder Diffraction Files) a ICSD (Inorganic Chemistry Structure Database). Priamy pohľad na tvar zrn po výpale pre vzorky s chemosadrovcom bol vyhodnotený pomocou rastrovacej elektrónovej mikroskopie (REM).

6 Vyhodnotenie a diskusia

Na začiatku bol stanovený mineralogický rozbor vybratých druhov sadrovcov. XRD záznamy týchto sadrovcov pred a po výpale sú zobrazené na obrázku 13 a 14.



Obrázok 13: XRD záznam sadrovcov pred výpalom



Obrázok 14: XRD záznam sadrovcov po výpale na teploty 500 a 800°C

V XRD záznamoch boli identifikované nasledujúce minerály, vid' tabuľka 7.

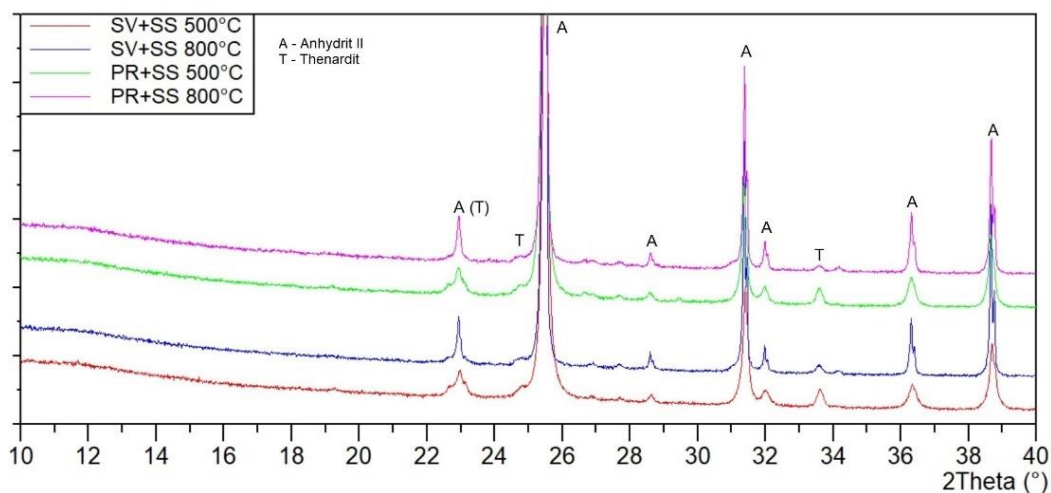
Tabuľka 7: Prehľad identifikovaných minerálov

Názov	Ozn.	Chemický vzorec	Číslo karty	Intenzita (%)	2Theta (°)
Sadrovec	G	CaSO ₄ ·2 H ₂ O	00-033-0311	100	11,589
				100	20,722
				75	29,111
Anhydrit II	A	CaSO ₄	00-037-1496	100	25,437
				29	31,368
				20	38,643
Kalcit	C	CaCO ₃	00-005-0586	100	29,406
				18	39,402
				14	35,966
Kremeň	Q	SiO ₂	98-007-3071	100	26,561
Sľudy	S	-	* biotit, muskovit		

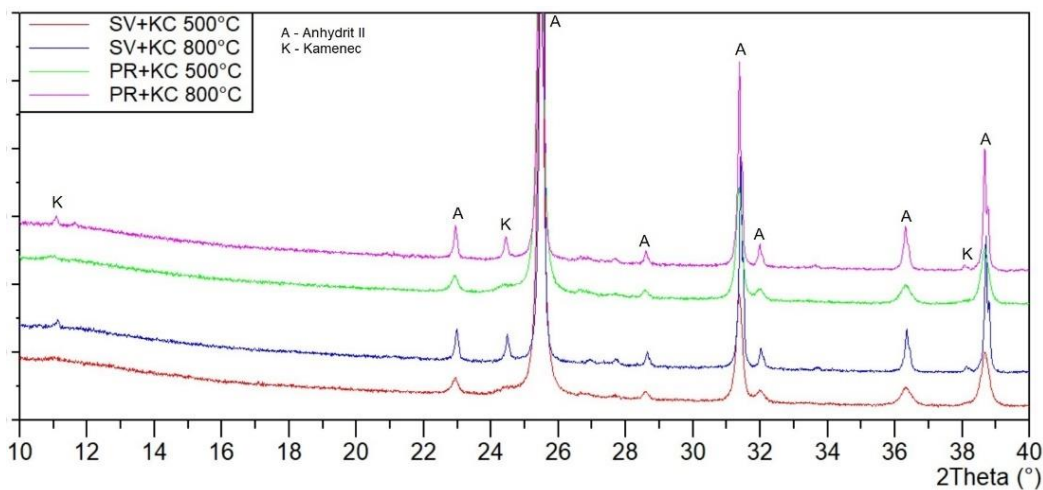
Z kvalitatívneho hľadiska bol priebeh XRD záznamov vstupných surovín v podstate rovnaký. U chemosadrovca z firmy Precheza boli identifikované len difrakčné línie sadrovca, žiadne rezidua z procesu výroby ako napr. rutil (TiO₂) či vápenný hydrát neboli zaznamenané. Zo záznamu zrážaného síranu vápenatého môžeme konštatovať, že sa taktiež jedná o veľmi čistý sadrovec. V tomto prípade sa objavili rezidua (napr. na uhle 10,6°), ktoré nebolo možné jednoznačne identifikovať. Čo sa týka sadrovca z oblasti Kobeříc, jedná sa o prírodný sadrovec, ktorý je do istej miery znečistený inými minerálmi z procesu vzniku. Konkrétne boli identifikované línie kremeňa, kalcitu a sľúd v podobe biotitu alebo muskovitu. Jednoznačne nebolo možné rozoznať o akú sľudu sa jedná.

V prípade XRD záznamov vstupných surovín po výpale môžeme konštatovať, že priebeh bol pre všetky vzorky identický. Boli identifikované dominantné difrakčné línie anhydritu II. Najnižšia teplota výpalu 500°C bola dostačujúca, keďže neboli zaznamenané difrakčné línie sadrovca a predovšetkým ani nežiadúceho anhydritu III. V prípade prírodného sadrovca sa objavili okrem hlavných línií anhydritu II aj rezidua kremeňa, kalcitu či sľúd.

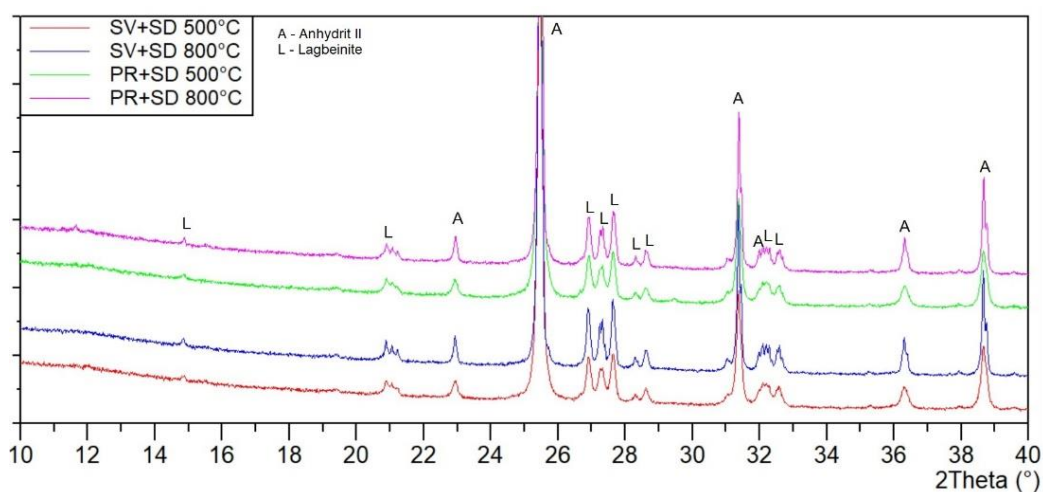
XRD záznamy sadrovcov s príslušným budičom vypálené na teploty 500 a 800°C sú zobrazené na obrázkoch 15 až 17.



Obrázok 16: XRD záznam SV/PR + SS po výpale na 500 a 800°C



Obrázok 15: XRD záznam SV/PR + KC po výpale na 500 a 800°C



Obrázok 17: XRD záznam SV/PR + SD po výpale na 500 a 800°C

V XRD záznamoch boli okrem dominantných difrakčných línií anhydritu II identifikované nasledujúce minerály, viď tabuľka 8.

Tabuľka 8: Prehľad identifikovaných minerálov vnútorného budenía

Názov	Ozn.	Chemický vzorec	Číslo karty	Intenzita (%)	2Theta (°)
Thenardit	T	Na ₂ SO ₄	00-001-0990	100	33,666
				63	22,963
				40	24,993
Kamenec	K	KAl(SO ₄) ₂	00-023-0767	100	24,448
				25	11,070
				25	38,084
Kalcium Langbeinit	L	K ₂ Ca ₂ (SO ₄) ₃	00-020-0867	100	27,638
				80	27,310
				50	32,220

Priebeh XRD záznamov pre všetky analyzované vzorky s budičmi bol zhodný. Opäť boli pozorované dominantné difrakčné línie anhydritu II pre všetky tri typy budičov. Isté rozdiely môžeme pozorovať pri teplote výpalu, kedy pri teplote 500°C boli línie menej vyvinuté – difúznejšie a postupne s vyššou teplotou boli ostrejšie, lepšie vyvinuté.

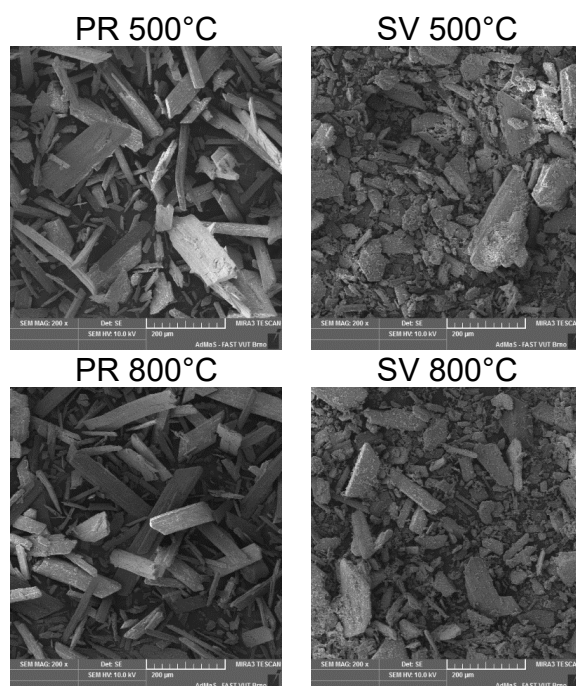
Čo sa týka vzájomného porovnania a účinnosti potenciálneho vzniku nových produktov, v prípade síranu sodného boli identifikované difrakčné línie minerálu thenardit. Po chemickej stránke ide o síran sodný (Na₂SO₄), teda môžeme konštatovať, že sa jedná o zbytky použitého budiča. Rovnako ako v prípade síranu sodného aj pri použití kamenca (KAl(SO₄)₂) pozorujeme rezidua použitého nezreagovaného vnútorného budiča. Pri budení síranom draselným neboli zaznamenané žiadne rezidua použitého budiča, naopak, podarilo sa identifikovať komplexnú draselno – vápenatú soľ kalcium langbeinit K₂Ca₂(SO₄)₃.

Na základe vyššie uvedeného sa dá povedať, že s použitím síranu sodného a síranu hlinito – draselného dochádzalo iba k izomorfnej substitúcií iónov a pri použití síranu draselného došlo k reakcii v pevnej fáze medzi anhydritom a síranom draselným, pričom vznikla nová fáza.

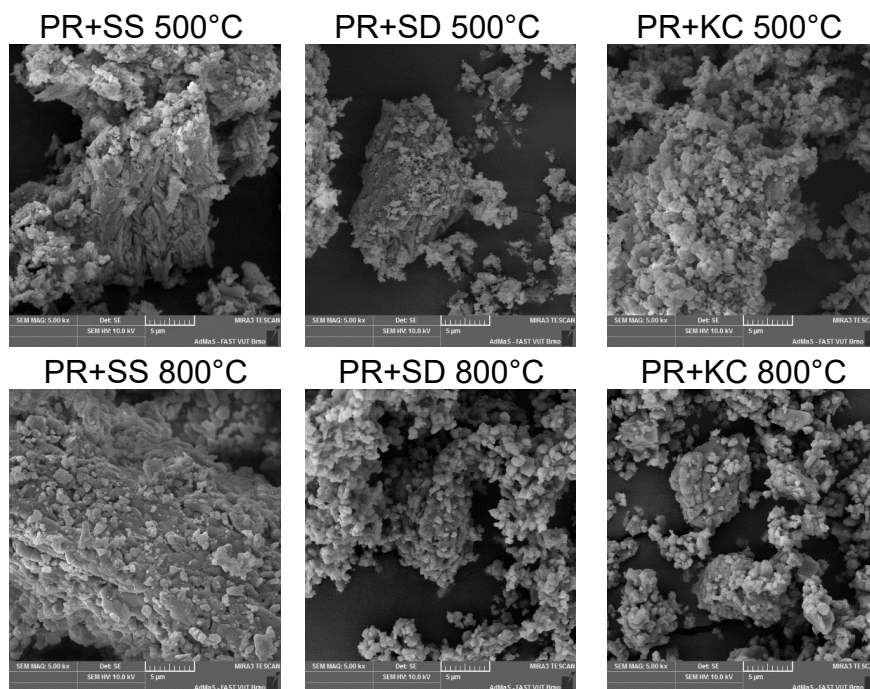
Ďalej môžeme predložiť hypotézu: keďže síran draselný a hlinito - draselný majú rovnaký katión K⁺, mal by byť jeho účinok pri výpale podobný. Avšak k tomu nedošlo. Obsah K⁺ pri rovnakom dávkovaní oboch budičov je v prípade kamenca menší, môžeme teda teoreticky predpokladať, že pre katión K⁺ môže existovať jeho

určité kritické množstvo, kedy pod túto hodnotu dochádza len k izomorfnej substitúcií a nad túto hodnotu dochádza i k vytvoreniu novej samostatnej fáze.

Snímky REM sú uvedené na obrázkoch 18 a 19.



Obrázok 18: REM snímky PR a SV pri 500 a 800°C zmenšené 200 x



Obrázok 19: REM snímky PR + príslušný budič pri 500 a 800°C zmenšené 5k x

Na základe REM snímok vypálených anhydritov z chemosadrovca Precheza a zrážaného síranu vápenatého môžeme konštatovať, že si zrná anhydritu II zachovávajú vonkajšie ohraničenie po pôvodných sadrovcových zrnách, respektíve po anhydrite III. Navzájom sa odlišujú len tvarom a veľkosťou zrn.

U chemosadrovca sa jedná o zrná laminárneho tvaru, pričom veľkosť jednotlivých zrn je rôznorodá. V prípade zrážaného síranu vápenatého nepozorujeme až tak vyhranené zrná, ich tvar je pravdepodobne daný procesom výroby pri zrážaní. Rovnako môžeme pozorovať, že na ich povrchu sa nachádza „povlak“, ktorý taktiež môže byť spôsobený práve procesom výroby.

Ak porovnáme REM snímky čistého vypáleného chemosadrovca so snímkami vypáleného chemosadrovca s prídavkom jednotlivých budičov, môžeme vidieť, že sú úplne odlišné. V tomto prípade sa dajú identifikovať iba čiastkové, nie úplne vyvinuté zrná anhydritu, na ktorých sú pozorované submikroskopické častice prislúchajúce buď istému podielu vznikajúceho anhydritu II alebo v prípade síranu sodného a síranu hlinito – draselného sa môže jednať o zvyšky nezreagovaného budiča. V prípade síranu draselného môže ísť o vznikajúci novotvar – kalcium langbeinit.

ZÁVER

V súlade so zadaním bola v rámci bakalárskej práce riešená problematika v oblasti budenia síranových spojív na báze anhydritu.

V rámci teórie síranových spojív bola okrem prírodného sadrovca riešená problematika tzv. druhotných sadrovcov, hlavne z hľadiska výroby a využitia. Rovnako bola v tejto kapitole popísaná dehydratácia sadrovca a vznik kryštalických fáz hemihydrátu a anhydritu. V teórií anhydritových maltovín boli rovnako ako v prípade síranových spojív rozobraté prírodné a umelé zdroje anhydritu. Z väčšej časti bola práca zameraná na teóriu hydratácie anhydritu, na spôsoby budenia anhydritových maltovín a na vznik hydratačných produktov. V závere kapitoly boli uvedené historické sadroviny, rovnako ako aj súčasné využitie anhydritových maltovín. Na základe dostupnej literatúry a doterajšieho výskumu na ÚTHD bol uvedený súhrn testovaných budičov a dosiahnuté výsledky v rámci výskumu.

Experimentálna časť bola cielene zameraná na jeden zo spôsobov budenia anhydritu. Konkrétne sa jednalo o tzv. vnútorný spôsob budenia, kedy sa budič pridáva pred samotným výpalom. Za týmto účelom boli vybrané vstupné suroviny, ktoré boli podrobené mineralogickému rozboru. Ďalej boli testované tri vybrané budiče – síran sodný, síran draselný a síran hlinito – draselný. Navrhnuté teploty výpalu boli dostačujúce na to, aby nevznikal sadrovec alebo nežiaduci anhydrit III. Čo sa týka kvalitatívneho vyhodnotenia samotného výpalu, v prípade budenia síranom sodným a síranom hlinito – draselným boli identifikované iba nezreagované časti budičov a pri budení síranom draselným sa podarilo vypáliť a následne identifikovať komplexnú soľ kalcium langbeinit - $K_2Ca_2(SO_4)_3$. Na základe toho môžeme povedať, že pri použití síranu sodného a kamenca nedošlo k tvorbe žiadnej novej zlúčeniny, dané budiče iba vstupovali do štruktúry anhydritu a v prípade síranu draselného vytvoril anhydrit s budičom novú zlúčeninu.

Môžeme teda konštatovať, že priebeh samotného výpalu z hľadiska navrhnutých analýz bol v rámci bakalárskej práce dostačujúci. Pre ďalší vývoj by bolo vhodné zamerať sa na optimalizáciu páliaceho režimu, avšak ani nie tak z hľadiska teploty výpalu, ako skôr z hľadiska izotermickej výdrže, keďže v prípade REM analýz boli pozorované nie úplne dobre vyvinuté zrná anhydritu. Ďalej sa venovať možnosti optimalizácie dávkovania budiča či odskúšaniu iných druhov budičov a hlavne sa zamerať na priebeh hydratácie.

Použitá literatura

- [1] VAVŘÍN, F. *Maltoviny*. 3. vyd. Brno: Vysoké učení technické, 1987.
- [2] FRIDRICOVÁ, M., J. NOVÁK a K. DVOŘÁK. *Maltoviny. Modul M01, [BJ51-MO1]: Maltoviny*. Brno: Vysoké učení technické, Fakulta stavební, 2004, 15 s. : il.
- [3] VERNER, F. *Vývoj sádrových příčkových tvárnic*. Vysoké učení technické v Brně. Fakulta stavební, 2014. Diplomová práce.
- [4] GYPSTREND, s.r.o. [online]. [cit. 2018-03-15]. Dostupné z: <http://www.gypstrend.cz/?clanek=17>
- [5] FRIDRICOVÁ, M., K. DVOŘÁK, D. GAZDIČ a I. HÁJKOVÁ. *BJ16 - Maltoviny: modul M02*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební, 2014. Studijní opory pro studijní programy s prezenční formou studia. ISBN ISBN978-80-214-4973-2.
- [6] *Svetová produkcia sadrovca* [online]. [cit. 2018-03-07]. Dostupné z: <https://www.statista.com/statistics/264936/global-gypsum-production-by-major-countries/>
- [7] *Surovinové zdroje České republiky* [online]. str. 247-249 [cit. 2018-03-07]. Dostupné z: http://www.geology.cz/extranet/publikace/online/surovinove-zdroje/surovinove-zdroje-ceske-republiky-2016_m.pdf
- [8] *Ročná produkcia sadrovca v Českej republike* [online]. [cit. 2018-03-07]. Dostupné z: <https://www.indexmundi.com/minerals/?country=cz&product=gypsum&graph=production>
- [9] ŠKVÁRA, F. *Technologie anorganických pojiv I*. Vyd. 1. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 1995. ISBN 80-708-0224-3.
- [10] *Flue gas desulfurization* [online]. [cit. 2018-03-15]. Dostupné z: http://www.idc-online.com/technical_references/pdfs/chemical_engineering/Flue_Gas_Desulfurization.pdf
- [11] *Odsiřování spalin v elektrárnách skupiny ČEZ* [online]. [cit. 2018-03-15]. Dostupné z: <https://www.cez.cz/edee/content/file/investori/odsirovani.pdf>

- [12] MASÁROVÁ, A. *Vysokohodnotná síranová pojiva na bázi sekundárních surovin*. Vysoké učení technické v Brně. Fakulta stavební, 2012. Bakalářská práce.
- [13] *Precheza* [online]. [cit. 2018-03-20]. Dostupné z: www.precheza.cz
- [14] *Fosfa - výroba kyseliny fosforečnéj* [online]. [cit. 2018-03-20]. Dostupné z: <https://web.fosfa.cz/zelena-tovarna/>
- [15] CHANDRA, S. *Waste Materials Used in Concrete Manufacturing* [online]. Burlington: Elsevier, 1996 [cit. 2018-03-22]. ISBN 978-081-5519-515.
- [16] HANÁČEK, J. *Pojiva a maltové směsi na bázi síranu vápenatého*. Vysoké učení technické v Brně. Fakulta stavební, 2016. Bakalářská práce.
- [17] *Výroba kyseliny citrónovej* [online]. [cit. 2018-03-25]. Dostupné z: <http://www.aktiva.cz/historie.php>
- [18] SCHULZE, W. *Necementové malty a betony*. 1. vyd. Praha: SNTL, 1990. ISBN 80-030-0188-9.
- [19] *Nové zařízení pro výrobu vysokopevnostní alfa sádry* [online]. [cit. 2018-04-01]. Dostupné z: <http://www.spolupracesvut.cz/cz/vysledky/fakulta-stavebni2/item/85-nove-zarizeni-pro-vyrobu-vysokopevnostni-alfa-sadry>
- [20] *Anhydrit* [online]. [cit. 2018-04-03]. Dostupné z: <http://mineraly.sci.muni.cz/sulfaty/anhydrit.html>
- [21] *Bezvodé sulfáty* [online]. [cit. 2018-04-04]. 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* [online]. [cit. 2018-04-10]. Dostupné z: <http://docplayer.org/4925408-Die-rohstoffe-fuer-calciumsulfat-fliessesstriche.html>
- [23] *Anhydrit jako surovina* [online]. [cit. 2018-04-04]. Dostupné z: <http://www.specialni-produkty.cz/anhydrit-jako-surovina.html>
- [24] BÁRTA, R. *Technologie silikátů, (Sborník výzkumných prací III)*,. Praha: SNTL, 1957.

- [25] SIEVERT, T., A. WOLTER a N.B SINGH. *Hydration of anhydrite of gypsum (CaSO₄.II) in a ball mill, Cement and concrete research* [online]. [cit. 2018-04-20].
- [26] KLOPROGGE, J.T. *Et al. Thermal decomposition of syngenite, K₂Ca(SO₄)₂·H₂O;: Thermochemica Acta 417* [online]. pg. 143–155 [cit. 2018-04-21].
- [27] BĚŤÁK, R. *Výzkum v oblasti přípravy anhydritových samonivelačních potěrů*. Vysoké učení technické v Brně. Fakulta stavební, 2014. Bakalářská práce.
- [28] *Alumbre* [online]. [cit. 2018-04-25]. Dostupné z: <https://www.ecured.cu/Alumbre>
- [29] VERGOUWEN, L. *Eugsterite, a new salt mineral; American Mineralogist*, [online]. pg. 632-636 [cit. 2018-04-26].
- [30] DUDA, Š. *Studium budičů anhydritových maltovin*. Vysoké učení technické v Brně. Fakulta stavební, 2018. Diplomová práce.
- [31] *Polytechnisches Journal* [online]. pg. 306 - 309 [cit. 2018-05-01]. Dostupné z: <http://dingler.culture.hu-berlin.de/journal/page/pj122?p=307>
- [32] *Gipsmörtel* [online]. b.r. [cit. 2018-05-03]. Dostupné z: <http://www.zeno.org/Lueger-1904/A/Gipsm%C3%B6rtel>
- [33] MCVAY, T. *A study of gypsum hard finish plasters* [online]. 1927 [cit. 2018-05-06].
- [34] *Výzkumné zprávy CEZ: DT 2: Zpracování energosádrovce vznikajícího při provozu odsířených tepelných elektráren, VVZ MSM 261100008, r. 2000-2004*.
- [35] GAZDIČ, D., K. DVOŘÁK a I. HÁJKOVÁ. *Laboratory Burning of Anhydrite from Phosphogypsum: In Binders, Materials and Technologies in Modern Construction, Advanced Materials Research*. Švýcarsko: TTP, 2015. ISBN 978-3-03835-452-9. ISSN 1022-6680.
- [36] *Saharská ruža* [online]. [cit. 2018-03-15]. Dostupné z: https://www.malachit-obchod.cz/cz-kategorie_433760-0-poustni-ruze.html

- [37] *Mariánske sklo* [online]. [cit. 2018-03-15]. Dostupné z:
<https://www.fler.cz/zbozi/marianske-sklo-c-l6502-3056512>
- [38] *Gips und Wasser eine gute Symbiose für den Boden*. Knauf_Gips KG
 Andres Seifert [online]. In: [cit. 2018-04-15]. Dostupné z:
<http://docplayer.org/17824123-Gips-und-wasser-eine-gute-symbiose-fuer-den-boden-knauf-gips-kg-andres-seifert.html>
- [39] *Zuzana - mineral* [online]. In: [cit. 2018-04-15]. Dostupné z:
<https://zuzana-mineral.sk/sadrovec/p1000935c43585>
- [40] *Anhydrit* [online]. In: [cit. 2018-04-15]. Dostupné z:
<https://de.wikipedia.org/wiki/Anhydrit>

Zoznam obrázkov

Obrázok 1: Mariánske sklo [35]	12
Obrázok 2: Saharská ruža [34]	12
Obrázok 3: Schéma vzniku primárneho sadrovca [36]	12
Obrázok 4: Ložisko sadrovca v ČR – Kobeřice (vľavo), Prírodný sadrovec z Kobeřic (vpravo) [37]	13
Obrázok 5: Schéma dehydratácie sadrovca [18]	20
Obrázok 6: Prírodný anhydrit z Mexika (vľavo) [38], Jemnozrnný agregát šedého anhydritu z Kobeřic (vpravo) [21]	23
Obrázok 7: Stĺpcovité kryštály anhydritu [21]	24
Obrázok 8: Schéma výroby termického anhydritu [22]	25
Obrázok 9: Schéma výroby syntetického anhydritu [22]	26
Obrázok 10: Schéma technológie výroby anhydritovej maltoviny s vnútorným budičom	27
Obrázok 11: Schéma technológie výroby anhydritovej maltoviny s vonkajším budičom	28
Obrázok 12: Schéma hydratácie anhydritu [25]	29
Obrázok 14: XRD záznam sadrovcov pred výpalom	38
Obrázok 13: XRD záznam sadrovcov po výpale na teploty 500 a 800°C	38
Obrázok 15: XRD záznam SV/PR + KC po výpale na 500 a 800°C	40

Obrázok 16: XRD záznam SV/PR + SS po výpale na 500 a 800°C	40
Obrázok 17: XRD záznam SV/PR +SD po výpale na 500 a 800°C	40
Obrázok 18: REM snímky PR a SV pri 500 a 800°C zmenšené 200 x.....	42
Obrázok 19: REM snímky PR + príslušný budič pri 500 a 800°C zmenšené 5k x	42

Zoznam tabuliek

Tabuľka 1: Charakteristika sadrovca ťaženého firmou GYPSTREND [4].....	14
Tabuľka 2: Ťažba sadrovca na území ČR (vľavo), svetová ťažba sadrovca podľa MCS (vpravo) [6] [7] [8]	14
Tabuľka 3: Metódy spaľovania v elektrárňach ČR [11].....	16
Tabuľka 4: Základné (vľavo) a doplňujúce (vpravo) kvalitatívne údaje [13].....	17
Tabuľka 5: Prehľad budičov anhydritového spojiva [18].....	27
Tabuľka 6: Prehľad použitých budičov v rámci výskumu na ÚTHD [3] [16] [27] [30]	34
Tabuľka 7: Prehľad identifikovaných minerálov	39
Tabuľka 8: Prehľad identifikovaných minerálov vnútorného budenia	41