



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 MALTOVIN NA BÁZI ANHYDRITU

METHODS OF EXCITATION OF BINDERS BASED ON ANHYDRITE

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Michal Sedlák

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. DOMINIK GAZDIČ, Ph.D.

BRNO 2022



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	Michal Sedlák
Název	Způsoby buzení maltovin na bázi anhydritu
Vedoucí práce	Ing. Dominik Gazdič, Ph.D.
Datum zadání	30. 11. 2021
Datum odevzdání	27. 5. 2022

V Brně dne 30. 11. 2021

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

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

PODKLADY A LITERATURA

1. Online databáze Science Direct, Elsevier, Thomson Reuters, Scopus.
2. ŠKVÁRA, F., Technologie anorganických pojiv I. Vyd. 1. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 1995. ISBN 80-708-0224-3.
3. SCHULZE, W., TISCHER, W., LACH, V., ETTTEL, P., Necementové malty a betony, SNTL, Praha, 1990.
4. SIEVERT, T., WOLTER, A., SINGH, N.B., 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.
5. SINGH, M. a GARG, Making of anhydrite cement from waste gypsum, January 2000, pages 571 – 577.
6. BISHOP, J.L., LANE M.D., et al, Properties of Ca-sulfates: Gypsum, Bassanite and Anhydrite, American Mineralogist, September, 2013.
7. APLEYARD, FRANK C., Gypsum and Anhydrite, Industrial Minerals and Rocks – 5th Edition.
8. BAYER, G., WIEDEMANN, H. G., Displacement reaction in gypsum and in anhydrite, Science Direct - Thermochemica Acta.
9. FREYER, D., VOIGT, W., Crystallization and Phase Stability of CaSO_4 and CaSO_4 -based Salts, Monatshefte für Chemie 134, 693–719 (2003).

ZÁSADY PRO VYPRACOVÁNÍ

Bakalářská práce je zaměřena na studium aktivace maltovin na bázi anhydritu s použitím tzv. vnitřních aktivátorů.

V rámci práce proveďte:

- popis obecné teorie pojiv na bázi síranu vápenatého s přednostním zaměřením na anhydritová pojiva,
- rešerši dosavadního výzkumu v dané problematice, a to na základě dostupné odborné literatury,
- návrh metodické koncepce experimentálních prací, detailní popis postupu prací a použitých analytických metod,
- přípravu anhydritových směsí, zahrnující výběr a dávkování budič; jako základní budiče použijte síran draselný a síran hlinito-draselný,
- realizaci laboratorního výpalu a následné vyhodnocení účinku daného budiče pomocí dostupných analytických metod (XRD, SEM),
- celkový souhrn dosažených výsledků a návrh doporučení pro další výzkum.

Rozsah práce cca 50 stran formátu A4 včetně příloh.

STRUKTURA BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

VŠKP vypracujte a rozčleňte podle dále uvedené struktury:

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

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

ABSTRAKT

Bakalářská práce se zabývá vnitřním buzením maltovin na bázi anhydritu. V teoretické části je popsána obecná teorie síranových pojiv, vznik sádrovců a jejich vzniklé produkty při výpalu. Teoretická část rovněž popisuje anhydritové maltoviny, jejich proces hydratace a shromažďuje dosavadní výzkumy buzení anhydritu ve světě, kde se mimo jiné zabývá další využitelností vzniklých sádrovců jako vedlejších produktů. Experimentální část je zaměřena na vnitřní buzení anhydritu, které vychází z dosavadních výzkumů na ústavu THD FAST. Práce navazuje na předešlé studie, které se rovněž zabývaly výzkumem vnitřního buzení. Součástí je provedený experiment, který se zabývá optimalizací tepelného režimu v podobě zvýšené izotermické výdrže s následným vyhodnocením pomocí XRD analýzy.

KLÍČOVÁ SLOVA

Sádrovec, fosfosádrovec, hemihydrát, anhydrit, XRD analýza, budící přísada

ABSTRACT

The bachelor thesis deals with the internal excitation of anhydrite-based mortars. In the theoretical part, the general theory of sulphate binders, the formation of gypsum binders and their resulting products during firing are described. The theoretical part also describes the anhydrite mortars, their hydration process and collects the existing research on anhydrite excitation in the world, where, among other things, it deals with the further usability of the resulting gypsum by-products. The experimental part focuses on the internal excitation of anhydrite, which is based on the existing research at the THD FAST Institute. The work builds on previous studies that also dealt with internal excitation research. It includes an experiment performed to optimize the thermal regime in the form of increased isothermal endurance with subsequent evaluation by XRD analysis.

KEYWORDS

Gypsum, phosphogypsum, hemihydrate, anhydrite, XRD analysis, excitation additive

BIBLIOGRAFICKÁ CITACE

Michal Sedlák *Způsoby buzení maltovin na bázi anhydritu*. Brno, 2022. 51 s., 0 s. příl. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební, Ústav technologie stavebních hmot a dílců. Vedoucí práce Ing. Dominik Gazdič, Ph.D.

PROHLÁŠENÍ O SHODĚ LISTINNÉ A ELEKTRONICKÉ FORMY ZÁVĚREČNÉ PRÁCE

Prohlašuji, že elektronická forma odevzdané bakalářské práce s názvem *Způsoby buzení maltovin na bázi anhydritu* je shodná s odevzdanou listinnou formou.

V Brně dne 26. 5. 2022

Michal Sedlák
autor práce

PROHLÁŠENÍ O PŮVODNOSTI ZÁVĚREČNÉ PRÁCE

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci s názvem *Způsoby buzení maltovin na bázi anhydritu* zpracoval(a) samostatně a že jsem uvedl(a) všechny použité informační zdroje.

V Brně dne 26. 5. 2022

Michal Sedlák
autor práce

PODĚKOVÁNÍ

Tímto bych chtěl poděkovat vedoucímu práce panu Ing. Dominiku Gazdičovi, Ph.D. za jeho odborný dohled při vedení této práce. Dále bych chtěl poděkovat rodině a přátelům, kteří mě podporovali v průběhu studia.

OBSAH

1	ÚVOD.....	1
I.	TEORETICKÁ ČÁST.....	2
2	OBECNÁ TEORIE O SÍRANOVÝCH POJIVECH.....	2
2.1	PŘÍRODNÍ SÁDROVEC.....	2
2.1.1	VZNIK SÁDROVCE.....	3
2.1.2	NALEZIŠTĚ.....	4
2.2	SEKUNDÁRNÍ ZDROJE SÁDROVCE.....	5
2.2.1	ENERGOSÁDROVEC.....	5
2.2.2	CHEMOSÁDROVEC.....	6
2.2.2.1	SÁDROVEC Z VÝROBY TITANOVÉ BĚLOBY – TITANOSÁDROVEC.....	6
2.2.2.2	SÁDROVEC Z VÝROBY KYSELINY FOSFOREČNÉ – FOSFOSÁDROVEC 7	
2.2.2.3	SÁDROVEC Z VÝROBY KYSELINY FLUOROVODÍKOVÉ – FLUOSÁDROVEC.....	7
2.2.2.4	SÁDROVEC Z VÝROBY KYSELINY CITRÓNOVÉ – CITROSÁDROVEC .	8
2.2.2.5	PROBLEMATIKA NADMĚRNÉHO HROMADĚNÍ FGD A PG SÁDRVOCE VE SVĚTĚ.....	8
2.3	PRODUKTY VZNIKLÉ PŘI DEHYDRATACI SÁDROVCE.....	11
2.3.1	HEMIHYDRÁT SÍRANU VÁPENATÉHO ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$).....	11
2.3.2	ANHYDRIT III (CaSO_4 III).....	12
2.3.3	ANHYDRIT II (CaSO_4 II).....	12
2.3.4	ANHYDRIT I (CaSO_4 I).....	13
3	ANHYDRITOVÉ MALTOVINY.....	14
3.1	PŘÍRODNÍ ANHYDRIT.....	14
3.2	TERMICKÝ ANHYDRIT.....	15
3.3	SYNTETICKÝ ANHYDRIT.....	16
3.4	TEORIE HYDRATACE ANHYDRITU.....	17
3.4.1	KOMPLEXNÍ SOLI.....	20
3.5	VYUŽÍVÁNÍ ANHYDRITOVÝCH MALTOVIN V MINULOSTI.....	23
3.6	VYUŽÍVÁNÍ ANHYDRITOVÝCH MALTOVIN V SOUČASNOSTI.....	24
4	DOSAVADNÍ VÝZKUM BUZENÍ ANHYDRITU VE SVĚTĚ.....	25

4.1	VNITŘÍ BUZENÍ FOSFOSÁDROVCE.....	25
4.2	VNĚJŠÍ BUZENÍ ANHYDRITOVÉHO CEMENTU.....	27
4.3	VLIV VNĚJŠÍCH AKTIVÁTORŮ NA TUHnutí ANHYDRITU.....	29
4.4	VLIV AKTIVAČNÍCH PŘÍSAD NA PEVNOSTI FOSFOANHYDRITU	33
4.5	ANHYDRITOVÉ POJIVO VZNIKLÉ VÝPALEM FOSFOSÁDROVCE.....	35
4.6	VLIV DEHYDRATAČNÍ TEPLoty SODROVCE A ALKALICKÝCH PŘÍSAD NA VLASTNOSTI ANHYDRITOVÉHO CEMENTU	38
5	SOUČASNÉ POZNATKY BUZENÍ ANHYDRITU NA ÚSTAVU THD	42
II.	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	46
6	CÍL	46
7	METODIKA A POSTUP PRACÍ.....	46
8	VYHODNOCENÍ A DISKUZE	48
9	ZÁVĚR.....	51

1 ÚVOD

Síranová pojiva patří mezi jedny z nejstarších pojiv, které byly využívány již před 5 000 lety. Sádra je vzdušná maltovina, která tuhne a tvrdne pouze na vzduchu. Její použití se využívá zejména na štukatérské práce.

Na území České republiky se vyskytuje sádrovec v Kobeřicích u Opavy. Jedná se o přírodní sádrovec, jehož těžba probíhala pouze v omezeném množství, a proto bylo zapotřebí dovážet sádrovec ze zahraničí. Později se však začal vyrábět sádrovec jako vedlejší produkt. V tomto případě mluvíme o tzv. energosádrovci, či chemosádrovci. Tyto sádrovce se používají zejména jako regulátory tuhnutí v portlandském cementu.

Vhodným zprostředkováním sádrovce lze získat anhydritovou maltovinu, která disponuje špatnou rozpustností a dlouhou dobou tuhnutí. Proces tuhnutí lze urychlit přidáním různých typů aktivačních přísad (tzv. budičů), kterými se tato práce zabývá. Přírodní anhydrit se však také v České republice nevyskytuje, a tak je zapotřebí ho dovážet ze zahraničí. Anhydritové maltoviny se používají pro samonivelační podlahy, potěry, stěrky, malty či omítky.

Téma s tímto zaměřením bylo zvoleno z důvodu aktuálnosti a rostoucí poptávky po sádrovci a jeho produktech využívajících se zejména ve stavebnictví.

Problematikou špatné rozpustnosti anhydritu se na ústavu THD FAST zabývá již několik let. Používalo se buzení jak vnějšími budiči, tak i vnitřními budiči. Vzhledem ke zvyšujícímu se používání anhydritu v současnosti, by bylo dobré se jeho špatnou rozpustností zabývat i nadále.

I. TEORETICKÁ ČÁST

2 OBECNÁ TEORIE O SÍRANOVÝCH POJIVECH

Síranová pojiva se řadí do skupiny vzdušných maltovin. To jsou takové maltoviny, které tuhnou, tvrdnou a zpevňují se za současné změny fázového složení pouze na vzduchu. Mezi její nevýhody patří hydroskopičnost, tzn. při ponoření do vody ztrácejí svoji pevnost a dochází k jejich rozpadu. Při dehydrataci sádrovce se uvolňuje krystalicky vázaná voda, a tím vznikají síranová pojiva. Ať už syntetický nebo přírodní sádrovec $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ má teplotní stálost do 42 °C. Jestliže dochází ke zvýšení teploty, pak odchází ze sádrovce fyzikálně vázaná voda. Při teplotě nad 400 °C odchází i chemicky vázaná voda. Dehydratace se zvyšuje, jakmile tenze par převyší atmosférický tlak. [1] [17]

2.1 PŘÍRODNÍ SÁDROVEC

Sádrovec krystalizuje v soustavě jednoklonné a je tvořen jehlicovitými, sloupcovitými a tabulkovými krystaly. Často může docházet k tvorbě zdvojených krystalů, které vypadají jako vlaštovčí ocasy. Sádrovec má měrnou hmotnost 2 320 kg/m³. Jeho tvrdost se podle Moshovy stupnice zařazuje do rozmezí 1,5–2, podle toho se vyznačuje jako měkký materiál a lze do něj udělat vryp nehtem. Sádrovec se vyznačuje malou rozpustností ve vodě, avšak v teplé kyselině chlorovodíkové HCL rozpustný je. [1] [2]

Sádrovec se může vyskytovat i v ušlechtilé podobě. Příkladem je alabastr, selenit, mariánské sklo a saharská růže (viz obrázek č.1). V této ušlechtilé podobě se používá ve šperkařství, sochařství. [1]

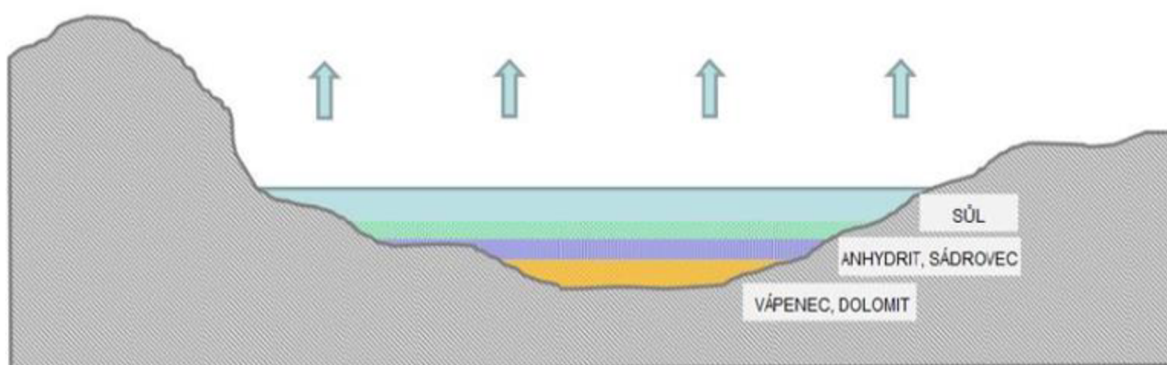


Obrázek č. 1: Mariánské sklo (vlevo) a Saharská růže (vpravo) [27] [28]

2.1.1 VZNIK SÁDROVCE

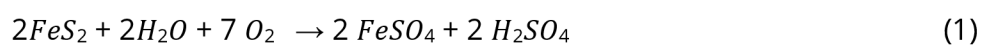
V přírodě lze nalézt sádrovec v ložiskách a podle jeho vzniku se rozděluje na primární a sekundární sádrovec. [1] [3]

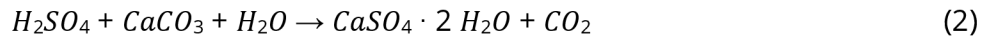
Primární sádrovec: k jeho vzniku došlo evaporací (odpařováním) mořských lagun, slaných jezer a poté sedimentací. Minerály, které vzniknou tímto způsobem se nazývají evapority a jsou doprovázeny dalšími minerály. V nadložních vrstvách se často vyskytují chloridy a alkalické sírany. Spodní vrstva je sádrovcová.



Obrázek č. 2: Schéma vzniku přírodního sádrovce [30]

Sekundární sádrovec: Vzniká postupným rozkladem pyritu za přítomnosti vody, uhličitanelem vápenatým nebo dolomitem. [1]

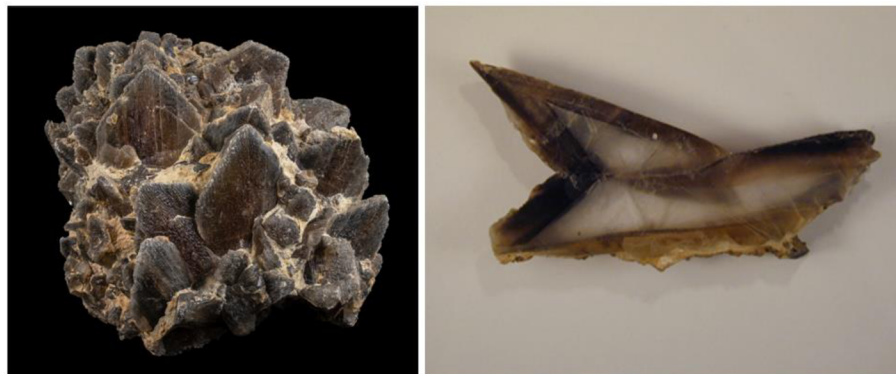




Sádrovcová ložiska se rozlišují podle svojí čistoty. Některá mohou být čistá a některá mohou být znečištěná vlivem anhydritu, vápence, dolomitu, živců apod. Ložiska, která jsou znečištěná pak mají jinou barvu a strukturu. Čistota sádrovce se v praxi pohybuje okolo 75 %. [1] [2] [3]

2.1.2 NALEZIŠTĚ

V České republice se dříve těžil sádrovec na vícero místech (Kateřinky, Sudice, Kobeřice). Nyní se sádrovec těží pouze v Kobeřicích u Opavy, protože na ostatních ložiskách byla těžba pozastavena z důvodu nízké kvality. Toto ložisko je tvořeno plochou 140 ha, ale povrch, na kterém se těží je tvořen přibližně polovinou rozlohy. V tomto případě se jedná o sádrovec primární, který má šedou barvu a jeho čistota se pohybuje okolo 60–80 %. Tento sádrovec je tedy ve vysoké míře znečištěný a dodává se do cementáren, kde má funkci jako regulátor tuhnutí u portlandského cementu. Hrubší částice sádrovce, který obsahuje méně jílu se vypaluje na hemihydrát síranu vápenatého (α -sádru a β -sádru). Na tomto místě těžbu provádí firma GYPSTREND s.r.o., která zpracovává i sádrovec syntetický, jež získává přímo od jeho výrobce Precheza-Přerov. [1] [4]



Obrázek č. 3: Sádrovec z Kobeřic (vlevo) a zdvojený krystal tzv. vlastovčí ocas (vpravo) [29] [37]

Sádrovcová ložiska můžeme najít po celém světě, avšak největším producentem sádrovce je Čína, která tvoří 50 % z celkové těžby. Dále pak Írán nebo USA. Mezi největší producenty sádry v Evropě patří Itálie, která vytěží 8,6 miliónů tun za rok. Česká republika vytěží za rok 0,035 miliónů tun. [6]

Tabulka č. 1: Základní údaje o sádrovci z firmy Gypstrend s.r.o.

Základní údaje			
CaSO ₄ ·2H ₂ O	60–80 %	CaO	24–36 %
Vlhkost	max. 10 %	MgO	0,2–1 %
Ztráta žíháním	10–16 %	K ₂ O	max. 0,9 %
SiO ₂	8–15 %	Na ₂ O	max. 0,1 %
CaSO ₄	0–0,5 %	Al ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃	1–2,6 %
SO ₃	28–37 %	Hm. Aktivita ²²⁶ Ra	10±4 Bq·kg ⁻¹

2.2 SEKUNDÁRNÍ ZDROJE SÁDROVCE

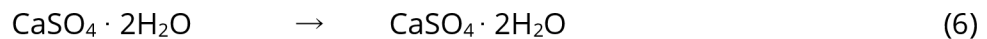
Vzhledem k nedostatečné produkci přírodního sádrovce v České republice bylo zapotřebí využít jiného způsobu získávání sádrovce, kterým je uměle vyráběný sádrovec. Ten vzniká jako vedlejší energetický produkt při průmyslové výrobě. Tyto sádrovce rozlišujeme na 2 typy. Energosádrovec, který vzniká odsířením spalin v tepelných elektrárnách a Chemosádrovec, který vzniká např. při výrobě titanové běloby. Sádrovce ze sekundárních zdrojů jsou vysoce chemicky čisté a oproti přírodnímu sádrovci se liší fyzikálními vlastnostmi, mezi které patří vyšší vlhkost nebo drobnější zrna. Tyto sádrovce se mohou používat v cementu jako regulátor tuhnutí. [1] [3]

2.2.1 ENERGOSÁDROVEC

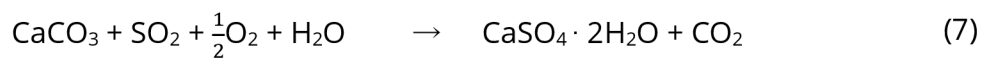
Energosádrovec vzniká při odsíření spalin, které vznikají při spalování uhlí v tepelných elektrárnách. Tato metoda se označuje FGD (flue gas desulfurization), neboli odsíření spalin. Při spalování černého, či hnědého uhlí vzniká oxid uhličitý společně s oxidem siřičitým. Vypouštění oxidu siřičitého do ovzduší mělo za následek vznik kyselých dešťů, proto došlo k zavedení přísných limitů pro množství vypouštěného SO₂ do ovzduší. SO₂ patří mezi kyselé plyny, proto se k jeho neutralizaci a odstranění ze spalin používá alkalický vápenec. Jelikož vápenec není rozpustný ve vodě, je zapotřebí ho použít ve formě vodní suspenze nebo v práškové formě. Mezi vlastnosti energosádrovce patří jeho vysoká čistota (> 93 %), vysoká jemnozrnnost a nažloutlá barva. Energosádrovec lze získat třemi způsoby: suchou vápencovou metodou, polosuchou vápencovou metodou a nejčastější mokrou

vápencovou metodou. Vzniklý energosádrovec se využívá pro výrobu sádrokartonu nebo v cementárnách, kde slouží jako regulátor tuhnutí. [1] [3] [8] [9]

Mechanismus vzniku energosádrovce [1]



Celková bilance procesu:



2.2.2 CHEMOSÁDROVEC

Chemosádrovec vzniká jako vedlejší energetický produkt v potravinářském, sklářském nebo chemickém průmyslu. Mezi požadavky na chemosádrovec patří: nehořlavost, neagresivnost, netoxičnost a zdravotní nezávadnost.

Rozdělení chemosádrovce podle jeho vzniku:

- Sádrovec z výroby titanové běloby
- Sádrovec z výroby kyseliny fosforečné
- Sádrovec z výroby kyseliny fluorovodíkové
- Sádrovec z výroby kyseliny citrónové [3] [11]

2.2.2.1 SÁDROVEC Z VÝROBY TITANOVÉ BĚLOBY – TITANOSÁDROVEC

Výrobou titanosádrovce se v České republice zabývá firma PRECHEZA a.s., která sídlí v Přerově. V této firmě se vyrábí dva druhy sádrovce: PREGIPS a PRESTAB. PREGIPS má své využití v cementu jako regulátor tuhnutí, může se však používat na výrobu sádry nebo sádrových pojiv. PRESTAB je sádrovec znečištěný hydroxidem železitým a používá se pro rekultivaci území, které bylo poškozeno těžbou nerostných surovin. [12] [13]

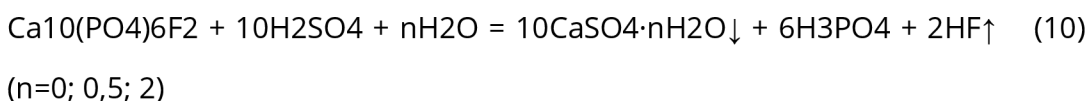
Základní surovinou pro výrobu titanové běloby je minerál Ilmenit (FeOTiO_3), ten se při použití kyseliny sírové rozkládá na oxid titaničitý a síran železnatý, tento proces se nazývá sulfátová technologie.



Při tomto procesu se vytváří odpad, kterým je zelená skalice a síranoželeznatá voda. Desulfatací síranoželeznaté vody vzniká sádrovec.

2.2.2.2 SÁDROVEC Z VÝROBY KYSELINY FOSFOREČNÉ – FOSFOSÁDROVEC

Fosfosádrovec vzniká jako vedlejší produkt v závodech, které vyrábí kyselinu fosforečnou a fosfátová hnojiva. Jeho vznik probíhá při zpracování fosfátové horniny „metodou mokré kyseliny“. Při procesu se vlivem kyseliny sírové štěpí fosfátová ruda, viz rovnice.

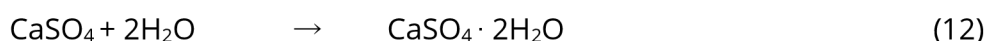


Na každou tunu P_2O_5 vyrobené kyseliny vznikne cca 4–5 tun fosfosádrovce. Podle způsobu výrobního procesu může být sraženinou anhydrit ($n=0$), hemihydrát ($n=0,5$) nebo dihydrát ($n=2$) síranu vápenatého. Anhydrit a hemihydrát jsou však nestabilní a s rostoucí dobou akumulace se zpět přeměňují na dihydrát vlivem hydratace. [47]

Fosfosádrovec má bílou barvu a jeho obsah tvoří fosfor. Může se používat v cementu, jako regulátor tuhnutí nebo také při výrobě sádry, kde zlepšuje její vlastnosti. V České republice se fosfosádrovec vyráběl ve firmě FOSTA a.s. (Poštorná) v Břeclavi. Ten se již kvůli změně technologie výroby z extrakčního procesu na proces termický nevyrábí. Při termickém procesu se kyselina sírová vyrábí za vysoké teploty, při které nevzniká sádrovec. [3]

2.2.2.3 SÁDROVEC Z VÝROBY KYSELINY FLUOROVODÍKOVÉ – FLUOSÁDROVEC

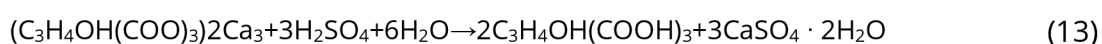
Při výrobě kyseliny fluorovodíkové tvoří hlavní složku kazivec CaF_2 , který se zásluhou kyselině sírové H_2SO_4 rozkládá a vzniká sádrovec.



Fluosádrovec v porovnání s fosfosádrovcem je při použití do cementu vhodnější, jelikož při jeho hydrataci s cementem zbytky fluoru nepůsobí tak negativně na retardaci jako fosfor. Při použití fluosádrovce na výroby sádry se musí nejdříve vyčistit. [3] [15]

2.2.2.4 SÁDROVEC Z VÝROBY KYSELINY CITRÓNOVÉ – CITROSÁDROVEC

Ke vzniku cistrosádrovce dochází při výrobě kyseliny citrónové.

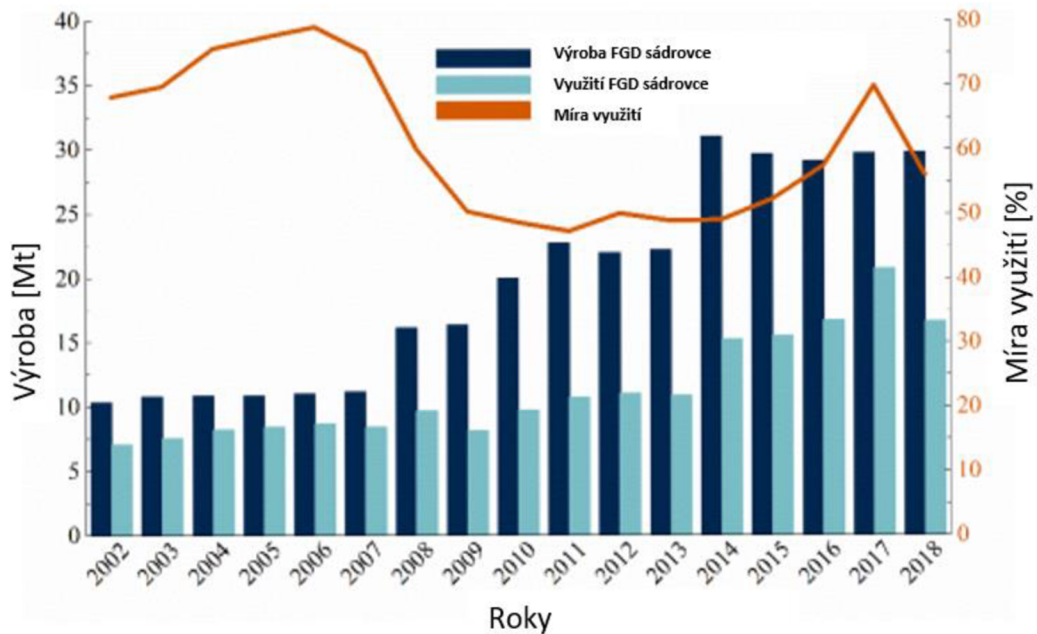


Citrosádrovec se používá v cementu jako regulátor tuhnutí, ale kvůli zbytku kyseliny citrónové může zpomalovat jeho hydrataci. Při použití pro výrobu sádry způsobí kyselina sírová pomalé tuhnutí a sníží výslednou pevnost, proto se na výrobu sádry nepoužívá. Aktuálně se na území České republiky tento druh chemosádrovce nevyrábí. Rakouská firma Jungbunzlauer Suisse AG je jediná firma v Evropě, která citrosádrovec produkuje. [3] [16]

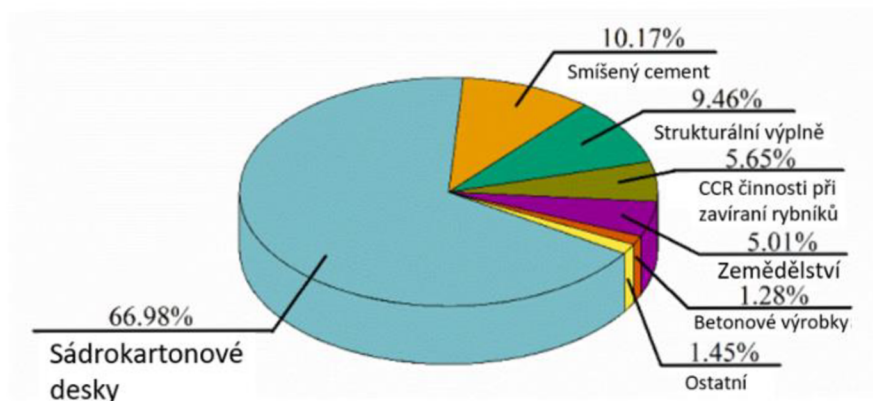
2.2.2.5 PROBLEMATIKA NADMĚRNÉHO HROMADĚNÍ FGD A PG SÁDRVOCE VE SVĚTĚ

Masivní hromadění energosádrovce (FGD) a fosfosádrovce (PG), vznikajících jako vedlejší energetické produkty, má negativní vliv na životní prostředí. Dochází zejména ke znečišťování vodních a vzduchových nádrží a půda vhodná k využití je zabírána skládkami. Je tedy zapotřebí tyto sádrovce ve větší míře zpracovávat, aby nedocházelo k nadměrnému hromadění. Tento článek se zabývá různými způsoby přípravy α -hemihydrátu ze zmiňovaných sádrovců. α -hemihydrát má se svými dobře rostlými krystaly vysoký rozsah použití ve stavebnictví. Mezi procesy zpracování sádrovce patří příprava v autoklávu, v solném/kyselém roztoku nebo proces v roztoku alkohol/voda. Vzhledem k vysoké spotřebě energie při použití procesu v autoklávu, byly navrženy již zmiňované procesy s roztokem soli/kyseliny a alkoholu/vody. Tyto metody jsou však teprve ve vývojové fázi.

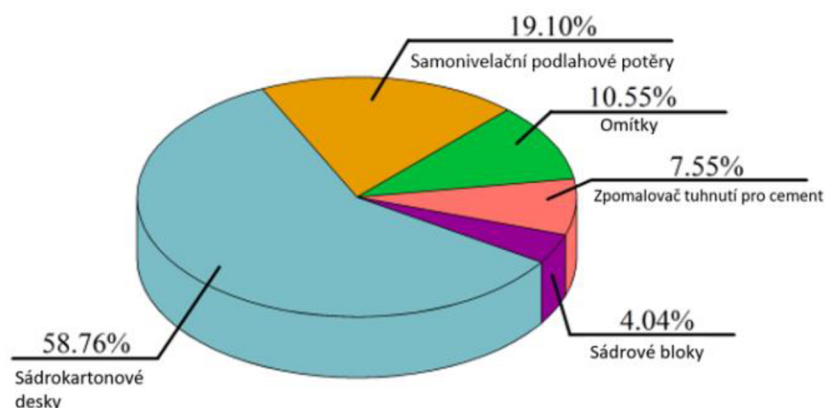
Vzniklý FGD sádrovec disponuje vysokou čistotou, a tak je jeho následné využití vysoké. V USA v roce 2002–2018 bylo jeho využití 58 % (viz obrázek č. 4), v EU v roce 2016 činilo jeho využití 75 % (viz obrázek č. 6). I přesto jsou však zásoby sádrovce obrovské, od roku 2002 do roku 2018 se v USA uložilo jako odpad 140 mil. tun sádrovce. Opětovné využití FGD sádrovce se využívá v oblastech s nízkou přidanou hodnotou. [47]



Obrázek č. 4: Graf znázorňující výrobu a využití FGD sádrovce v letech 2002–2018 [47]



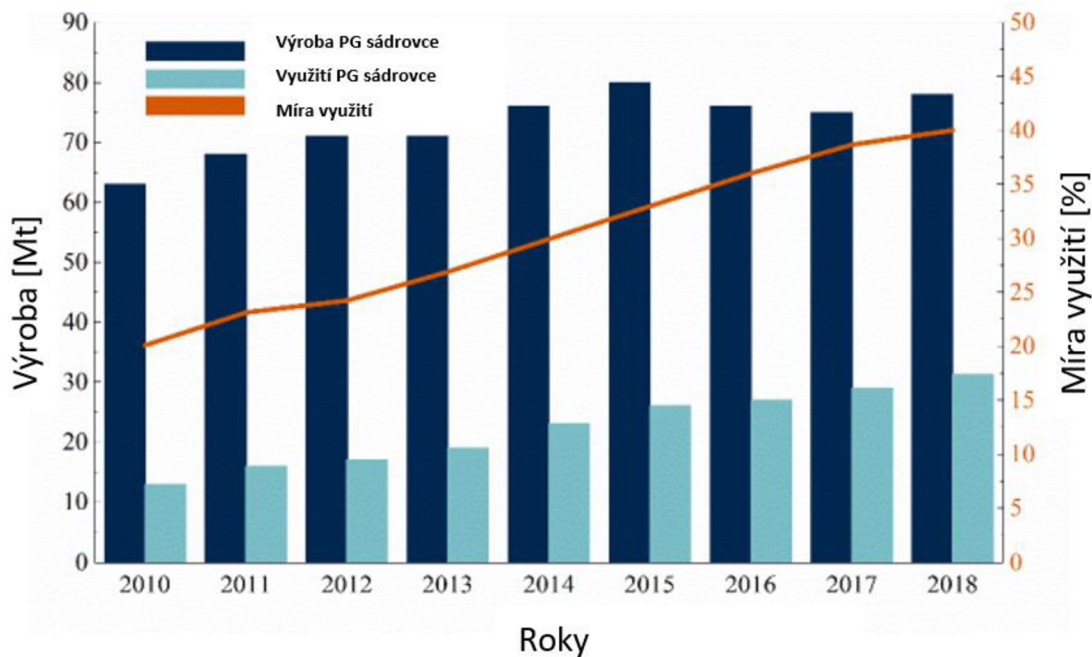
Obrázek č. 5: Graf znázorňující podíl různých způsobů využití FGD sádrovce vyrobené v USA v roce 2018 [47]



Obrázek č. 6: Graf znázorňující podíl různých způsobů využití FGD sádrovce vyrobené v EU v roce 2016 [47]

Díky své vysoké čistotě se FGD sádrovec v Evropě nepovažuje za odpad, ale za druhotnou surovinu, či vedlejší produkt. Lze ji do určité nahradit přírodním sádrovcem pro přípravu α -hemihydrátu, β -hemihydrátu a anhydritu.

Světová produkce PG sádrovce, která vzniká při výrobě kyseliny fosforečné a fosfátových hnojiv, se odhaduje na cca 100–280 mil. tun ročně. Z tohoto množství se pouze 15 % recykluje a využívá na stavební materiály, hnojiva, regulátory tuhnutí aj. Zbýlých 85 % se shromažďuje bez jakékoliv úpravy. V Číně se během let 2010–2018 nahromadilo 500 mil. tun PG sádrovce (viz obrázek č. 7). Velké množství se nahromadilo i v zemích: Florida, Kanada, Maroko, Indie, Rusko aj. [47]

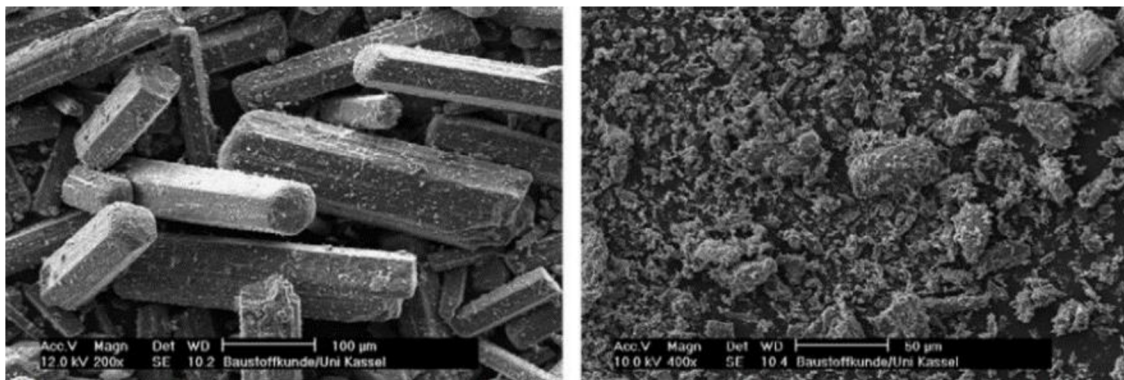


Obrázek č. 7: Graf znázorňující výrobu a využití PG sádrovce Číně v letech 2010-2018 [47]

2.3 PRODUKTY VZNIKLÉ PŘI DEHYDRATACI SÁDROVCE

2.3.1 HEMIHYDRÁT SÍRANU VÁPENATÉHO ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$)

Hemihydrát lze nalézt v přírodě jako minerál bassanit, který je dobře vykrytalizovaný. Hemihydrát existuje ve dvou formách (α -hemihydrát a β -hemihydrát), přičemž obě tyto formy krystalizují v soustavě tetragonální. Mají však odlišný způsob výroby, který probíhá v autoklávu, či roztoku soli, při kterém se odlišným způsobem uvolňuje voda. V případě α -sádry, se uvolňuje voda ve formě kapaliny, zatímco u β -sádry se uvolňuje voda ve formě páry, a to má vliv na morfologii zrn (viz obrázek č. 8).



Obrázek č. 8: SEM snímky tvarů zrn α -sádry (vlevo) a β -sádry (vpravo) [18]

Na SEM snímcích je možné vidět, že α -sádra má celistvá zrna. Vlivem celistvých zrn dosahuje pevnosti v tlaku 30–40MPa a používá se na samonivelační podlahy. Naopak struktura β -sádry je necelistvá a pórovitá, pevnost v tlaku dosahuje 2–10 MPa a používá se na sádrokartonové desky. [1] [17] [18]

2.3.2 ANHYDRIT III (CaSO_4 III)

V zahraniční literatuře je označován též jako γ -anhydrit. Na výrobu anhydritu III musíme vystavit sádrovec teplotě 180–220 °C. Tato fáze je nežádoucí a metastabilní tzn., že z důvodu vzdušné vlhkosti anhydrit III (CaSO_4) přijme 0,5 H_2O a přeměňuje se zpět na hemihydrát ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$). Proto ho ukládáme do tzv. dozrávacích sil, kde k této přeměně dochází. Anhydrit III se vyznačuje velkým měrným povrchem a díky tomu je jeho vodní součinitel větší než 1 a jeho pevnost se blíží k nule. Anhydrit III krystalizuje v soustavě hexagonální. Zrna jsou zcela xenomorfní a mají tvar lístečků. Měrná hmotnost anhydritu III činí 2 500 $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$. [1] [17]

2.3.3 ANHYDRIT II (CaSO_4 II)

V zahraniční literatuře označován též jako β -anhydrit. Tento anhydrit vzniká při zahřátí sádrovce na 300–600 °C. Je krystalograficky totožný s přírodním anhydritem. Při smíchání s vodou téměř nedochází k procesu tuhnutí, je tedy nerozpustný a z toho důvodu k tomuto anhydritu je zapotřebí přidávat tzv. budiče, které jednak urychlují hydrataci a také zvyšují konečné pevnosti. Krystalizace probíhá v soustavě rhombické a jeho měrná hmotnost je 3 100 $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$. [1] [17]

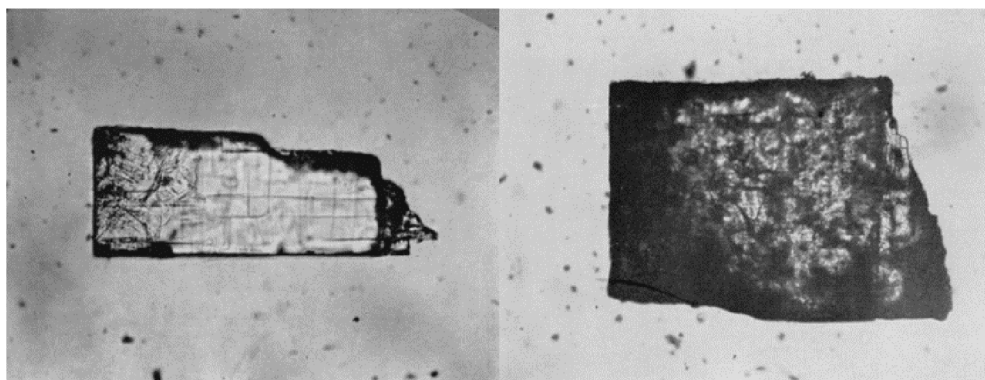
Podle stupně výpalu a reaktivity anhydrit II rozlišujeme takto:

- Anhydrit II / T – tento anhydrit je těžce rozpustný a jeho vznik probíhá při teplotě 200–300 °C. Čím větší je teplota výpalu, tím jeho reakce s vodou klesá.
- Anhydrit II / N – Tento anhydrit je nerozpustný a jeho vznik probíhá při teplotě 300–600 °C.
- Anhydrit II / E – Tzv. Estrichova sádra, která je také nerozpustná a vzniká při výpalu vyšším než 600 °C, přičemž se část anhydritu rozloží na CaO a SO_3 . [1] [17]

2.3.4 ANHYDRIT I (CaSO_4 I)

V zahraniční literatuře označován též jako α -anhydrit. Jedná se o vysokoteplotní formu anhydritu, která je nestabilní a nelze ji pozorovat při pokojové teplotě. Pozorování této formy anhydritu se v historii zabývalo několik autorů. Grahmannem [39] zjistil, že vysokoteplotní formu lze získat při výpalu na 1196 °C. Materiál studoval pomocí petrografického mikroskopu vybaveného pecí pro udržování vzorku při vysokých teplotách. Náhlé změny v interferenčních barvách pozorované při zahřívání monokrystalu, barvy vzhledu pozorované při zahřívání monokrystalu a vzhled krystalu při chlazení, sloužily spolu s křivkami zahřívání a chlazení k identifikaci přechodu a fixaci jeho teploty. Masuda [40] uvedl, že této formy dosáhne při teplotě 1232 °C. Jiní autoři uvádějí, že k přechodu dojde při středních teplotách. Bylo tedy zapotřebí provést studii o chování síranu vápenatého při vysokých teplotách.

Výzkumník Newman [35] dokázal, že k přeměně na vysokoteplotní formu dochází při 1214 °C. Teplota, při které k přeměně dochází byla doložena následujícím postupem. Byl použit přírodní anhydrit z Midlandu (Kalifornie). Části přírodního anhydritu byly zahřáty na 1210 °C a 1220 °C po dobu 10 minut. Poté byly ochlazeny a následně zkoumány. Při zahřátí pod 1214 °C nedošlo k žádné vizuální změně, naopak při vyšších teplotách se částice staly neprůhlednými a jejich krystality tvořily náhodnou orientaci (viz obrázek č. 9).



Obrázek č. 9: Anhydrit zahřátý na 1210 °C (vlevo) a 1220 °C (vpravo) po dobu 10 minut [35]

Krystality připomínaly spíše beta formu (anhydrit II). Pokus získat alfa síran vápenatý (anhydrit I) při ochlazení vzorku na pokojovou teplotu po zahřátí nad teplotu přechodu byl neúspěšný. Východiskem pokusu tedy bylo, že k přechodu beta síranu vápenatého (anhydritu II) na alfa síran vápenatý (anhydrit I) dochází přibližně při 1214 °C, ale vysokoteplotní forma je nestabilní a nelze ji studovat při pokojové teplotě, jak bylo výše zmíněno. [35]

3 ANHYDRITOVÉ MALTOVINY

Anhydritové maltoviny řadíme mezi vzdušná pojiva, která jsou schopná tuhnout a tvrdnout pouze na vzduchu. Výroba probíhá jemným rozemletím přírodního či nerozpustného anhydritu II, získaného vypálením ze sádrovce na 500–750 °C. Dále je lze získat z termického či syntetického anhydritu. V tomto případě je zapotřebí přidat k anhydritu vhodnou budící přísadu, díky které dojde k rychlé reakci pojiva s vodou. [17]

3.1 PŘÍRODNÍ ANHYDRIT

Přírodní anhydrit, který je též nazývaný jako bezvodý síran vápenatý (CaSO_4). Vyznačuje se schopností hydratovat bez pomoci výpalu, když bude ve vysoké čistotě. tak může hydratovat bez pomoci výpalu. V takovém případě je potřeba anhydrit pomlít na vhodnou jemnost a přidat k němu vhodnou budící přísadu. Tento anhydrit krystalizuje v romboické (kosočtverečné) soustavě. Vyskytuje se v přírodě, kde je často nalézán se sádrovcem. Opticky může mít různé druhy zbarvení. Například bezbarvý až bledě modrý, fialový, hnědý, růžový nebo také šedý, jestliže obsahuje různé druhy nečistot (viz obrázek č. 10).

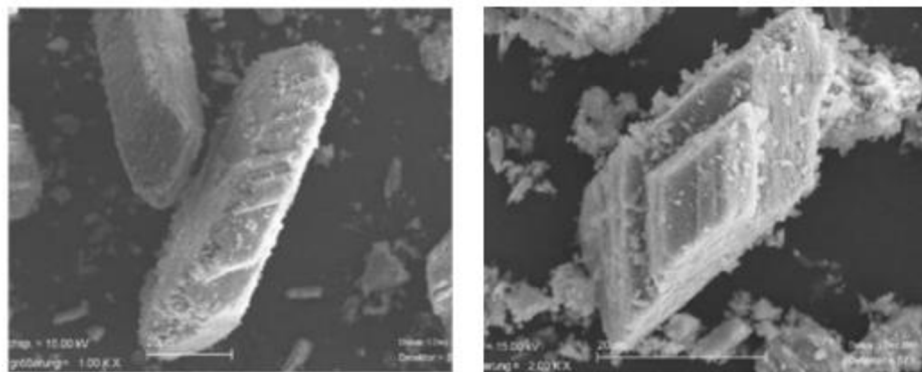


Obrázek č. 10: Přírodní anhydrit [38]

Jeho tvrdost podle Moshe se udává 3–3,5. Přírodní anhydrit má výbornou štěpnost dle {010} a {100}, dobrou dle {001}. Jeho objemová hmotnost je $2\,980\text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$. Mezi jeho vlastnosti patří také křehkost a houževnatost. Lom je lasturnatý. Podle tvaru jeho krystalů se dělí až na 40 různých druhů. Nejčastější je však k vidění kuličkovité, dlouhé vláknité až celistvé seskupení krystalů. Dle chemické složení je tvořen z: 41,19 % CaO a 58,81 % SO_3 . Jelikož se přírodní anhydrit v České republice nevyskytuje, je nutné ho dovážet ze zahraničních států (Polsko, Německo, Itálie, Slovensko). [20] [21]

3.2 TERMICKÝ ANHYDRIT

Termický anhydrit vzniká při výpalu (800 °C) energosádrovce, vzniklého při odsíření spalin. Při výpalu odchází chemicky vázaná voda a vzniká – (CaSO_4II). Jeho čistota se pohybuje okolo 96–98 %, přičemž nízký obsah tvoří CaO. Při získání anhydritu je nutné k němu přidat vhodný budič a společně pomlít. Díky tomu dochází u anhydritu ke zvýšení konečných pevností. [16] [22]

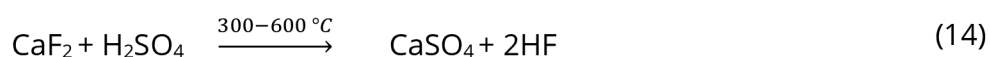


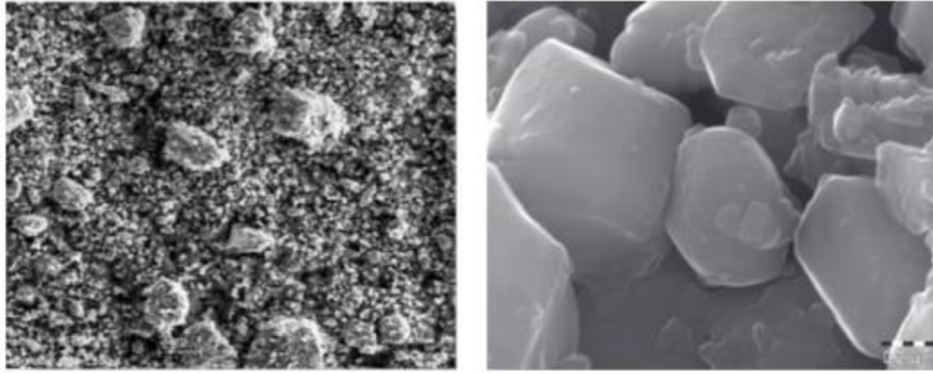
Obrázek č. 11: REM snímky zrn termického anhydritu [22]

3.3 SYNTETICKÝ ANHYDRIT

Tento anhydrit vzniká jako vedlejší produkt při výrobě kyseliny fluorovodíkové (HF), která vzniká reakcí kyseliny sírové H_2SO_4 a kazivce CaF_2 za zvýšené teploty (300–600 °C). Jako meziproduct vzniká anhydrit II spolu s příměsí, kterými mohou být oxid železitý, oxid hlinitý a v ojedinělých případech také síran barnatý. Může se zde nacházet i nezreagovaný kazivec v množství 1–3 %, ale i určité množství kyseliny sírové, které ovlivňuje původ a čistota kazivce a způsob výroby. Kazivec se svým zbarvením podílí na výsledném zbarvení anhydritu. Jeho čistota se pohybuje okolo 93–96 %, přičemž také obsahuje nízký podíl CaO . Je důležité, aby byl anhydrit dostatečně jemně pomletý a také, aby k němu byl přidán vhodný vnější budič. [3] [22]

Rovnice vyjadřující vznik syntetického anhydritu:



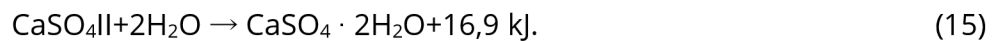


Obrázek č. 12: REM snímky zrn syntetického anhydritu [22]

3.4 TEORIE HYDRATACE ANHYDRITU

Podstata hydratace anhydritu a jeho následné tvrdnutí je založeno na procesu, při kterém se anhydrit opět přemění na sádrovec.

Tento proces vyjadřuje tato rovnice:



Nízká reaktivita způsobuje, že rychlost hydratace za běžných podmínek probíhá velmi pomalu. Jestliže je teplota vyšší než 40 °C, tak hydratace téměř neprobíhá. Jedna z možností, jak urychlit hydrataci je, že se anhydrit pomele na dostatečnou jemnost, anebo se k němu přidá budící přísada, která má pozitivní katalyzační účinek. Jedná se o tzv. budič, vlivem kterého docílíme nejen rychlejší hydratace, ale také vyšších pevností, které dosahují 15–25 MPa. [22]

Takové budiče lze rozdělit na:

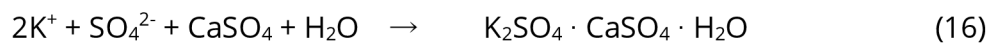
Alkalické (množství dávkování do 7 %): portlandský cement, vápenný hydrát, vysokopeční struska

Liší se oproti budičům síranovým tím, že při hydrataci nevytváří meziproduct. Při použití alkalického budiče se snižuje rozpustnost anhydritu, díky čemuž dochází ke zpomalení hydratace a je také méně intenzivnější. [3]

Síranové (množství dávkování méně než 3 %): síran draselný, síran sodný, síran hlinitý, síran zinečnatý

V průběhu tuhnutí anhydritu tyto budiče přispívají k tvorbě komplexních meziproductů. Hydratace anhydritu se síranovým budičem lze rozdělit na více částí. Nejprve dojde k rozpuštění anhydritu, poté k přesycení roztoku a tvorbě nestálých komplexních solí, a nakonec k jejich rozložení a vyloučení zárodkových krystalů sádrovce. Jestliže k anhydritu přidáme budič síran draselný (K_2SO_4) nebo síran sodný (Na_2SO_4), dojde k urychlení jeho hydratace. V případě použití těchto budičů nám ve vzorku vzniká komplexní sůl syngenit ($K_2Ca(SO_4)_2 \cdot H_2O$), popřípadě Eugsterit ($Na_4Ca(SO_4)_2 \cdot 2H_2O$). Takto vzniklé komplexní soli jsou pohlcovány zrnem anhydritu, kde se rozkládají na kationty K^+ a anionty SO_4^{2-} . Vlivem těchto aniontů dojde k porušení struktury zrna, což zvyšuje jeho rozpustnost a následnou hydrataci s vodou. [3] [26]

Tento proces vyjadřuje tato rovnice:



Směsné (množství dávkování do 5 %, z toho sírany do 3 %): síranoalkalické

Celkový proces tuhnutí/tvrdnutí anhydritu po přidání budiče lze rozdělit do na tyto na sebe navazující úseky:

- Hlavní část hydratace: počínaje 24–72 hodin. Během tohoto času anhydrit dostatečně zhydratuje a změní se na sádrovec, přičemž pojivo zatuhne. Nejrychlejší hydratace probíhá u síranových budičů.
- Vysychání zatuhlého pojiva: při této části se voda z části chemicky váže, ale současně i odpařuje. Mechanické vlastnosti pojiva vzrůstají.
- Pozvolná dehydratace již zatvrdlého pojiva vlivem pohlcování okolní vlhkosti.

[3]

Dále lze rozdělit budiče podle toho, kdy je dávkujeme. Jestliže mluvíme o vnitřním buzení, tak se budič přidává k sádrovci před samotným výpalem. Vnější budič se pak

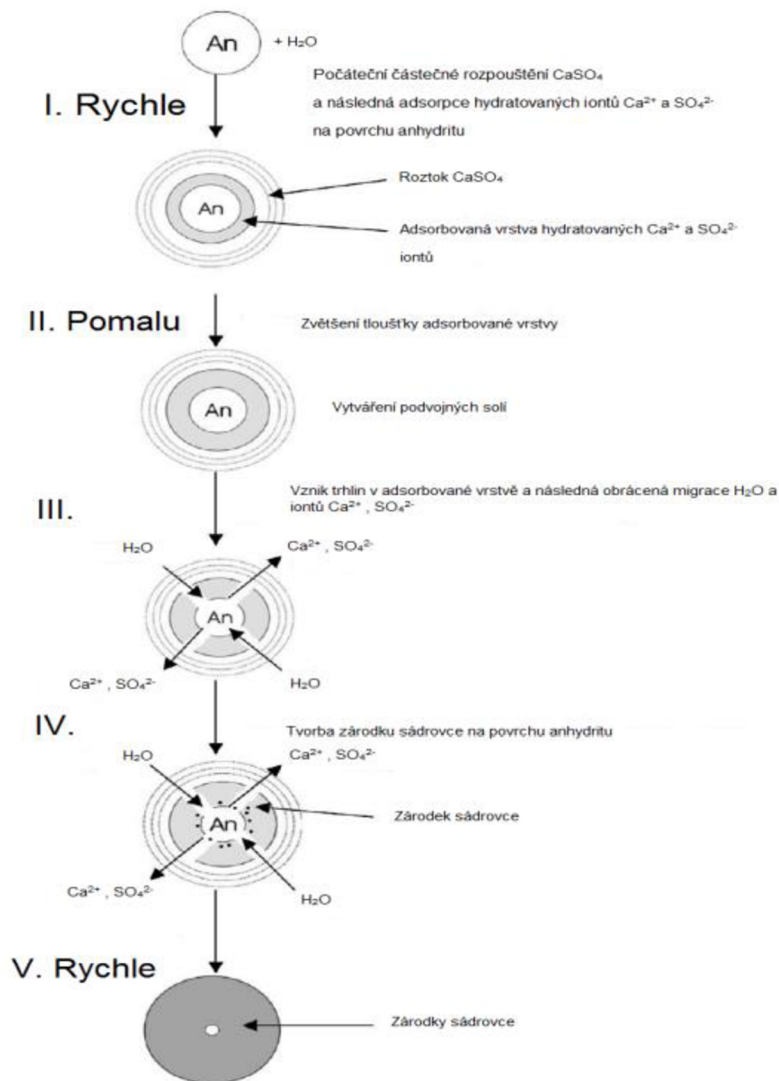
přidává až k vypálené směsi anhydritu ze sádrovce, či k přírodnímu anhydritu současně se záměsovou vodou. [17]

Bylo zjištěno, že hydratační kinetiku anhydritu lze ovlivnit třemi faktory. Teplotou, při které se anhydrit připravuje, mechanickou aktivací mletím, anebo povahou kationtů použitých budičů. V důsledku přidání budičů do roztoku dochází ke změně rychlosti odpařování vody vlivem snížení tlaku vodní páry. [16] [23]

Postup hydratace:

- Jakmile přijde zrno anhydritu do kontaktu s vodou, vytvoří se slabá vrstva síranových iontů. Ty vstoupily do reakce vlivem rozkladu budičů. Zásluhou budičů vznikají chemické reakce a dochází tak k narušení povrchové struktury zrna a následně ke zvýšení rozpustnosti zrna anhydritu. Okolo zrna dojde k vytvoření vrstvy sádrovce.
- Mocnost vrstvy okolo zrna, která je tvořená z hydratovaných iontů komplexních solí se zvyšuje. Dojde ke zvětšení tloušťky vrstvy a začne se na povrchu vytvářet sádrovec. Vlivem sádrovcových krystalů vzniká napětí, kvůli kterému dojde k porušení zrna a vznikají trhliny, které umožňují prostup vody a také nimi zároveň odchází produkty komplexních solí.
- Zrno anhydritu zhydratuje a přemění se na sádrovec. Hydratace však neproběhne v plném rozsahu, a tak v jeho jádru vždy zůstane část nezhydratovaného zrna anhydritu. [3] [23]

Citlivost anhydritových maltovin na vodu je vysoká. Aby proběhla úplná reakce, tak se teoretická spotřeba vody udává 26,4 g na 100 g anhydritu ($w=0,264$). [17]



Obrázek č. 13: Schéma hydratace anhydritu II na sádrovec [9] [23]

3.4.1 KOMPLEXNÍ SOLI

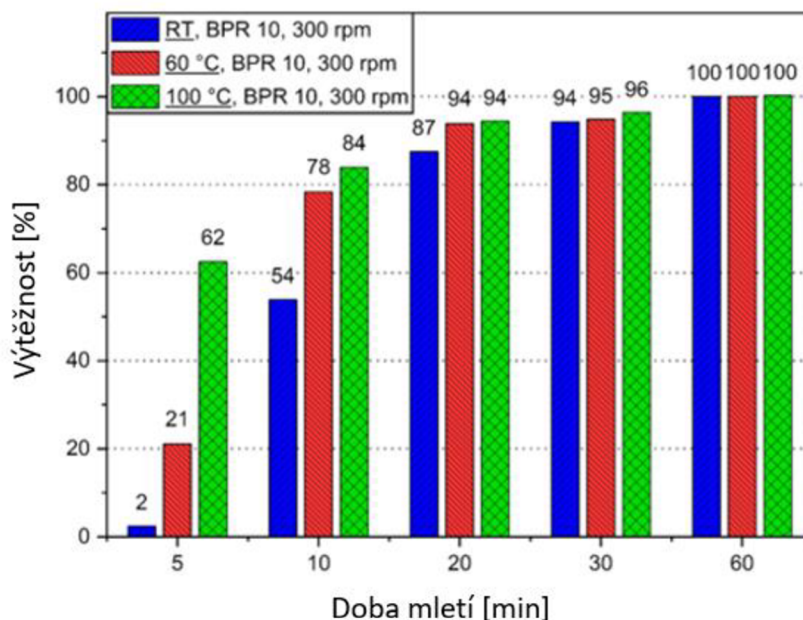
Při hydrataci vznikají různé druhy komplexních solí, kterými jsou např:

Syngenit: $K_2Ca(SO_4)_2 \cdot H_2O$

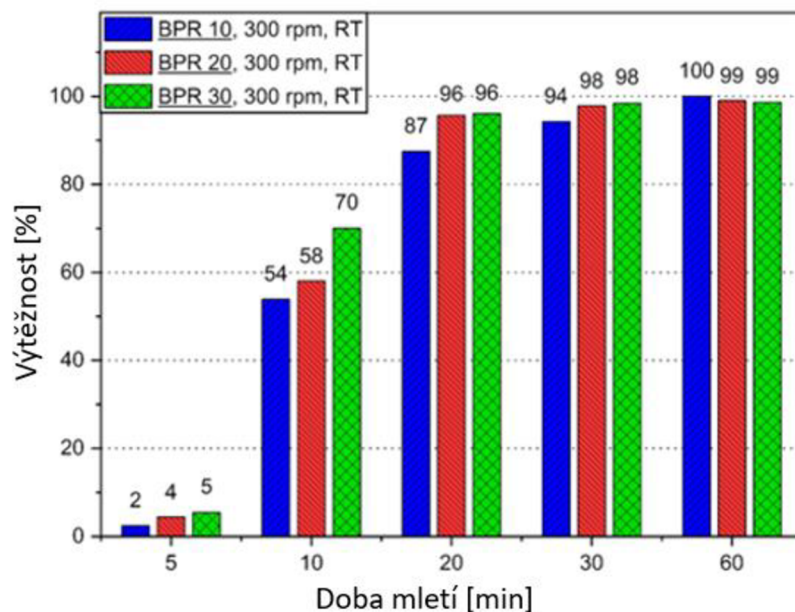
Syngenit je draselno-vápenatá sůl. Ta vzniká při modifikaci anhydritu za použití budiče K₂SO₄. Již v roce 1850 J. A. Philips syngenit vyráběl jako vedlejší produkt při procesu kvašení octa, poté byl v roce 1872 objeven jako minerál. V praxi se s ním můžeme setkat u cihelného zdiva ve výkvětech. Krystalizuje v monoklinické soustavě. Podle Mohsovy stupnice dosahuje tvrdosti 2,5. Syngenit lze vyrobit za

pomocí roztoků, které obsahují dostatek K_2SO_4 a $CaSO_4$, přičemž se roztok K_2SO_4 přidává do roztoku $CaSO_4$. [3] [24] [25]

Vedle toho je možné syngenit také získat syntetickou formou pomocí mechanochemické syntézy, kterou se zabývalo několik autorů. Schiefer a Plank [49] ve svém experimentu vyrobili syngenitové prášky pomocí mletí směsi síranu draselného a sádry (molární poměr 1:1) v planetovém mono mlýnu (Fritsch, model Pulverisette 6, Fe-Cr nerezová ocel 500 ml mlecí nádoba, 10 mlecích koulí z nerezové oceli, 3 z 30 průměr mm a 7 z průměru 20 mm) pro 5; 10; 20; 30 nebo 60 minut při 200 °C; 300 nebo 400 ot/min a pokojová teplota (RT), 60 °C nebo 100 °C s použitím poměru mlecí koule k prášku (BPR) 10; 20 nebo 30. Úprava teploty mlecí nádoby před syntézou prováděnou při zvýšených teplotách, byla dosažena umístěním nádoby na jednu hodinu do sušící komory. Po mletí byly příslušné produkty prosety (90 μ m mesh), zmrazeny kapalným dusíkem a skladovány v mrazáku při -18 °C, aby se zabránilo další reakci na syngenit. Každá syntéza byla provedena alespoň dvakrát. [49]



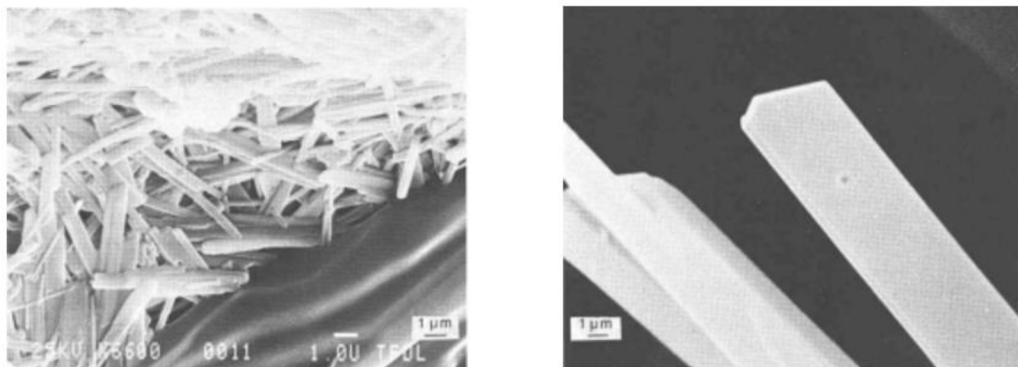
Obrázek č. 14: Graf znázorňující výtěžnost syngenitu v závislosti na době mletí při různých teplotách (RT; 60° nebo 100 °C) a pevném BPR 10 a 300 ot/min. [49]



Obrázek č. 15: Graf znázorňující výtěžek syngenitu v závislosti na době mletí při různých BPR (10; 20 nebo 30) při pevné rychlosti mletí 300 ot/min a při teplotě místnosti [49]

Eugsterit: $\text{Na}_4\text{Ca}(\text{SO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Jedná se o minerál, který má tenkou, vláknitou strukturu. Lze ho zpozorovat jako výkvěty na keramických cihlách vzájemně s dihydrátem síranu vápenatého. Nachází se ve společnosti s thenarditem (Na_2SO_4), halitem (NaCl), glauberitem $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2$ a dalších. Z důvodu, že tento minerál se vždy vyskytuje s dalšími minerály a také, že jeho krystaly jsou velmi malé, je zapotřebí ho vyrábět uměle. Spolu s thenarditem se eustregit vyskytuje v hrubší frakci. Naopak v jemnější frakci se vyskytuje s dihydrátem síranu vápenatého, a to z důvodu jeho přilnavého charakteru. Eustregit vyskytující se v přírodě má tloušťku krystalů 0,5–1,5 μm a délku kolem 40 μm . Krystaly eugsteritu, který je uměle vyráběný mají tloušťku 2–6 μm a délku 200 μm (viz obrázek č. 16). Mezi jeho vlastnosti patří jeho rozpustnost ve vodě a bezbarvost. Eugsterit je solný minerál, který vzniká vysrážením vlivem odpaření mořské vody, tedy tzv. evaporací. Je možné ho vyrobit uměle při 60 °C a je považován za stabilní. [36]



Obrázek č. 16: SEM snímek přírodního eugsteritu, vyskytující se spolu s halitem (vlevo); krystaly syntetického eugsteritu (vpravo) [36]

Další podvojně soli

Další podvojně soli vznikající při hydrataci anhydritu jsou např: Koktait $(\text{NH}_4)_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a Ferrinatrit $(\text{Na}_3\text{Fe}(\text{SO}_4)_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

3.5 VYUŽÍVÁNÍ ANHYDRITOVÝCH MALTOVIN V MINULOSTI

V minulosti jsme se mohli setkat v tzv. sádrovinami. Jednalo se o rychle tuhnoucí sádru, ke které se přidal vnitřní budič a poté proběhl výpal. Tyto sádroviny se používaly zejména na vnitřní omítky nebo také na ozdobné omítky. Mezi tyto sádroviny patří:

Keenův cement

Tento cement byl v 19. století patentován Richardem Wynn Keenem a jeho kolegou Johnem Greenwoodem. U Keenova cementu se používal jako vnitřní budič kamenec-síran hlinitodraselný $(\text{KAl}(\text{SO}_4)_2)$. Maltovina byla bílá, měla vysokou pevnost (20–35 MPa) a dala se brousit a leštit. Byla odolná vůči povětrnostním vlivům a používala se jako imitace mramoru.

Keenův cement bylo možné vyrobit jak z dihydrátu síranu vápenatého, tak i z hemihydrátu síranu vápenatého. U hemihydrátu je však tento proces časově i energeticky náročnější. Nejdříve se musel hemihydrát dostatečně pomlít. Po pomletí bylo zapotřebí ho rozpustit v horké vodě (80 °C) ve které byl přítomen již zmiňovaný síran hlinitodraselný. Ten byl přidán do vody v poměru 1:12 (1:13). Vzniklá směs se po vytvrnutí podrobila procesu výpalu (650-700 °C). Čím vyšší byla teplota výpalu,

tím Keenův cement vykazoval pomalejší proces tuhnutí a vyšší konečné pevnosti. Vzhledem k tomu, že výroba této maltoviny z rychle tuhnoucí sádry je časově náročná, tak se využívá výroby přímo ze sádrovce. Ten se nejdříve musí podrtit na velikost zrn 20–30 mm a poté se přidává do 10% roztoku síranu hlinitodraselného. Až dojde k vysušení, tak se maltovina vypálí na 600 °C a poté pomele. [3] [33]

Scottova sádrovina

Vznik této sádroviny probíhal přidáním vnitřního budiče CaO okolo 4,5–5 % k sádrovci a následných výpalem na 600 °C. Mezi výhody této sádroviny patří její zpracování při nízkých teplotách (do -10 °C), aniž by to mělo za následek jakékoliv nežádoucí účinky. [31]

De Wyldeho sádrovina

U této sádroviny se přidával k sádrovci jako vnitřní budič draselné vodní sklo okolo 4,5–5 %. Následně proběhl výpal při 150–200 °C. [1] [3]

Pariánská/boxarová sádrovina

Postup výroby je založen na stejném principu jako Keenův cement. U této sádroviny se přidával k sádrovci jako vnitřní budič borax s obsahem okolo 4,5–5 %, který byl rozpuštěn ve vodě. Poté byla vzniklá směs vysušena a následně vypálena při nízké teplotě po dobu 6 hodin. Čím větší měla budící přísada koncentraci, tím delší byl čas výpalu. Směs byla lepivější a pórovitější, avšak vlastnosmi se nelišila od Keenova cementu. [3] [33]

3.6 VYUŽÍVÁNÍ ANHYDRITOVÝCH MALTOVIN V SOUČASNOSTI

Anhydridové maltoviny se v současnosti používají pro samonivelační podlahy, potěry, stěrky, malty či omítky. Dále mezi její výhody patří požární odolnost nebo nízká objemová hmotnost, díky které nezatěžuje konstrukci. Její nevýhodou je však nasákavost, proto jsou tyto podlahy vhodné pouze do vnitřních suchých objektů. Na území České republiky se anhydrit netěží, dováží se ze zahraničí. Hlavním dodavatelem je Německo. [34]

4 DOSAVADNÍ VÝZKUM BUZENÍ ANHYDRITU VE SVĚTĚ

4.1 VNITŘÍ BUZENÍ FOSFOSÁDROVCE

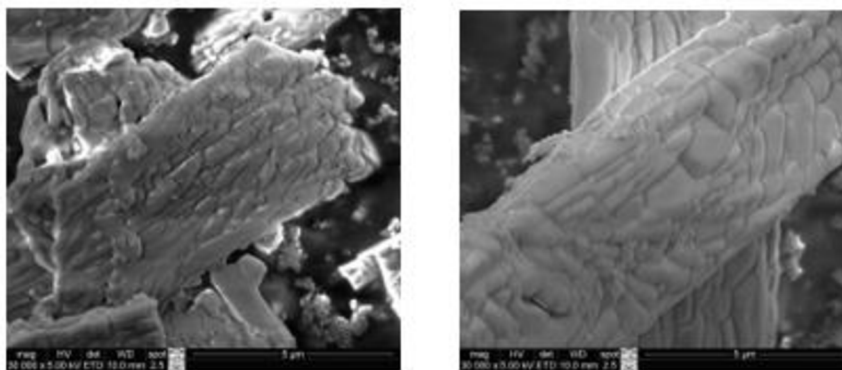
Výzkumnice Leškevičionė a Nezovičienė [42] z Kaunas University of Technology v Litvě zkoumaly vnitřní buzení fosfoanhydritu. Jejich cílem bylo zjistit vliv budících přísad na jeho fyzikální a mechanické vlastnosti. Na tento výzkum použily již zmiňovaný fosfosádrovec, který vznikl v akciové společnosti (JSC), Lifosa (Litva). Nejprve fosfosádrovec vypálily, sledovaly dobu tuhnutí a provedly SEM analýzu. Následně byl pomlet na specifický povrch a opět proveden proces tuhnutí. Na závěr byl zjišťován vliv budičů na dobu tuhnutí a konečné pevnosti v tlaku.

Tabulka č. 2: Průměrné chemické složení fosfosádrovy vzniklé v akciové společnosti (JSC), Lifosa (Litva) [42]

Chemické složení fosfosádrovce	
Název složky	Její obsah v %
CaO	31,9
SO ₃	46
R ₂ O ₃	1,02
P ₂ O ₅	0,6
F	0,14
Ostatní	0,4
Ztráta zapalováním	19,69
Nerozpustný v HCl	0,25

Jeho Ph ve vodní suspenzi = 4,7–4,8

Nejprve fosfosádrovec podrobily neutralizaci ve vápenné suspenzi, z důvodu odstranění kyselých nečistot, po které měl pH 11–11,5. Pro neutralizaci byl použit čistý 96% CaO s povrchem 320 m²/kg. Následně byl fosfosádrovec zfiltrován a vysušen při 100 ± 2 °C. Jeho měrný povrch dosahoval 392 m²/kg. Po jeho neutralizaci proběhl výpal v muflové peci při teplotě 800 °C a 900 °C s izotermickou výdrží 30 minut. Po tomto výpalu získaly produkt, v kterém dominuje nerozpustný anhydrit, jenž pomalu tuhne a tvrdne. Při výpalu na 800 °C vykazoval anhydrit počátek tuhnutí po 240 hod. a konec po 246 hod. Při výpalu na 900 °C byl zaznamenán počátek tuhnutí po 144 hod. a konec po 168 hod. Za účelem zjištění vlivu teploty výpalu na vlastnosti anhydritu byla provedena SEM analýza zrna (viz obrázek č.17).



Obrázek 17: SEM analýza fosfoanhydritu vypáleného na 800 °C (vlevo) a na 900 °C (vpravo) [42]

SEM analýza ukázala tvořící se kosočtverečné krystaly s nepravidelnými hranicemi a vrstvením. Při výpalu na 800 °C byly zpozorovány malé krystaly, nepravidelně uspořádané se zvlněným povrchem. Při výpalu na 900 °C vznikl hladší povrch bez mikroshluků (tvořící se při odchodu krystalické vody), které jsou polotavené. Krystaly jsou větší a tvoří slinuté agregáty. Převládají tabulkové mikrokrystalické agregáty.

Po SEM analýze bylo provedeno mletí anhydritu na specifický měrný povrch (600 ± 10 m²/kg). Materiál při výpalu na 900 °C je tvrdší, protože doba jeho mletí je 4x delší než u materiálu vypáleného na 800 °C. Při výpalu fosfosádrovce na 900 °C a následném mletí na specifický měrný povrch vykazuje anhydrit rychlejší počátky tuhnutí (5–8 hodin) než při výpalu na 800 °C. Pevnosti nabírá anhydrit až po 3–7 dnech. Tato doba je stále nedostatečná, a proto je potřeba přidat aktivační přísadu.

Aktivační přísady síran draselný (K₂SO₄) a síran sodný (Na₂SO₄) byly přidány k fosfosádrovci v množství 2–4 %. Přidáním těchto aktivátorů došlo ke zkrácení doby tuhnutí a zvýšené pevnosti v tlaku. Vzorky anhydritu vypáleného na 900 °C s přidáním 2 % K₂SO₄ vykazovaly nejrychlejší proces tvrdnutí a pevnost v tlaku po 28 dnech, která dosahovala 58,5 MPa. Pevnost v tlaku se stanovovala na vzorcích 2x2x2x cm³. Aktivační přísady zrychlují tuhnutí z důvodu vzniku komplexních solí, které vznikají již po jednom dni hydratace. V tomto případě za použití K₂SO₄ vzniká sůl syngenit a při použití Na₂SO₄ vzniká sůl glauberit, jejichž velké povrchy působí jako krystalizační centra, která předurčují rychlou hydrataci. [42]

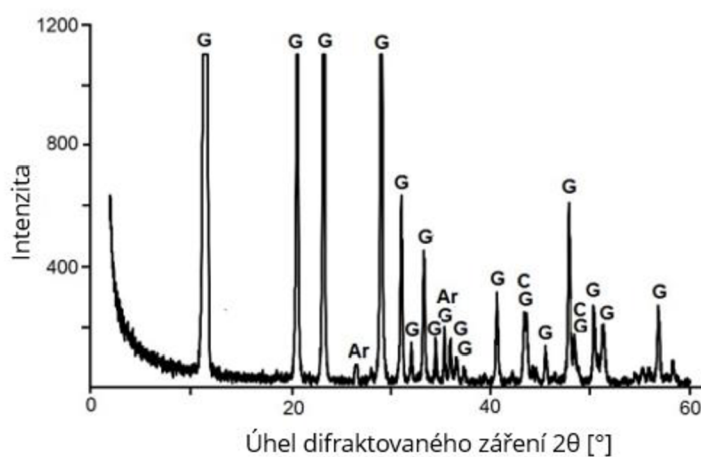
4.2 VNĚJŠÍ BUZENÍ ANHYDRITOVÉHO CEMENTU

Výzkumnice N. Kybartiene a D. Nizeviciene [43] z Kaunas University of Technology v Litvě zkoumaly nejprve hydrataci a dobu tuhnutí anhydritového cementu bez přidání budící přísady. Následně přidaly jako vnější budič síran hlinitodraselný ($\text{KAl}(\text{SO}_4) \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) a sledovaly jeho vliv na proces hydratace. Pro studium hydratace anhydritového cementu byl použit FGD sádrovec (viz tabulka č. 3) vypálený na 500–1000 °C.

Tabulka č. 3: Chemické složení jednotlivých složek FGD sádrovce [43]

Chemické složení energosádrovce	
Název složky	Její obsah v %
CaO	32,82
SO ₃	45,3
R ₂ O ₃	0,1
SiO ₂	0,5
Ztráta zapalováním	21,27

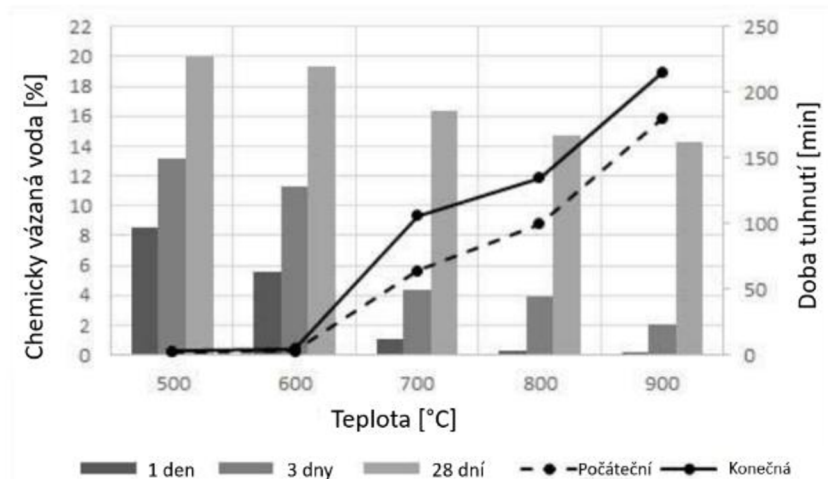
Sádrovec se dle XRD analýzy (viz obrázek č. 18) skládá z 97,32 % $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a 2,05 % CaCO_3 (aragonit a kalcit). Jeho Ph dosahuje hodnoty 6,33.



Obrázek 18: XRD analýza FGD sádrovce; indentifikace: G–sádrovec, C–kalcit, Ar–aragonit [43]

Po namletí FGD sádrovce ve Fritschově vibračním kotoučovém mlýně na specifický povrch 300 kg/m² proběhl výpal v muflové peci při teplotě v rozmezí 500–900 °C. Poté se sledovala doba tuhnutí a hydratace

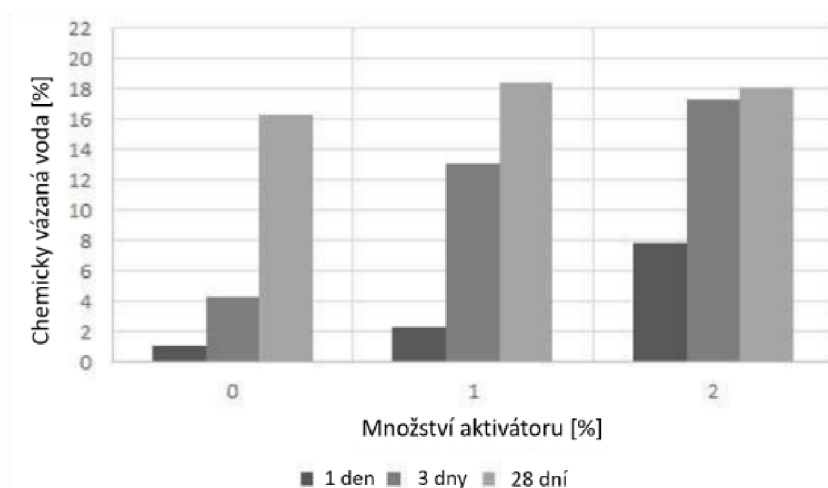
Tuhnutí: Podle výsledků (viz obrázek č. 19) nejrychleji tuhnul anhydritový cement po výpalu při 500 a 600 °C. Při 500 °C byl počátek tuhnutí 2 minuty a konec 3 minuty. Při 600 °C byl počátek tuhnutí 3 minuty a konec 5 minut. Nejpomalejší počátek tuhnutí vykazoval anhydrit vypálený při 900 °C.



Obrázek č. 19: Graf vyjadřující dobu tuhnutí a chemicky kombinovaný obsah vody hydratovaného anhydritového cementu vyrobeného při různých teplotách výpalu [43]

Hydratace: nejrychlejší hydratace dosáhl anhydrit vypálený při 500 °C. Obsah chemicky vázané vody po 28 dnech byl 20 %, naopak nejpomalejší hydratace proběhla u anhydritu vypáleného při 900 °C, u kterého byl obsah chemicky vázané vody po 28 dnech 14,2 %. Podle výsledků lze konstatovat, že vyšší teplota výpalu má negativní vliv na rychlost tuhnutí a proces hydratace.

Jako vnější budící přísada byl použit již zmiňovaný síran hlinitodraselný v množství 1 % a 2 %. Byl přidán k anhydritovému cementu, který byl vypálen na 700 °C a sledoval se jeho vliv na proces hydratace. Podle grafu (viz obrázek č. 20) je možné určit, že nejlépe hydratoval anhydrit, ke kterému bylo přidáno 2 % budiče. Ten obsahoval po jednom dni až 8 % chemicky vázané vody a po třech dnech 17 %. Konečný obsah vody po 28 dnech byl při použití aktivátorů 18 %. [43]



Obrázek č. 20: Graf vyjadřující vliv budící přísady na proces hydratace anhydritového cementu [43]

4.3 VLIV VNĚJŠÍCH AKTIVÁTORŮ NA TUHNUTÍ ANHYDRITU

Výzkumníci Manjit Singh a Mridul Garg [44] prováděli v kampusu CBRI ve městě Roorkee v Indii výzkum fosfosádrovce. Singh a Garg [44] použili fosfosádrovec (viz tabulka č. 4) získaný od Southern Petrochemical Industries, Tuticorin (Indie). Fosfosádrovec nejprve podrobili čištění, poté proběhl výpal na 500–1000 °C a následně SEM analýza. Na závěr byl zkoumán vliv různých budičů na dobu tuhnutí a pevnosti v tlaku, který zkoumali na anhydritu vypáleném při 1000 °C.

Tabulka č. 4: Chemické složení použitého fosfosádrovce [44]

Chemické složení fosfosádrovce	
Název složky	Její obsah v %
P ₂ O ₅	0,47
F	0,86
Organické Látky	0,59
SiO ₂ nerozpustný v HCl	0,29
Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃	0,54
CaO	31,09
MgO	1,31
SO ₃	43,21
Na ₂ O	0,29
Ztráta zapalováním	18,38

Fosfosádrovec je bohatým zdrojem síranu vápenatého nesoucí nečistoty fosfátů, fluoridů, organických látek a alkálií. Tyto nečistoty znemožňují přímé použití

fosfosádrovce ve stavebních materiálech kvůli jejich špatnému vlivu na normální tuhnutí a tvrdnutí cementů i páleného sádrovce. Proto je zapotřebí před výpalem fosfosádrovec podrobit čištění, které lze provést více způsoby v závislosti na chování nečistot, zejména P_2O_5 a F, které mohou být různého typu:

(a) rozpustné ve vodě – velká část P_2O_5 a F existuje na povrchu krystalů sádry a v mezerách aglomerovaných krystalů jako H_3PO_4 , $Ca(H_2PO_4) \cdot H_2O$, NaF a Na_2SiF_6

(b) část P_2O_5 a F v mřížce sádry, která vstoupila do tuhého roztoku se sádrou náhradou iontů HPO_4^{2-} , FPO_3^{2-} a AlF_5^{2-} za SO_4^{2-} ionty, protože tyto krystaly mají identický mřížkový parametr a patří do analogické prostorové skupiny

(c) nerozpustná forma jako $Ca_3(PO_4)_2$ a CaF_2

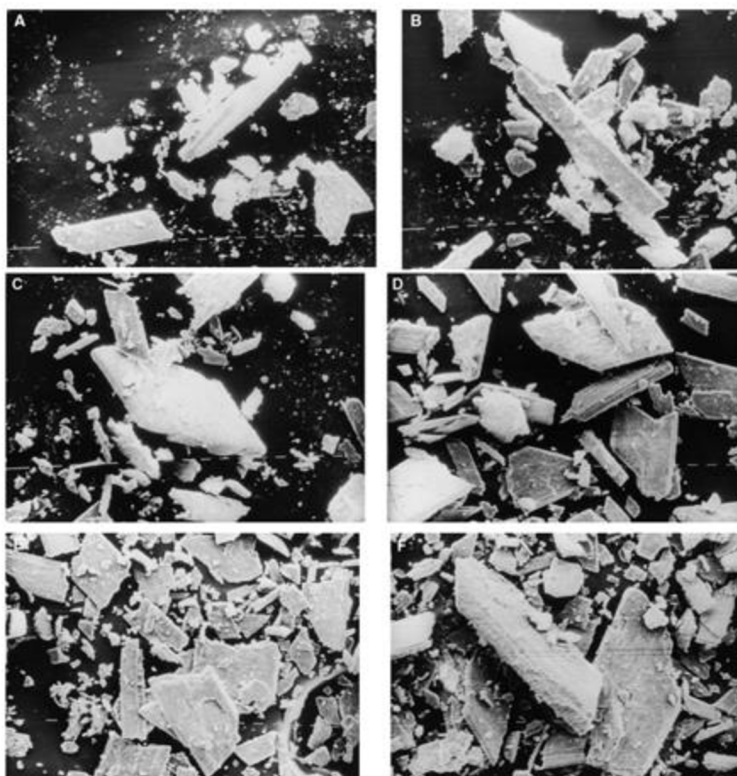
Nečistoty rozpustné ve vodě P_2O_5 a F se dají z fosfosádry snadno odstranit promytím běžnou vodovodní vodou. Nicméně P_2O_5 okludovaný ($CaHPO_4 \cdot 2H_2O$) v krystalech sádry se poměrně obtížně odstraňuje kvůli jeho nízké rozpustnosti. Pevnost cementu a pálené sádry s postupující hydratací je nepříznivě ovlivněna pomalým rozpouštěním $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$. Bylo pozorováno, že během zahřívání fosfosádrovce na vysokou teplotu se nečistota $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ přeměňuje na pyrofosforečnan vápenatý (CaP_2O_7), který je ve vodě nerozpustný a tedy neškodný. To bylo potvrzeno zjištěním nepřítomnosti fosforečnanů v extraktu připraveném třepáním anhydritu připraveného z fosfosádrovce v nasycené vápenné vodě po dobu čtyř hodin. [44]

Vzorky fosfoanhydritu byly testovány na obsah nečistot. Výsledky jsou uvedeny v tabulce č. 5. Je vidět, že nedochází k žádné výrazné změně v obsahu fosforečnanů, ale obsah fluoridů po výpalu mírně vzrostl. Organická hmota byla z velké části odstraněna při žihání fosfosádrovce.

Tabulka č. 5: Obsah nečistot v anhydritovém cementu [44]

Teplota výpalu fosfosádrovce [°C]	Složky [%]	
	P ₂ O ₅	F
Fosfosádrovec (ref.)	0,47	0,86
500	0,54	0,92
600	0,56	0,95
700	0,56	0,96
800	0,57	0,97
900	0,57	0,97
1000	0,58	0,98

Výpal fosfosádrovce proběhl v muflové peci při teplotě 500–1000 °C. Při výpalu na 1000 °C se velikost prizmatických krystalů zvýšila v souvislosti s občasnou tvorbou krystalů kosočtvercového tvaru s ostrými hranicemi (viz obrázek č. 21). Tvorba euedrických prizmatických krystalů a přeměna pseudoamorfních krystalů rozpustného anhydritu na mikrokristality s ostrými hranami a rovnoměrným vrstvením by mohla být rozhodujícím faktorem pro optimální vývoj pevnosti ve fosfoanhydritovém cementu.



Obrázek č. 21: Mikrostruktura anhydritového cementu vyrobeného při A) 500 °C, B) 600 °C, C) 700 °C, D) 800 °C, E) 900 °C a F) 1000 °C [44]

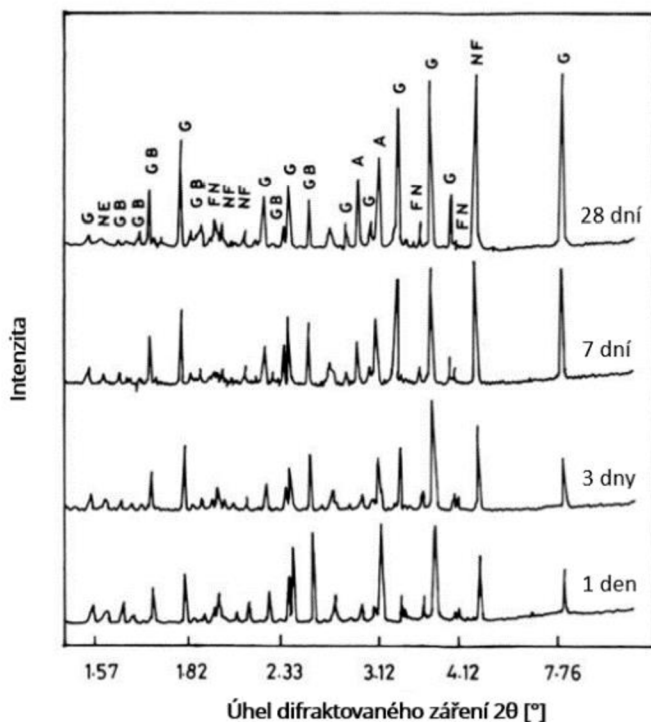
Následně byl studován vliv aktivátorů, kterými byly: síran sodný, síran železnatý, síran amonný, síran draselný, dichroman draselný, chlorid vápenatý a hydroxid vápenatý. Pro zkoumání vlivu aktivátorů byl vybrán anhydrit vypálený při teplotě 1000 °C, protože se prokázal svou stabilní strukturou, která vznikla v důsledku těsné blízkosti obsahů P₂O₅ a F. V tabulce č. 6 lze pozorovat počet a množství zkoušených aktivátorů a jejich vliv na dobu tuhnutí.

Podle ASTM:C61-1993 je tuhnutí anhydritové omítky povoleno v rozmezí 20–360 min. Dle těchto požadavků fosfoanhydrit vyhověl. Po přidání všech kombinací aktivátorů se tento čas zkrátil a pevnost po 28 dnech odpovídala požadavkům podle normy ASTM:C61-50-1981 na minimální pevnost 17 MPa. Maximální pevnosti bylo dosaženo při použití kombinace aktivátorů 1,5 % Na₂SO₄ a 0,5 % FeSO₄, která činila 38,9 MPa. V tabulce č. 6 je viditelný přehled všech dosažených pevností vlivem odlišných budících přísad. [44]

Tabulka č. 6: Přehled dosažených pevností vlivem odlišných budících přísad [44]

Ozn.	Budící přísady [%]	Doba tuhnutí [min]	Pevnost v tlaku [MPa]			
			1 den	3 dny	7 dní	28 dní
1.	(NH ₄) ₂ SO ₄					
	1.0	275	1,35	5,5	5,8	24,3
	2.0	260	1,3	5,4	8,6	32,23
	3.0	240	5,2	9,62	15,2	36
2.	Ca(OH) ₂ (3%)+CaCl ₂ (0,5%)+Na ₂ SO ₄ (2%)	200	13,16	18,42	28,7	37,2
3.	Ca(OH) ₂ (3%)+CaCl ₂ (0,5%)+Na ₂ SO ₄ (2%)	180	12,3	20,7	23,7	36
4.	K ₂ Cr ₂ O ₇ (1%)+K ₂ SO ₄ (1%)	260	2,1	13	3,3	32,9
5.	Na ₂ SO ₄ (1,5%)+FeSO ₄ (0,5%)	200	5,5	12,5	25,3	38,9

Vznik komplexních solí (glaberitu a ferinatirtu), sádrovce a nepřeměněného anhydritu po 28 dnech hydratace odkazuje obrázek č. 22.



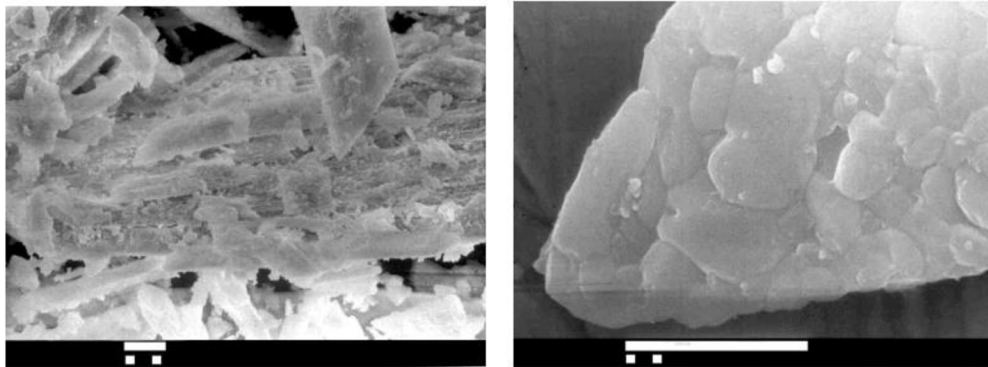
Obrázek č. 22: RTG analýza hydratovaného anhydritu G-sádrovec, NF- $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, FN-ferinatirt, GB-glaberit. Použitý budič: $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O} + \text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ [44]

4.4 VLIV AKTIVAČNÍCH PŘÍRAD NA PEVNOSTI FOSFOANHYDRITU

Výzkumník Cesniene [45] z Lithuanian Energy Institute v Kaunasu v Litvě se zabýval vlivem fosfatických nečistot obsažených ve fosfosádrovci na tuhnutí a tvrdnutí anhydritu. Nejprve fosfosádrovec získaný z Kola apatitu podrobil neutralizaci ve vápenné suspenzi. Po vysušení byl vypálen při teplotě 400 °C, 600 °C, 800 °C. Po výpalu byl vzniklý fosfoanhydrit pomlet.

Při výpalu na 400 °C ukázala rentgenová analýza vznik anhydritu i zbytky hemihydrátu. Hloubková analýza byla provedena pouze však u fosfoanhydritu vypáleném při 600 °C a 800 °C. Rentgenová analýza vykazovala linie, které byly velmi podobné. Při zkoumání mikroskopem ale zpozoroval odlišnou strukturu zrna anhydritu. Anhydrit vypálený při 600 °C vykazoval porézní krystaly, naopak při výpalu na 800 °C měl anhydrit krystaly indiskrétní (viz obrázek č. 23). Tato odlišná

struktura, ovlivňuje měrný povrch, který je při výpalu na 800 °C až dvakrát menší. Vlivem toho dosahuje vyšších konečných pevností.



Obrázek č. 23: SEM analýza zrna anhydritu po výpalu na 600 °C (vlevo) a na 800 °C (vpravo) [45]

Výsledky provedených experimentů neutralizovaného a vypáleného fosfosádrovce se vykazují dobrými pevnostními vlastnostmi. Avšak doba tuhnutí, která překračuje až dva dny je příliš dlouhá. Pro zkrácení doby tuhnutí lze použít aktivační přísady. V tomto případě byly použity: síran draselný K_2SO_4 , síran sodný Na_2SO_4 a síran amonný $(NH_4)_2SO_4$. Tyto aktivační přísady byly přidány k vypálenému anhydritu, jedná se tak o aktivační přísady vnější.

V tabulce č. 7 je srovnání konečných pevností anhydritu vypáleném při 800 °C, při použití 2 % K_2SO_4 , 2 % Na_2SO_4 a 4 % $(NH_4)_2SO_4$. Při použití těchto aktivátorů se zkrátil proces tuhnutí na 3–6 hodin. Největších pevností dosahoval anhydrit s použitím 2 % K_2SO_4 . Přestože nejvíce bylo použito $(NH_4)_2SO_4$ v množství 4 %, tak se plasticita pasty výrazně zvýšila a tento aktivátor by se mohl používat jako změkčovadlo. Vyšší obsah nečistot P_2O_5 měl negativní vliv na konečné pevnosti (viz tabulka č. 7). Přírodní anhydrit dosáhl nižších pevností než fosfoanhydrit a jeho doba tuhnutí byla více jak 10 hodin. Tudíž přírodní anhydrit s přidáním aktivačních přísad nevykazoval dobré fyzikálně-mechanické vlastnosti. [45]

Tabulka č. 7: Vliv aktivačních přísad na vlastnosti fosfoanhydritu [45]

Pevnost v tlaku [MPa]						
P ₂ O ₅ [%]	2 % K ₂ SO ₄		2 % Na ₂ SO ₄		4 % (NH ₄)SO ₄	
	Vlhký vzorek	Suchý vzorek	Vlhký vzorek	Suchý vzorek	Vlhký vzorek	Suchý vzorek
0,6	27,3	42,1	21,7	41,4	19,7	33,8
1,2	23,8	41,7	18,8	38,3	18,7	32,9
1,7	21,9	39,1	17,3	33,3	16,4	28,1
2,5	20,5	34,5	15	29,9	12,5	27,6
Přírodní anhydrit	14,7	30,1	12,7	25,3	12,8	26,6

*W/A fosfoanhydritu – 0,35; přírodního anhydritu – 0,32

4.5 ANHYDRITOVÉ POJIVO VZNIKLÉ VÝPALEM FOSFOSÁDROVCE

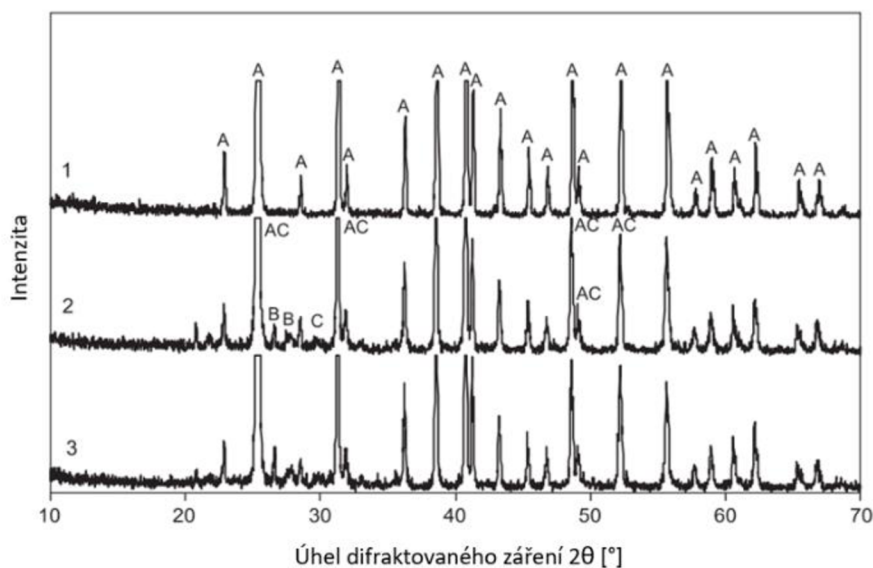
Výzkumnice Leškevičiene a Nizevičiene [46] z Kaunas University of Technology v Litvě zkoumaly možnost použití fosfosádrovce po výpalu, jako anhydritové pojivo. Byl studován vliv teploty výpalu, spec. měrného povrchu na dobu tuhnutí, SEM analýza a vliv budících přísad (prach z kuplové pece, mleté sklo a jí) na počátek tuhnutí a pevnosti v tlaku.

Fosfosádrovec byl zneutralizovaný volným CaO (96 %, 320 m²/kg) ve vodní suspenzi, po které jeho pH bylo 11–11,5. Poté byl vysušen v prostředí 100±2 °C a následně byl vypálen v muflové peci při 800–900 °C po dobu 30 minut. Po výpalu byly přidány budící přísady (viz tabulka č. 8). Vzorky byly vytvrzeny v prostředí s relativní vlhkostí 90 % po dobu 28 dnů. Pevnost se stanovila na vzorcích o rozměrech 2x2x2 cm.

Tabulka č. 8: Složení vypálených směsí při 800 °C a 900 °C [46]

Číslo směsi	Obsah složek [%]			
	Fosfosádrovec	Prach z kuplové pece	Mleté sklo	Jíl
1	100	–	–	–
2	95	5	–	–
3	95	–	5	–
4	90	–	5	5
5	85	–	5	10

Dále byla provedena XRD analýza anhydritového pojiva s různými typy budičů (viz obrázek č. 24)



Obrázek č. 24: XRD analýza anhydritového pojiva vypáleného při 900 °C. 1: s přísadou 1, 2, 3. 2: s přísadou 4. 3: s přísadou 5 (viz tabulka č. 8). A–anhydrite B–anorthite C–gehlenite [46]

Počátek a konec tuhnutí fosfoanhydritu po výpalu na 800–900 °C je znázorněn v tabulce č. 9. Nerozemletý anhydrit vypálený na 800 °C s měrným povrchem 350 m²/kg vykazoval počátek tuhnutí po 240 minutách a konec po 246 minutách. Při výpalu na 900 °C s měrným povrchem 300 m²/kg se jeho počátek tuhnutí zkrátil na 144 minut a konec na 168 minut.

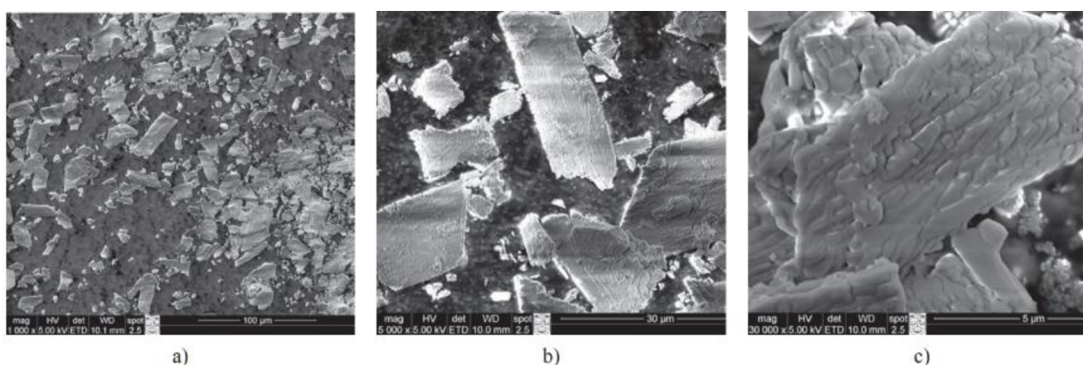
Ze získaných výsledků lze shrnout, že při namletí anhydritu (800 i 900 °C) na specifický měrný povrch (600 m²/kg) se počátek i konec tuhnutí výrazně zrychlil. Vliv vyšší teploty i specifického měrného povrchu má pozitivní vliv na dosažené pevnosti (viz tabulka č. 9).

Tabulka č. 9: Charakteristické vlastnosti anhydritového pojiva, čas tuhnutí a pevnosti v tlaku vytvrzených vzorků [46]

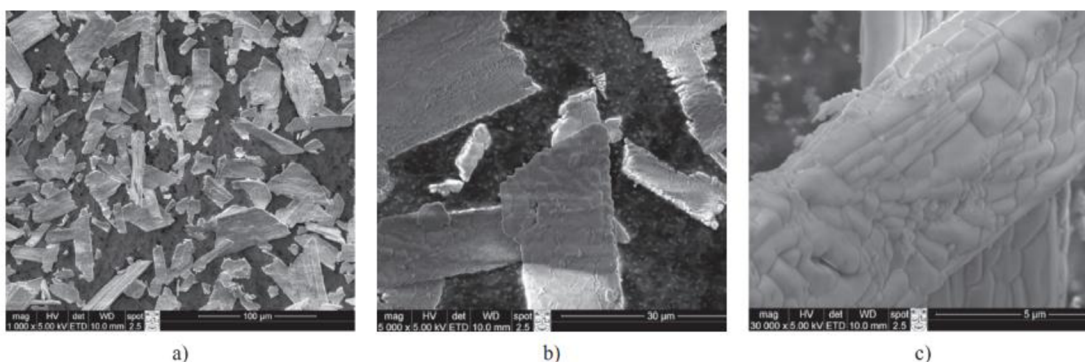
Číslo směsi	Kalcinační teplota [°C]	Měrná hmotnost [m ² /kg]	W/A	Čas tuhnutí [h:min]		Pevnost v tlaku [MPa]			
				Počátek	Konec	3 dny	7 dní	28 dní	Suchý vzorek
1*	800	350	0,55	240:00	246:00	–	–	–	–
1	800	600	0,34	8:30	9:30	–	–	9,51	15,44
2	800	600	0,34	2:06	2:31	7,44	9,01	10,86	15,76
3	800	600	0,34	0:35	1:00	10,1	12,5	15,17	23,82
4	800	600	0,34	5:20	6:15	2,21	4,49	8,57	13,15
5	800	600	0,34	4:06	7:29	–	–	7,33	12,6
1*	900	300	0,37	144:00	168:00	–	–	–	–
1	900	600	0,29	5:45	8:20	–	5,16	15,72	16,24
2	900	595	0,29	0:40	0:52	7,98	9,51	16,18	18,52
3	900	600	0,29	0:13	0:38	11,7	16,1	18,75	30,74
4	900	590	0,29	0:26	0:42	13,1	15	16,8	24,78
5	900	595	0,29	0:52	1:10	8,31	9,09	13,16	18,73

*nemleté anhydritové pojivo

Následně byla provedena analýza mikrostruktury materiálu. Obrázek č. 25 zobrazuje krystaly anhydritu po výpalu na 800 °C o malé velikosti nepravidelného uspořádání. Zvlňný povrch lze pozorovat na obrázku č. 25 c. Je tedy možné usoudit, že mikrotrhliny v krystalové struktuře vznikly při odpařování krystalizační vody. U anhydritu vypáleného při 900 °C (viz obrázek č. 26) je povrch hladší, roztavený a bez mikrotrhlin. Krystaly jsou větší a tvoří tvrdé aglomerované agregáty, nejčastěji tabulkové mikrokrytalické agregáty. Tento anhydrit je také tvrdší, protože doba mletí na stejný specifický povrch byla až 4x delší.



Obrázek č. 25: SEM analýza anhydritového pojiva vypáleného na 800 °C; a) b) c) rozdílné zvětšení [46]



Obrázek č. 26: SEM analýza anhydritového pojiva vypáleného na 900 °C; a) b) c) rozdílné zvětšení [46]

Po přidání aktivačních přísad (prachu z kuplové pece a mletého skla) se snížila doba tuhnutí a zvýšila raná pevnost v tlaku zejména u anhydritu vypáleném při 900 °C (viz tabulka č. 9). Z výsledků výzkumu vyplývá, že přísady s vyšší alkalitou zlepšují vazbu i pevnosti. To se potvrdilo u mletého skla, které má pH 10,2–10,3, oproti prachu z kuplové pece s pH 9,1–9,2. Je možné usoudit, že neutralizovaný fosfosádrovec při výpalu obsahuje oxid vápenatý (CaO), který je přítomen v systému jako alkalické sloučeniny Na⁺ a K⁺. Ty jsou přítomny v aktivačních přísadách a urychlují tak vazbu anhydritu.

Tabulky č. 9 popisuje, že u anhydritu s přísadou 5 % jílu a 5 % mletého skla probíhá vazba a tvrdnutí rychleji než bez jejich přidání. Po 3 dnech při výpalu na 900 °C dosahují pevnosti v tlaku až 13,14 MPa. Při použití 10 % jílu a 5 % mletého skla byla konečná pevnost vyšší, avšak průběh nárustu pevností pomalejší. Nejlepších fyzikálně mechanických vlastností dosáhl anhydrit s přísadou 5 % mletého skla: počátek tuhnutí 13 minut a konec tuhnutí 38 minut. Pevnost v tlaku suchých vzorků byla 30,74 MPa. [46]

4.6 VLIV DEHYDRATAČNÍ TEPLoty SÁDROVCE A ALKALICKÝCH PŘÍRAD NA VLASTNOSTI ANHYDRITOVÉHO CEMENTU

Výzkumníci V. Leskeviciene, I. Sarlauskaite, D. Nizeviciene, N. Kybartiene [48] z Litvy zkoumali při dehydrataci sádrovce 800 °C a 900 °C vliv přísad na vlastnosti anhydritového pojiva (viz tabulka č. 11). Pro tento výzkum byl použit sádrovec z firmy Lach-Ner v ČR. Sádrovec disponoval čistotou 99 %, specifickým povrchem 638 m²/kg,

pH=8,28, při poměru vody a pevného materiálu W/A=10. Po zahřátí anhydrit nebyl rozemlet a byla provedena jeho SEM analýza i po přidání budičů.

Jako přísady byly použity průmyslové a domovní odpady v množství 5 %: Broušené sklo (domácí odpad – úlomky zeleného lahvového skla), nízkopeční prach (průmyslový odpad z výroby minerální vlny) a hlína z lokality Krunka (viz tabulka č. 10)

Hydratace anhydritového pojiva byla omezena v některých zvolených časových intervalech (po 2 hodinách; po 1, 7, 28 dnech). Pevnost v tlaku byla měřena po 28 dnech na vzorcích 2x2x2x cm, které byly vytvrzeny v prostředí s relativní vlhkostí 90 %. [48]

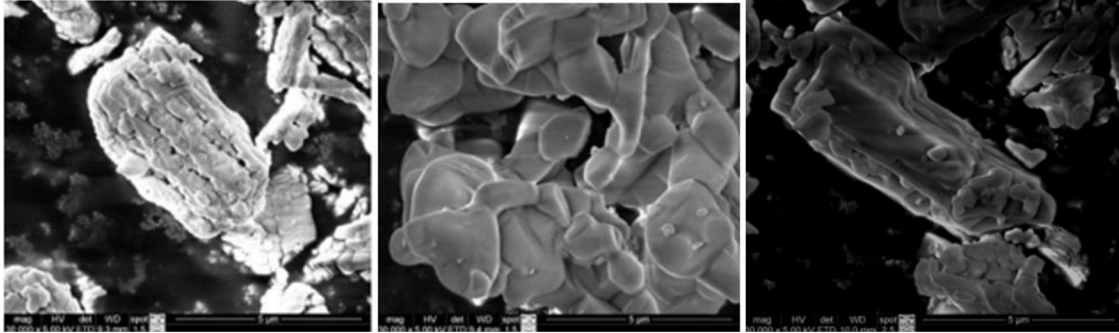
Tabulka č. 10: Složení směsí [48]

Číslo směsi	Obsah složek [%]			
	Sádrovec	Broušené sklo	Nízkopeční prach	Jíl
I	100	—	—	—
II	95	5	—	—
III	95	—	5	—
IV	95	—	—	5

Tabulka č. 11: Charakteristické vlastnosti anhydritového cementu [48]

Číslo směsi	Teplota výpalu [%]	Měrný povrch [m ² /kg]	W/A	Doba tuhnutí [den, h, min.]	
				Počátek	Konec
I	800	525,8	0,5	2 dny	3 dny
	900	228,3	0,43	1 den	3 dny
II	800	289,5	0,37	1 den 53 min	2 h 16 min
	900	192,6	0,31	2 h	4 h
III	800	283,3	0,43	2 h 8 min	4 h 25 min
	900	243	0,36	1 h 32 min	2 h 39 min
IV	800	541,3	0,52	1 den	5 dní
	900	396	0,46	1 den	5 dní

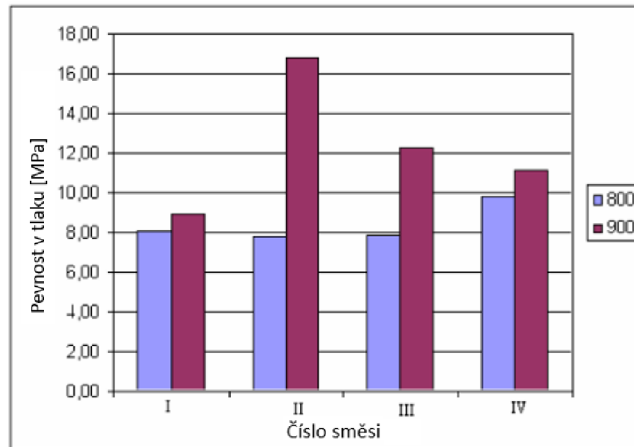
Po dosažení výsledků doby tuhnutí byly provedeny studie mikrostruktury materiálu (viz. obrázek č. 27). Pro srovnání je přiložena SEM analýza nevypáleného sádrovce.



Obrázek č. 27: SEM analýza anhydritu získaného po zahřátí sádrovce bez přísad při teplotách 800 °C (vlevo), 900 °C (uprostřed) a nevypálený sádrovec (vpravo) [48]

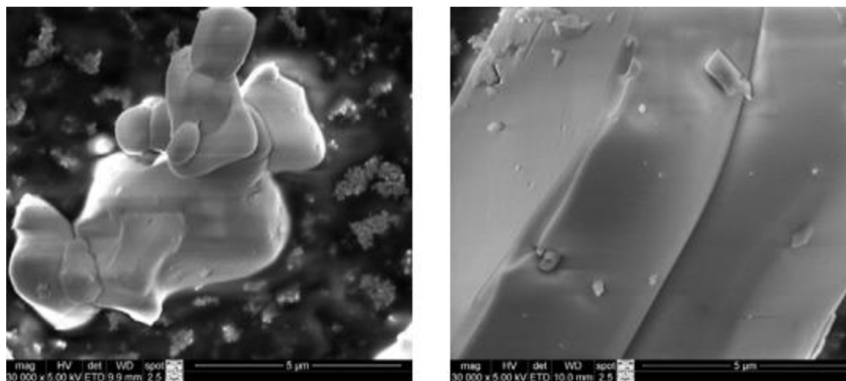
Krystaly anhydritu po zahřátí sádrovce na 800 °C (viz obrázek č. 27 vlevo) měly strukturu nepravidelného hranolu, tak jako tomu bylo u sádrovce (viz obrázek č. 27 vpravo). Povrch byl zvrásněný, lze tedy předpokládat, že vznik mikrotrhlin byl způsoben při odpařování krystalizační vody ze zkoumaného materiálu. Oproti tomu krystaly anhydritu zahřáté na 900 °C byly hladké bez mikrotrhlin a tvořily velké aglomeráty (viz obrázek č. 27 uprostřed).

Vzniklé krystalové struktury měly také rozdílný specifický měrný povrch (viz tabulka č. 11), který byl u anhydritu vypáleném při 800 °C (525,8 m²/kg) a u anhydritu vypáleném na 900 °C (228,3 m²/kg). Rozdíl byl téměř dvojnásobný. K získání anhydritu po výpalu na 800 °C (W/A-0,5) bylo potřeba více vody než u anhydritu, který byl vypálen při 900 °C (W/A-0,43). Podle obrázku č. 28, který znázorňuje pevnosti v tlaku, bylo zjištěno, že při výpalu na 900 °C všechny vzorky dosahují vyšších pevností.

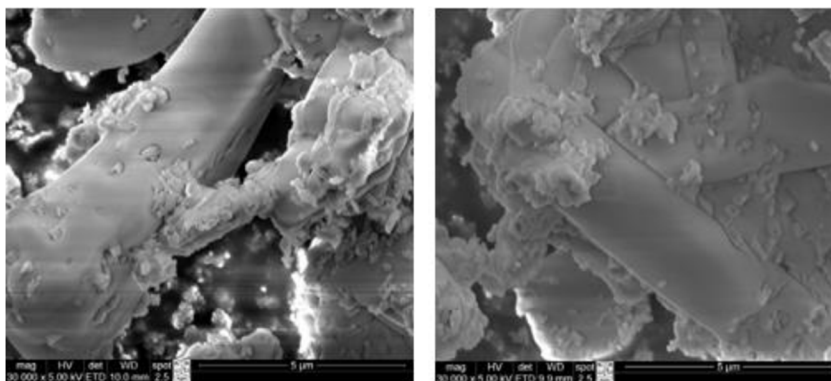


Obrázek č. 28: Graf znázorňující vliv přísad a teploty ohřevu (800 a 900 °C) na pevnost vzorků v tlaku po 28 dnech vytvrzování [48]

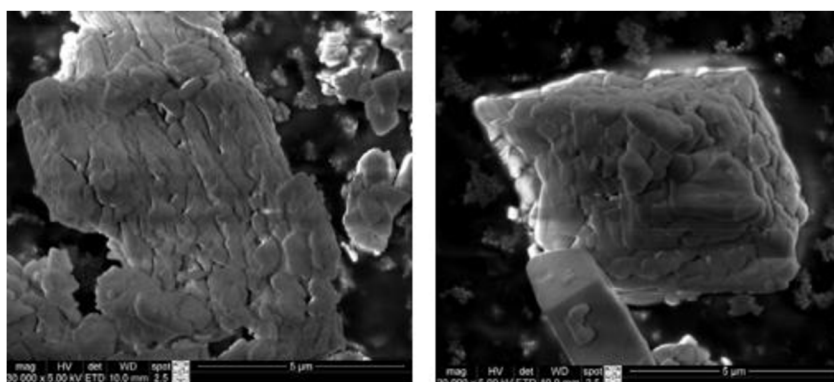
Nejlepší vlastnosti byly zjištěny u vzorků vytvořených za použití anhydritového pojiva vytvořeného při 900 °C s 5 % přísady broušeného skla. Specifický povrch tohoto materiálu vykazoval nejnižší hodnoty. K vytvoření vzorků bylo potřeba nejméně vody. Pevnost v tlaku u těchto vzorků byla dvakrát vyšší ve srovnání s látkou bez přísad získanou při 800 °C. Počáteční doba tuhnutí anhydritového pojiva získaného ze sádry s přísadou (5 % broušené sklo nebo nízkopeční prach) se zkrátila z 1–2 dnů (bez přísad) na 1,5–2 hodiny. Naopak při použití 5 % jílu jako přísady se doba tuhnutí prodloužila až na 5 dní (viz tabulka č. 11).



Obrázek č. 29: SEM analýza anhydritu získaného po zahřátí sádry s přísadou broušeného skla při teplotách 800 °C (vlevo) a 900 °C (vpravo) [48]



Obrázek č. 30: SEM analýza anhydritu získaného po zahřátí sádry s přísadou nízkopečního prachu při teplotách 800 °C (vlevo) a 900 °C (vpravo) [48]



Obrázek č. 31: SEM analýza anhydritu získaného po zahřátí sádry s přísadou jílu při teplotách 800 °C (vlevo) a 900 °C (vpravo) [48]

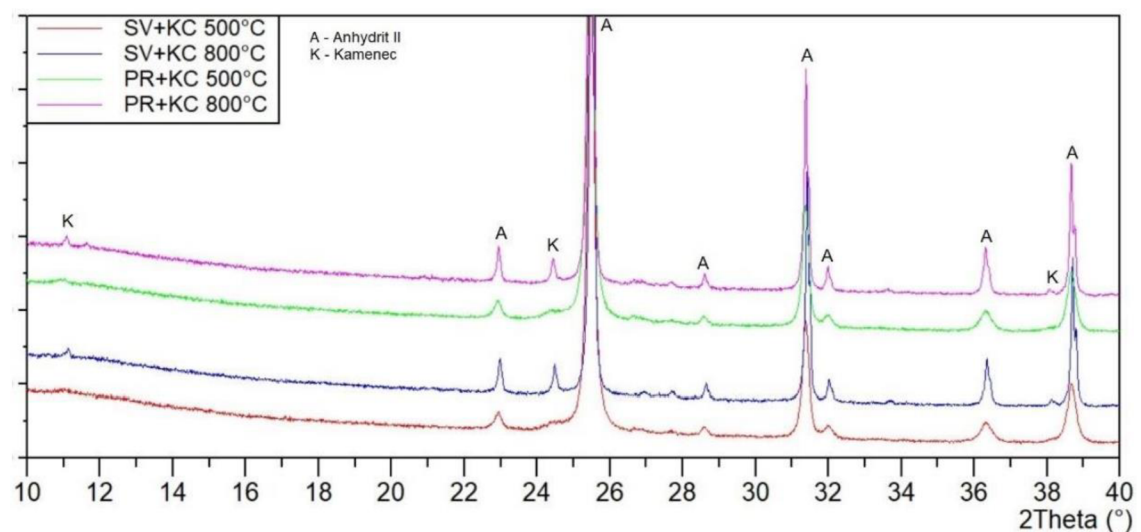
Pomocí SEM analýzy byl zjištěn vliv přísad a teploty na krystalickou strukturu anhydritového pojiva. Přísady 5 % broušeného skla a nízkopečního prachu vyvolávají tvorbu aglomerátů krystalů anhydritu zahříváním sádrovce na teplotu 900 °C. Zatímco u vzorků anhydritu s 5 % přísady jílu se krystalické aglomeráty netvoří. Dále bylo zjištěno, že tyto krystaly jsou podobné krystalům anhydritu bez přísad získaných při 800 °C (viz obrázek č. 27 vlevo). Z toho důvodu tento vzorek dosahoval nepříznivých výsledků. [48]

5 SOUČASNÉ POZNATKY BUZENÍ ANHYDRITU NA ÚSTAVU THD

Při zabývání se problematikou na téma buzení anhydritových maltovin se na ústavu THD v prvopočátcích provádělo testování vnějších budičů. Jako neúčinnější se ukázal síran sodný a síran draselný, a to současně v kombinaci s portlandským cementem.

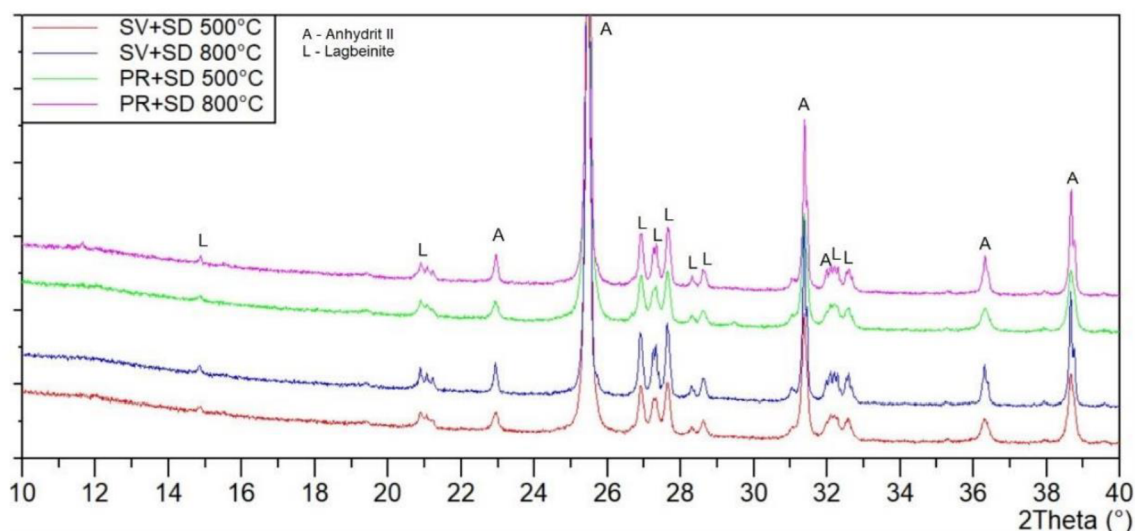
Při použití těchto budičů bylo na anhydritovém pojivu dosahováno pevností v rozmezí 20–35 MPa. Nejvíce se používal síranový budič (síran hlinito-draselný), též známý jako kamenec. Aby vznikl anhydrit II, tak se vzorek vypaloval na 600 °C po dobu 5 hodin, při nárustu teploty 150 °C za hodinu. Nevýhodou tohoto procesu byla tvorba anhydritu III, který je nestabilní. Zjistilo se, že mezi nejméně vhodné budiče patří alkalické budiče (vodní sklo a vysokoteplotní popílek).

Bakalářská práce navazuje na studie Adamekové [33] a Kantorové [34], které se rovněž zabývaly výzkumem vnitřního buzení. Adameková [33] ve své studii zkoušela 3 typy různých budičů, kterými byly: síran sodný, síran hlinito-draselný (kamenec) a síran draselný. Všechny budiče byly použity v 10% koncentraci. Vnitřní budiče byly vyzkoušeny na chemosádrovci a na síranu vápenatém, přičemž teploty výpalu byly 500 °C a 800 °C. Při vyhodnocení síranu sodného a hlinito-draselného XRD analýzou (viz obrázek č. 32), byla zjištěna vedle difrakční linie anhydritu pouze linie nezreagovaných částí budičů.



Obrázek č. 32: XRD analýza Adamekové, použité budič: síran hlinito-draselný (kamenec); A-anhydrit, K-kamenec [3]

Při použití budiče síranu draselného byla pomocí XRD analýzy (viz obrázek č.33) mimo anhydritu II identifikována nová fáze minerál langbeinit. [3]

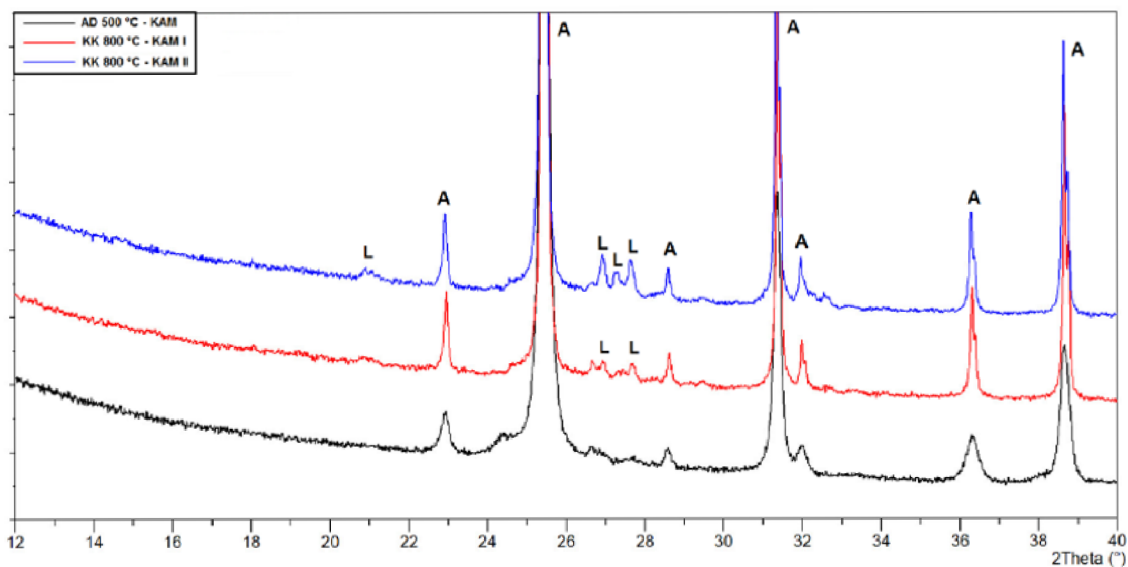


Obrázek č. 33: XRD analýza Adamekové, použitý budič: síran draselný; A-anhydrit, L-langbeinit [3]

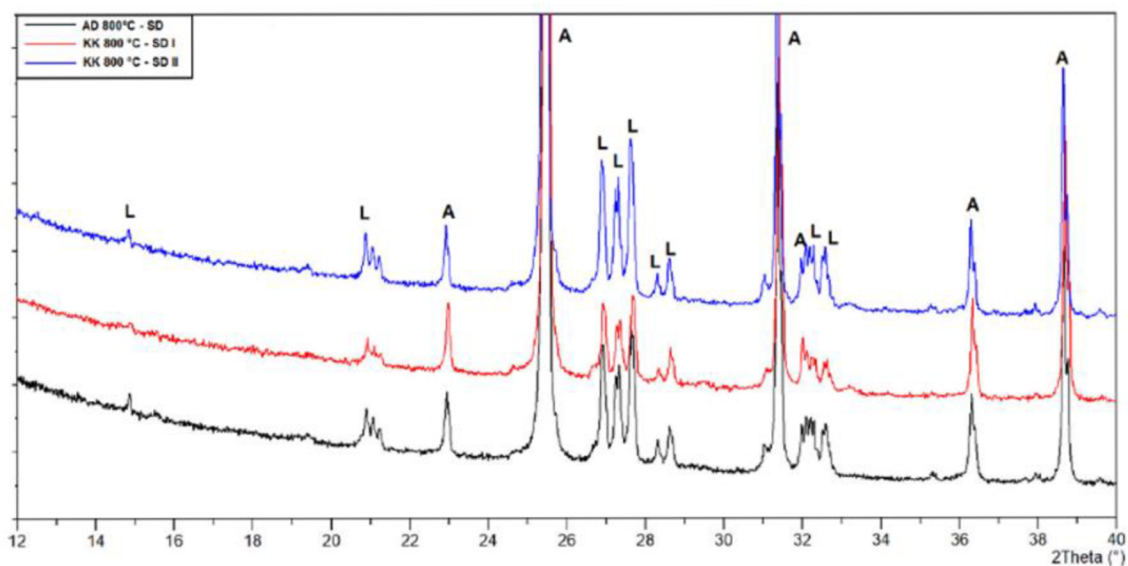
Adameková [3] stanovila hypotézu, že budiče síran draselný a síran hlinito-draselný (kamenec) by měly mít při výpalu stejný účinek, protože obě budící přísady obsahují stejný kation K^+ . Toho však nebylo dosaženo, protože Adameková [3] použila dávkování budičů 10 % z dávky anhydritu. Na tomto základě proto provedla Kantorová [41] vnitřní buzení anhydritu s nižším množstvím dávkování budičů. Jako budiče použila síran draselný a síran hlinito-draselný (kamenec). Podle procentuálního zastoupení K^+ v daných budičích se vypočítalo jejich množství (viz tabulka č. 12). Vnitřní budiče se zkoušely na chemosádrovci Pregips. Vzorky byly připraveny, podrobeny výpalu a následně i XRD analýze pomocí difraktografu. Výsledky analýzy jsou porovnány s referenčním vzorkem AD 500 °C – KAM a AD 800 °C – SD Adamekové [3], (viz obrázek č. 34, 35).

Tabulka č. 12: Vypočítaný obsah kationtu K^+ v sádrovci

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



Obrázek č. 34: XRD analýza Kantorové, použitý budič: síran hlinito-draselný (kamenec) [41]



Obrázek č. 35: XRD analýza Kantorové, použitý budič: síran draselný [41]

Zásluhou stanovené hypotézy Adamekové [3], se změnou dávkování budiče síranu hlitino-draselného (kamenec) pomocí XRD analýzy (viz obrázek č. 34) podařilo Kantorové [41] identifikovat minerál langbeinit. To i v případě té nejnižší dávky. Intenzita linií langbeinitu při stejné teplotě s vyšší dávkou budiče rostla. Dle doporučení ze studie Kantorové [41] byla vznešena myšlenka, že pro další výzkum by bylo vhodné optimalizovat teplotní režim, a to např. v podobě zvýšení izotermické výdrže.

II. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

6 CÍL

Cílem práce je studium způsobu vnitřního buzení anhydritu. Za tímto účelem byl vybrán zdroj sádrovce a vhodné budící složky. Při návrhu se vycházelo z dřívějšího výzkumu, který byl prováděn na ústavu THD FAST. V rámci posledního výzkumu, který se zabýval studiem vnitřního buzení anhydritu s vybranými budiči v podobě síranu draselného a hlinito-draselného, byla navržena optimalizace pálicího režimu v podobě izotermické výdrže pro zvýšení intenzity pevné fáze. Za tímto účelem bylo převzato dávkování z předešlé práce a došlo pouze ke změně pálicího režimu, u kterého se při teplotě výpalu 800 °C zvedla izotermická výdrž z původní jedné hodiny na tři hodiny.

7 METODIKA A POSTUP PRACÍ

Pro účely experimentu byl použit přírodní sádrovec z Koberic, který vyrábí firma Gypstrend s.r.o. Jako základní budiče byly použity síran hlinito-draselný (kamenec) a síran draselný od společnosti Penta.

Postup přípravy byl následující:

Bylo naváženo 1 kg sádrovce, který byl následně sušen při 40 °C v laboratorní sušárně Binder FD 53 po dobu 24 hodin. Následně proběhlo mletí a homogenizace sádrovce s přídavkem odpovídajícího množství budiče (viz tabulka č. 13) v planetovém mlýně Pulverisette 6 od výrobce Fritsch.

Tabulka č. 13: Vypočítané množství dávky budiče k sádrovci podle kationtu K^+

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

Proces mletí proběhl ve dvou fázích. Nejprve tzv. suché mletí, které probíhalo při 350 ot/min po dobu 5 minut. Poté bylo ke směsi přilito 50 ml destilované vody a následovalo tzv. mokré mletí při 350 ot/min po dobu 2 minut. Po procesu mletí byly

z mokré směsi vytvořeny sbalky (viz obrázek č. 36), které byly po přenesení do keramické misky vloženy do sušárny a sušeny při 40 °C po dobu 24 hodin.

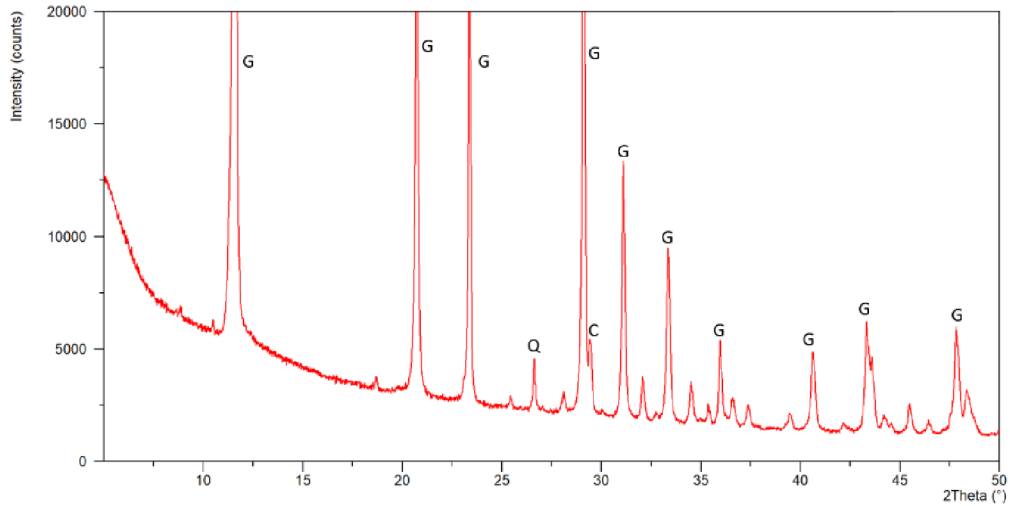


Obrázek č. 36: Suché mletí (vlevo), mokré mletí (uprostřed), vytvořené sbalky (vpravo)

Takto připravené vzorky byly následně vloženy do keramických kónických misek v množství cca 10–15 g. Poté byly sbalky podrobeny výpalu v laboratorní peci ESP-10. Navržená teplota byla 800 °C s izotermickou výdrží 1 hod. a 3 hod. Vzorky se po výpalu nechaly přirozeně zchladnout v peci a následně byly vloženy do uzavíratelných sáčků a do boxu se silikagelem. Takto byly vzorky následně použity pro vyhodnocení mineralogického složení pomocí XRD analýzy. K tomuto účelu byl použit difraktograf od společnosti PANalytical (CuK – alfa, vlnová délka 1,54184 Å).

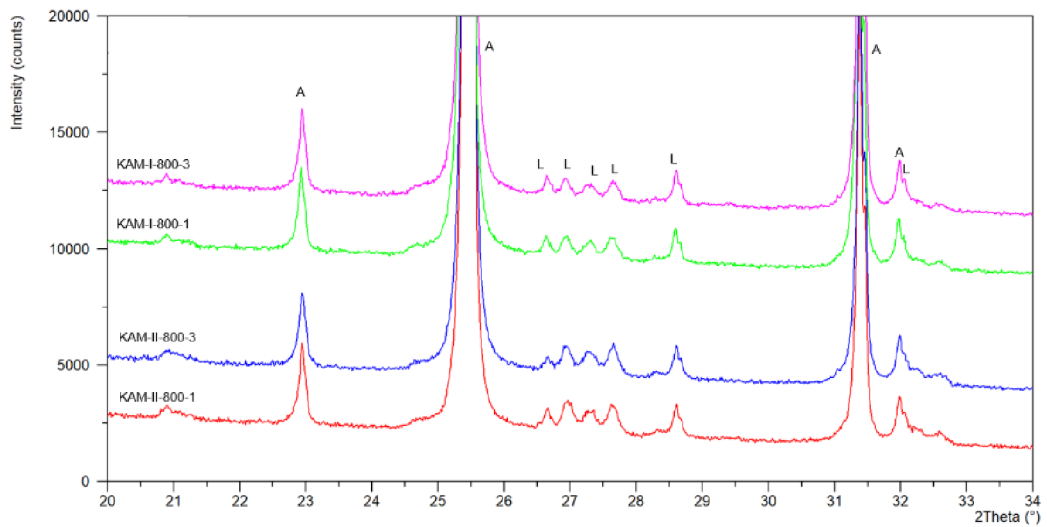
8 VYHODNOCENÍ A DISKUZE

Po odebrání a vysušení přírodního sádrovce byl podroben XRD analýze (viz obrázek č. 38).

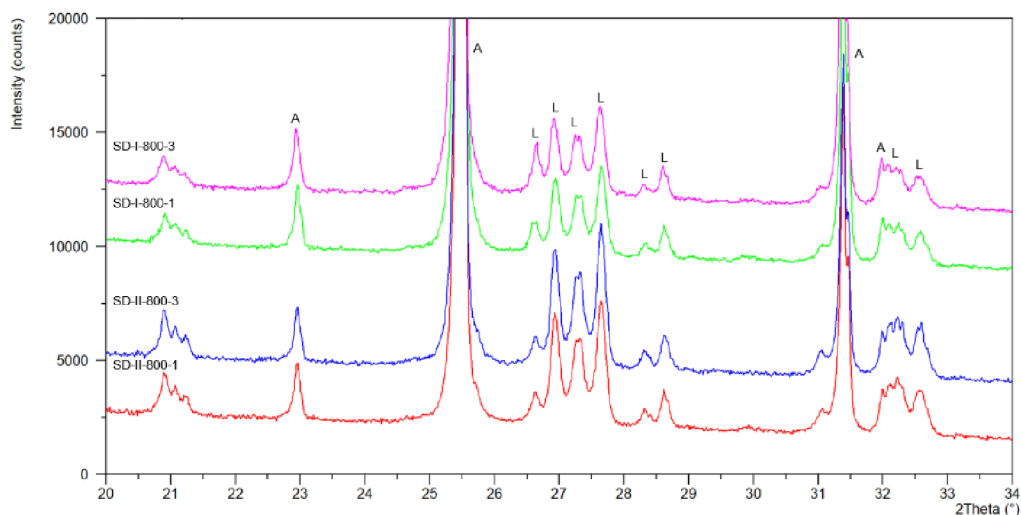


Obrázek č. 37: XRD analýza přírodního sádrovce z Koberic od firmy Gypstrend s.r.o.; G-sádrovec, Q-křemen, C-kalcit

Výstupem XRD analýzy vypáleného přírodního sádrovce s přidanými budiči byly dva rentgenogramy (viz obrázek č. 39, 40).



Obrázek č. 38: XRD analýza vypáleného sádrovce s budičem síranem hlinitodraselným; A-anhydrit, L-langbeinit



Obrázek č. 39: XRD analýza vypáleného sádrovce s budičem síranem draselným; A-anhydrit, L-langbeinit

Pomocí XRD analýzy byly identifikovány následující minerály (viz tabulka č. 14).

Tabulka č. 14: seznam minerálů

Název	Označení	Chemický vzorec	Číslo karty
Anhydrit II	A	CaSO ₄	00-037-1496
Kalcium langbeinit	L	K ₂ Ca ₂ (SO ₄) ₂	00-020-0867
Kalcit	C	CaCO ₃	00-005-0586
Křemen	Q	SiO ₂	98-007-3071
Sádrovec	G	CaSO ₄ ·2H ₂ O	00-033-0311

Na základě dosažených výsledků lze konstatovat:

- Úvodem byl proveden mineralogický rozbor vstupní suroviny v podobě sádrovce. Na základě rentgenogramu lze usoudit, že se jedná o velmi čistý sádrovec, jelikož v XRD záznamu byly dominantně zastoupeny difrakční linie dihydrátu. Dále byly identifikovány linie křemene (26,6 °2T) a kalcitu (29,5 °2T), které se u přírodního sádrovce objevují jako přirozená složka.
- Co se týče vyhodnocení způsobu buzení anhydritu pomocí dvou různých budičů lze říct, že průběh rentgenogramů je téměř stejný. Identifikovány byly zejména dominantní linie anhydritu. V obou případech se podařilo identifikovat nový produkt vznikající reakcí v pevné fázi mezi anhydritem a vstupní složkou. Tímto produktem byla komplexní draselno-vápenatá sůl kalcium langbeinit – K₂Ca₂(SO₄)₃. V případě budiče síranu draselného byly

difrakční linie mnohonásobně intenzivnější. Pro zvýšení intenzity reakce pevné fáze bylo navrženo zvýšení izotermické výdrže z jedné hodiny na tři hodiny. podle dosažených výsledků lze usoudit, že zásadní vliv na intenzitu nebyl zpozorován. Zvýšení intenzity bylo zaznamenáno pouze při použití budiče síranu draselného ve vyšší dávce.

9 ZÁVĚR

Tato bakalářská práce se zabývá vnitřním buzením maltovin na bázi anhydritu. V teoretické části byla provedena literární rešerše obecné teorie síranových pojiv, rozbor používaných surovinových zdrojů v podobě sádrovce, energosádrovce, či chemosádrovce. Dále byly popsány produkty vzniklé dehydratací sádrovce. Druhá část byla zaměřena na anhydritové maltoviny, kde kromě jednotlivých produktů byl popsán proces hydratace anhydritu a vznik komplexních solí při tomto procesu. Třetí část práce analyzovala dosavadní provedené výzkumy buzení anhydritu ve světě.

V experimentální části práce byl proveden experiment vnitřního buzení anhydritu, jež navazuje na předešlou práci na ústavu THD FAST. Zkoumala se optimalizace pálicího režimu na míru intenzity zreagování jednotlivých složek, při procesu buzení anhydritu. Jako budiče byly použity síran draselný a síran hlinito-draselný (kamenec). Podařilo se identifikovat minerál langbeinit a po porovnání intenzity difrakčních linií bylo zjištěno, že změna izotermické výdrže neměla zásadní vliv. Zvýšení intenzity bylo zaznamenáno pouze při použití vyšší dávky síranu draselného.

Pro další výzkum je vhodné se zabývat problematikou buzení anhydritu jak vnitřního, tak vnějšího. Poté se v navazujících pracích i nadále věnovat optimalizací pálicího režimu a odzkoušet i jiné typy budičů, než byly v práci použity.

POUŽITÁ LITERATURA

- [1] FRIDRICHOVÁ, Marcela, Karel DVOŘÁK, Dominik GAZDIČ a Iveta HÁJKOVÁ. *BJ16 - Maltoviny: modul M02*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební, 2014. Studijní opory pro studijní programy s prezenční formou studia. ISBN 978-80-214-4973-2.
- [2] PALACHE, C., et al. Gypsum. Mineral data publishing [online]. [cit. 2.3.2022]. Dostupné z: <http://www.handbookofmineralogy.com/pdfs/gypsum.pdf>
- [3] ADAMEKOVÁ, Paulína. *Způsoby buzení síranového pojiva na bázi anhydritu*. Brno, 2018. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně. Fakulta stavební. Vedoucí práce Ing. Dominik Gazdič, Ph.D.
- [4] GYPSTREND, s.r.o. - sádrovcové doly, těžba a zpracování sádrovce. GYPSTREND, s.r.o. - sádrovcové doly, těžba a zpracování sádrovce [online]. Copyright © 2019 GYPSTREND, s.r.o. [cit. 2.3.2022]. Dostupné z: <http://www.gypstrend.cz/?clanek=17>
- [5] GYPSTREND, s.r.o. - sádrovcové doly, těžba a zpracování sádrovce [online]. Copyright © [cit. 2.3.2022]. Dostupné z: http://www.gypstrend.cz/pdf/sadrovec_tech_list.pdf
- [6] Gypsum mine production top countries 2019 | Statista. • Statista - The Statistics Portal for Market Data, Market Research and Market Studies [online]. Copyright © Statista 2020 [cit. 2.3.2022]. Dostupné z: <https://www.statista.com/statistics/264936/global-gypsum-production-by-major-countries/>
- [8] Flue gas desulfurization [online]. Copyright © [cit. 2.3.2022]. Dostupné z: http://www.idc-online.com/technical_references/pdfs/chemical_engineering/Flue_Gas_Desulfurization.pdf
- [9] DUDA, Štěpán. *Studium hydratace anhydritových maltovin*. Brno, 2016. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně. Fakulta stavební. Vedoucí práce Ing. Dominik Gazdič, Ph.D.
- [10] Odsiřování spalin v elektrárnách skupiny ČEZ [online]. Copyright ©uk [cit. 2.3.2022]. Dostupné z: <https://www.cez.cz/edee/content/file/investori/odsirovani.pdf>
- [11] Využití průmyslových odpadních materiálů při výrobě stavebních hmot | 04/08 | časopis Stavebnictví | Expodata Brno. Časopis stavebnictví | Expodata Brno [online]. Copyright © 2007 [cit. 2.3.2022]. Dostupné z: <https://www.casopisstavebnictvi.cz/>
- [12] PREGIPS | síran vápenatý | PRECHEZA a.s. Úvod | PRECHEZA a.s. [online]. Dostupné z: <https://www.precheza.cz/cz/produkty/pregips>
- [13] PRESTAB | síran vápenatý | PRECHEZA a.s. Úvod | PRECHEZA a.s. [online]. Dostupné z: <https://www.precheza.cz/cz/produkty/prestab>

- [15] MASÁROVÁ, Alexandra. *Vysokohodnotné síranové spojivá na báze sekundárnych surovín*. Brno, 2012. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně. Fakulta stavební. Vedoucí práce prof. Ing. Marcela Fridrichová, CSc.
- [16] HÁJKOVÁ, Iveta. *Vysokohodnotné síranové pojivo na bázi odpadních surovín*. Brno, 2019. Disertační práce. Vysoké učení technické v Brně. Fakulta stavební. Vedoucí práce Ing. Dominik Gazdič, Ph.D.
- [17] SCHULZE, W. *Necementové malty a betony*. 1. vyd. Praha: SNTL, 1990. ISBN 80-030-0188-9.
- [18] SINGH, N. B., et al. Calcium sulphate hemihydrate hydration leading to gypsum crystallization; *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials* 53 (2007). Pages 57–77.
- [19] HLAVÁČ, J., *Základy technologie silikátů*, SNTL, Praha, 1988
- [20] PALACHE, C. et al. Anhydrit. *Mineral data publishing*. [online]. [cit. 7.3.2022]. Dostupné z: <http://www.handbookofmineralogy.com/pdfs/anhydrite.pdf>
- [21] Bezvodé sulfáty [online]. [cit. 7.3.2022]. Dostupné z: http://mineralogie.sci.muni.cz/kap_7_6_sulfaty/kap_7_6_sulfaty.htm#7.6.%201.1.
- [22] Die Rohstoffe für Calciumsulfat-Fließestriche - PDF Free Download. Wir bieten Ihnen benutzerfreundliche und kostenlose Tools zur Veröffentlichung und Austausch von Daten. [online]. Copyright © DocPlayer.org [cit. 7.3.2022]. Dostupné z: <http://docplayer.org/4925408-Die-rohstoffe-fuer-calciumsulfat-fliessestriche.html>
- [23] T. SIEVERT, A. WOLTER, N.B. SINGH, Hydration of anhydrite of gypsum (CaSO₄.II) in a ball mill, *Cement and concrete research*, February, 2004, Pages 623–630.
- [24] J. THEO KLOPROGGE, Z. DING, W. N. MARTENS, R. D. SCHUILING, L. V. DUONG, R. L. FROST, Thermal decomposition of syngenite, K₂Ca(SO₄)₂·2H₂O, *Thermochimica Acta* 417, December, 2003, Pages 143-155
- [25] PALACHE, C. et al. Syngenite. *Mineral data publishing*. [online]. [cit. 7.3.2022]. Dostupné z: <http://www.handbookofmineralogy.org/pdfs/syngenite.pdf>
- [26] BÁRTA, R. *Technologie silikátů: (Sborník výzkumných prací III)*,. Praha: SNTL, 1957.
- [27] Mariánské sklo [online]. [cit. 19.04.2022]. Dostupné z: <https://www.minerally-cada.cz/variants/145>
- [28] Saharská růže [online]. [cit.19.04.2022]. Dostupné z: <https://naturshop.cz/saharska-ruze-maroko-935g>
- [29] Sádrovec [online]. [cit. 19.04.2022]. Dostupné z: <https://ondra-malek.com/sadrovec/>
- [30] Gips und Wasser eine gute Symbiose für den Boden. Knauf Gips KG Andres Seifert [online]. In: [cit. 2.3.2022]. Dostupné z: <http://docplayer.org/17824123-Gips-und-wasser-eine-gute-symbiose-fuer-den-boden-knauf-gips-kg-andres-seifert.html>

- [31] Sádrovec – selenit, pouštní růže. Drahé kameny a minerály | malachit-obchod.cz [online]. Copyright © [cit. 7.3.2022]. Dostupné z: <https://www.malachit-obchod.cz/atlas-kamenu/sadrovec/>
- [33] Gipsmörtel [online]. b.r. [cit. 7.3.2022]. Dostupné z: <http://www.zeno.org/Lueger-1904/A/Gipsm%C3%B6rtel>
- [34] Původ anhydritu či anhydridu | Anhydritové podlahy | Profesionální služby za přijatelné ceny! Anhydritové podlahy | Profesionální služby za přijatelné ceny! [online]. Copyright © [cit. 04.06.2020]. Dostupné z: <https://anhydrit-podlaha.cz/clanky/clanky-o-anhydritu/75-puvod-anhydritu-ci-anhydridu>
- [35] Newman, E.S. (1941). Behavior of calcium sulfate at high temperatures. *Journal of research of the National Bureau of Standards*, 27, 191.
- [36] BRAND, H., E., A., FORTES, A., D., WOOD, I., G., KNIGHT, K., S., VOČADLO, L., The thermal expansion and crystal structure of mirabilite ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{D}_2\text{O}$) from 4.2 to 300 K, determined by time-of-flight
- [37] Sádrovec [online]. [cit. 01.03.2022]. Dostupné z: <http://web.natur.cuni.cz/ugmnz/mineral/mineral/sadrovec.html>
- [38] Anhydrit [online]. [cit. 19.04.2022]. Dostupné z: <https://milujemekameny.cz/kamen/angelit-anhydrit/>
- [39] GRAHMANN, W.: Z. anorg. Chem. 81, 257 (1913).
- [40] MASUDA, M.: Proc. Imp. Akad. [Tokyo] 8, 436 (1932).
- [41] KANTOROVÁ, Kateřina. Anhydritové maltoviny s vnitřním buzením. Brno, 2019. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně. Fakulta stavební. Vedoucí práce Ing. Dominik Gazdič, Ph.D.
- [42] Leškevičienė, V. & Nizeviciene, Dalia. (2014). Influence of the setting activators on the physical mechanical properties of phosphoanhydrite. *Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly*. 20. 233-240. 10.2298/CICEQ121127004L.
- [43] Kybartienė, Nora & Nizeviciene, Dalia. (2018). Factorial design analysis of hydration of anhydrite cement. *Revista Romana de Materiale/ Romanian Journal of Materials*. 48. 324-329.
- [44] Singh, Manjit & Garg, Mridul. (2000). Making Anhydrite Cement from Waste Gypsum. *Cement and Concrete Research - CEM CONCR RES*. 30. 571-577. 10.1016/S0008-8846(00)00209-X.
- [45] Cesniene, J.. (2007). Influence of phosphatic impurities on the anhydrite binding material of phosphogypsum. *Ceramics - Silikaty*. 51. 153-159.
- [46] Leškevičienė, Violeta & Nizeviciene, Dalia. (2010). Anhydrite binder calcined from phosphogypsum. *Ceramics Silikaty*. 54.
- [47] Guan, Qingjun & Sui, Ying & Zhang, Fang & Yu, Weijian & Bo, Yongjie & Wang, Ping & Peng, Wenqing & Jin, Jiao. (2020). Preparation of α -calcium sulfate

hemihydrate from industrial by-product gypsum: A review. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*. 57. 168-181. 10.37190/ppmp/130795.

[48] Leskeviciene, V. & Sarlauskaite, I. & Nizeviciene, Dalia & Kybartienė, Nora. (2010). Influence of the gypsum dehydration temperature and alkali additives on the properties of anhydrite cement. *Science of Sintering*. 42. 10.2298/SOS1002233L.

[49] Schiefer, Christopher & Plank, Johann. (2021). Solventless Mechanochemical Synthesis of Phase Pure Syngenite. 1. 78-84. 10.1002/cmt.d.202000064.