

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STAVEBNÍ

ÚSTAV TECHNOLOGIE STAVEBNÍCH HMOT A DÍLCŮ

FACULTY OF CIVIL ENGINEERING INSTITUTE OF TECHNOLOGY OF
BUILDING MATERIALS AND COMPONENTS

PŘÍPRAVA VYSOKOHODNOTNÝCH SÍRANOVÝCH POJIV BEZTLAKOVOU METODOU V ROZTOCÍCH CHLORIDOVÝCH SOLÍ

PREPARATION OF HIGH PERFORMANCE SULPHATE BINDER BY NONPRESSURE METHOD IN
SOLUTIONS OF CHLORIDE SALTS

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

DUŠAN DOLÁK

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. KAREL DVOŘÁK, Ph.D.

BRNO 2013



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	Dušan Dolák
Název	Příprava vysokohodnotných síranových pojiv beztlakovou metodou v roztocích chloridových solí
Vedoucí bakalářské práce	Ing. Karel Dvořák, Ph.D.
Datum zadání bakalářské práce	30. 11. 2012
Datum odevzdání bakalářské práce	24. 5. 2013
V Brně dne 30. 11. 2012	

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

.....
prof. Ing. Rostislav Drochytka, CSc.
Děkan Fakulty stavební VUT

Podklady a literatura

1. Vavřín, Prof. ing. dr. František. Maltoviny. Praha : SNTL-Nakladatelství tech. literatury, 1980.

2. DVOŘÁK, K.; FRIDRICHOVÁ, M.; GAZDIČ, D.; KULÍSEK, K. Možnosti přípravy alfa sádry v roztocích chloridových solí. In CONSTRUMAT 2011 Zborník příspěvků z XVII. konference s mezinárodní účastí.

3. DVOŘÁK, K.; GAZDIČ, D.; KALIVODA, K. Využití chloridových odprašků pro přípravu sádry roztokovou metodou. In XIV. MEZINÁRODNÍ KONFERENCE Ekologie a nové stavební hmoty a výrobky (id 18292).

4. PUTTNER, J. Využití chloridových cementářských odprašků k přípravě dehydratačních roztoků pro výrobu alfa sádry. Brno, 2011

Zásady pro vypracování

Práce je zaměřena na přípravu alfa hemihydrátu síranu vápenatého beztlakovou metodou dehydratace sádrovce v roztocích chloridových solí.

a) Teoretická část:

Zpracovat studii, která shrne dosavadní poznatky v oboru přípravy alfa sádry beztlakovou metodou ve světě s využitím dostupné tuzemské a zahraniční literatury. Ve studii se dále zaměřit na možnost přípravy chloridových roztoků s dostupných odpadních surovin.

B) Experimentální část

V návaznosti na předchozí práce ověřit funkčnost posledního modelu vyvinutého dehydratačního zařízení. Realizovat poslední navržené změny zařízení a prověřit jeho funkčnost v nové konfiguraci. Provést odběry a průzkum vybraných dostupných zdrojů odpadních surovin a připravit z nich použitelný chloridový roztok.

Rozsah práce cca 40 stran formátu A4 včetně grafických příloh.

Předepsané přílohy

.....

Ing. Karel Dvořák, Ph.D.

Vedoucí bakalářské práce

Abstrakt

Práca je zameraná na prípravu vysokohodnotného síranového spojiva beztlakovou metódou dehydratáciou sadrovca v roztoku chloridových solí. V nadväznosti na predchádzajúci výskum je cieľom práce overiť funkčnosť posledného modelu vyvinutého dehydratačného zariadenia, realizovať posledné navrhnuté zmeny zariadenia a preveriť jeho funkčnosť v novej konfigurácii.

Kľúčové slová

Alfa sadra, beztlaková dehydratácia, sadrovec

Abstract

The work is focused on the preparation of high valuable gypsum binder using non pressure method of dehydration of gypsum in solutions of chloride salts. Building on previous research, the goal of bachelor's thesis is to verify the functionality of the latest model of developed dehydrating device, implement recent designed changes to the device and verify its functionality in the new configuration.

Key words

Alfa gypsum, non pressure dehydration, gypsum

Bibliografická citácia VŠKP

DOLÁK, Dušan. *Příprava vysokohodnotných síranových pojiv beztlakovou metodou v roztocích chloridových solí*. Brno, 2013. 49 s. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební, Ústav technologie stavebních hmot a dílců. Vedoucí práce Ing. Karel Dvořák, Ph.D..

Prehlásenie:

Prehlasujem, že som bakalársku prácu spracoval samostatne, a že som uviedol všetky použité informačné zdroje.

V Brne dňa 22.5.2013

.....
Podpis autora

Pod'akovanie:

Na tomto mieste by som rád poďakoval pánovi Ing. Karlovi Dvořákovi, PhD. a pani prof. Ing. Marcele Fridrichovej, CSc., za odborné a pedagogické vedenie, ďalej Ing. Dominikovi Gazdičovi, PhD., a všetkým zamestnancom ÚTHD FAST VUT Brno, ktorí mi v priebehu bakalárskej práce pomáhali. V neposlednom rade by som rád poďakoval svojim rodičom za morálnu a materiálnu oporu počas celého štúdia.

OBSAH

Úvod	10
I. Teoretická časť	11
1. História využitia síranových spojív	11
2. Druhy síranových spojív	11
2.1. Sadra rýchlo tuhnúca	12
2.1.1 alfa hemihydrát, alfa sadra	12
2.1.2 beta hemihydrát, beta sadra	13
2.1.3 Porovnanie alfa a beta hemihydrátu	13
2.2 Anhydritové maltoviny	13
2.2.1 Anhydrit III, AH III, CaSO_4 III	13
2.2.2 Anhydrit II, AH II, CaSO_4 II	14
2.2.3 Anhydrit I, AH I, CaSO_4 I, Sadra pomaly tuhnúca	14
3. Suroviny na výrobu síranových spojív	14
3.1 Prírodný sadrovec	15
3.2 Priemyslové sadrovce	16
3.2.1 Energosadrovec	16
3.2.2 Chemosadrovec Pregips a Prestab	18
3.2.3 Ostatné priemyslové sadrovce	19
4. Výroba hemihydrátu	19
4.1 Výroba beta hemihydrátu	19
4.2 Výroba alfa hemihydrátu	21
4.2.1 Výroba v autoklávoch	21
4.2.2 Výroba v roztokoch	22
5. Hydratačné procesy v sadre	23
5.1 Tuhnutie a tvrdnutie	23
5.2 Teórie hydratácie sadry	24
5.2.1 Teória kryštalizačná (Le Chatelierova)	24
5.2.2 Teória fyzikálna	24
5.3 Modifikačné prísady	24
6. Porovnanie noriem zaoberajúcich sa síranovými spojivami	25
6.1 ČSN 72 2301: Sadrová pojiva	26
6.2 ČSN EN 13279	27
7. Vývoj laboratórneho prístroja na výrobu alfa sadry	28

7.1 I. statická verzia laboratórneho prístroja	28
7.2 II. verzia laboratórneho prístroja	29
7.3 III. verzia laboratórneho prístroja	30
7.4 Porovnanie dehydratačných prístrojov.....	32
8. Zhrnutie poznatkov z minulého výskumu a riešenia	32
II. Praktická časť	33
1. Metodika a postup práce	33
2. Použité suroviny	34
2.1 Chemosadrovec Pregips.....	34
2.2 Enerogsadrovec Opatovice.....	35
2.3 Chlorid draselný	36
2.4 Chlorid sodný	37
2.5 Citran sodný.....	37
2.6 Retardan	37
3. Použité prístroje a metódy.....	37
4. Vyhodnotenie výsledkov	37
4.1 Overovanie funkčnosti vyvinutého zariadenia	37
4.2 Úprava dehydratačného zariadenia	39
4.3 Overovanie funkčnosti upraveného zariadenia	39
4.4 Overovanie vhodnosti energosadrovca Opatovice	40
4.5 Návrh nového pomeru dehydratačného roztoku a sadrovca.....	42
4.6 Technologické vlastnosti.....	43
Záver a diskusia výsledkov	46
Použitá literatúra	47
Zoznam obrázkov	48
Zoznam tabuliek	49

Úvod

Používanie síranových spojív má bohatú tradíciu v oblasti stavebníctva, medicíny a sochárstve. Nedostatok prírodnej suroviny má za následok obľubu využívania sekundárnych surovín na jej výrobu. V menej náročných operáciách je bežne používaná beta sadra, ktorá má nižšie pevnosti. Pre náročnejšie operácie je táto sadra nevhodná a nedokáže konkurovať materiálom na báze vápna alebo cementu. Túto schopnosť má alfa sadra, ktorá dosahuje vyššie pevnosti. Jej výroba v súčasnosti vo väčšine prípadov prebieha dehydratáciou v autoklávoch. Táto výroba je technologicky aj ekonomicky náročná, a to sa odzrkadľuje na cene tejto sadry.

Dehydratácia môže okrem autoklávu prebiehať aj v roztoku solí alebo kyselín pri normálnom atmosférickom tlaku. Táto metóda nie je vo svete veľmi rozšírená. Skúmanie dehydratácie sadrovca v roztokoch má na Ústave technológie stavebných hmot a dílců Vysokého učení technického v Brně mnohoročnú tradíciu.

Cieľom tejto práce je zhrnutie doterajších poznatkov v obore prípravy alfa sadry beztlakovou metódou. Na základe predchádzajúcej práce overiť funkčnosť posledného modelu dehydratačného zariadenia, vykonať navrhnuté zmeny overiť funkčnosť v novej konfigurácii. Ďalej sa zamerať na možnosť použitia nového zdroja sadrovca a preveriť produkt vyrobený z tohto zdroja.

I. TEORETICKÁ ČASŤ

1. HISTÓRIA VYUŽITIA SÍRANOVÝCH SPOJÍV

Síranovými spojivami nazývame produkty dehydratácie dihydrátu (DH) síranu vápenatého, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, pri rôznych teplotách. Radia sa medzi vzdušné maltoviny a teda majú schopnosť tuhnúť, tvrdnúť a nadobúdať pevnosti iba na vzduchu.

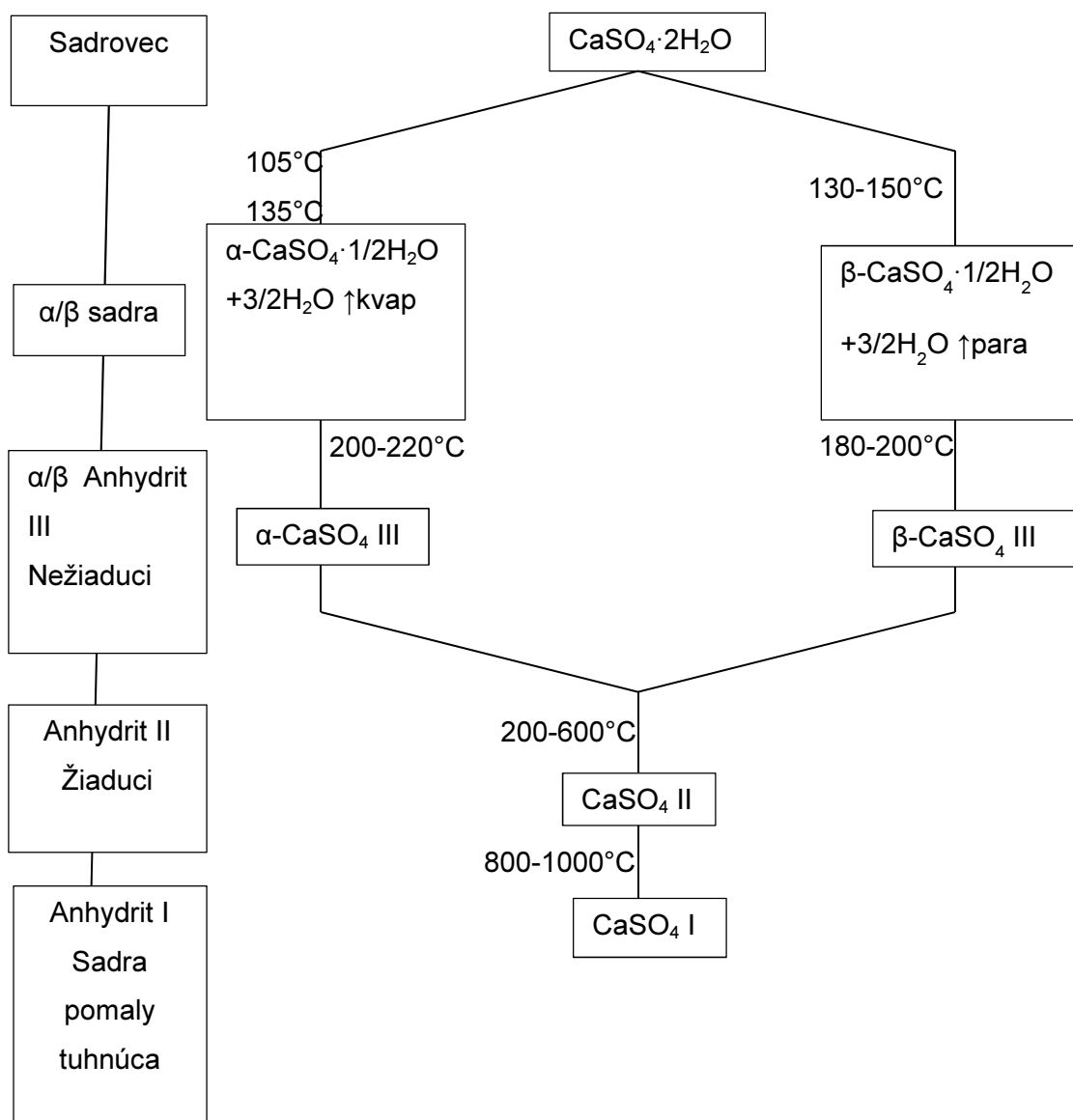
Sadra ako stavebný materiál sa datuje už 9000 rokov dozadu. Jej stopy sa našli na budovách v Síríi a Anatólii. Používali ju aj Egypťania pred 5000 rokmi na stavbu pyramíd. Na otvorených ohňoch pálili sadrovec, ktorý potom podrvali na prášok a zmiešali s vodou. Takto vytvárali bloky na ich monumentálne stavby, ako napríklad Cheopsova pyramída. Gréci používali ušľachtilý sadrovec – selenit, ktorý je transparentný, ako výplň chrámových okien.

Významným druhom sadry je Parížska sadra, dnes známa ako rýchlo tuhnúca sadra. Začala sa používať koncom 17. storočia, po veľkom Londýnskom požiari, vo Francúzku na príkaz francúzskeho kráľa Ľudovíta XIV ako protipožiarna ochrana drevených stavieb. V posledných 200 rokoch sa sadrové omietky používali aj na dekoratívne účely.

Kvôli nedostatku prírodného sadrovca sa prešlo k výrobe z odpadných surovín vzniknutých pri neutralizačných procesoch v rôznych odvetviach priemyslu. V súčasnosti sa na jednoduché stavebné účely používa beta modifikácia sadry, ktorá však pevnosťou nemôže konkurovať cementu. Pevnosťami konkuruje alfa modifikácia, ktorá je však ekonomicky náročnejšia. Výroba prebieha buď dehydratáciou v autoklávoch alebo dehydratáciou v solných roztokoch pri atmosférickom tlaku. [1, 2, 7]

2. DRUHY SÍRANOVÝCH SPOJÍV

Sadrové spojivá vznikajú dehydratáciou sadrovca $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Podľa teploty výpalu vznikajú rôzne modifikácie, ktoré sa navzájom líšia hlavne fyzikálne - mechanickými vlastnosťami. Premenu sadrovca možno vyjadriť schémou.



Obrázok 1: Schéma premeny sadrovca na jednotlivé produkty

2.1. SADRA RÝCHLO TUHNÚCA

Rýchlo tuhnúcou sadrou rozumieme hemihydrát (HH) síranu vápenatého $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$, ktorý vzniká zahrievaním dihydrátu síranu vápenatého $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ pri teplotách od 105°C do 150°C. Pri výrobe vznikajú dve formy hemihydrátu, ktoré majú rozdielnu morfológiu, a teda aj vlastnosti.

2.1.1 ALFA HEMIHYDRÁT, ALFA SADRA

Kryštály tejto modifikácie sú hladké a dobre vyvinuté. Najrozšírenejší spôsob výroby je v autoklávoch. Sadrovec sa vystaví tlaku 0,12 MPa až 0,13 MPa v prostredí nasýtenej vodnej pary pri teplote 135°C. Ďalším spôsobom je výroba pri atmosférickom tlaku 0,101325 MPa v soľných roztokoch alebo kyselinách pri teplote 105°C. V oboch prípadoch voda odchádza zo sadrovca v podobe kvapaliny, čoho dôsledkom sú

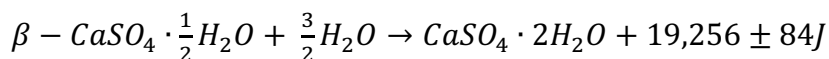
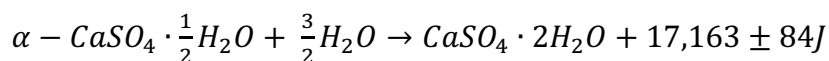
prizmatické zrná, ktoré majú hladký povrch, sú hutné a pomerne veľkorozmerné (0,1mm). Zrná majú objemovú hmotnosť $\rho = 2700 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ až $\rho = 2760 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$. Výrobky z alfa sadry majú oproti výrobkom z beta sadry väčšie pevnosti.

2.1.2 BETA HEMIHYDRÁT, BETA SADRA

Hlavným znakom je porušená kryštálová mriežka. Vyrába sa zahrievaním sadrovca na teplotu 130°C až 150°C pri atmosférickom tlaku. Pri tomto spôsobe výroby voda zo sadrovca odchádza vo forme pary, čoho dôsledkom je rozlístkovanie štruktúry v rovine (0,1,0). Objemová hmotnosť zrn je $\rho = 2630 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ až $\rho = 2760 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$.

2.1.3 POROVNANIE ALFA A BETA HEMIHYDRÁTU

Vôli častým poruchám kryštálovej mriežky má beta sadra výrazne väčší merný povrch ako alfa sadra. Dôsledkom toho je potrebné dodať viac zámesovej vody pri spracovaní na docielenie rovnakej konzistencie Norma ČSN EN 13729-2: Sádrová pojiva a sádrové malty pro vnitřní omítky – část 2: Zkušební metody udává vodný súčiniteľ pre alfa sadru v rozmedzí hodnôt $w = 0,3$ až $w = 0,45$ a pre beta- sadru $w = 0,7$ až $w = 1$. Z toho vyplýva, že beta sadra má pomalší nárast pevností a menšie konečné pevnosti ako alfa- sadra. Alfa sadra sa pri tuhnutí vyznačuje tiež menšou rozpínavosťou a nižším množstvom uvoľneného hydratačného tepla.



2.2 ANHYDRITOVÉ MALTOVINY

Používajú sa najmä na samonivelačné podlahy. Vznikajú pri teplotách od 300°C do 600°C . Sú slabo rozpustné, preto je nutné pridávať budiče.

2.2.1 ANHYDRIT III, AH III, CaSO_4 III

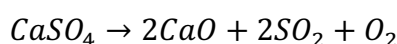
Vzniká dehydratáciou z hemihydrátu v dvoch formách. Z alfa- hemihydrátu vzniká alfa- anhydrit III pri teplote 200°C až 220°C a z beta- hemihydrátu vzniká beta- anhydrit III pri teplote 180°C až 200°C . Oba vznikajú pri atmosférickom tlaku. Obe formy sú pri normálnych podmienkach nestále a premieňajú sa na hemihydráty. Tento proces sa nazýva starnutie sadry. Obe modifikácie sú nežiaduce.

2.2.2 ANHYDRIT II, AH II, CaSO_4 II

Vzniká z AH III pri teplote nad 200°C , až do teploty 600°C . Vlastnosti má veľmi podobné prírodnému anhydritu. Je podstatou anhydritových maltovín. Má pomalé reakcie s vodou, avšak pridaním budičov sa reakcia zrýchľuje. Budiče delíme podľa spôsobu dávkovania na vnútorné – pridávané do sadrovca pred výpalom alebo vonkajšie – pridávané k prírodnému alebo práve vyrobenému anhydritu. V súčasnosti sa používajú ako budiče alkalické látky – vápno, cement alebo síranové budiče – K_2SO_4 , Na_2SO_4 .

2.2.3 ANHYDRIT I, AH I, CaSO_4 I, SADRA POMALY TUHNÚCA

Vzniká z AH II pri teplote 800°C až 1000°C . Pri výpale sa 2-3 % síranu vápenatého CaSO_4 rozloží na oxid sírový SO_2 , ktorý uniká do ovzdušia ako plyn a oxid vápenatý CaO , ktorý sa po zmiešaní s vodou stáva vnútorným budičom. Rovnica rozkladu je:



Pomaly tuhnúca sadra má podobné vlastnosti ako anhydritová maltovina. Nadobúda pevnosti v tlaku približne 15 MPa, maximálne však 25 MPa. Začiatok tuhnutia nastáva až po niekoľkých hodinách. Nazýva sa tiež poterová maltovina. [1, 2, 3]

3. SUROVINY NA VÝROBU SÍRANOVÝCH SPOJÍV

Výroba sadrových spojív môže byť vykonávaná ako z prírodných tak i z priemyselných surovín. V súčasnosti sa čoraz viac využívajú odpadné sadrovce, a to najmä kvôli nedostatku prírodného sadrovca. V ČR je jediným ťažiteľným náleziskom prírodného sadrovca ložisko v Kobeřicích u Opavy.

Susedné štáty majú ložísk o niečo viac. V Nemecku sa sadrovec ťaží pri mestách Ralingen, Borken, Osterode am Harz, Eisleben a v iných. Rakúsko má doly v Preinsfelde, Gratkorne a najväčším dolom je dol v meste Bergbau. Na Slovensku sú doly pri mestách Spišská Nová Ves a Gemerská Hôrka. Poľsko má náleziská pri mestách Wieliczka a Bochnia.



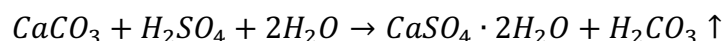
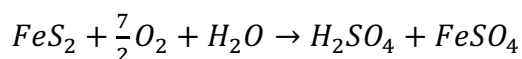
Obrázok 2: Ložiská sadrovca v susedných štátoch

Využívanie odpadných sadrovcov je trendom aj v ostatných krajinách sveta, a to aj v krajinách so značnou produkciou prírodného sadrovca. V roku 2012 bolo vo svete vyťažených 146,9 miliónov ton sadrovca. Najviac ho bolo vyťaženého v Číne (45 miliónov ton), Iráne (13 miliónov ton), Španielsku (11,5 miliónov ton) a v USA (9,4 miliónov ton).

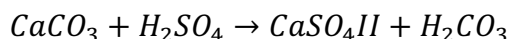
3.1 PRÍRODNÝ SADROVEC

Sadrovec $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ je bezfarebný až priehľadný, biely alebo sfarbený kvôli prímiesiam. Kryštalizuje v monoklinickej sústave. Poznáme asi 70 tvarov kryštálov, pričom najbežnejšie sú tabuľkové, prizmatické, ihličkovité alebo šošovkové. Časté je zdvojenie kryštálov – tzv. lastovičie chvosty. Merná hmotnosť je približne $2300 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ a tvrdosť podľa Mohsovej stupnice je v rozmedzí 1,5-2. Vo vode je veľmi málo rozpustný, pri 18°C je jeho rozpustnosť len 0,2 % a pri 40°C je to 0,21 % hmotnosti. Chemické zloženie sadrovca je $\text{Ca} = 23,28 \%$, $\text{S} = 18,62 \%$, $\text{O} = 55,76 \%$ a $\text{H} = 2,34 \%$.

Prírodný sadrovec mohol vzniknúť dvoma spôsobmi. Primárne vznikol odparovaním morskej vody. Vytvoril sa presýtený roztok, z ktorého sa postupne vylučovali produkty podľa rozpustnosti a to najprv síran vápenatý, často s uhličitanmi, následne alkalické sírany a nakoniec alkalické soli ako chlorid sodný a chlorid draselný. Toto je dôvod prečo sú ložiská rôzne znečistené a líšia sa štruktúrne aj sfarbením. Častými nežiaducimi pozostatkami sú uhličitan vápenatý, hlinitan vápenatohorečnatý, chlorid sodný, síran sodný, ílové minerály a tiež živce. Sekundárne vznikol sadrovec rozkladom pyritu za prítomnosti vzduchu, vody a vápenca.



Pri nedostatku vody vzniká prírodný anhydrit.



3.2 PRIEMYSLOVÉ SADROVCE

Z dôvodu nedostatku prírodného sadrovca je výhodné využívať priemyselné sadrovce na výrobu síranových spojív. Vznikajú pri čistení odpadných vôd, výrobe kyselín (fluorovodíkovej, citrónovej), výrobe titánovej bieloby. V súčasnosti sú tieto sadrovce majoritnou surovinou. Zaužívané sú energosadrovec alebo chemosadrovec.

3.2.1 ENERGOSADROVEC

V rámci praktickej časti bakalárskej práce je jedným z cieľov overiť vhodnosť nového zdroja sadrovca, a to konkrétne energosadrovca z elektrárne Opatovice. Tento energosadrovec sa primárne využíva na výrobu sadrokartónových dosiek, výrobu pórobetónu a je certifikovaný na výrobu cementu. Od spoločnosti je dodávaný vo vlhkom stave, a to v rozmedzí 6-15 % hmotnostných. Sypaná hmotnosť je v rozmedzí 950 až 1050 kg/m³. Ročná produkcia je približne 85 000 ton.

Energosadrovec je najpoužívanejším zdrojom na výrobu sadry. Vzniká pri odsírení spalín v tepelných elektrárňach a teplárňach spaľujúcich hnedé a čierne uhlie. Uhlie obsahuje značný obsah síry, ktorá sa stáva súčasťou dymového plynu. Od roku 1995 má každé zariadenie ktoré spracováva uhlie za povinnosť obmedziť emisie oxidu siričitého zákonom, a teda do konca roku 1998 bolo zavedené desulfatačné zariadenie v každom spracovateľskom závode.

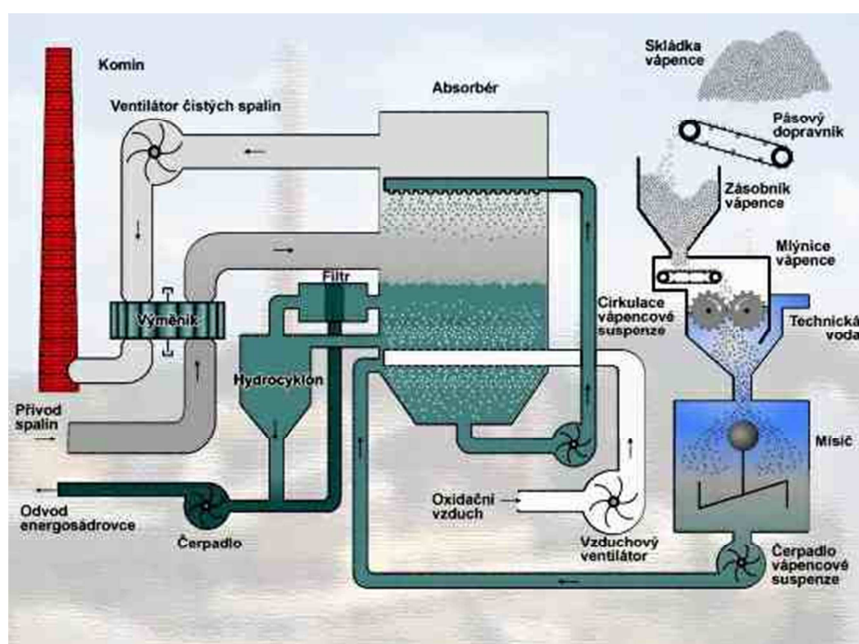
Odsírenie môže prebiehať v spaľovacom priestore alebo mimo neho. Odsírenie v spaľovacom priestore nazývame suchý spôsob. Ak sú spaliny odsírené za spaľovacím priestorom tak to prebieha polosuchým alebo mokrým spôsobom.

Suchý spôsob odsírenia je možné použiť pri fluidnom spaľovaní (spaľovaní práškového paliva). K palivu sa pridáva vápenec, ktorý reaguje so spalinami za vzniku anhydritu, ktorý zostáva v popolčeku.

Pri polosuchom spôsobe sa do horúcich spalín rozstrekuje vápenec vo forme vodnej suspenzie. Voda je len v malom množstve, takže sa odparuje a produkt sa odoberá v tuhej podobe. Síraný sú zachytené vo forme hemihydrátu siričitanu vápenatého $\text{CaSO}_3 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$. Keďže sa pridáva prebytok vápenca, produkt obsahuje aj voľné vápno.

Najpoužívanejším spôsobom odsírenia spalín je mokrá metóda. Pri tejto metóde sa používa veľmi čistý vápenec (98 % CaCO_3) ktorí sa drví na maximálnu veľkosť zrna

0,09 mm. Zo spalín sa najprv odstránia pevné podiely, následne plyn s teplotou 180°C vchádza do tepelného výmenníka, kde sa schladí na 140°C. Tento plyn prechádza do absorbéru, kde sa sprchuje vodnou suspenziou s obsahom 25 % CaCO_3 . Odsírené spaliny sa v tepelnom výmenníku znova zahrievajú z 60°C na 95°C a sú odvádzané do komína. Na spodku absorbéru sa hromadí vzniknutá suspenzia, do ktorej sa vháňa oxidačný vzduch, potrebný na kryštalizáciu sa sadrovca. V tejto suspenzii sa zisťuje pH, z ktorého sa odvodzuje obsah vápna. Ak suspenzia obsahuje vápno, tak sa kal znova zavádza do zariadenia až kým nevznikne sadrovec.



Obrázok 3: Schéma premeny sadrovca na jednotlivé produkty



Obrázok 4: Schéma absorbéru

Chemické deje prebiehajúce v absorbéri sú:

1. Vznik kyseliny: $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4$

2. Neutralizácia kyseliny: $CaCO_3 + H_2SO_4 \rightarrow CaSO_3 + CO_2 + H_2O$
3. Oxidácia: $CaSO_3 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CaSO_4$
4. Kryštalizácia: $CaSO_4 + 2H_2O \rightarrow CaSO_4 \cdot 2H_2O$

Pri tomto spôsobe sa udáva až 96% odsírenie spalín. Zo 100 kg síry obsiahnutej v uhlí sa vyrobí 5400 kg sadrovca. Tento sadrovec je veľmi čistý (98 % $CaSO_4 \cdot 2H_2O$) a keďže sa jedná o kryštalizáciu v roztoku tak sú jeho kryštály pomerne rozmerné. Kvôli veľkému obsahu vody sa upravuje jeho vlhkosť na 10 % na pásových dopravníkoch, ktoré sú z filtračnej tkaniny, pod ktorou sú vákuové čerpadlá vytvárajúce podtlak a odsávajúce vodu.

3.2.2 CHEMOSADROVEC PREGIPS A PRESTAB

V doterajšom výskume zaoberajúcim sa výrobe alfa sadry v roztoku solí na VUT sa používal takmer výlučne chemosadrovec od firmy Precheza, a to konkrétne biely priemyselný sadrovec Pregips. Tento ma deklarovaný obsah dihydrátu síranu vápenatého v sušine minimálne 95 %. Jeho expedičná vlhkosť je maximálne 13 %.

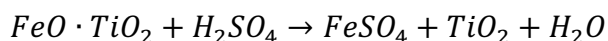
Chemosadrovec vzniká z odpadných vôd s obsahom SO_4^{2-} . Síranový anión sa odstraňuje vápencom vo vodnom prostredí. Takto sa ako vedľajší produkt vyrába chemosadrovec v závode Precheza Přerov pri výrobe titánovej bieloby.

Titánová bieloba sa vyrába sulfátovou technológiou z ilmenitu. Ilmenit je zmes oxidov titánu a železa. Sulfátová technológia je založená na rozklade tohto minerálu kyselinou sírovou.

Odpadné vody z tejto výroby sa delia do troch kategórií podľa obsahu kyseliny sírovej. Slabo kyslé vody (2. stupeň) obsahujú do 15g H_2SO_4 na 1 l H_2O , silne kyslé (1. B stupeň) do 200g H_2SO_4 a vyčlenené (1. A stupeň) nad 200g H_2SO_4 . Stupeň 1.A a 1.B je neutralizovaný najprv vápencovou suspenziou a zostatkové sírany následne vápennou suspenziou. 2. Stupeň sa neutralizuje iba vápennou suspenziou.

Reakcie prebiehajúce vo výrobni je možné popísať rovnicami:

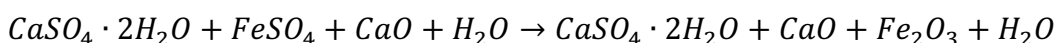
Výroba bieloby :



Odsírenie vápencovou suspenziou :



Odsírenie vápennou suspenziou:



Odpadné vody stupňa 1.A sú po neutralizácii vápencovou suspenziou prevedené do centrifúgy, kde sa sadrovec ešte premýva, aby sa zbavil nezreagovanej kyseliny sírovej. Tento sadrovec obsahuje 10-11 % vlhkosti, a je pripravený na skladovanie a expedíciu pod názvom PREGIPS.

Odpadné vody stupňa 1.B sú po neutralizácii vápencovou suspenziou dopravované k vodám 2. stupňa, kde sú ďalej spolu neutralizované vápennou suspenziou. Vzniknutá suspenzia sa odvodňuje v kalolise. Filtračný koláč obsahuje 50 % vody a predáva sa pod názvom PRESTAB.

3.2.3 OSTATNÉ PRIEMYSLOVÉ SADROVCE

Sadrovec vzniká tiež pri výrobe kyseliny citrónovej, avšak aj napriek vysokému obsahu síranu vápenatého, ktorého obsahuje až 99 % je tento sadrovec nevhodný na výrobu sadry, kvôli pozostatku kyseliny citrónovej, berlínskej modrej a karborafínu. Tieto znečisťujúce zložky veľmi spomaľujú tuhnutie sadry.

Ďalší sadrovec vzniká pri výrobe kyseliny fluorovodíkovej, ktorý navyše obsahuje anhydrit. Používa sa ako spomaľujúca prísada do cementu, na výrobu sadry je však nevhodný.

Významným producentom bola v minulosti Fosfa Poštorná. Z jej výroby vychádzal ako odpadný produkt sadrovec, ktorý však nešiel na odbyt, tak sa skladoval v lagúnach. Tento sadrovec je veľmi vhodná surovina na výrobu sadrových spojív, avšak problémom je jeho ťažba z lagún, kde sa značne spevnil a na jeho ťažbu by bolo potrebné použiť ťažké stroje. [1, 2, 6, 7, 13, 15]

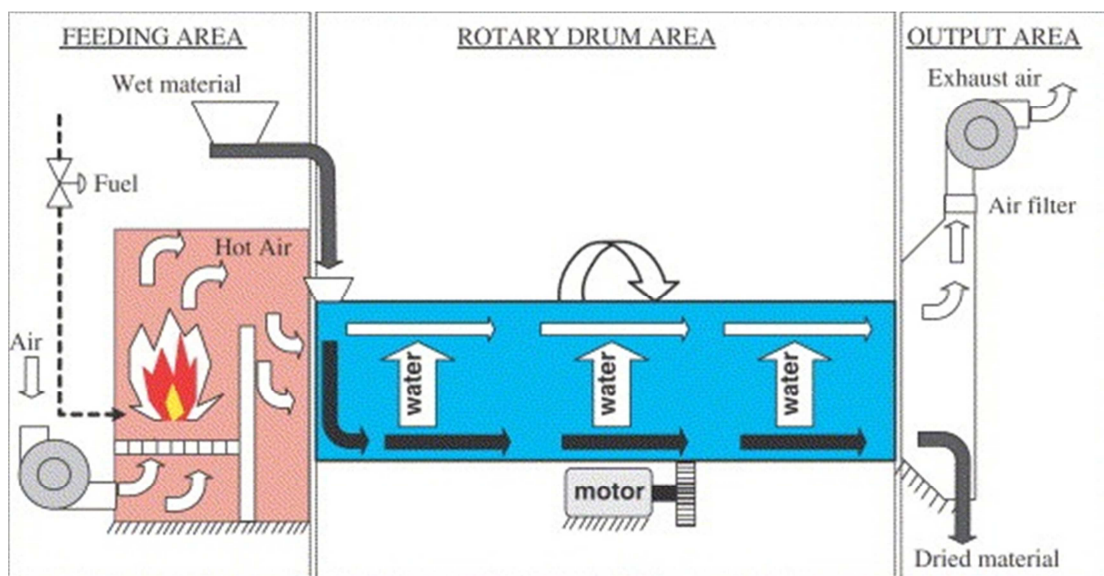
4. VÝROBA HEMIHYDRÁTU

Principiálne ide pri výrobe alfa aj beta hemihydrátu o odstránenie chemicky viazanej vody zo sadrovca. Podmienky pri akých sa táto voda odstráni určuje či vznikne alfa alebo beta forma sadry.

4.1 VÝROBA BETA HEMIHYDRÁTU

Najrozšírenejším spôsobom na výrobu beta sadry je výroba v rotačnej peci. Rotačná pec je horizontálne uložený rotačný valec s priemerom 2,4 až 2,6 m, ktorý sa otáča okolo svojej osy. Táto os je mierne naklonená, 3-4 %, a vďaka tomu je posun suroviny jednoduchší. Rýchlosť pohybu suroviny je udávaná rýchlosťou otáčania pece, ktoré je v rozmedzí 1-4 otáčky za minútu. Dĺžka pece sa pohybuje v rozmedzí 9-25 m.

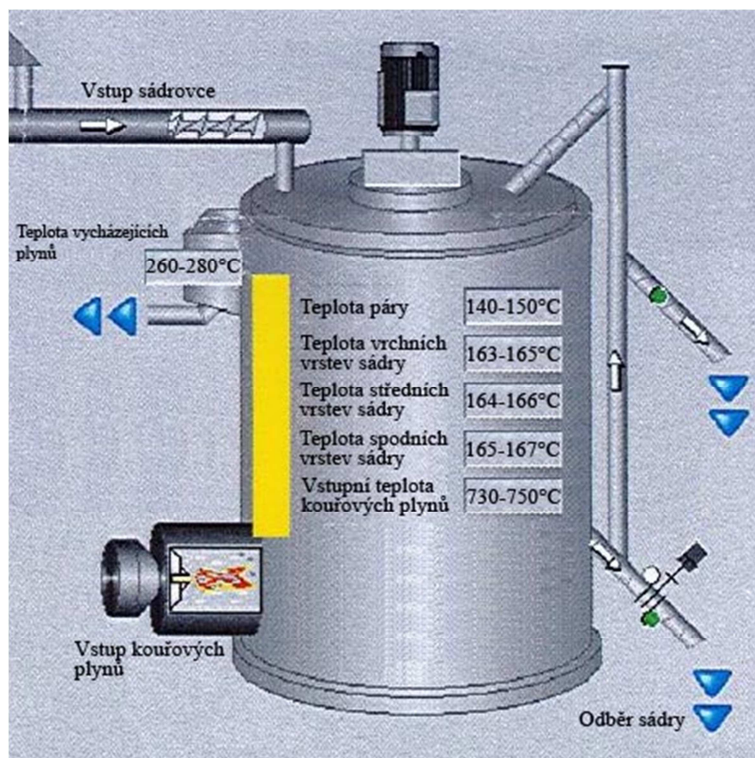
Systém je súprúdy, čiže zdroj tepla aj vstup suroviny sa nachádzajú na rovnakom konci pece. Teplota v peci nepresahuje 600°C. Surovina do pece vchádza s teplotou v rozmedzí 80-130°C. Podľa dĺžky pece a druhu vstupnej suroviny je v niektorých prípadoch potrebné aby surovina prešla pecou dva krát. Tento prípad je typický ak je surovinou priemyselne vyrábaný sadrovec, ktorý sa vyznačuje väčšou vlhkosťou ako prírodný sadrovec, a ak je pec krátka. Surovina sa pri prvom prechode pecou vysuší, a potom sa pneumatically prenesie na začiatok pece. Pri druhom prechode vzniká hemihydrát. Výroba v rotačnej peci je kontinuálna.



Obrázok 5: Schéma rotačnej pece

Najstarším spôsobom je výroba vo varákoch. Táto produkcia bola periodická a kvôli stavbe pece sa vyrábala zmes alfa a beta formy sadry. Varák je nádoba vysoká 3 metrov má objem 5-15 m³. V spodnej časti sa nachádza spaľovacia komora, v ktorej sa tvoria horúce plyny a tieto plyny prechádzajú sústavou potrubí, dnom a stenami varáku a zohrievajú pomletú surovinovú zmes. Zmes je miešaná tak, aby došlo k rovnomernému ohrevu zmesi. Názov dostal podľa toho, že pri výrobe vyzerá zmes ako vriaca. V hornej časti nádoby sa tvorí beta sadra a v spodnej časti sa môže tvoriť alfa sadra z dôvodu zvýšeného tlaku od vrchných vrstiev. Takto vzniknutá sadra má výborné vlastnosti, avšak výroba touto metódou je nevýhodná práve kvôli periodickej prevádzke prístroja.

Modernizovanú verziu varáku používa firma Knauf na výrobu beta sadry. Tento varák má priemer 5 metrov a výšku 9 metrov. Vyznačuje sa kontinuálnou výrobou.



Obrázok 6: Varák

4.2 VÝROBA ALFA HEMIHYDRÁTU

Výroba alfa sadry môže prebiehať dvoma spôsobmi, a to pri teplote 135°C pri zvýšenom tlaku 0,12-0,13 MPa v autoklávoch, alebo pri normálnom atmosférickom tlaku 0,101325 MPa v roztoku solí alebo kyselinách pri teplote 105°C.

4.2.1 VÝROBA V AUTOKLÁVOCH

Autokláv je tlaková komora z nerezovej ocele orientovaná vo väčšine prípadov horizontálne. Plnenie a vyprázdňovanie môže byť prevedené buď jedným otvorom alebo dvoma rôznymi otvormi. Zvýšená teplota a tlak majú za následok, že voda z kryštálov sadrovce neodchádza v plynnom ale v kvapalnom skupenstve. Surovina je zohrievaná prehriatou parou na teplotu 135°C pri tlaku 0,12-0,13 MPa. Pri výrobe sa pridávajú mineralizátory, ktoré ešte viac umocňujú tento efekt. Sú to zväčša organické kyseliny s koncentráciou do 0,05 %. Táto kyselina vytvorí na povrchu zrn film, ktorý je menej rozpustný ako sadrovec a zabraňuje porušeniu zrn. Ako mineralizátor sa môže použiť kyselina citrónová, kyselina vínna alebo kyselina jantárová, ktorá je najvýhodnejšia. Výroba má dva kroky. Prvým krokom je samotná dehydratácia, ktorá trvá 3-5 hodín. Druhým krokom je sušenie suchou parou pri otvorenom autokláve.

Základnou podmienkou pri výrobe je teplota, ktorá v žiadnom kroku, pri ktorom je surovina vlhká nesmie klesnúť pod 98°C. Pri tejto teplote dochádza k samovoľnej premene hemihydrátu na dihydrát.

Pri tejto výrobe je sadra veľmi čistá, obsahuje až 98 % alfa hemihydrátu. Výroba v autoklávoch je ako jediná masovo rozšírená.



Obrázok 7: Autokláv

4.2.2 VÝROBA V ROZTOKOCH

Z dostupných materiálov je možné usúdiť, že dehydratácia dihydrátu na hemihydrát môže prebiehať v roztoku zmesi kyseliny sírovej a kyseliny fosforečnej, alebo iných kyselinách. Príkladom zmesi dehydratačného roztoku je 40% P_2O_5 a 2% H_2SO_4 . Týmto spôsobom sa môže vyrábať vysokohodnotná sadra pre zubárske účely, ktorú produkuje napríklad čínska spoločnosť Shanghai Medic Industry Co., Ltd..

Dehydratácia sadrovca môže prebiehať pri normálnom tlaku aj v roztoku solí. Tvorbu hemihydrátu umožňuje fakt, že roztoky solí majú pri normálnom tlaku vyššiu teplotu varu ako voda, a teda môže H_2O zo sadrovca odchádzať v kvapalnom prostredí roztoku solí vo forme kvapaliny. Tohto dôsledok je že kryštály hemihydrátu nevykazujú poškodenie ako keby H_2O opustilo zrno sadrovca vo forme pary.

Štúdiou tohto spôsobu sa venuje aj ústav THD na VUT. Dehydratácia prebieha v dehydrátore. Posledná verzia dehydrátora je varná nádoba s dvojitém dnom, v ktorej v plášti sa nachádza elektrický odporový drôt, ktorý slúži ako ohrievač. Suspenzia je miešaná závitnicovým miešadlom, poháňaným elektromotorom. Sadrovcová suspenzia sa varí v dehydrátore po určitú dobu. Po skončení varenia sa sadra prelieva vriacou vodou, aby sa odstránili soli. V tejto nádobe prebieha aj sušenie sadry. Teplota sadry ani suspenzia nesmie klesnúť pod 98°C.

Vývoj dehydratačného roztoku mal viac štádií. Ako prvý sa používal roztok chloridu vápenatého s koncentráciou 30-40 %. Ďalším bol 25% roztok NaCl, následne roztok KCl, pri ktorého použití sa však nevytvoril hemihydrát síranu vápenatého, ale podvojný síran vápenato draselný monohydrát, $K_2Ca_4(SO_4)_6 \cdot H_2O$, mineralogicky görgeyit, ktorý nemá hydratačné a teda ani spojivové vlastnosti. Ako najvhodnejšia sa osvedčila možnosť použitia zmesi KCl a NaCl. Pomer sa ustálil na 75 % KCl a 25 % NaCl pri koncentracii roztoku 18 %. Výhoda použitia KCl je v možnosti jeho získavania z cementárskych odpraškov, a teda by bolo možné zaviesť výrobu alfa sadry týmto spôsobom ako podvojnú k výrobe cementu, s využitím odpadného tepla z výroby. [2, 4, 6, 9, 11, 12, 14]

5. HYDRATAČNÉ PROCESY V SADRE

5.1 TUHNUTIE A TVRDNUTIE

Prejavuje sa spevnením tekutej sadrovej suspenzie. Celý dej delíme na šesť fáz.

Prvou fázou je doba liatia. Táto fáza trvá od vsypania sadry do vody až do doby, keď sadrová zmes stratí schopnosť sa liať.

Druhou fázou je počiatok tuhnutia. Je to fáza od vsypania sadry do vody až do prvých príznakov tuhnutia.

Tretou fázou je doba hladenia, ktorá začína od vsypania sadry do vody až do okamihu keď prestane byť zmes mazľavá.

Štvrtou fázou je koniec tuhnutia, ktorý je charakteristický úplným zatuhnutím suspenzie.

Piata fáza je doba tuhnutia, a je to čas od vsypania sadry do vody až do konca tuhnutia.

Posledná fáza je tvrdnutie, ktoré je charakteristické postupným nárastom pevností.

Dĺžky týchto období sú závislé hlavne na teplote výpalu, ktorá ak je vysoká tak dáva možnosť vytvoreniu anhydritu a teda tuhne pomalšie. Dĺžky časových úsekov môžu byť ovplyvnené pridaním rôznych chemických prísad a regulátorov. Keďže sadra sa počas svojej hydratácie mierne rozpína z dôsledku nabrania vody do svojej štruktúry, je použitie sadry výhodné pri výrobe foriem, kde sadra vnikne aj do menej prístupných miest a vykreslí každý detail formy.

5.2 TEÓRIE HYDRATÁCIE SADRY

Hydratácia sadry zatiaľ nie je úplne presne objasnená, však existujú dve teórie podľa ktorých môže prebiehať. Sú to teória kryštalizačná a teória fyzikálna.

5.2.1 TEÓRIA KRYŠTALIZAČNÁ (LE CHATELIEROVA)

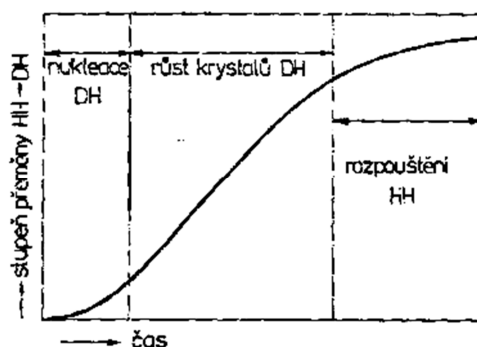
Táto teória predpokladá, že pri kontakte síranového spojiva s vodou dôjde k rozpusteniu istej časti na roztok, ktorý sa premení na sadrovec. Tento kvôli menšej rozpustnosti vykryštalizuje ako pevná látka a teda sa roztok stane čistou vodou, v ktorej sa ďalej rozpúšťa ďalšia časť síranového spojiva. Tento proces pokračuje ďalej až do celkového zhydratovania síranového spojiva.

5.2.2 TEÓRIA FYZIKÁLNA

Fyzikálna teória delí hydratáciu do troch štádií. Prvé štádium, tiež nazývané ako indukčné je charakterizované pozvoľným vytváraním kryštalizačných zárodkov. Tento pomalý proces je možné urýchliť pridaním kryštalizačných zárodkov vo forme jemne mletého sadrovca alebo vápenca. V praxi stačí len nedokonale očistené náradie.

V druhom štádiu dochádza k rýchlemu rastu kryštálov, ktoré sa navzájom prerastajú. Tieto kryštály sú kryštálmi dihydrátu a vznikajú z hemihydrátu. Zmes sa stáva tuhou látkou. Časť sadrovca zostáva v podobe gélu, ktorý zaplňuje prípadné medzery.

Posledné štádium je rekrystalizačné. Dochádza k zväčšovaniu kryštálov. Je to umožnené nestabilnými kontaktmi kryštálov. Proces je pomalý kvôli malému rozdielu rozpustností malých a veľkých kryštálov. Dá sa urýchliť zvýšenou teplotou.



Obrázok 8: Časový priebeh hydratácie vo vodnej suspenzii

5.3 MODIFIKAČNÉ PRÍSADY

Aby bolo možné vytvárať kvalitné výrobky, je potrebné ukončiť spracovanie sadrovej kaše ešte skôr, ako začne tuhnúť. Dobu spracovateľnosti sadrovej kaše môžeme ovplyvniť pridaním malého množstva rôznych chemických látok nazývaných

regulátory tuhnutia. Tieto látky je potrebné pridať pri mletí sadry, alebo až pri príprave kaše. Podľa Ratinova môžeme tieto látky rozdeliť do piatich tried. Všetky druhy prísad majú však spoločné podmienky ktoré musia splňovať. Tieto podmienky sú:

- Dobrá rozpustnosť vo vode
- Účinnosť v malých množstvách
- Nesmú degradovať počas skladovacieho času
- Nesmú komplikovať odformovanie a čistenie foriem.
- Nesmú byť človeku škodlivé

Prvou skupinou sú elektrolyty a neelektrolyty meniace rozpustnosť hemihydrátu aj dihydrátu bez toho, aby na povrchu vytvorili zle rozpustný film. Prídavky ako KCl, Na_2SO_4 zväčšujú rozpustnosť hemihydrátu vo vode a teda tuhnutie sadry urýchľujú. Etylalkohol, NH_4OH a iné majú naopak opačný účinok a teda tuhnutie sadry spomaľujú. Zaujímavý je prípad NaCl, ktorý v istých koncentráciách pôsobí ako urýchľovač, ale po prekročení 2-3 % koncentrácie prestane takto pôsobiť, a dokonca začne tuhnutie spomalovať.

Do druhej skupiny zaradujeme látky tvoriace kryštalizačné zárodky a tým pádom urýchľujúce tuhnutie sadry. Príkladom je sadrovec, napríklad zo zle očistených nástrojov.

Tretou skupinou sú látky povrchovo aktívne. Tieto látky spomaľujú tvorbu kryštalizačných zárodokov. Patria sem deriváty celulózy, škroby, glej alebo dextrín. V porovnaní so štvrtou skupinou sú však málo účinné.

Štvrtá skupina sú látky tvoriace na povrchu zrn zle rozpustný film, a teda spomaľujú tuhnutie. Patria sem niektoré organické kyseliny ako kyselina citrónová a kyselina vínna.

Piatou skupinou sú zmesi látok z prvých štyroch skupín. [2, 4, 8]

6. POROVNANIE NORIEM ZAOBERAJÚCICH SA SÍRANOVÝMI SPOJIVAMI

V súčasnosti poznáme dve základné normy, ktoré sa zaoberajú špecifikáciami vlastností síranových spojív. Staršia norma nadobudla účinnosť 1.7.1980 má značenie ČSN 72 2301: Sadrova pojiva. Novšia norma nadobudla platnosť 1.12.2005 a nesie

označenie ČSN EN 13279 a skladá sa z dvoch častí. Časť prvá má názov Definice a požiadavky, zatiaľ čo časť druhá má názov Zkušební metody.

6.1 ČSN 72 2301: SADROVÁ POJIVA

Norma je pomerne jednoduchá a určujú sa v nej tri základné parametre, podľa ktorých sa označujú sadrové spojivá. Týmito vlastnosťami sú Pevnosť v tlaku, počiatok a doba tuhnutia sadrovej kaše normálovej konzistencie a zrnitosť.

Vhodný vodný súčiniteľ norma určuje skúškou kaše normálnej konzistencie. Podstatou skúšky je zistenie potrebného množstva vody na vytvorenie sadrovej kaše, ktorá je tak tekutá, že ak ju vlejeme do vicatovho prstenca a v presne určený čas tento prstenec nadvihneme, tak bude rozliatie 180 ± 5 mm.

Podľa pevnosti v tlaku rozoznáva 12 kategórii, ktoré zhŕňa v tabuľke. Pevnosť v tlaku sa určuje na normových trámcoch s rozmermi $40 \times 40 \times 160$ mm.

Tabuľka 1: Delenie sadrových spojív podľa pevnosti v tlaku

Trieda spojiva	Pevnosť v tlaku [MPa]	Trieda spojiva	Pevnosť v tlaku [MPa]
G-2	2	G-10	10
G-3	3	G-13	13
G-4	4	G-16	16
G-5	5	G-19	19
G-6	6	G-22	22
G-7	7	G-25	25

Dalšími určovanými vlastnosťami sú počiatok a doba tuhnutia sadrovej kaše normálnej konzistencie. Tieto vlastnosti meriame pomocou Vicatovho prístroja. Ako nástavec používame ihlu s priemerom $1,1 \pm 0,02$ mm dĺžky 50 mm. Počiatkom tuhnutia norma rozumie čas od vsypania sadry do vody po okamih, keď sa hrot ihly prvý krát nedotkne podložky. Ako dobu tuhnutia uvažuje dobu, keď sa ihla nevryje hlbšie ako 1 mm pod povrch skúšaného vzorku. Podľa týchto časov norma určuje 3 kategórie zhrnuté v tabuľke.

Tabuľka 2: Delenie sadrových spojív podľa počiatku a doby tuhnutia

Druh spojiva	Označenie	Doba v minútach	
		Počiatok najskôr	Doba najneskôr
Rýchlotuhnúca	A	2	15
Normálnetuhnúca	B	6	30
Pomalytuhnúca	C	20	nenormuje sa

Poslednou meranou vlastnosťou je jemnosť mletia, ktorá sa určuje ako zostatok na síte s veľkosťou otvorov 0,2 mm. Toto množstvo je vyjadrené s percentách hmotnosti preosievanej navážky. Tabelované sú tri kategórie.

Tabuľka 3: Delenie sadrových spojív podľa zrnitosti

Druh spojiva	Označenie	Zostatok na síte 0,2 mm [max %]
Hrubo mleté	I	30
Stredne mleté	II	15
Jemne mleté	III	2

Samotné označovanie sadrových spojív je zložené z troch častí, a to: trieda pevnosti, trieda podľa počiatku a doby tuhnutia a trieda podľa zrnitosti. Príkladom je teda napríklad: G-5 A II. Pod týmto označením rozumieme sadru rýchlotuhnúcu, stredne mletú s deklarovanou pevnosťou v tlaku 5 MPa.

6.2 ČSN EN 13279

Nosnou tabuľkou tejto normy prehľad značení rôznych druhov sadrových spojív a mált. Sadrové spojivá majú v norme označenie A a sadrové malty majú označenie B a C.

Tabuľka 4: Sadrové spojivá a malty

Označenie	Symbol
Sadrové spojivá	A
Sadrové spojivo pre priame použitie alebo ďalšie procesy	A1
Sadrové spojivo pre priame použitie na stavbe	A2
Sadrové spojivo pre ďalšie procesy (sadrové tvárnice, atď.)	A3

Rovnako ako v starej norme, aj v tejto je prvou skúškou určenie vodného súčiniteľa. Nová norma však dáva väčšiu voľnosť pri výbere postupu. Vodný súčiniteľ môžeme určiť syponou metódou, disperznou metódou a metódou striasacieho stolu. Určenie disperznou metódou je principiálne určenie kaše normálnej konzistencie, iba z tým rozdielom, že podmienka na splnenie je pomerne široká. Podľa tejto normy vyhovuje rozliatie sadrovej kaše v hodnotách 150 – 210 mm.

Pevnosť v ťahu za ohybu a v tlaku sa určuje rovnako ako v staršej norme na normových trámoch s rozmermi 40×40×160 mm.

Počiatok a doba tuhnutia je v novej norme určovaná vicatovým prístrojom, avšak rozdielom oproti staršej norme je použitie kužeľový nástavec miesto ihly.

Počiatok tuhnutia norma definuje ako čas od vsypania sadrového spojiva do vody pod dobu, keď sa hrot vicatovho kužela zastaví 22±2 mm nad podložkou. Podmienky na dobu tuhnutia sa nemenia. Počiatok tuhnutia je tiež možné skúšať nožovou metódou.

Zrnitosť je v novej norme určovaná ako zostatok na troch rôznych veľkostiach sít, a to konkrétne 5000 µm, 200 µm a 100 µm.

Označenie má päť častí, a to druh sadrového spojiva alebo malty podľa tabuľky, odkaz na normu, symbol podľa tabuľky, počiatok tuhnutia v minútach a pevnosť v tlaku

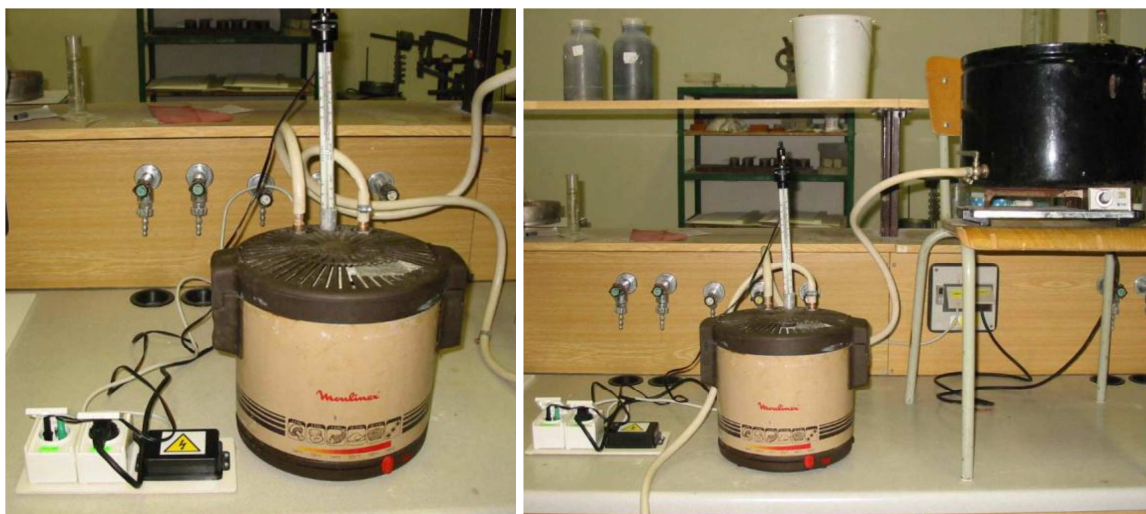
v MPa. Príkladom označenia je: Sadrová stavebná malta na vnútorné omietky EN 13279-1-B1/50/2. Toto označenie značí sadrovú stavebnú maltu na vnútorné omietky s počiatkom tuhnutia minimálne 50 minút a pevnosťou v tlaku väčšou ako 2 MPa. [16, 17]

7. VÝVOJ LABORATÓRNEHO PRÍSTROJA NA VÝROBU ALFA SADRY

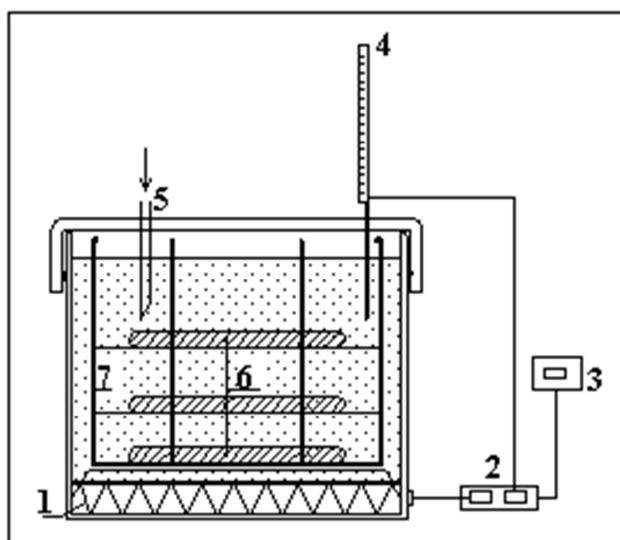
Na Ústave technológií stavebných hmôt a dielcov VUT má experimentálna výroba alfa sadry mnohoročnú tradíciu a prístroje na jej výrobu sa skúsenosťami vylepšovali.

7.1 I. STATICKÁ VERZIA LABORATÓRNEHO PRÍSTROJA

Prvé laboratórne zariadenie na výrobu alfa sadry bola nádoba s dvojitém dnom. V spodnej časti tejto nádoby bola ohrevná špirála, ktorej spínanie bolo regulované regulačnou jednotkou pozostávajúcou z teplomeru Vertex, ktorý mal nastaviteľný spínací kontakt k ohrevnej špirále. Teplomer sa nachádzal vo vrchnej časti nádoby. Veko nádoby malo v sebe otvor pre doplňovanie vody, ktorá bola doplňovaná s teplotou varu z ďalšej nádoby. Nádoby boli prepojené PE- hadičkou. Voda sa doplňovala manuálne a toto doplňovanie bolo robené za účelom udržania koncentrácie dehydratačného roztoku, keďže z nádoby unikala voda vo forme pary. Sadrovec bol dávkovaný vo vreckách z permabilnej tkaniny a teda bol celý proces statický, bez miešania zmesi.



Obrázok 9 I. statická verzia laboratórneho prístroja na výrobu alfa – sadry



- 1 – ohrevná špirála
- 2 – spínač špirály
- 3 – zdroj elektrického prúdu
- 4 – teplomer Vertex
- 5 – trubica na prívod viacej vody
- 6 – sadrovec v textilných vreckách
- 7 – konštrukcia drôteného nosiču

Obrázok 10: schéma statického prístroja na výrobu alfa sadry

7.2 II. VERZIA LABORATÓRNEHO PRÍSTROJA

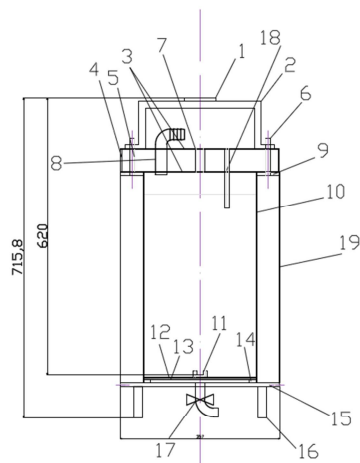
Princíp tohto prístroja je rozdielny. Prístroj sa skladá z troch nádob prepojených hadičkami. Prvá nádoba je na prípravu vriacej vody a nachádza sa najvyššie. Táto nádoba je prepojená s dehydratačnou nádobou. Táto nádoba je spojená s miešadlom, poháňaným elektromotorom. Sadrovec sa tu nenachádza vo vreckách, ale je premiešavaný s roztokom, a je teda vo vznose. Tretia nádoba je odsávacím zariadením a má objem 9 litrov. V tomto prístroji sa skrátila doba dehydratácie a premývania. Sušenie prebiehalo v sušiarňi.



Obrázok 11: schéma II verzie prístroja na výrobu alfa – sadry

7.3 III. VERZIA LABORATÓRNEHO PRÍSTROJA

Táto verzia bola zhotovená v roku 2011 a vychádza z II. verzie. Skladá sa z troch častí. Tieto časti sú dehydratačná nádoba, nádoba na odsávanie a ovládací panel. Použitý materiál je v prípade dehydratačnej nádoby aj v prípade nádoby na odsávanie nerez, keďže agresívne prostredie solí by korodovalo iný kov.



SESTAVA

JEDNOKOMOROVÝ DEHYDRÁTOR

POZICE 0

Obrázok 12: Schéma dehydátora.

Dehydratačná nádoba má v stenách elektrický odporový drôt, ktorý má funkciu ohrievaču. Vnútorne rozmery nádoby sú 460 mm výška a má priemer 254 mm. Hrúbka stien nádoby je 2 mm. Nádoba má dvojité dno, predelené zdvojeným perforovaným plechom. Tento sa skladá z plechov 4 mm a 0,8 mm hrubých, pričom hrubší z plechov je umiestnený na spodnej časti. Medzi týmito plechmi je vložená filtračná tkanina od firmy Silk and progress. Konkrétne sa jedná o polyamidové technické sito UHELON 130T. K tomuto filtračnému dnu je pripevnené aj spodné ložisko miešadla, a to cez 4 skrutky. Dehydratačná nádoba stojí na troch privarených nohách. V spodnej časti nádoby je ventil s kohútikom na odsávanie odfiltrovaného roztoku.

Veko dehydratačnej nádoby tesne prilieha na vrch nádoby a pripevňuje sa cez 3 skrutky. Cez tieto skrutky je pripevnený aj elektromotor miešadla. Veko má vo svojej osi otvor na prechod hriadeľa miešadla. Je tu tiež otvor s privareným kolenom, ukončený vrapovaním na prípoj hadice. Ďalej sa tu nachádza štvorcový otvor s rozmermi 100 x 90 mm na dávkovanie surovín a odber vzoriek. Posledný kruhový otvor je zo spodnej strany veka ukončený trubičkou. Do tejto trubičky je zavedená teplotná sonda Pt 100, ktorá je v trubičke zaizolovaná silikónom.



Obrázok 13: III verzia prístroja na výrobu alfa – sadry

Motor je k dehydrátoru pripevnený pomocou trojnožného prípravku cez 3 skrutky. Presným prevedením uchytenia sa dosiahol dokonalý prenos krútiaceho momentu do miešanej zmesi.

Miešadlo je tvorené dvoma šróbovicami a v spodnej časti lopatkami typu Pfaudler. Hrúbka plechu šróbovice je 3 mm, šírka je 25 mm, stúpanie šróbovice je 250 mm a priemer nimi opísaný je 238 mm. Šróbovice sú na stranách spevnené stierkami a sú navzájom prepojené horizontálne troma tyčinkami s priemerom 8 mm.



Obrázok 14: Miešadlo, veko a elektromotor prístroja (vľavo) a ovládací panel (vpravo).



Obrázok 15: Nádoba na odsávanie vody.

7.4 POROVNANIE DEHYDRATAČNÝCH PRÍSTROJOV

Základným rozdielom je doba dehydratácie, ktorá bola 19 hodín na I. statickej verzii prístroja, a na II a III. verzii bola len 90 minút. III. verzia umožňuje taktiež pomerne jednoduché premývanie výsledného produktu od KCl a NaCl. Ďalšie zlepšenie je v množstve navážky, ktorá sa dáva do prístrojov. Táto vzrástla od I. verzie z 2 kg na 9,8 kg u III. verzie prístroja. U tretej verzie sa podarilo odstrániť potrebu prenosu sadry po varení do sušiarne, keďže sa sadra môže sušiť priamo v dehydratačnej nádobe. [4, 5, 6, 8, 10]

8. ZHRNUTIE POZNATKOV Z MINULÉHO VÝSKUMU A RIEŠENIA

Z predchádzajúceho výskumu je zrejmé, že výroba alfa sadry v III. verzii dehydratačného prístroja z chemosadrovca je možná, a doba dehydratácie je 90 minút. Nedostatkom prístroja je nesprávne uloženie teplotnej sondy, ktorá nezasahuje priamo do roztoku, a teda je teplota ňou meraná nesprávna. To má za následok prevarenie suroviny v roztoku. Ďalším nedostatkom ktorý uviedol vo svojej práci je zbytočne vysoké miešadlo. Ako posledný nedostatok prístroja sa považuje nedostatočne výkonný pohon miešadla. [6]

II. PRAKTICKÁ ČASŤ

Cieľom experimentálnej časti bakalárskej práce bolo overiť funkčnosť posledného typu vyvinutého zariadenia, eventuálne vykonať zmeny, ktoré by viedli k zlepšeniu jeho funkcie. Ďalej bolo cieľom overiť možnosť výroby alfa sadry na upravenom dehydratačnom zariadení z ďalších druhotných surovín, a to hlavne využiť energosadrovec z elektrárne Opatovice.

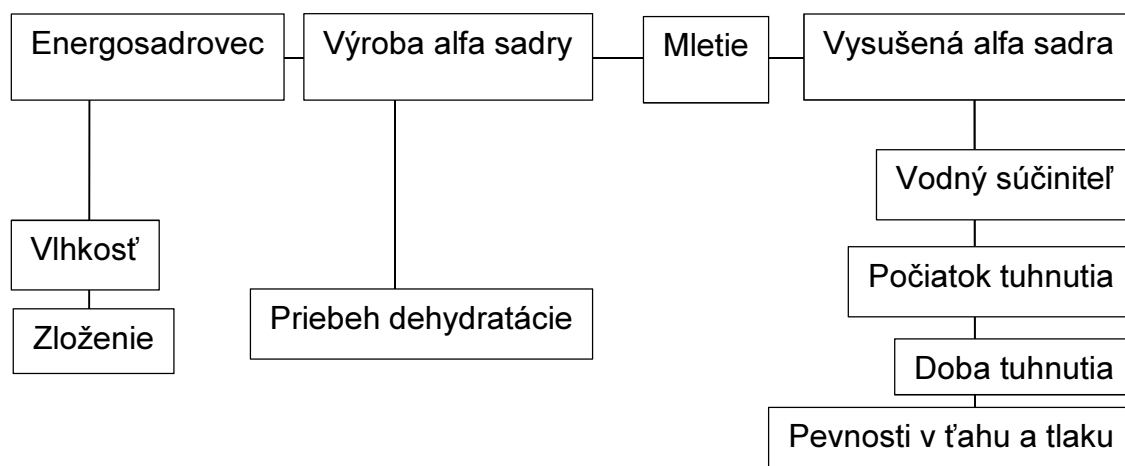
1. METODIKA A POSTUP PRÁCE

Prvým krokom bolo oboznámenie sa s dehydratačným prístrojom, ovládaním a overenie funkčnosti. Na odskúšanie funkčnosti bola použitá surovina chemosadrovace Pregips od spoločnosti Precheza. Následne boli prevedené zmeny dehydratačného prístroja, ktoré spočívali v úprave miešadla a tepelného senzoru. Otestovanie funkčnosti upraveného zariadenia prebehlo tiež s využitím chemosadrovca Pregips.

Po overení funkčnosti upraveného zariadenia sa prišlo ku skúšaniam využiteľnosti nového zdroja sadrovca. Boli vykonané vstupné analýzy energosadrovca Opatovice. Mineralogické zloženie bolo stanovené pomocou RTG difrakčnej analýzy, ďalej bola zistená vlhkosť suroviny laboratórnym sušením. Na odskúšanie vhodnosti suroviny na výrobu alfa sadry bola vykonaná dehydratácia rovnakým režimom ako v predchádzajúcom prípade, teda teplota roztoku 105°C pri koncentracii roztoku solí 20 %. Bol použitý predchádzajúcim výskumom overený zmesný roztok KCl/NaCl a to v pomere 75:25. Počas výroby boli v pravidelných intervaloch odoberané vzorky na RTG difrakčnú analýzu, na ktorých bola sledovaná premena dihydrátu na hemihydrát. Pomocou elektrónovej mikroskopie bola sledovaná morfológia sadry a to na konci každého technologického kroku, teda na konci dehydratácie, na konci premytia a po vysušení.

Ďalej boli stanovené technologické vlastnosti, a to pomocou skúšok rozliatia kaše normálovej konzistencie, pevnosti v tlaku a ťahu ohybom.

Vzhľadom k tomu, že významný vplyv na konečné technologické parametre spojiva má výsledná granulometria, bola upravená mletím. Mletie sadry bolo vykonávané na vibračnom mlyne a v jednom prípade aj na vysokorýchlostnom dezintegrátore. Z dôvodu nedostatku suroviny boli skúšky robené na nenormových trámoch s rozmermi 20×20×100 mm.



Obrázok 16: Grafické znázornenie metodiky práce

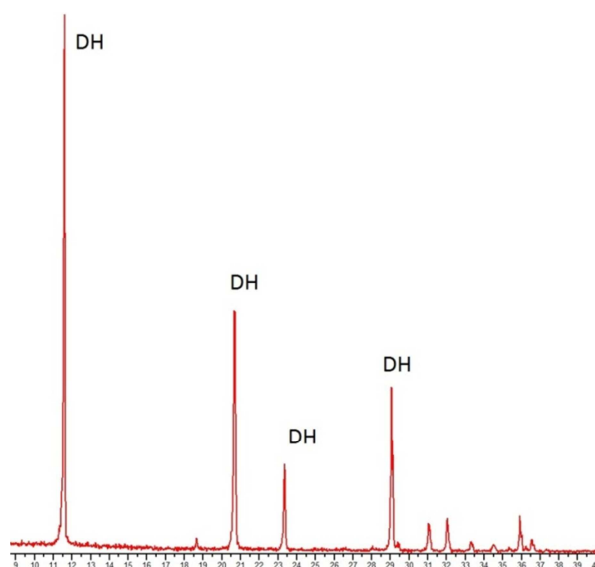
2. POUŽITÉ SUROVINY

2.1 CHEMOSADROVEC PREGIPS

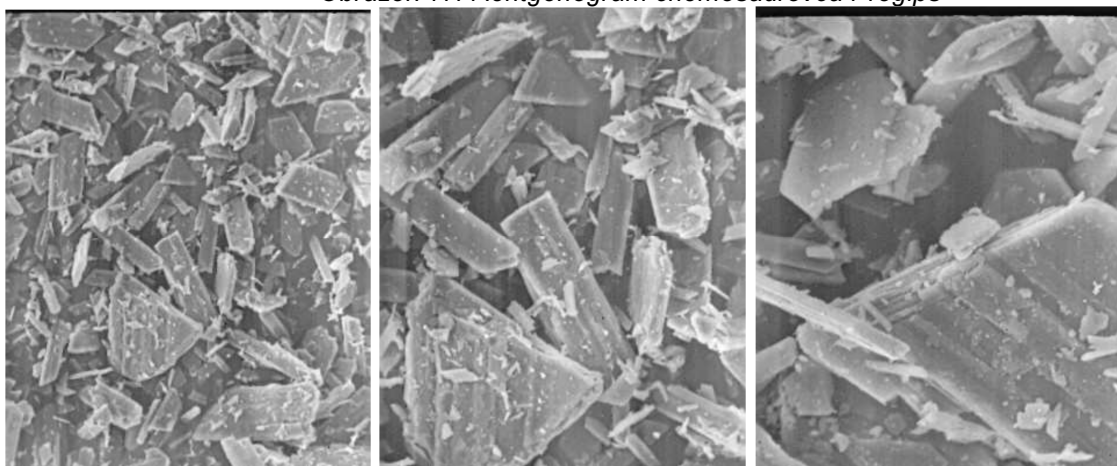
Na overenie funkčnosti bol použitý chemosadrovec Pregips od spoločnosti Precheza Přerov a.s. Jeho chemickou analýzou bolo zistené nasledujúce zloženie.

Tabuľka 5: Chemická analýza chemosadrovca Pregips

Zložka	% hm.
$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	> 84,0
H_2O	< 11,0
CaSO_3	< 2,4
TiO_2	< 1,2
SiO_2	< 0,6
Al_2O_3	< 0,4
Fe_2O_3	< 0,3
Ostatné anorg. látky	< 0,1
Organické látky	žiadne
Nebezpečné látky	žiadne



Obrázok 17: Rentgenogram chemosadrovca Pregips



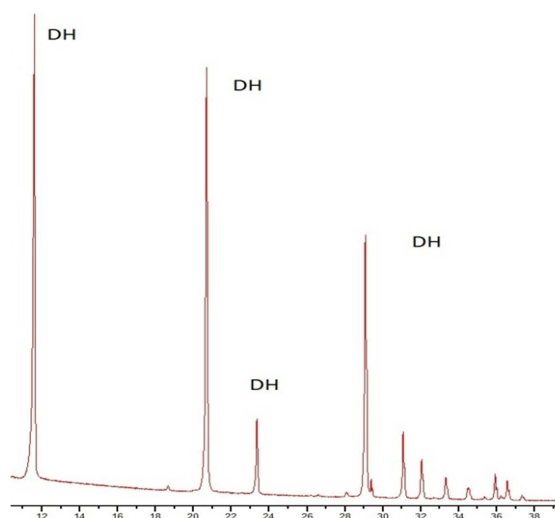
Obrázok 18: Morfológia chemosadrovca Pregips pri zväčšení 300x, 600x a 1200x

2.2 ENEROGSADROVEC OPATOVICE

Experimentálne bol použitý energosadrovec Opatovice. Od spoločnosti je dodávaný vo vlhkom stave, a to v rozmedzí 6-15% hmotnostných. Garantované vlastnosti sú zhrnuté v tabuľke 6.

Tabuľka 6: Garantované vlastnosti energosadrovca z elektrárne Opatovice

Vlastnosť	Jednotka	Garantovaná hodnota
Vlhkosť	% hm	6 až 15
Hodnota pH	% hm	5 až 8
Obsah $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	% hm	min. 90
Obsah SO_3	% hm	min. 41,8
Obsah MgO	% hm	max. 0,8
Obsah chloridov	% hm	max. 0,1
Obsah fluoridov	% hm	max. 0,4
Obsah alkálií ($\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$)	% hm	max. 0,5
Obsah prírodných rádionuklidov	$\text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$	max. 25
Obj. hmotnosť vlhkého sypaného sadrovca	$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$	830 až 900
Zbytok na site 0,063mm	% hm	0 až 25



Obrázok 19: Rentgenogram energosadrovca Pregips.

2.3 CHLORID DRASELNÝ

Ku tvorbe dehydratačného roztoku bol použitý výrobok od firmy PENTA v stupni čistoty „chemicky čistý“.

Tabuľka 7: Garantované vlastnosti KCl od firmy PENTA

Vlastnosť	Jednotka	Garantovaná hodnota
KCl	% hm.	min. 99,5
SO_4^{2-}	% hm.	max. 0,003
Fe	% hm.	max. 0,0002
ťažké kovy	% hm.	max. 0,0005
Na	% hm.	max. 0,02
N	% hm.	max. 0,001
Strata sušením	% hm.	max. 0,2
látky nerozpustné v H_2O	% hm.	5 až 8

2.4 CHLORID SODNÝ

Nebol použitý chemicky čistý NaCl, ale bežná kuchynská soľ z obchodnej siete.

2.5 CITRAN SODNÝ

Použitie ako retardačná prísada na určenie vodného súčiniteľu. Bol použitý 1% vodný roztok $C_6H_5Na_3O_7 \cdot 2H_2O$.

2.6 RETARDAN

Na prípravu vzorky sadry mletej pomocou dezintegrátora bola použitá retardačná prísada RETARDAN a to v množstve 0,21% hmotnosti sadry.

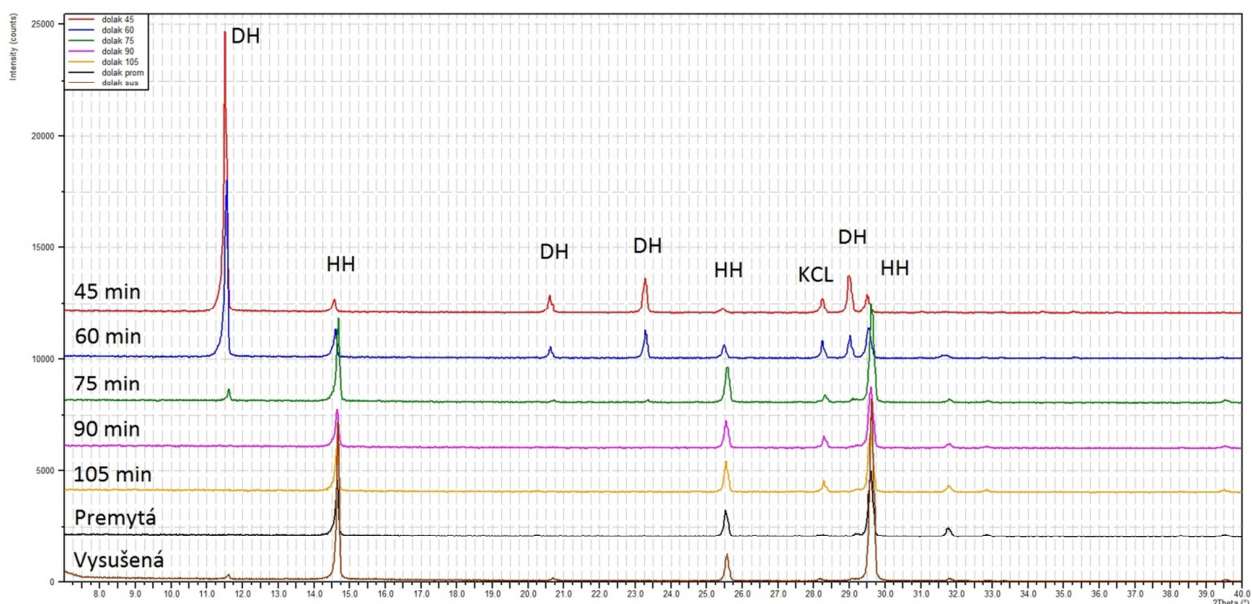
3. POUŽITÉ PRÍSTROJE A METÓDY

Sušenie sadry prebiehalo priamo v dehydratačnom zariadení a to na teplotu 100-105°C a dobu približne 40 hodín. Mletie sadry prebiehalo na laboratórnom vibračnom mlyne značky FRITSCH a na vysokorýchlostnom dezintegrátore DESI s výkonom 5 kW. Na meranie hmotností bola použitá váha KERN s váživosťou do 12000 g a presnosťou 0,01 g. Stanovenie kaše normálovej konzistencie a teda aj vodného súčiniteľu bolo skúšané pomocou zariadenia na stanovenie rozliatia kaše normálnej konzistencie. Počiatok a doba tuhnutia boli určované penetračnou metódou na Vicatovom prístroji s ihlou s priemerom 1 mm. Rentgenogramy boli zhotovené na prístroji PANanalytical Empyrean s typom žiarenia CuK_{α} . Pevnosti skúšobných trámcov boli zisťované na lise v akreditovanom laboratóriu stavebných hmôt pri ústave THD. Mikroskopické snímky boli robené na elektrónovom mikroskope na ÚMVI FSI.

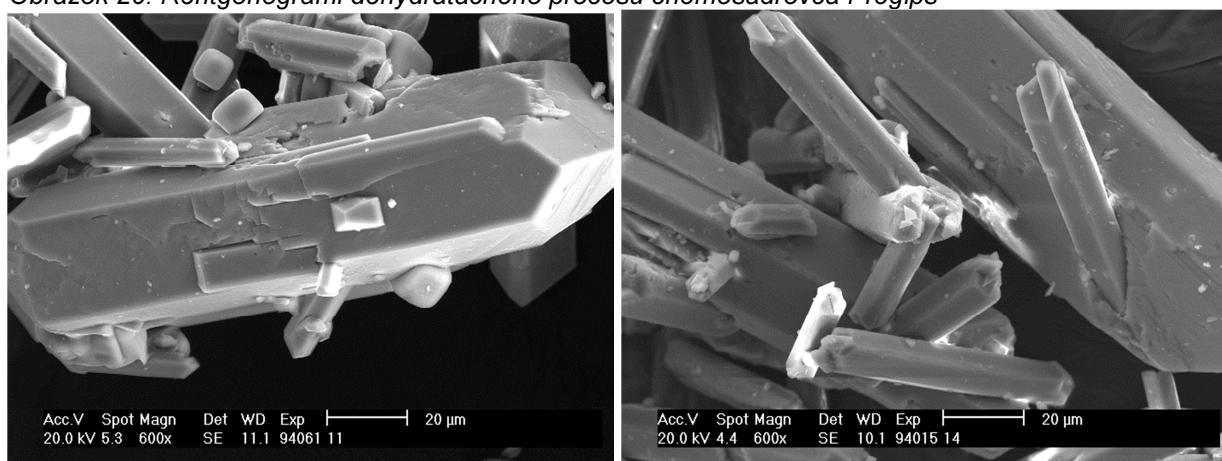
4. VYHODNOTENIE VÝSLEDKOV

4.1 OVEROVANIE FUNKČNOSTI VYVINUTÉHO ZARIADENIA

Na overenie funkčnosti bola použitá surovina chemosadrovec Pregips. Dehydratačný režim bol nastavený na 105°C, koncentrácia roztoku bola 20 %, pomer KCl a NaCl bol 75:25 a na 8 kg dehydratačného roztoku bolo použitých 9,3 kg sadrovca.



Obrázok 20: Rentgonogrami dehydratačného procesu chemosadrovca Pregips



Obrázok 21: Mikroskopický snímok sadry po 90 minútach varu a po premytí, 600x zväčšenie.

Dehydratácia prebehla úspešne, takže použité zariadenie je v pôvodnej konfigurácii funkčné. Nevýhodou bola nemožnosť kontinuálneho merania teploty a teda došlo k vyvretiu istej časti dehydratačného roztoku so sadrovcom z nádoby.

Z priebehu rentgenogramov je zrejmé, že vzniknutý produkt je hemihydrát. Kompletná premena DH na HH prebehla po 90 minútach. Premytie nebolo dokonalé, keďže sa vo vzorke nachádza isté množstvo KCl. Na vysušenej vzorke je viditeľné malé množstvo DH. Toto bolo pravdepodobne spôsobené chybou pri sušení alebo premývaní, kde nám mohla klesnúť teplota pod 98°C. Táto teplota je kritickým bodom rozpustnosti DH a HH.

Na mikroskopických snímkach je vidieť veľmi hrubozrnný produkt s dokonalou morfológiou kryštálov. Veľkosť častíc je až 150 µm. Podľa tvaru zŕn sa jedná jednoznačne o alfa formu hemihydrátu. Zo snímok je tiež vidieť že pri premývaní došlo k miernemu poškodeniu zŕn.

Boli vyhotovované spoločne s ďalšími vzorkami a sú zhrnuté v kapitole 4.6 pre lepšie porovnanie.

4.2 ÚPRAVA DEHYDRATAČNÉHO ZARIADENIA

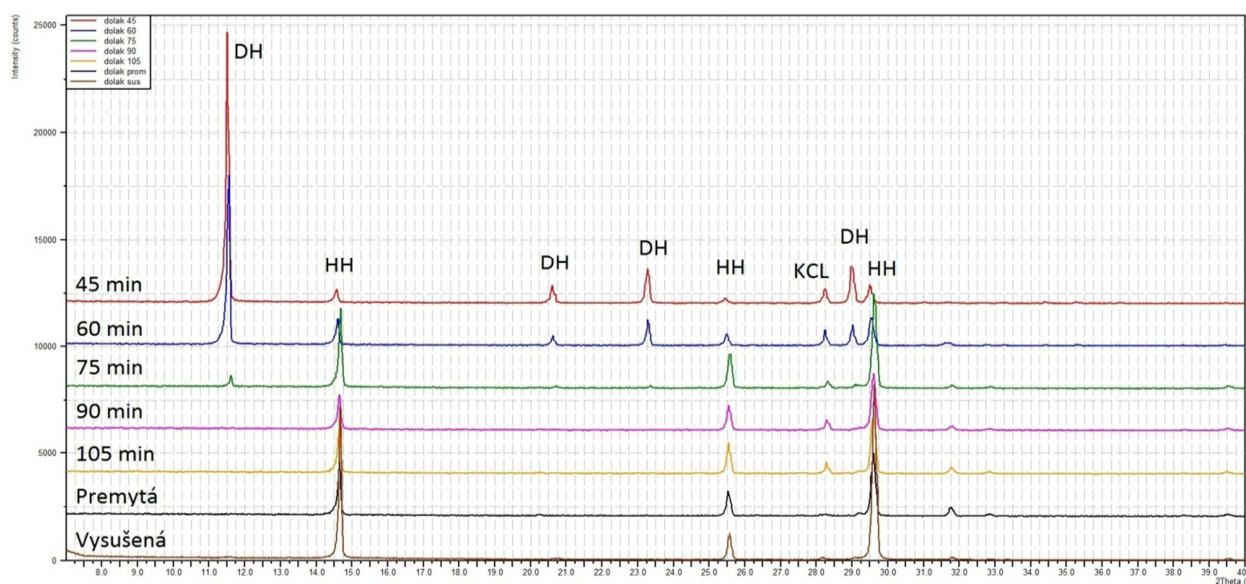
V súlade s návrhom boli prevedené úpravy na dehydratačnom zariadení, a to konkrétne odstránenie vrchnej tretiny miešadla, zmena polohy teplotnej sondy tak, aby sa sonda nachádzala v roztoku, avšak nebola mechanicky poškodená miešadlom. Polohu teplotnej sondy je počas výroby možné jednoducho meniť.



Obrázok 22: Lopatky miešadla po úprave.

4.3 OVEROVANIE FUNKČNOSTI UPRAVENÉHO ZARIADENIA

Na overenie funkčnosti upraveného zariadenia bola použitá taktiež surovina chemosadrovec Pregips. Dehydratačný režim, ako aj dehydratačný roztok a pomer množstva roztoku ku množstvu sadrovca zostal zachovaný.



Obrázok 23: Rentgonogrami dehydratačného procesu chemosadrovca Pregips na upravenom prístroji.

Dehydratácia prebehla úspešne aj na upravenom prístroji. Meranie teploty bolo jednoduchšie ako na neupravenom zariadení a pri dehydratácii nedošlo k vyvieraniu dehydratačného roztoku z nádoby

Priebeh rentgenogramov je obdobný ako pri dehydratácii na neupravenom zariadení, a teda je možné konštatovať že prístroj je funkčný aj v tejto konfigurácii. Premývanie žiaľ tiež nebolo dokonalé a stále je možné na premytej aj vysušenej vzorke vidieť bazálnu líniu KCl. Sušenie prebehlo úspešnejšie, keďže vo vysušenej vzorke už nie je prítomný dihydrát.

Z dôvodu identickosti vzniknutého produktu nebolo potrebné zhotovovať mikroskopické snímky a prešlo sa ku skúšaniam nového zdroja sadrovca.

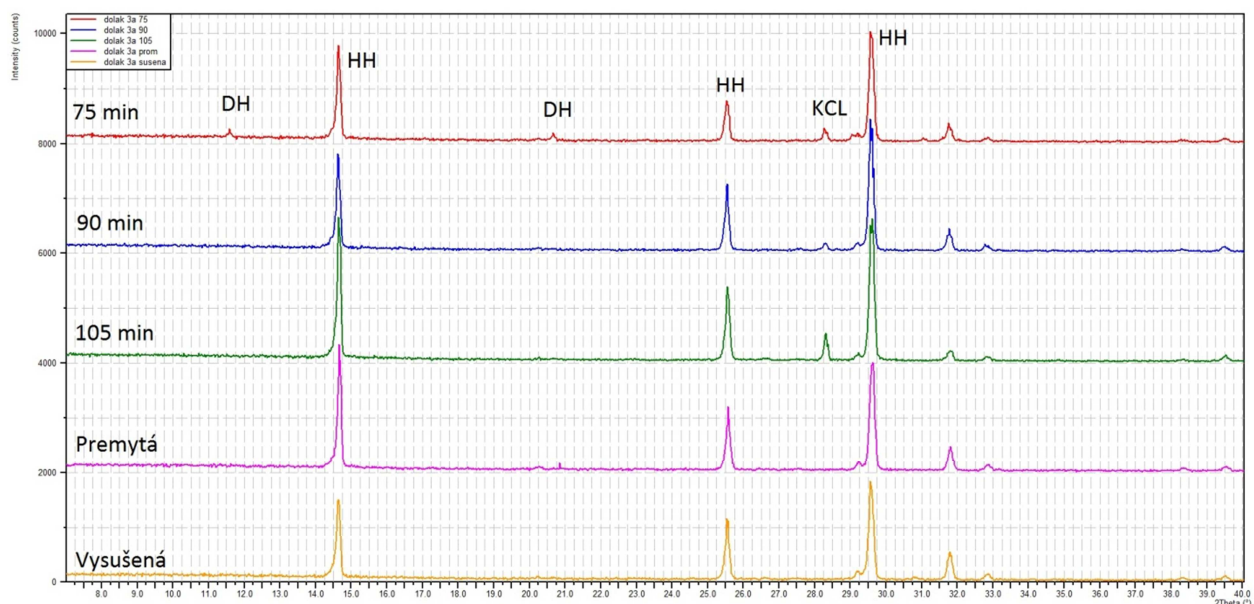
4.4 OVEROVANIE VHODNOSTI ENERGOSADROVCA OPATOVICE

Prvé overovanie prebiehalo identickým režimom ako je spomínané v predchádzajúcich kapitolách, avšak bola použitá surovina energosadrovec Opatovice.

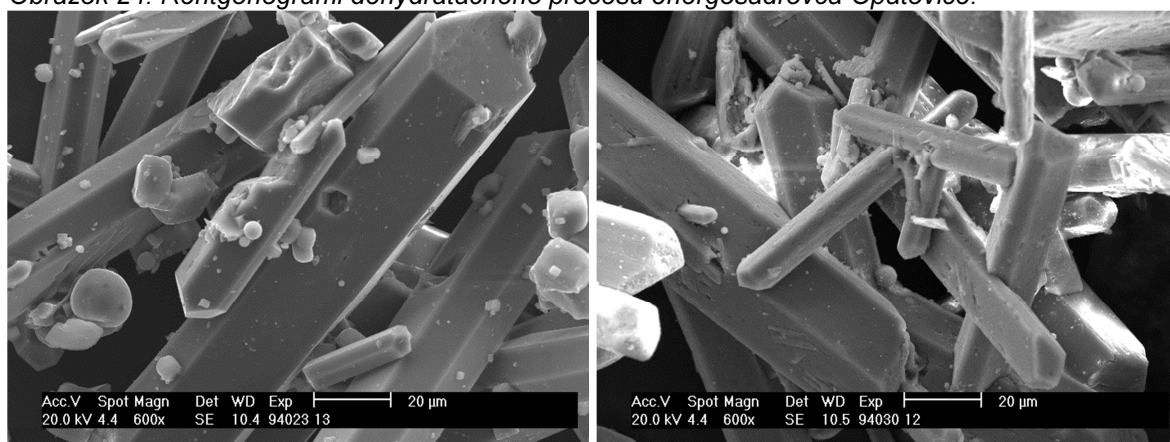
Pri dehydratácii došlo ku komplikáciám spôsobených rozdielnym správaním sa energosadrovca oproti chemosadrovcu.

Prvou komplikáciou bolo počiatočné rozmiešavanie zmesi dehydratačného roztoku a energosadrovca. Zvolený pomer sadrovca a dehydratačného roztoku spôsoboval vypínanie motoru z dôvodu jeho nedostatočného výkonu. Dodatočné pridávanie roztoku nebolo možné, a tak prvotné rozmiešavanie prebiehalo v etapách. Navyše sa na povrchu suspenzie tvorila pena, ktorá však bola jednoducho rozmiešateľná. Po asi tridsiatich minútach sa stav ustálil, miešadlo sa nezastavovalo a pena sa ďalej netvorila. Dehydratácia prebiehala v poriadku a až do štádia premývania bol proces bezproblémový.

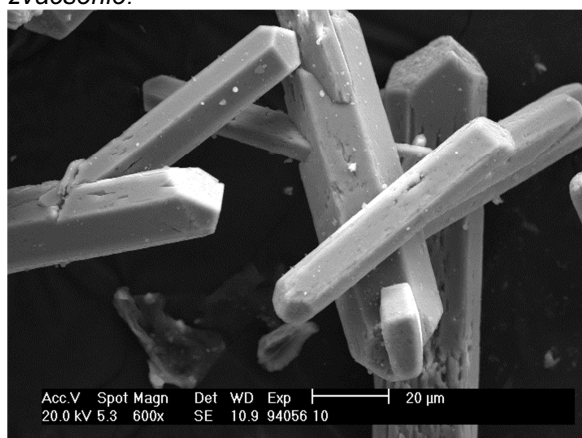
Počas premývania došlo ku ďalšej komplikácii spôsobenej rozdielnym správaním energosadrovca oproti chemosadrovcu. Pri premývaní sa vytvoril filtračný koláč, ktorý nebolo možné rozmiešať pridaním premývacej vody. Vzniknutý koláč sa pri opätovnom zapnutí miešadla usadil na lopatkách a ku ďalšiemu zastaveniu miešadla, ktoré malo byť spôsobené zahusťovaním zmesi už dehydratovaného sadrovca a premývacej vody nedošlo.



Obrázok 24: Rentgonogrami dehydratačného procesu energosadrovca Opatovice.



Obrázok 25: Mikroskopické snímky sadry po 90 minútach varu (vľavo) a po premytí (vpravo), 600x zväčšenie.



Obrázok 26: Mikroskopický snímok sadry z energosadrovca po vysušení, 600x zväčšenie.

Z priebehu rentgenogramov je zrejmé že produktom je hemihydrát. Kompletná premena DH na HH prebehla podľa očakávaní po 90 minútach. Zdá sa, že premytie prebehlo v tomto prípade napriek komplikáciám úspešnejšie ako pri premývaní

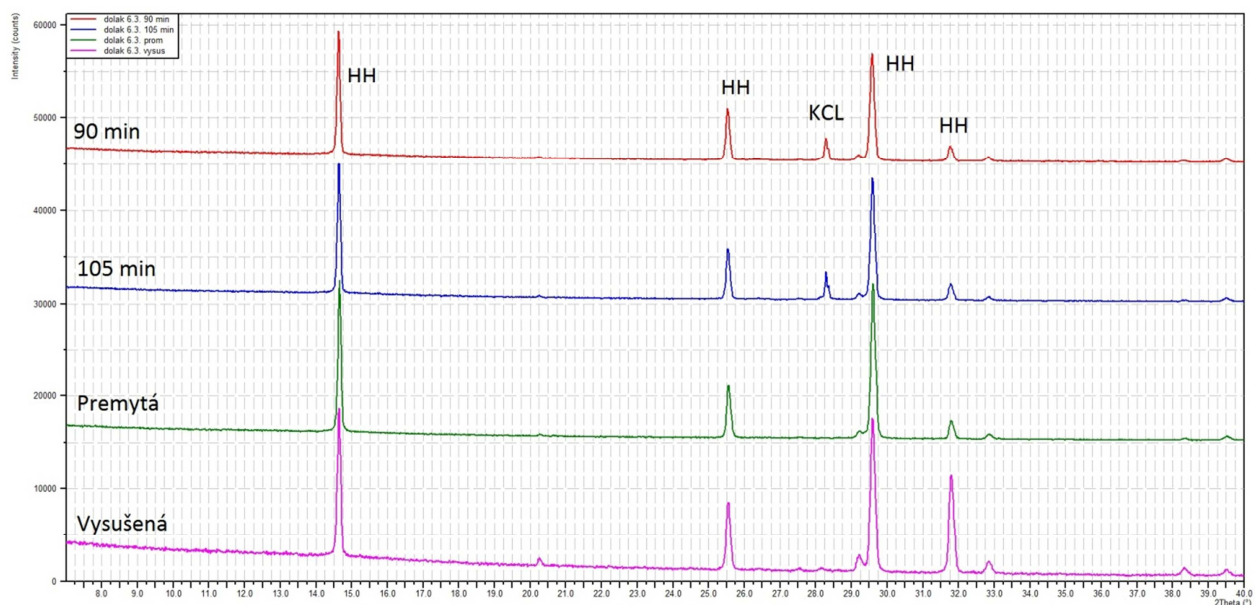
chemosadrovca, pretože bazálna línia KCl na rentgenograme premytej vzorky úplne chýba.

Na mikroskopických snímkoch je vidieť že zrná sú taktiež veľmi hrubozrnné s rovnakou morfológiou. Veľkosť zŕn je 80-160 μm . Podľa tvaru sa tiež jedná o alfa formu hemihydrátu. Poškodenie premývaním a sušením je značnejšie ako pri spracovaní chemosadrovca.

4.5 NÁVRH NOVÉHO POMERU DEHYDRATAČNÉHO ROZTOKU A SADROVCA

Z dôvodu komplikácií spomenutých v predchádzajúcej kapitole bolo potrebné upraviť pomer množstva dehydratačného roztoku a sadrovca. Skúšané množstvo 11 kg dehydratačného roztoku a 7,3 kg sadrovca zamedzilo zastavovanie miešadla z nedostatočného výkonu motora. Teplota roztoku, ako aj jeho koncentrácia zostali nezmenené.

Pri premývaní zmenil postup, a po vytvorení koláča sa motor miešadla opätovne nezapínal. Premývanie však prebiehalo s väčším množstvom vody, aby sa zaistilo odstránenie solí.

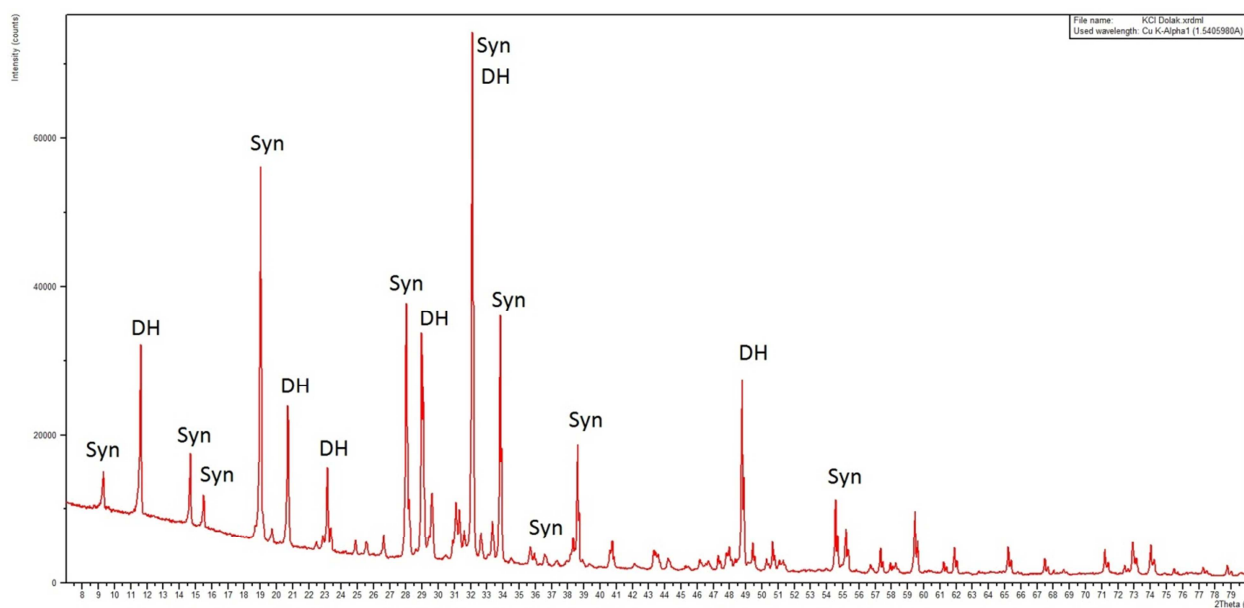


Obrázok 27: Rentgenogrami dehydratačného procesu energosadrovca Opatovice pri zmene pomeru roztoku a sadrovca.

Z rentgenogramov je zrejmé, že zmenený pomer neovplyvnil priebeh dehydratácie a že navrhnutý pomer, ako aj spôsob premývania sa zdá byť funkčný. Na vzorkách premytej sadry nie je pozorovateľná bazálna línia KCl a na vysušenej vzorke nie je pozorovateľná prítomnosť dihydrátu, takže aj sušenie bolo úspešné.

4.6 TECHNOLOGICKÉ VLASTNOSTI

Pri výrobe skúšobných trámcov na zisťovanie technologických vlastností došlo k tvorbe bieleho povlaku na povrchu skúšobných trámcov vyrobených zo sadry dehydratovanej z energosadrovca Opatovice. Na vzorkách vyrobených z chemosadrovca sa povlak nevyskytoval. Povlak bol jednoducho odstrániteľný, keďže sa jednalo o prášok. Tento povlak sa začal robiť po 4 dňoch od zamiešania z sadry s vodou. Po RTG analýze tohto povlaku sa došlo k záveru, že pri výrobe sa vytvára okrem HH aj podvojná soľ Syngenit, chemicky $K_2Ca[SO_4]_2 \cdot H_2O$. Tento jav naznačuje nedokonalé premývanie aj napriek tomu, že na RTG nie je KCl identifikovateľné.



Obrázok 28: Rentgenogram vzorky povlaku zo skúšobných trámcov.



Obrázok 29: Povlak na povrchu skúšobných trámcov

Skúšanými technologickými vlastnosťami bol vodný súčiniteľ na prípravu kaše normálnej konzistencie, čas počiatku a doby tuhnutia, pevnosti v tlaku a ťahu pri ohybe a objemové hmotnosti.

V tabuľke č.9 sú porovnané technologické vlastnosti jednotlivých vzoriek. Vzorka A je vzorka sadry z chemosadrovca vyrobená na neupravenom hydratačnom zariadení. Vzorka B je vzorka sadry taktiež z chemosadrovca, ale pripravená po úprave hydratačného zariadenia. Vzorka C je vzorka sadry z energosadrovca Opatovice vyrobená na upravenom zariadení. Vzorka D slúži ako overovacia vzorka a je tiež pripravená z energosadrovca Opatovice na upravenom dehydratačnom zariadení, avšak pri zmenenom pomere množstva dehydratačného roztoku ku množstvu sadrovca.

Vzorky A,B,C a D boli pred použitím pomleté vo vibračnom mlyne na prepád sitom s veľkosťou otvoru 0,09 mm. Vzorka E je zhodná so vzorkou D, avšak nebola pomletá vo vibračnom mlyne, ale pomocou vysokorýchlostného dezintegrátora DESI. Vzhľadom k veľkosti častíc a teda veľkosti reakčného povrchu prebiehala hydratácia veľmi rýchlo a bolo potrebné použiť spomaľovač tuhnutia , a to v množstve 0,21 % hmotnosti sadry.

Tabuľka 8: Súhrnná tabuľka technologických vlastností

		Označenie vzorky				
		A	B	C	D	E
Sledovaná vlastnosť	Jednotka	Hodnota				
Rozliatie kaše	mm	185	182	180	182	178
Vodný súčiniteľ	-	0,41	0,39	0,45	0,43	0,38
Počiatok tuhnutia	min	7,75	7,5	7	8	6,25
Doba tuhnutia		12,25	12	10,5	10,5	7
Ťah pri ohybe 2 hod	MPa	3,7	3,4	2,0	2,6	2,5
Tlak 2 hod		15,9	15,1	5,6	7,2	7,8
Obj. hmotnosť 2 hod	kg·m ⁻³	1831	1762	1702	1757	1777

Na základe nameraných výsledkov je možné konštatovať, že zmena dehydratačného zariadenia nemá vplyv na technologické vlastnosti sadry. Pri dehydratácii chemosadrovca boli pred aj po zmene dehydratačného zariadenia výsledky veľmi podobné. Vodný súčiniteľ je v normálnych hodnotách pre alfa sadru. Počiatok aj doba tuhnutia je obvyklých hodnotách pre rýchlotuhnúcu sadru. Pevnosti v tlaku zodpovedajú vodnému súčiniteľu.

Sadru vyrobená dehydratáciou energosadrovca má vodný súčiniteľ mierne vyšší než sadra z chemosadrovca. Počiatok a doba tuhnutia nevybočuje zo štandardu rýchlotuhnúcej sadry. Pevnosti sadry z energosadrovca sú však nižšie. Hodnoty pevností sú menšie než polovičné oproti sadre vyrobenej dehydratáciou

chemosadrovca. Prítomnosť podvojnej soli syngenu stáľe naznačuje nedokonalé premytie produktu. Je veľmi pravdepodobné, že vzorky stále obsahovali zvýšené množstvo KCl, ktorý je veľmi hygroskopický a môže mať teda vplyv na výslednú pevnosť. Vzhľadom k vyššie popísaným technologickým problémom pri výrobe je pravdepodobné, že proces vymývania a sušenia neprebíhal optimálne. To potvrdzuje i fakt, že po úprave pomeru množstva dehydratačného roztoku ku množstvu sadrovca sa pevnosti mierne zvýšili.

Vplyv mletia na výsledné vlastnosti produktu je tiež významný. Bez dodatočného mletia mala sadra vyrobená z energosadrovca Opatovice výrazne tixotropné vlastnosti a teda nebolo možné určiť vodný súčiniteľ pomocou skúšky rozliatia kaše normálnej konzistencie, preto sa prišlo k úprave granulometrie mletím. Sadra pomletá na vysokorýchlostnom dezintegrátore má oproti sadre mletej na vibračnom mlyne výrazne nižší vodný súčiniteľ, zvýšenú rýchlosť hydratačného procesu, a výsledné mechanické pevnosti boli zvýšené. Vplyv na počiatok a dobu tuhnutia bol natoľko výrazný, že jeho spracovanie bez retardačnej prísady bolo nemožné.

ZÁVER A DISKUSIA VÝSLEDKOV

Keďže dehydratácia sadrovca beztlakovou metódou nie je v praxi veľmi používaná a literatúra o nej je málo obsiahla, tak zhrnuté poznatky pochádzajú zväčša z materiálov, ktoré vznikli počas mnohoročného výskumu na Ústave technológie stavebných hmot a dílců Vysokého učení v Brně.

V súlade so zadaním sa v experimentálnej časti bakalárskej práce sa podarilo overiť funkčnosť dehydratačného zariadenia a vykonať zmeny navrhnuté v predchádzajúcich prácach. Vykonané zmeny mali priaznivý účinok na komfort výroby sadry a prispeli k lepšej kontrole teploty pri dehydratácii. Dôsledok toho je to, že sa surovina neprevarí pri samotnej dehydratácii a nedochádza k vyvieraniu roztoku, takže je konečné množstvo vyrobenej sadry väčšie. Nehrozí teda v priebehu tohto technologického kroku pokles teploty dehydratovanej sadry pod kritickú teplotu 98°C. Vyrobeným produktom bola vždy alfa sadra, a to aj v prípade výroby z chemosadrovca aj pri spracovaní energosadrovca. Doba dehydratácie bola pri spracovaní oboch surovín 90 minút.

Z dôvodu reologického správania energosadrovca Opatovice dochádzalo k problémom spojených s vymývaním a sušením sadry. Ako naznačujú výsledky z REM analýzy behom tohto kroku došlo v prípade produktu vyrobeného z energosadrovca Opatovice k čiastočnej hydratácii a dehydratácii produktu, ktoré mali vplyv na výsledné vlastnosti produktu.

Základným rozdielom v technologických vlastnostiach vyrobenej sadry je pevnosť v tlaku a pevnosť v ťahu pri ohybe. Sadra vyrobená z energosadrovca Opatovice dosahovala približne polovičné pevnosti. S veľkou pravdepodobnosťou je tento stav zapríčinený problémami spojenými z technológiou vymývania solí a sušením, ktoré mohli zapríčiniť prítomnosť zbytkového množstva KCl, následnú tvorbu podvojnej soli, syngenitu, prípadne prechod časti produktu na beta sadru v priebehu sušenia.

Ďalšia práca bude smerovaná na optimalizáciu technológie vymývania a sušenia sadry, bude sledovaný vplyv mletia na výsledný produkt a tiež je potrebné objasniť príčinu tvorby syngenitu a jeho prípadný vplyv na vlastnosti sadry.

POUŽITÁ LITERATÚRA

1. FRYDRICHOVÁ, M. *Maltoviny I- prednášky*. Brno, 2010/2011
2. FRYDRICHOVÁ, M. *Maltoviny II- prednášky*. Brno, 2012/2013
3. VAVŘÍN, F. *Maltoviny*. Praha: SNTL-Nakladatelství tech. literatury, 1980
4. PUTTNER, J. *Využití chloridových cementářských odprašků k přípravě dehydratačních roztoků pro výrobu alfa sadry*. Brno, 2011. Diplomová práce. VUT. Vedoucí práce doc. Ing. Karel Kulísek, CSs.
5. KALIVODA, K.; BARTUSKOVÁ, K.; FRIDRICHOVÁ, M. *Optimalizace výroby a modifikace vlastností alfa sadry*. In: VIII. odborná konference MALTOVINY 2009. Brno 10.12.2009.
6. MOLDRZYK, J. *Alfa sádra připravovaná beztlakovou metodou v roztocích chloridových solí*. Brno, 2012. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební, Ústav technologie stavebních hmot a dílců. Vedoucí práce Ing. Karel Dvořák, Ph.D.
7. MASÁROVÁ, A. *Vysokohodnotné síranové spojivá na báze sekundárných surovín*. Brno, 2011. 62 s. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební, Ústav technologie stavebních hmot a dílců. Vedoucí práce prof. Ing. Marcela Fridrichová, CSc.
8. DVOŘÁK, Karel, *Příprava alfa sádky v roztoku soli*, Brno 2003. Diplomová práce. Fakulta stavební. Ústav technologie stavebních hmot a dílců.
9. BARTUSKOVÁ, K. *Alfa sádra vyráběná způsobem dehydratace v roztoku solí*, diplomová práce. Brno 2010: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební, Ústav technologie stavebních hmot a dílců.
10. DVORAK, K.; FRIDRICHOVA, M.; GAZDIC, D. *Possibilities of Alpha Gypsum Preparation in Chloride Salt Solutions*. Advanced Materials Research. 2012, vol. 598, s. 310-313
11. DVOŘÁK, K.; FRIDRICHOVÁ, M.; GAZDIČ, D.; KULÍSEK, K. *Možnosti přípravy alfa sádky v roztocích chloridových solí*. In CONSTUMAT 2011 Zborník príspevov zo XVII. Konferencie s medzinárodnou účasťou.
12. DVOŘÁK, K.; GAZDIČ, D.; KALIVODA, K. *Využití chloridových odprašků pro přípravu sádky roztokovou metodou*. In XIV. MEZINÁRODNÍ KONFERENCE Ekologie a nové stavební hmoty a výrobky
13. DROCHYTKA, R.; DVOŘÁK, K. *Předběžná studie posouzení využitelnosti energosádrovců z produkce ČEZ, a.s.*, Brno 2009, Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební.

14. FERTANI-GMATI, M.; JEMAL, M. *Microcalorimetric study of the transformation of $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in the 40 and 50wt% P_2O_5 solutions at 80°C*. Thermochemica Acta. 2012, vol. 545, s. 174-179
15. World of maps: World Gypsum Producing Countries. [online]. Dostupné z: <http://www.mapsofworld.com/minerals/world-gypsum-producers.html>
16. ČSN 72 2301. Sádrová pojiva. Klasifikace. Všeobecné technické požadavky. Zkušební metody.
17. ČSN EN 13279-1. Sádrová pojiva sádrové malty pro vnitřní omítky: Část 1: Definice a požadavky.

ZOZNAM OBRÁZKOV

Obrázok 1: Schéma premeny sadrovca na jednotlivé produkty.....	12
Obrázok 2: Ložiská sadrovca v susedných štátoch.....	15
Obrázok 3: Schéma premeny sadrovca na jednotlivé produkty.....	17
Obrázok 4: Schéma absorbéru.....	17
Obrázok 5: Schéma rotačnej pece	20
Obrázok 6: Varák	21
Obrázok 7: Autokláv	22
Obrázok 8: Časový priebeh hydratácie vo vodnej suspenzii	24
Obrázok 9 I. statická verzia laboratórneho prístroja na výrobu alfa – sadry	28
Obrázok 10: schéma statického prístroja na výrobu alfa sadry	29
Obrázok 11: schéma II verzie prístroja na výrobu alfa – sadry	29
Obrázok 12: Schéma dehydátora.....	30
Obrázok 13: III verzia prístroja na výrobu alfa – sadry	31
Obrázok 14: Miešadlo, veko a elektromotor prístroja (vľavo) a ovládací panel (vpravo).	31
Obrázok 15: Nádoba na odsávanie vody.	32
Obrázok 16: Grafické znázornenie metodiky práce.....	34
Obrázok 17: Rentgenogram chemosadrovca Pregips.....	35
Obrázok 18: Morfológia chemosadrovca Pregips pri zväčšení 300x, 600x a 1200x.....	35
Obrázok 19: Rentgenogram energosadrovca Pregips.	36
Obrázok 20: Rentgonogrami dehydratačného procesu chemosadrovca Pregips.....	38
Obrázok 21: Mikroskopický snímok sadry po 90 minútach varu a po premytí, 600x zväčšenie.	38
Obrázok 22: Lopatky miešadla po úprave.	39
Obrázok 23: Rentgonogrami dehydratačného procesu chemosadrovca Pregips na upravenom prístroji.....	39
Obrázok 24: Rentgonogrami dehydratačného procesu energosadrovca Opatovice.	41
Obrázok 25: Mikroskopické snímky sadry po 90 minútach varu (vľavo) a po premytí (vpravo), 600x zväčšenie.....	41

Obrázok 26: Mikroskopický snímok sadry z energosadrovca po vysušení, 600x zväčšenie.	41
Obrázok 27: Rentgonogrami dehydratačného procesu energosadrovca Opatovice pri zmene pomeru roztoku a sadrovca.	42
Obrázok 28: Rentgenogram vzorky povlaku zo skúšobných trámcov.	43
Obrázok 29: Povlak na povrchu skúšobných trámcov.	43

ZOZNAM TABULIEK

Tabuľka 1: Delenie sadrových spojív podľa pevnosti v tlaku	26
Tabuľka 2: Delenie sadrových spojív podľa počiatku a doby tuhnutia	26
Tabuľka 3: Delenie sadrových spojív podľa zrnitosti	27
Tabuľka 4: Sadrové spojivá a malty	27
Tabuľka 5: Chemická analýza chemosadrovca Pregips	34
Tabuľka 6: Garantované vlastnosti energosadrovca z elektrárne Opatovice	36
Tabuľka 7: Garantované vlastnosti KCI od firmy PENTA	36
Tabuľka 8: Súhrnná tabuľka technologických vlastností	44