

VÝVOJ ZPOMALOVAČE TUHNUTÍ SÁDRY

DEVELOPMENT OF A GYPSUM SETTING RETARDER

MARCELA FRIDRICHOVÁ, JAN NOVÁK, VĚRA DVOŘÁKOVÁ

Úvod

Zavedení desulfatačního procesu elektráren přineslo do průmyslu výroby stavebních hmot novou kvalitní maltovinu, energosádru. Dnes již zavedený zdroj této sádry z elektrárny Počerady vykazuje ve srovnání s tradiční přírodní sádrou Kobeřice vyšší čistotu a technologické vlastnosti buď srovnatelné nebo v některých směrech dokonce lepší, viz tab. 1.

Due to introduction of desulphating processes in power plants, the industry of building material production has obtained a new, high-quality mortar ingredient, power-plant gypsum. The presently exploited source of this kind of gypsum coming from the Počerady power plant shows a greater level of purity, as compared with traditional, natural plaster from Kobeřice, and it is characterised by technological properties either comparable or, in some respects, even better, see Tab. 1.

Tab. 1

Sledované vlastnosti	Deklarované hodnoty	
	Ergosádra Počerady	Přírodní sádra Kobeřice
Obsah CaSO ₄ · 1/2H ₂ O [%]	93 – 98	85 – 95
Jemnost mletí zb. na síť 0,2 mm [-]	0,24	15,00
Tuhnutí normální konz. [-]	0,6 – 0,7	0,7 – 0,8
počátek [min]	9,5	6,0
doba [min]	13,1	30,0
Pevnosti 2 hod. v tlaku [MPa]	8,8	2,0
v ohybu [MPa]	neuveďeno	neuveďeno

Proto lze energosádru upotřebit ve všech oblastech využití stavební sádry, mj. i v oblasti průmyslové výroby suchých maltových směsí se sádrovým pojivem. K tomuto účelu je však zcela nezbytné zpomalit tuhnutí sádry vhodným práškovým zpomalovačem tak, aby počátek tuhnutí nenastal dříve než za 30 minut.

VÝVOJ ZPOMALOVACÍ PŘÍSAKY

Východiskem pro výběr či vývoj vhodného práškového zpomalovače byly látky uváděné v odborné literatuře. Z těchto byla odzkoušena (pozn.1) celá řada přísad technicky a cenově dostupných, které dle mechanismu působení odpovídají těmto skupinám:

- Skupina látek povrchově aktivních. Byla zastoupena několika komerčními typy derivátů celulózy (Walocel, Bermocoll, Culminal), škroby a dextrimem.

Ačkoliv určitý zpomalovací efekt byl pozorován, nedocílil potřebných hodnot.

- Skupina látek vytvářejících ochranné, špatně rozpustné filmy. Z této skupiny látek byl odzkoušen hexametafosfát sodný a alkalické boritany. Zpomalovací účinek těchto přísad byl rovněž nedostačující.
- Skupina látek měnících rozpustnost púlhydrátů i dihydrátů. Zde byl sledován zpomalovací účinek alkalických síranů, kyseliny citronové a kyseliny vinné. Zatímco se alkalické sírany chovaly podobně jako všechny výše uvedené látky, byl retardační efekt obou kyselin výraznější, přičemž lepších výsledků dosahovala kyselina vinná.

Pozn. 1: Tuhnutí sádry bylo v práci sledováno vždy dle normového postupu. Kaše byly připraveny na konstantní vodní součinitel $w = 0,73$ odpovídající hodnotě normální konzistence použité sádry, zkoušená zpomalovací přísada byla vždy dávkována přímo do sádry. Při úvodním výběru byl každý zpomalovač dávkován pouze ve dvou mezních koncentracích 0,05 % a 0,5 %.

Proto byl po vyhodnocení předběžných zkoušek retardační efekt kyseliny vinné zkoušen podrobněji. Průběh tuhnutí sádry modifikované kyselinou vinnou byl sledován při koncentracích této přísady od 0,04 do 0,14 % hm., viz tab. 2.

Tab. 2

Tuhnutí	Koncentrace kyseliny vinné [%]						
	0,00	0,04	0,06	0,08	0,10	0,12	0,14
Počátek [min]	9	53	63	99	101	94	118
Doba [min]	15	79	114	146	181	237	264

Závislost počátku a doby tuhnutí na koncentraci kyseliny vinné byl vyjádřen rovnicemi:

$$PT_{KV} = -260c^2 + 101c + 8,9, \quad (1)$$

$$DT_{KV} = -380c^2 + 154c + 15, \quad (2)$$

kde:

c . . . koncentrace kyseliny vinné na hmotnost energosádry [%],

PT_{KV} . . . počátek tuhnutí energosádry modifikované kyselinou vinnou [min],

DT_{KV} . . . doba tuhnutí energosádry modifikované kyselinou vinnou [min].

Tab. 3

Tuhnutí	Koncentrace kyseliny vinné [%]				
	0,00	0,04	0,06	0,08	0,10
Počátek [min]	9	12	14	16	16
Doba [min]	15	19	24	26	26

Z tabulky plyne, že při optimální koncentraci 0,08 % se ještě zdaleka nedocílilo potřebné délky počátku

Tab. 1: Porovnání vlastností sáder

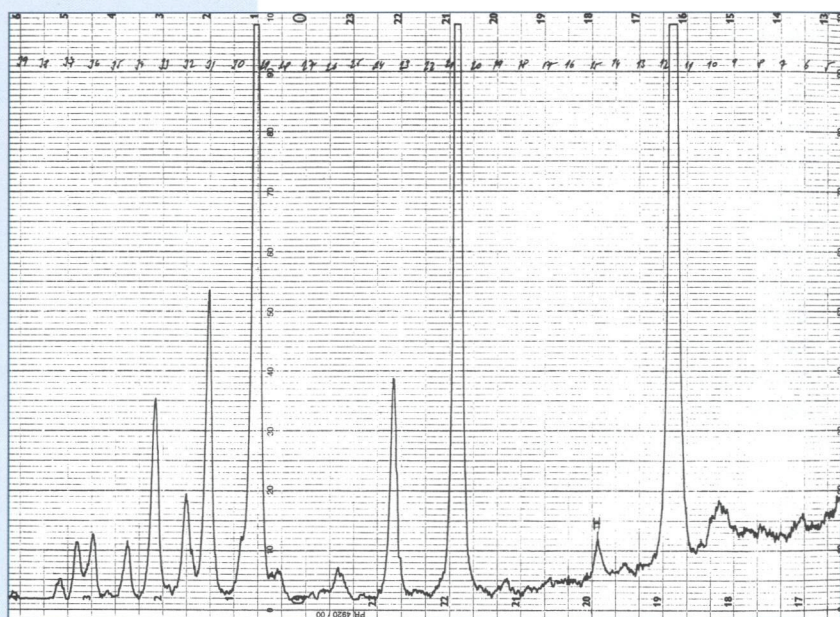
Table 1: Chemical composition

Tab. 2 Závislost tuhnutí energosádry na koncentraci kyseliny vinné

Tab. 2: Comparison of standard properties

Tab. 3: Závislost tuhnutí energosádry na koncentraci kyseliny vinné s konstantním přídatkem 0,5 % vápenného hydrátu

Table 3: Power-plant gypsum setting-tartaric acid concentration relationship



Obr. 1 Rentgenogram vzorku zatvrdlé sádky po dnech uložení, modifikované 0,06 % vápenného hydrátu.

Fig. 1: Radiograph of a specimen of set gypsum, modified with 0.06% of tartaric acid and 0.5% of hydrated lime, 7 days after placing

Tab. 4: Závislost pevností energosádky na koncentraci kyseliny vinné

Tab. 4: Relationship of power-plant gypsum setting on the concentration of tartaric acid with constant addition of 0.5 % of hydrated lime

Tab. 5: Závislost pevností energosádky na koncentraci kyseliny vinné s konstantním přídatkem 0,5 % vápenného hydrátu

Tab. 5: Power-plant gypsum strength-tartaric acid concentration relationship

tuhnutí. Zároveň z rovnic (1), (2) je zřejmé, že zvyšování koncentrace nad 0,1 % nebude mít na zpomalení hydratace již žádný podstatný vliv, neboť vypočtené maximum počátku tuhnutí činí 19 minut a doby tuhnutí 31 minutu při koncentraci kyseliny vinné 0,2 %. Proto bylo třeba hledat nový, podstatně razantnější zpomalovač.

Během dalších pokusů se přišlo na to, že retardační účinek kyseliny vinné (ale i kyseliny citronové) se výrazně posiluje tehdy, pokud se k sádře přidává společně s malým množstvím vápenného hydrátu. Optimalizace jeho dávkování vedla k závěru, že pro zpomalení tuhnutí sádkové kaše a zároveň pro bezproblémové dávkování je nejvhodnější koncentrace 0,5 % hm. vápenného hydrátu na hmotnost sádky. Tuhnutí vzorků sádkových kaší modifikovaných odstupňovaným množstvím kyseliny vinné za konstantního přídatku vápenného hydrátu uvádí tab. 3.

V případě této směsné zpomalovací přísady byl funkční vztah pro počátek a dobu tuhnutí popsán rovnicemi:

$$PT_{KVH} = 1\,650c^2 + 1\,611c + 9,8, \quad (3)$$

$$DT_{KVH} = 2\,380c^2 + 1\,472c + 15,7, \quad (4)$$

kde:

c . . . koncentrace kyseliny vinné vztahovaná na hmotnost sádky [%],

PT_{KVH} . . . počátek doby tuhnutí energosádky modifikované kyselinou vinnou s konstantním přídatkem 0,50 % vápenného hydrátu [min],

DT_{KVH} . . . doba tuhnutí energosádky modifikované kyselinou vinnou s konstantním přídatkem 0,50 % vápenného hydrátu [min].

Na rozdíl od použití samotné kyseliny vinné tato směsná přísada požadavku na dobu zpracovatelnos-

ti sádkového tmelu vyhověla, a to již při nejnižším dávkování, 0,04 % kyseliny vinné s 0,5 % vápenného hydrátu.

VLIV ZPOMALENÍ NA PEVNOSTI SÁDKY

Pevnosti této sádky modifikované jednak samotnou kyselinou vinnou a jednak směsnou přísadou z kyseliny vinné a vápenného hydrátu byly zkoušeny na kaších normální konzistence po době hydratace 7 dnů a následném dvouhodinovém sušení na trámečcích rozměrů 20 x 20 x 100 mm, viz tab. 4 a 5.

Tab. 4

Pevnosti	Koncentrace kyseliny vinné [%]				
	0,00	0,04	0,06	0,08	0,10
V ohybu [MPa]	4,8	4,5	3,9	4,8	4,9
V tlaku [MPa]	14,6	13,4	13,4	13,8	14,1

Tab. 5

Pevnosti	Koncentrace kyseliny vinné [%]			
	0,00	0,04	0,06	0,08
V ohybu [MPa]	4,8	4,2	2,9	2,7
V tlaku [MPa]	14,6	13,8	10,9	9,1

Zatímco rozdíly v pevnostech sádky modifikované samotnou kyselinou vinnou lze považovat spíše za nahodilé, je jejich pokles vlivem zvyšující se koncentrace kyseliny ve směsné přísadě evidentní. U dávkování 0,04 % kyseliny vinné s 0,5 % vápenného hydrátu jde o jev dosud nevýrazný, avšak při zvýšení koncentrace na 0,06 % se pokles pevností pohybuje kolem 30 % a při další vyšší koncentraci činí již více než 40 %. Razantní pokles pevností u vzorků s koncentrací kyseliny vinné vyšší než 0,04 % je dán vysokou retardační schopností vyvinuté směsné přísady. Pomocí RTG-difrakční analýzy bylo totiž zjištěno, že u sádky modifikované směsnou přísadou s koncentrací kyseliny vinné 0,06 % nebyl v době stanovení pevnosti původní hemihydrát ještě zcela přeměněn na dihydrát, viz obr. 1, 2.

MECHANISMUS ZPOMALENÍ

TUHNUTÍ SÁDKY

U popsaného směsného zpomalovače byl rovněž sledován mechanismus jeho působení. Za tímto účelem byla provedena zkouška tuhnutí sádky nedomodifikované (vzorek č. 1) a dále modifikované samotnou kyselinou vinnou (vzorek č. 2), samotným vápenným hydrátem (vzorek č. 3), směsnou přísadou (vzorek č. 4) a vinanem vápenatým (vzorek č. 5), který je produktem neutralizace obou součástí zpomalovače ve vodním prostředí, viz tab. 6.

Je zřejmé, že retardační účinek samotné kyseliny vinné je velmi nízký a retardační účinek samotného vápenného hydrátu i vinanu vápenatého je prakticky zanedbatelný.

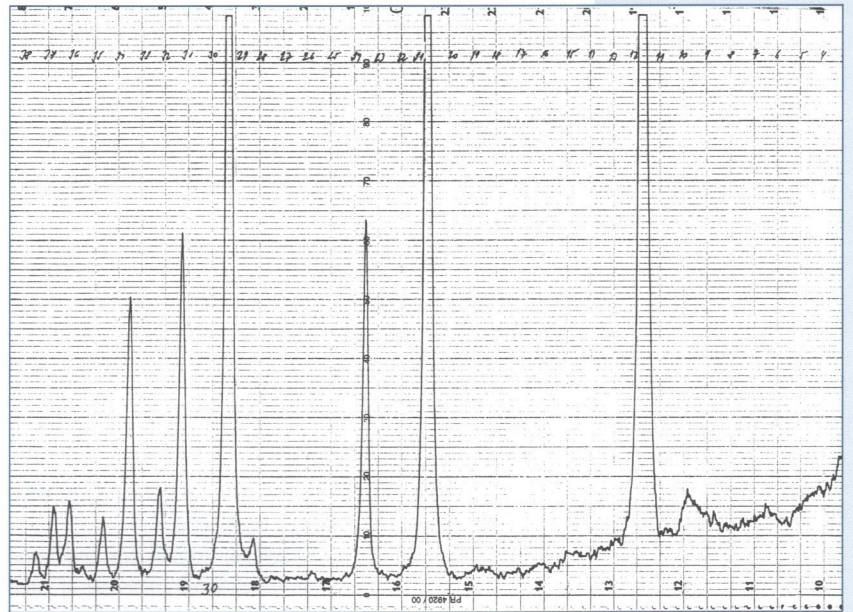
Na základě zjištění, že kromě kyseliny vinné žádná ze zkoušených látek tuhnutí sádry nezpomalila, lze proces retardace navrženou směsnou přísadou popsat takto: po rozmíchání sádry ošetřené směsnou přísadou s vodou započne neutralizace kyseliny vinné s vápenným hydrátem. Vysrážení vznikajícího vinanu vápenatého proběhne podle krystalizačních zákonitostí přednostně na dostupných površích, zde na povrchu sádrových zm. Vzhledem k nepatrné rozpustnosti vinanu vápenatého, 0,0266 g/100 ml, se tímto procesem radikálně zamezí difuzi vody do vnitřních částí sádrových zm. Na rozdíl od sádry nemodifikované proto nebude řídicím dějem první hydratační fáze rychlost rozpouštění hemihydrátu, nýbrž difuzní transport vody do vnitřních částí hemihydrátového zrna a kvůli jeho nízké rychlosti se hydratace výrazně zpomalí. Retardaci navrženou směsnou přísadou lze tedy stručně charakterizovat jako proces vysrážení téměř nerozpustné fáze na povrchu sádrových zm, což zároveň vysvětluje, proč hydratační proces nelze zpomalit použitím již hotového vinanu vápenatého. Tato sůl se totiž kvůli nepatrné rozpustnosti chová v systému sádrové kaše z fyzikálně-chemického, a tím i krystalizačního hlediska zcela inaktivně. Správnost popsaného mechanismu je podporována též zjištěním, že retardační účinek směsné přísady připravené z kyseliny citronové namísto kyseliny vinné je nižší, neboť rozpustnost citranu vápenatého, 0,085g/100 ml, je vyšší než vinanu vápenatého.

Tab. 6

Označení vzorku	Počátek tuhnutí [min]	Doba tuhnutí [min]	Pevnost v ohybu [MPa]	Pevnost v tlaku [MPa]
Vzorek č. 1 čistá sádra	9	15	4,8	14,6
Vzorek č. 2 0,04 % kys. vinné	12	19	4,5	13,4
Vzorek č. 3 0,05 % v hydrátu	7	12	3,8	16,6
Vzorek č. 4 směsná přísada	53	79	4,2	13,8
Vzorek č. 5 0,05 % Cavinan	6	11	3,2	16,8

ZÁVĚR

Vývojem směsné přísady sestávající z kyseliny vinné, event. kyseliny citronové, a vápenného hydrátu bylo dosaženo vytčeného cíle, tj. možnosti ovlivnění retardace hydratačního procesu hemihydrátové sádry. Při jejím dávkování 0,04 % kyseliny vinné plus 0,5 % vápenného hydrátu se počátek tuhnutí sádry prodlouží na dobu plně postačující nejen pro účel ručního, ale i strojního nanášení sádrových malt. Zároveň směsná přísada neovlivní v této koncentra-



Obr. 2:
Rentgenogram
vzorku zatvrdlé
sádry po 7 dnech
bez přísady.

Fig. 2: Radiograph
of a specimen of
set gypsum with no
additives, 7 days
after placing

ci nijak negativně pevnostní charakteristiky sádry. Závěrem lze konstatovat, že směsná přísada vyhověla i v praxi a je již běžně dávkována při výrobě suchých směsí Gipstmel, určených ke spárování sádrokartonu.

Literatura:

- [1] Lucas, G.: Hydratation of gypsum plaster a summary of literature, Portland Zementwerke, Heidelberg, D-6906-Leimen, (R.F.A.)
- [2] Schulze, W., Tischer, W., Ettl, W. P.: Nichtzementgebundene Mörtel und Betone, VEB Verlag für Bauwesen, Berlin, 1979
- [3] Wicke, H.: Stuck- und Gipsarbeiten, VEB Verlag für Bauwesen, Berlin, 1974
- [4] Fridrichová, M., Kulíšek, K., Novák, J., Dvořáková, V. Some aspects of FGD-gypsum utilization, In FISCHER, H-B. 14. Ibausil Internat. Baustofftagung, 1st ed Weimar: F.A.Finger Institut Bauhaus-Univ. Weimar, 2000, Tagungsband 1, s. 241-246.

Tab. 6: Tuhnutí
sádry modifikované
vybranými
přísadami

Tab. 6: Setting of
gypsum modified
with selected
additives

Práce byla řešena s podporou WZ CEZ | 22/98:26 | 10008

Doc. Ing. Marcela Fridrichová, CSc.

Ing. Věra Dvořáková

Ing. Jan Novák

Rosomac, s.r.o.

Stránského 28, 616 00 Brno

tel.: 05 4126 0093, 0602 502 641

e-mail: rosomac@almara.cz