

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

ALFA SÁDRA PŘIPRAVOVANÁ BEZTLAKOVOU
METODOU V ROZTOCÍCH CHLORIDOVÝCH SOLÍ
ALPHA GYPSUM PRODUCTION BY NON PRESSURE METHOD IN CHLORIDE SALT SOLUTIONS

DIPLOMOVÁ PRÁCE
DIPLOMA THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

JAN MOLDRZYK

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

Ing. KAREL DVOŘÁK, PhD.

BRNO 2012



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	Jan Moldrzyk
Název	Alfa sádra připravovaná beztlakovou metodou v roztocích chloridových solí
Vedoucí bakalářské práce	Ing. Karel Dvořák, Ph.D.
Datum zadání bakalářské práce	30. 11. 2011
Datum odevzdání bakalářské práce	25. 5. 2012
V Brně dne 30. 11. 2011	

.....
prof. Ing. Rostislav Drochytka, CSc.
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. konferencie s medzinárodnou účasťou.
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. BARTUSKOVÁ, Kateřina. Alfa sádra vyráběná způsobem dehydratace v roztoku solí: diplomová práce Brno 2010 111s: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební
5. 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. Na základě dostupné tuzemské a zahraniční literatury z této oblasti porovnat zjištěné skutečnosti s dosavadními poznatky získanými v experimentálních laboratorních podmínkách u nás.

Sestavit přehled dostupných zdrojů sádrovců, a to jak přírodních tak průmyslových.

B) Experimentální část

V návaznosti na předchozí práce ověřit funkčnost posledního modelu vyvinutého dehydratačního zařízení

Provést odběry a průzkum vybraných dostupných zdrojů sádrovce. Ověřit proces výroby na odebraných vzorcích sádrovců. Výsledný produkt prověřit z hlediska mineralogického, chemického a technologického.

Rozsah práce cca 40 stran formátu A4 včetně grafických příloh.

Předepsané přílohy

Licenční smlouva o zveřejňování vysokoškolských kvalifikačních prací

.....
Ing. Karel Dvořák, Ph.D.
Vedoucí bakalářské práce

Anotace

Práce je zaměřena na přípravu alfa hemihydrátu síranu vápenatého beztlakovou metodou dehydratace sádrovce v roztocích chloridových solí. Zabývá se ověřením vyvinuté metody pro zpracování různých typů dostupných sádrovců, zejména odpadních sádrovců z chemického průmyslu. Výsledný produkt je vždy prověřen z hlediska mineralogického, chemického a technologického.

Klíčová slova

Alfa – sádra, chlorid draselný, chlorid sodný, beztlaková dehydratace

Abstract

The work is focused on the preparation of alpha hemihydrate calcium sulphate non pressure method of dehydration of gypsum in solutions of chloride salts. It deals with the verification methods developed for processing various types of available gypsum, particularly gypsum waste from the chemical industry. The resulting product is always assessed in terms of mineralogical, chemical and technological.

Key words

Alpha - gypsum, potassium chloride, sodium chloride, normal pressure dehydration.

Bibliografická citace VŠKP

MOLDRZYK, Jan. *Alfa sádra připravovaná beztlakovou metodou v roztocích chloridových solí*. Brno, 2012. 41 s., Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební, Ústav technologie stavebních hmot a dílců. Vedoucí práce Ing. Karel Dvořák, Ph.D.

Prohlášení:

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

V Brně dne

.....

JAN MOLDRZYK

Poděkování:

Na tomto místě chci poděkovat panu Ing. Karlu Dvořákovi, PhD. a paní prof. Ing. Marcele Fridrichové, CSc. za odborné a pedagogické vedení, dále pak Ing. Dominikovi Gazdičovi, PhD., a všem zaměstnancům z ÚTHD FAST VUT, kteří mi v průběhu bakalářské práce pomáhali.

Obsah

ÚVOD	9
I. Teoretická část	10
1. Druhy síranových maltovin	10
1.1 Sádra rychle a pomalu tuhnoucí.....	10
1.1.1 α – hemihydrát, α – $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$, alfa – sádra.....	10
1.1.2 β – hemihydrát, β – $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$, beta – sádra.....	11
1.1.3 Shrnutí poznatků o α – $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ a β – $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$	11
1.2 Anhydritové maltoviny.....	11
1.2.1 Anhydrit III, CaSO_4 III.....	12
1.2.2 Anhydrit II, CaSO_4 II.....	12
1.2.3 Anhydrit I, CaSO_4 I.....	12
2. Suroviny pro výrobu síranových pojiv	13
2.1 Přírodní sádrovec.....	13
2.2 Umělé sádrovce	15
2.2.1 Energosádrovec.....	15
2.2.2 Chemosádrovec.....	18
2.2.3 Ostatní druhy průmyslových sádrovců	20
2.3 Dehydratační roztok chloridových solí	21
2.3.1 Chlorid sodný NaCl.....	22
2.3.2 Chlorid draselný KCl.....	22
3. Laboratorní přístroje na výrobu α – sádry	22
3.1 I. statická verze laboratorního přístroje na výrobu α – sádry	22
3.2 II. verze laboratorního přístroje na výrobu α – sádry ve vzhledu	24
3.1 III. verze laboratorního přístroje na výrobu α – sádry	24
3.2 Srovnání dehydratačních zařízení na výrobu α – sádry	29
II. Praktická část	31
1. Metodika a postup práce	31
2. Použité suroviny	31
2.1 Chemosádrovec Pregips	31
2.2 Chloridové soli.....	31
2.3. Citran sodný	32
3. Přístroje a metody.....	32

4. Vyhodnocení výsledků	32
4.1 Fázové složení	32
4.2 Technologické vlastnosti	37
4.3 Nedostatky dehydratačního zařízení III. typu	38
5. Diskuze a závěr	39
6. Použitá literatura	40
7. Seznam obrázků	41
8. Seznam tabulek	41

ÚVOD

Sádrová pojiva se používají ve světě už od počátků civilizace. První zmínky o použití sádry jsou datovány již do starého Egypta. Odtud se její využití rozšířilo do celého starověkého světa. K nejvýznamnějšímu rozvoji sádrařství došlo v 19. století našeho letopočtu v zemích s velkými ložisky přírodního sádrovce. V České republice se nachází jediné významné ložisko a to u Kobeřic na Opavsku. Z tohoto důvodu se sádra u nás v dřívějších dobách moc nepoužívala.

Kvůli nedostatku přírodního sádrovce se přešlo na sádrovce odpadní vzniklé při neutralizačních reakcích v chemickém, potravinářském průmyslu nebo při výrobě skla. V současné době je běžně využívána beta modifikace sádry v nenáročných stavebních aplikacích. Aby sádrová pojiva mohla nahradit nebo konkurovat klasickým tradičním materiálům na bázi vápna nebo cementu, musela by dosahovat nebo mít lepší vlastnosti za podobnou cenu. Pevnostmi konkuruje pouze alfa modifikace, která však je ekonomicky náročnější ve srovnání s cementy nebo vápnem. Alfa – sádra je vyráběna ekonomicky a provozně náročnou technologií a to dehydratací v autoklávech.

Další metoda výroby alfa – sádry je beztlaková metoda v roztocích solí, která má na Ústavu technologie stavebních hmot a dílců Vysokého učení technického letitou tradici. Výroba beztlakovou metodou je velice výjimečná a ve světě se nikde laboratorně prakticky nevyužívá.

Cílem této práce je shrnutí dosavadních poznatků o laboratorní výrobě alfa – sádry, sestavení přehledu zdrojů sádrovce přírodního i průmyslového a ověření funkčnosti dehydratačního zařízení s prověřením vzniklého produktu z mineralogického, chemického a technologického hlediska.

I. Teoretická část

1. Druhy síranových maltovin

Rozlišujeme tři druhy sádrových pojiv a to: sádra rychle tuhnoucí, pomalu tuhnoucí a anhydritové maltoviny. Obecný vznik těchto pojiv je dehydratací $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sádrovce. Nejčastějším způsobem dehydratace je výpal.

1.1 Sádra rychle a pomalu tuhnoucí

Dehydratací při teplotách 100°C až 180°C je vyráběna rychle tuhnoucí sádra. Nejdůležitější a hlavní reaktivní složkou rychleschnoucí sádry je $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ hemihydrát síranu vápenatého. Tento hemihydrát síranu vápenatého se vyskytuje ve dvou modifikacích, které jsou shodné svou orthorombickou soustavou, ale liší se od sebe krystalografií a morfologií.

1.1.1 α – hemihydrát, α – $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$, alfa – sádra

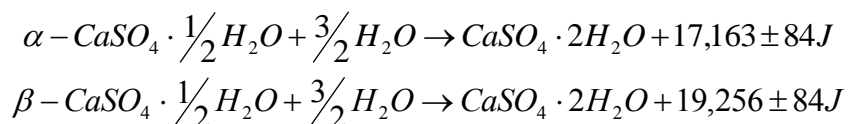
Hlavním a nejrozšířenějším způsobem výroby je autoklávování. Surovina ve formě sádrovce $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ se vystaví tlaku $0,12 - 0,13$ MPa v prostředí nasycené vodní páry za teplot v rozmezí 107°C až 170°C . Dalším způsobem výroby je ve vodných roztocích solí, nejčastěji NaCl a KCl, za atmosférického tlaku $0,101325$ MPa a teplot od 100°C do 140°C . V uvedených případech voda vázaná v dihydrátu uniká ve formě kapaliny, v důsledku toho jsou výsledná zrna prizmatická, mají hladký povrch, jsou hutná a relativně značných rozměrů (až $0,1$ mm). Díky tomu se při zpracování sádry pomalu rozpouštějí, čímž se prodlužuje doba zpracovatelnosti a konečná krystalická mřížka sádrovce $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ je lépe vyvinutá. Zrna alfa sádry mají objemovou hmotnost $\rho = 2700$ až 2760 $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$. Výrobky z alfa – sádry mají oproti výrobkům z beta - sádry vyšší pevnosti[1]. Jedná se o tzv. „zubařskou sádru“ jejíž pevnosti v tlaku jsou od 30 až 40 MPa, při správném ošetření může dosahovat až 60 MPa, někdy je též nazývána jako „estrich sádra“, která má uplatnění v oblasti litých podlah. Vyznačuje se nízkým vodním součinitelem $w = 0,3$ až $0,45$.

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

Jedná se o další meziprodukt při dehydrataci sádrovce $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Rozdíl o alfa – sádry je ten, že beta – sádra vzniká při teplotách 100°C až 160°C a také za normálního tlaku. Hydrátová voda se uvolňuje se ve formě páry, přičemž dochází k rozlískování a k nakypření. Z důvodu vysokého tlaku dochází k trhání zrn. Výborná štěpnost je ve směru roviny 010. Velikosti částic jsou okolo 0,1 – 0,5 mm. β – hemihydrát se vyznačuje svým drsným povrchem, má xenomorfní tvar krystalů. Z praktického hlediska je jedná o běžně užívanou stavební sádro, která má relativně nízkou pevnosti okolo 10 MPa a vodní součinitel w je v rozmezí 0,5 až 0,7. Objemová hmotnost beta – sádry je v okolo 2630 až 2680 $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$.

1.1.3 Shrnutí poznatků o α – $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ a β – $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$

Beta – sádra má často poruchy v krystalické mřížce, z tohoto důvodu má několikanásobně větší měrný povrch než alfa – sádra. Z výše uvedeného důsledku je potřeba více záměsové vody při zpracování a následného docílení stejné konzistence. Podle ČSN EN 13729 – 2: Sádrová pojiva a sádrové malty pro vnitřní omítky – část 2: Zkušební metody je pro alfa – sádro vodní součinitel v mezí 0,3 až 0,45 a pro beta sádro $w=0,7 – 1,0$. Z rozdílných hodnot vodního součinitele vyplývá, že beta – sádra má pomalejší nárůst pevnosti a nižší konečnou zatvrdlou pevnost než alfa - sádra. Výhodou alfa – sádry je nízké rozpínání a uvolňování nižšího hydratačního tepla. Množství uvolněného tepla obou hemihydrátů je:



1.2 Anhydritové maltoviny

Hlavním použitím těchto maltovin jsou samonivelační podlahy. Jejich vznik je v rozmezí teplot od 300°C do 600°C. Vyznačují se špatnou rozpustností, proto je nutné přidat budiče. Mezi anhydritové maltoviny se řadí také původní sádroviny, mezi které náleží Scottova sádrovina (CaO jako vnitřní budič),

sádrovina De Wyldeho (jako vnitřní budiče je použito draselné vodní sklo), Pariánská neboli boraxová sádrovina (s boraxem $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ jako vnitřním budičem) a Keenův cement, kde je vnitřním budičem hlinitodraselný kamenec $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$.

1.2.1 Anhydrit III, CaSO_4 III

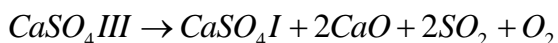
Vzniká dehydratací hemihydrátu ve dvou formách a to $\alpha - \text{CaSO}_4$ III za teplot $200^\circ\text{C} - 220^\circ\text{C}$ a $\beta - \text{CaSO}_4$ III při 180°C až 200°C , v obou případech za normálního atmosférického tlaku. Formy $\alpha - \text{CaSO}_4$ III a $\beta - \text{CaSO}_4$ III jsou od sebe velmi těžko odlišné. Jejich struktura je xenomorfní, jsou metastabilní. Je nutné, aby průběh sušení v dozrávacích silech byl pozvolný, z důvodu přechodu na hemihydrát.

1.2.2 Anhydrit II, CaSO_4 II

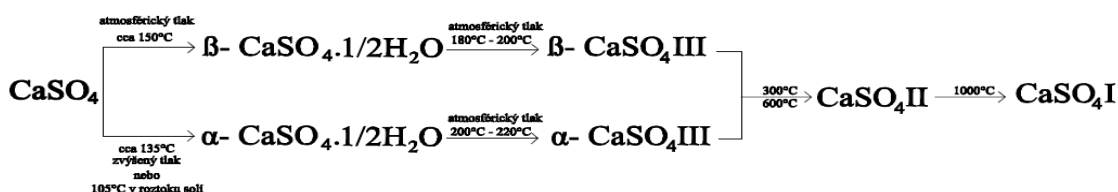
Vzniká zahřátím CaSO_4 III nad 200°C . Vlastnosti jsou velice podobné přírodnímu anhydritu. Reakce s vodou jsou pomalé, urychlení lze provést pomocí budičů, což jsou látky umožňující urychlit reakci pojiva s vodou. Budiče rozlišujeme na zásadité (portlandský cement, vápenný hydrát, vysokopeční struska) s dávkování do 7% a síranové (síran hlinitý, zinečnatý, draselný) s dávkováním do 3%.

1.2.3 Anhydrit I, CaSO_4 I

Vzniká zahřátím anhydritu II za teplot 800°C do 1000°C a z rovnice:



Tímto rozkladem vzniká potěrová maltovina, kde je budičem CaO s obsahem 2% - 3%.



Obrázek 1: Schéma dehydratace sádrovce s uvedením všech forem produktů

2. Suroviny pro výrobu síranových pojiv

Jako síranová pojiva označujeme sádro a anhydrit. Technologie výroby sádry je známá již od starověku z dob Starého Egypta. Používání sádry je výhodné pro nízkou spotřebu energie při její výrobě a její velice snadné následné zpracování při tvorbě výrobků. Ze síranových pojiv můžeme velmi snadno získat velmi široký sortiment stavebních výrobků. Zejména se jedná o sádrokartonové desky, různé těsnicí směsi, malty, omítky, suché omítkové směsi a v dnešní době hojně používané samonivelační podlahové potěry z alfa-sádry eventuálně anhydritu. Prvotní surovinou pro výrobu síranových pojiv je přírodní sádrovec, kterého je u nás bohužel nedostatek. Druhotnými surovinami jsou různé odpadní sádrovce a to buď sádrovce vznikající při různých procesech v chemickém průmyslu nebo tzv. energosádrovce z energoprůmyslu. Lze také použít střepy sádrových forem z keramického průmyslu, jejichž tzv. regenerací vzniká opět sádra. Problém ovšem činí, že formy jsou často nasáklé ztekucujícími přípravky, které se používají při výrobě keramiky[2]

Za uplynulý rok 2011 ve světě nejvíce těží přírodní sádrovec Čína (47 milionů tun, Irán (13 mil. tun), Španělsko (11,5 milionů tun) a USA (9,4 milionů tun). V České republice se v roce 2011 vytěžilo 0,12 milionů tun sádrovce. Celková světová vytěženost přírodního sádrovce v roce 2011 činila 148 milionů tun. Kromě přírodního sádrovce je zdrojem pro výrobu síranových pojiv sádrovec, který vzniká jako vedlejší produkt v různých průmyslových procesech. Jedná se zejména o energosádrovec z energetického průmyslu, chemosádrovec z procesů chemického průmyslu a regenerovaný sádrovec.

2.1 Přírodní sádrovec

$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ je bílý nebo mírně zbarvený čirý minerál, který krystalizuje v jednodlonné soustavě. Nejběžnější tvary sádrovce jsou tabulkové, prizmatické, jehličkovité a čočkovité. Lesk má skelný a na štěpných plochách perleťový. Měrná hmotnost je okolo $2300 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, tvrdost podle Mohsovy stupnice tvrdosti je v rozmezí 1,5 – 2,0. Chemické složení sádrovce je $\text{Ca}=23,28\%$, $\text{S}=18,62\%$, $\text{O}=55,76\%$, $\text{H}=2,34\%$.

Odpařováním mořské vody, vznikla největší ložiska přírodního sádrovce. Vysrážený síran vápenatý klesal ke dnu moře a byl časem překryt usazeninami draselných a sodných solí. Takto vzniklý sádrovec je označován za primární sádrovec. Jediným těžitelným nalezištěm v České republice je nyní v Koberčicích na Opavsku. Vlastníkem těžební oblasti je firma Gypstrend, s.r.o.

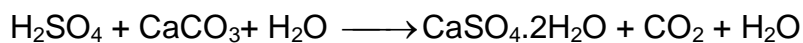
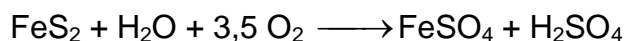
Evidovaná ložiska ČR



- | | |
|--------------------|----------|
| 1 Koberžice-jih | 4 Sudice |
| 2 Koberžice-sever | 5 Třebom |
| 3 Rohov-Strahovice | |

Obrázek 2: Ložiska přírodního vápence v Koberčicích u Opavy

Rozkladem pyritu na kyselinu sírovou, síran železnatý a reakcí s vápencem nebo dolomitem vzniká sekundární sádrovec. Jeho ložiska jsou často znečištěna vápencem, dolomitem, anhydritem nebo i oxidy železa.



Obrázek 3: Přírodní sádrovec

Tabulka 1: Vytěženost přírodního sádrovce za rok 2011

Země	vytěženost [mil.tun]	Země	vytěženost [mil.tun]
Česká republika	0,12	Indie	2,70
USA	9,40	Írán	13,00
Alžírsko	1,70	Itálie	4,10
Argentina	1,40	Japonsko	5,70
Austrálie	3,50	Mexiko	3,50
Brazílie	2,40	Polsko	1,30
Kanada	2,30	Rusko	2,90
Čína	47,00	Saudská Arábie	2,10
Egypt	2,40	Španělsko	11,50
Francie	2,30	Thajsko	8,50
Německo	2,00	Turecko	3,20
Velká Británie	1,70	ostatní země	13,28

2.2 Umělé sádrovce

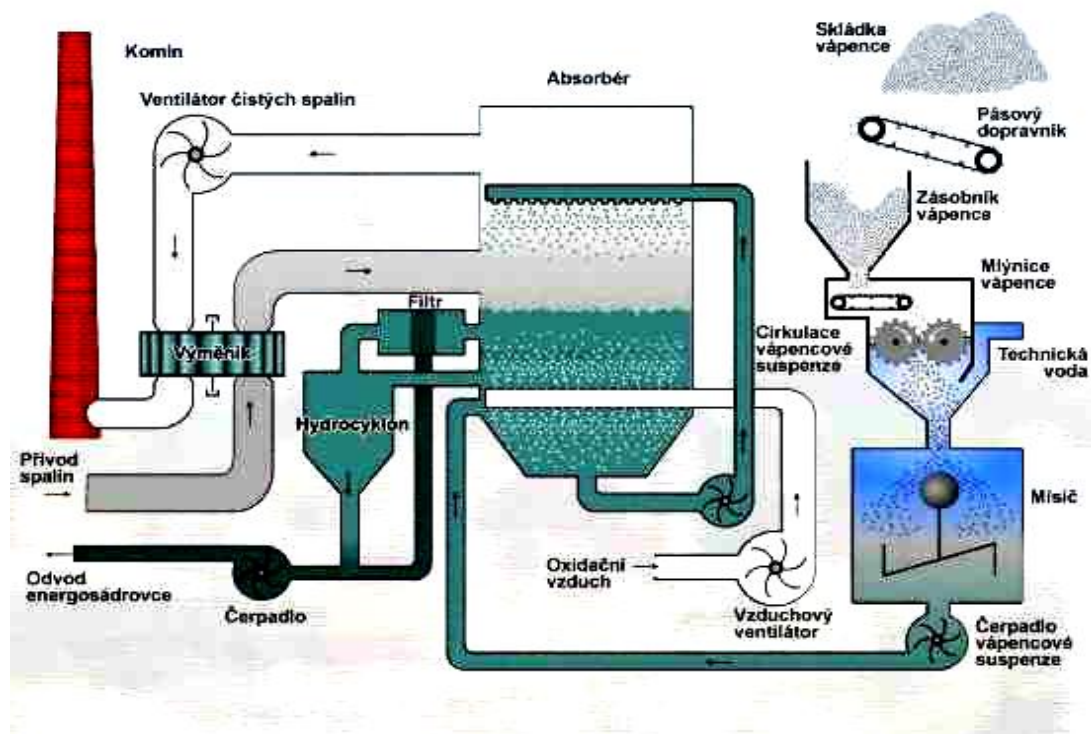
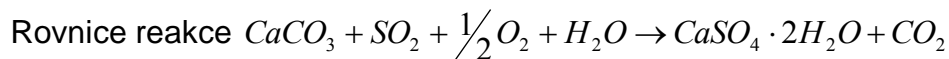
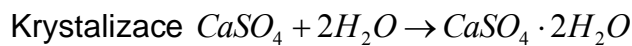
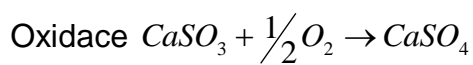
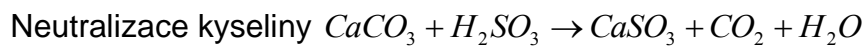
Země, které nemají zásoby nebo přístup k přírodnímu vápenci, hledaly náhradu v průmyslově vyráběných sádrovcích, které vznikají při čištění odpadních vod, výrobě $MgCl_2$, výrobě kyseliny citrónové, fluorovodíkové, neutralizacích kyselých odpadních vod při výrobě titanové běloby. Dalším zdrojem je tzv. fosfasádra, která je získávána při výrobě kyseliny fosforečné a fosforečnanů z apatitů. Hlavním zdrojem České republiky je energosádrovec a chemosádrovec.

2.2.1 Energosádrovec

Vzniká jako druhotná surovina při odsířování spalin, které produkují tepelné elektrárny na tuhá paliva spalováním uhlí. Používají se metody odsíření spalin. První je ještě v ohništi při spalování paliva. Plynný SO_2 vzniklý spalováním síry je navázán na pohlcovací látku, což může být uhličitán vápenatý $CaCO_3$ nebo oxid vápenatý CaO a vzniká tuhý $CaSO_4$. Další používanou metodou je mokrá vápencová vypírka a tzv. polosuchý způsob. Tyto děje se provádí až za kotlem. Ve většině tepelných elektráren na tuhá paliva v České republice je použita metoda mokré vápencové vypírky. Mezi

hlavní klady této metody patří její vysoká účinnost a hlavně snížení množství škodlivin, zejména NO_x , popílku, HF, HCl, těžkých kovů a jiných toxických sloučenin. Záporem je nutnost použití vysoce čistých vápenců, kterých je však Česká republika zatím dost zásobena. Pro zlepšení stupně zreagování CaO se část zachyceného úletu recirkuluje. Uvádí se 80 % odsíření při použití 1,8 násobku stechiometrie.

Chemicky lze popsat reakce během mokré vápencové vypírky takto:



Obrázek 4: Schéma odsíření morkou vápennou vypírkou

Při aplikaci polosuchého procesu se do proudu horkých spalín rozstříkuje vápenc v suspenzi s vodou. Voda se v procesu odpařuje a produkt je jímán v tuhé podobě. Takto zachycené sírany jsou obsaženy v největší míře ve formě hemihydrátu siřičitanu vápenatého $\text{CaSO}_3 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. V důsledku toho, že se vápence aplikuje přebytek, tak výsledný produkt obsahuje i volné vápno.

Polosuchý proces – do proudu suchých spalin se rozstříkuje vápenec v suspenzi s vodou. Voda se v procesu vypařuje a produkt je jímán v tuhé podobě. Takto zachycené sírany jsou obsaženy v největší míře ve formě hemihydrát siřičitanu vápenatého $\text{CaSO}_3 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$. V důsledku toho, že se vápenec aplikuje přebytek, tak výsledný produkt obsahuje i volné vápno.

Suchá desulfatace – při fluidním spalování (spalování práškového tuhého paliva: černého nebo hnědého uhlí ve fluidních kotlích) z teploty okolo 900°C přidáváme vápenec, dochází k chemické reakci. Vzniklý anhydrit zůstává v popelu, obsahuje hlinito-křemičitou amorfní fázi a rezidua vápna (volné vápno měkce pálené, anhydrit II, křemen, živce), které se chovají jako pucolány, což vede ke vzniku ettringitu do sedmi dnů hydratace, který málo expanduje.

Mokrý desulfatace – natěžený vápenec o vysoké čistotě 98% se podrtí na kladivo-odrazovém drtiči, dále pak pomele v kulovém mlýně na maximální velikost zrna 0,09 mm. Následně se smíchá s 25% vody, následkem čehož vznikne suspenze, která se vstříkuje do horní části absorberu, kde dochází k chemické reakci s oxidy síry. Protiproudě působí kouřové plyny o teplotě 180°C . Suspenze poté vstupuje do reprodukčního výměníku, dojde ke vzniku $\text{CaSO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, který se okyslíčí postupem výměníku níž na $\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. U dna výměníku se nachází indikátor složení, sleduje se pH, je-li obsaženo vápno, odvede se směs zpět, dokud není produktem sádrovec. V případě, že je vyroben sádrovec, je odtahován ve formě kalu do kalolisu, z něž vychází jako sypká směs s vlhkostí 10%., která se již nelepí na dopravní pásy.[1]

Zdroje energosádrovce

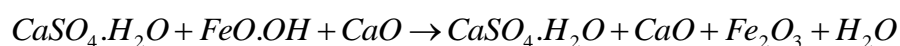
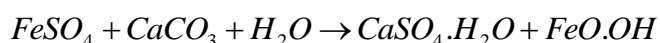
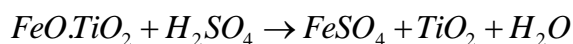
V České republice jsou používány dvě metody na výrobu energosádrovce a to odsířením kouřových plynů z kotlů mokrým způsobem, při kterém spaliny proudí přes vápencovou suspenzi a takzvaná polosuchá metoda, kde se škodliviny ze spalin absorbují na částice vápenné suspenze, které jsou dále vlivem kouřových plynů vysušeny. Většina takto vzniklých energosádrovců jsou z elektráren skupiny ČEZ. Celkově z 9 uhelných elektráren o celkovém instalovaném výkonu 5930 MW je 30 kotlů s metodou mokré vápencové vypírky a 2 kotle s použitím polosuché metody odsíření.

Tabulka 2: Metody odsíření v elektrárnách

Elektrárna	Bloky	Metoda odsíření
Elektrárna Dětmárovice	4 x 200 MW	mokrá vápencová
Elektrárna Hodonín	50 MW 55 MW	fluidní spalování
Elektrárna Chvaletice	4 x 200 MW	mokrá vápencová
Elektrárna Ledvice	3 x 110 MW	2 x polosuchá metoda 1 fluidní kotel
Elektrárna Mělník II	2 x 110 MW	mokrá vápencová
Elektrárna Mělník III	500 MW	mokrá vápencová
Elektrárna Počeradý	5 x 200 MW	mokrá vápencová
Elektrárna Poříčí II	3 x 55 MW	fluidní spalování
Elektrárna Prunéřov	4 x 110 MW	mokrá vápencová
Elektrárna Prunéřov II	5 x 210 MW	mokrá vápencová
Elektrárna Tisová I	2 kotle pro 3 x 57 MW + 1 x 12,8 MW	fluidní spalování
Elektrárna Tisová II	112 MW	mokrá vápencová
Tušimice II	4 x 200 MW	mokrá vápencová

2.2.2 Chemosádrovec

Vznik Chemosádrovec je v chemických provozech s odpadními vodami s obsahem SO_4^{2-} , které se musí desulfatovat vápencem ve vodném prostředí. Jedním z producentů takto vzniklého chemosádrovce je společnost Precheza Přerov, která jej vyrábí při výrobě titanové běloby:



Hlavním produktem Prechezy Přerov je výroba titanové běloby TiO_2 , z níž vzniká dále Pregips a Prestab. Běloba se zde vyrábí sulfátovou teologií, kde surovinou je nerost ilmenit FeTiO_3 . Celá technologie je založena na rozkladu FeTiO_3 kyselinou sírovou H_2SO_4 . Ilmenit se dále pomele, suší a poté se rozkládá.

Přítoky odpadní vody jsou rozděleny do tří stupňů podle obsahu kyseliny sírové. Jsou to slabě kyselé vody (2. stupeň) do 15 g H_2SO_4 na 1 l H_2O , silně kyselé (1. B stupeň) 200 g H_2SO_4 na 1 l H_2O a vyčleněné (1. A stupeň) nad 200g H_2SO_4 na 1 l H_2O . Vody z 1. B a 1. A stupně jsou neutralizovány vápencovou suspenzí a sírany, které zbyly, jsou neutralizované vápennou suspenzí. 2. stupeň je neutralizován pouze vápennou suspenzí.

Vyčleněné vody jsou po neutralizaci vápencovou suspenzí v centrifugách zbaveny vzniklého dispergovaného sádrovce. V centrifugách se sádrovec ještě promývá vodou, aby byl zbaven nezreagované kyseliny sírové. Takto získaný sádrovec obsahující 11 až 13% vlhkosti, je odváděn pásovým dopravníkem do skladovací haly, která je zároveň expedičním skladem. V této hale je zabudován mostový jeřáb s velkoobjemovým drapákem, který slouží jednak k přemísťování sádrovce po skladovací hale a jednak k plnění násypek, které plní buď železniční vagony, nebo nákladní auta.

Pokud se podrobněji zaměříme na neutralizaci silně kyselých vod v 1. B stupni. Tak vzniklá suspenze je dopravovaná na 2. stupeň, kde je spolu se slabě kyselými vodami znovu neutralizována vápnem.

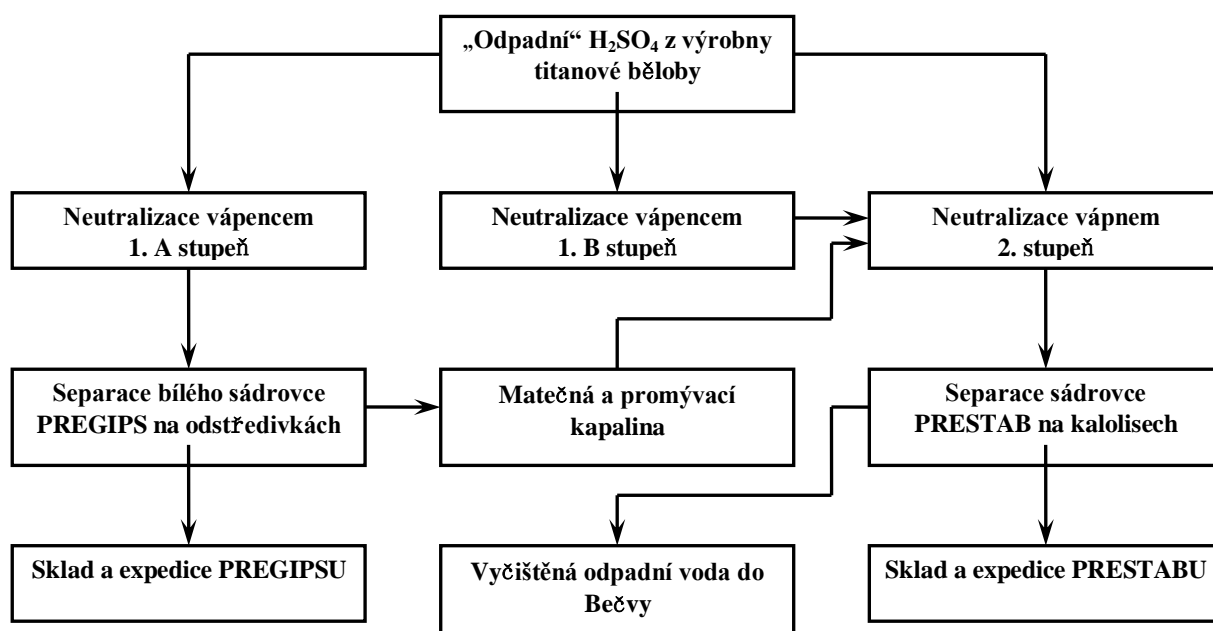
Suspenze z reaktoru 2. stupně se odvodňuje na kalolisech a vzniklý filtrační koláč obsahuje přibližně 50% vody. Nevzniká zde však již bílý Pregips, ale okrově zbarvený Prestab. Prestab se skladuje v hale, která je obsluhována stejným způsobem jako skládka Pregipsu, s tím rozdílem, že v případě nedostačující poptávky je odvážen na venkovní deponii nedaleko závodu za řekou Bečvou.

Vyčištěná voda z kalolisů na 2. stupni sedimentuje a zbavuje se zbytků sádrovce. Z dosazovacích nádrží jde voda přes kontrolní měřící jímku, kde se zjišťuje, zda splňuje parametry rozpuštěné anorganické soli a chemické spotřeby kyslíku.

Produkce síranových vod z výroby titanové běloby je v čase poměrně rozkolísaná a podle toho úměrně kolísá výroba chemosádrovce. Produkce

chemosádrovce za období od ledna do května 2010 byly týdenní průměrné týdenní výroby 3015 t, z toho 2040 t pregipsu a 975 t prestabu, při průměrných spotřebách 1684 t vápence a 406 t vápna. Průměrné týdenní nátoky kyseliny sírové ve vodách byly následující: 1715,5 t v 1. A stupni, 264,0 t v 1. B stupni a 27,2 t v 2. stupni. Účinnost získávání sádrovce je okolo 85% [3].

Pregips je používán jako regulátor tuhnutí, dále jej lze použít k hnojení olejnin, obilovin, jetelovin a ke hnojení zeleniny a firmě Km – Beta byly pokusy o výrobu alfa – sádry, které nebyly úspěšné. Prestab má dobré těsnící vlastnosti a využíván na rekultivace povrchových důlních děl, skládek odpadů a i jako podsyp při stavbě silnic.



Obrázek 5: Schéma výroby v závodě Precheza Píerov

2.2.3 Ostatní druhy průmyslových sádrovců

Při výrobě kyseliny citrónové $C_6H_8O_7$ vzniká rovněž sádrovec, tento však je znečištěn zbytky berlínské modří a karborafinu. Navzdory vysoké koncentraci síranu vápenatého - až 99% v sušině, je tuhnutí z tohoto sádrovce vyrobené sádry znečišťujícími příměsemi natolik zpomaleno a výsledné pevnosti jsou tak nízké, že je pro výrobu sádry obtížně použitelná. Výroba v České republice je v Kaznějově.

Při výrobě kyseliny fluorovodíkové HF také vzniká sádrovec. Tento chemosádrovec obsahuje anhydrit, množství kazivce, organické látky a zbytky kyseliny chlorovodíkové. Používá se jako retardační přísada do cementu, pro výrobu sádry není vhodný. V České republice se vyrábí v Ústí nad Labem.

Významným producentem sádrovce byla Fosfa Poštorná koncem osmdesátých let minulého století. Při výrobě kyseliny fosforečné H_3PO_4 v sulfátové technologii. Jako vstupní surovina byl použit fluorapatit $Ca_5[F|(PO_4)_3]$, který se dovážel z poloostrova Kola, reagoval s kyselinou fosforečnou a rozkládal se kyselinou sírovou H_2SO_4 . Tento sádrovec se vyznačoval vysokou čistotou. Vzhledem k tomu, že vzniklá sádrovcová suspenze neměla odbyt, byla čerpána do deponií, kde je uložena dodnes. V dnešní době je odhadované množství sádrovce v lagunách okolo 800 000 m³. Diskutovalo se o přítomnosti H_2SiF_6 kyseliny hexafluorokřemičité, proto byly v minulosti provedeny zkoušky firmami Lahčené stavení hmoty Bratislava, Ytong, Donau Gips a Gypstrend. Sádrovec z této deponie Fosfy byl v malém množství odebrán, kalcinován v laboratorní sušárně na beta sádru, která dle provedených technologických zkoušek měla velmi dobrou kvalitu, přičemž hypotéza o nevhodném ovlivnění vlastností akcesoricky přítomnou H_2SiF_6 se nepotvrdila. Lze proto učinit závěr, že chemosádrovec Fosfa Poštorná je po chemické stránce velmi vhodnou surovinou pro výrobu síranových pojiv. Významným negativem je však v dnešní době vykazované značné zpevnění tohoto sádrovce v deponii, které by při dalším potenciálním zpracování na sádru vyžadovalo na straně úpravnictví poměrně velmi náročné těžební mechanismy (rypadla apod.) a na straně závěrečného zpracování vypálené sádry vybudování mlecí a třídící linky.[2]

2.3 Dehydratační roztok chloridových solí

Dříve uskutečněnými experimenty se prokázalo, že dehydratace sádrovce v dehydratačním roztoku na bázi čistého KCl nevede ke tvorbě hemihydrátu síranu vápenatého, ale ke tvorbě podvojného síranu vápenatodraselného monohydrátu, $K_2Ca_5(SO_4)_6 \cdot H_2O$, mineralogicky görgeyitu. Navazujícími studiiemi však bylo nalezeno řešení tohoto problému, spočívající v použití směsného dehydratačního roztoku na bázi KCl a menšího podílu NaCl.

2.3.1 Chlorid sodný NaCl

Místo chemicky čistého NaCl byl roztok připravován z běžné potravinářské formy soli kamenné z obchodní sítě.

2.3.2 Chlorid draselný KCl

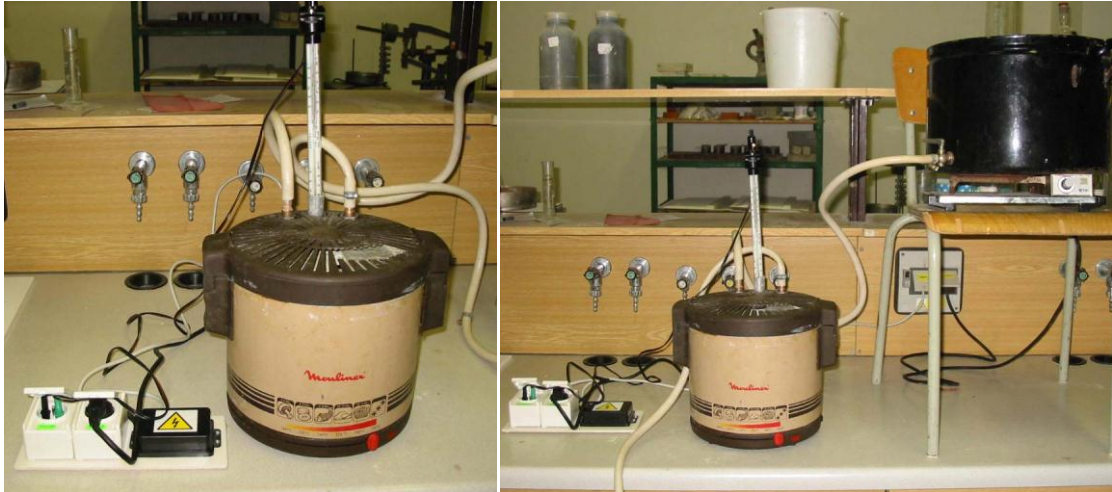
Pro přípravu dehydratačních roztoků byl použit výrobek firmy PENTA a to ve stupni čistoty "chemikálie čisté", to znamená, že obsah základní látky je minimálně 98% a jednotlivé nečistoty jsou obsaženy jen v setinách procenta a látka nemá obsahovat chemické nečistoty

3. Laboratorní přístroje na výrobu α – sádry

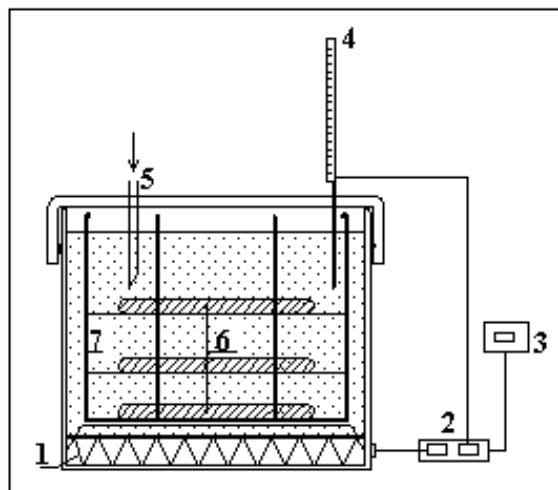
Laboratorní experimentální metoda výroby alfa – sádry má na Ústavu technologie stavebních hmot a dílců Vysokého učení technického v Brně dlouholetou tradici.

3.1 I. statická verze laboratorního přístroje na výrobu α – sádry

První laboratorní zařízení pro výrobu alfa – sádry se sestávalo z dehydratační nádoby s dvojitým dnem. Ve spodní části tohoto dna byla instalována topná spirála, která byla ovládána regulační jednotkou. Tato regulační jednotka byla složena z teploměru Vertex, který měl nastavitelný spínací kontakt k ovládní spínače topné spirály. Tento teploměr byl pomocí nosiče umístěn do víka dehydratační nádoby, kde byl otvor pro přívodní trubici pro doplňování vody. Víko a nádoba byla spojena pomocí bajonetového uzávěru. Náhrada vody, unikající ve formě páry, byla s cílem dodržení stabilní koncentrace dehydratačního roztoku, provedena tak, že se manuálně doplňuje vařící voda na vyšší hladiny vymezené vodoznakem ze zásobníku vroucí vody propojeného hadičkou s přívodní trubicí přes víko nádoby. Zásobník byl s přívodní trubicí ve víku dehydratační nádoby propojen PE-hadičkou. Protože dávkovaná probíhalo v sáčcích z permeabilní tkaniny na nosiče v dehydratační nádobě, celý proces dehydratace tedy probíhal staticky.



Obrázek 6: I. statická verze laboratorního přístroje na výrobu alfa – sádry



- 1 – topná spirála,
- 2 – spínač spirály,
- 3 – zdroj elektrického proudu,
- 4 – teploměr Vertex,
- 5 – přívodní trubice vroucí vody,
- 6 – sádrovec umístěný v textilních sáčcích,
- 7 – konstrukce drátěného nosiče

Obrázek 7: Schéma původního laboratorní zařízení na výrobu alfa – sádry s popisem



Obrázek 8: Nosič vsázky sádrovce

3.2 II. verze laboratorního přístroje na výrobu α – sádry ve vnosu

Technologicky je princip zcela odlišný. Přístroj se skládá ze tří samostatných částí a to dehydratační nádoby s míchadlem, nádoby na přípravu vroucí vody a odsávacího zařízení s celkovým objemem 9 litrů. Vylepšením byla nové odsávací aparatura. Zařízení má své vlastní míchadlo a celý systém výroby je ve vnosu, oproti první verzi, kdy používal nosič vsázky sádrovce. Zkrátila se doba dehydratace, zlepšila se manipulace při dehydrataci a promývání. Sušení však probíhalo odděleně v laboratorní sušárně.



Obrázek 9: II. verze laboratorního přístroje na výrobu α – sádry ve vnosu

3.1 III. verze laboratorního přístroje na výrobu α – sádry

V roce 2011 byl navrhnout a vyroben nový dehydratační přístroj na výrobu alfa – sádry. Princip tří samostatných částí je stejný jako u optimalizovaného laboratorního přístroje na výrobu α – sádry, jen je vylepšeno elektrické ovládací zařízení. Celkový objem činí 19 litrů. Jako materiál byl zvolen už osvědčený v předchozích zařízeních nerez. Tělo míchací komory má průměr 254 mm a tloušťku 2 mm. Hloubka prostoru určeného pro dehydrataci je 460 mm. Celkem je přístroj složen z 19 částí. Inovacemi je nové míchadlo, pohonná jednotka a nové teplotní čidlo.



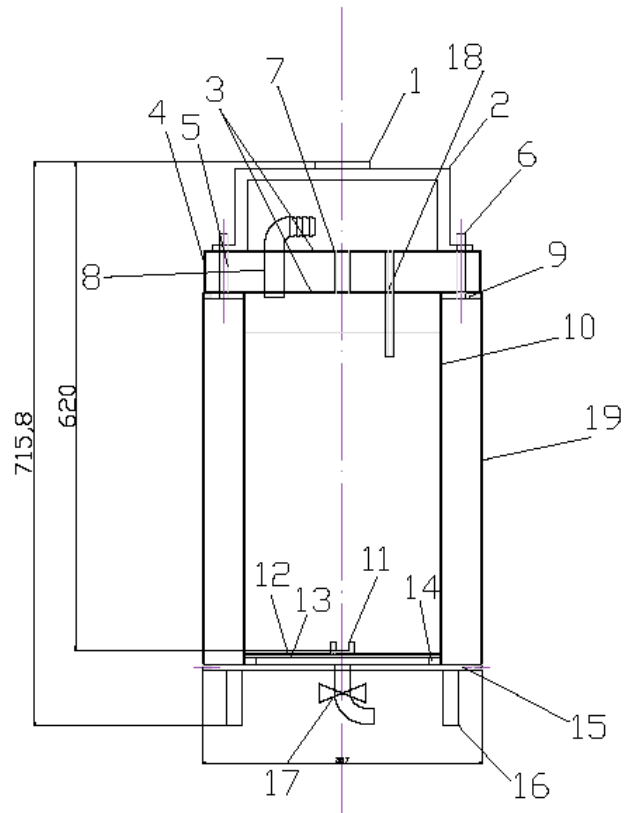
Obrázek 10: III. verze laboratorního přístroje na výrobu α – sádry

K dehydratační komoře jsou přivařeny tři nohy. Ve spodní části roury je ventil s kohoutek určený pro odvod vody do odsávacího zařízení. Víko má v ose víka je otvor pro průchod hřídele míchadla. Dále je zde otvor, na kterém je navařeno koleno ukončené vrapováním pro nasazení hadice. A otvor s navařenou teploměrnou jímkou. Čtvercový otvor 100 x 90 mm je pro odběr vzorků a dávkování surovin. Tepelné čidlo je uloženo v trubičce, která je přivařena k víku. Do této trubičky je zavedeno čidlo Pt 100 a zasilikonováno, aby se zabránilo působení agresivního solného roztoku a mechanickému poškození. Motor s převodovkou je přichycen pomocí přípravku, který je přitažen přes tři závitové tyče k víku dehydrátoru. Tento způsob uchycení zajišťuje přesné vedení míchadla a dokonalý přenos krouticího momentu do míchané směsi. Filtrační dno je zhotovené ze dvou děrovaných plechů tloušťky 4,0 a 0,8 mm. V tlustším plechu jsou díry se závity pro přišroubování horního plechu. Mezi tyto dva plechy se vkládá filtrační vložka. Filtrační vložka je vystřižena za tkaniny od firmy Silk and Progress, jedná se o polyamidové technické síto UHELON 130 T. Síto je tkané, velikost oček tohoto je 42 μm , tloušťka vlákna je 30 μm a podíl volné plochy síta je 30%. Síto se těsní jednostranně k tlustšímu spodnímu

plechu silikonovým tmelem. Takto připravené sestavené filtrační dno se vloží na dno nádoby a přes průchozí díry se přichytí k prstenci na dně dehydratační komory. Z důvodu možného zatuhnutí se k prstenci síto již netěsní. Tato vzniklá spára se v průběhu vaření a filtrace zatěsní sama filtrovaným substrátem. Tento prstenec vnitřního průměru 220 a vnějšího 250 mm vymezuje meziprostor pro odtok roztoků přes filtrační dno. Dále jsou ve filtračním dnu 4 díry se závity pro uchycení spodního ložiska míchadla.[5] Dalším vylepšením bylo nové míchadlo, které je tvořeno dvěma pásovými šroubovicemi a v dolní části lopatkami typu Pfaudler. Stoupání šroubovice je 250 mm, průměr válce opsaného šroubovici je 238 mm. Šroubovice jsou masivní, vyrobené z plechu tloušťky 3 mm, šířky 25 mm připevněné ke hřídeli o průměru 15 mm třemi tyčinkami průměru 8 mm rozmístěnými rovnoměrně po výšce. Dolní konec hřídele je opatřen čepem, který zapadá do žlábků upevněného na dně dehydratačního válce.



Obrázek 11: Míchadlo



SESTAVA

JEDNOKOMOROVÝ DEHYDRÁTOR

POZICE 0

- 1 – platforma pro přišroubování pohonné jednotky
- 2 – držák pohonné jednotky
- 6 – horní a dolní pech víka
- 7 – průchodka pro hřídel
- 8 – trubka s kolenem pro odvod páry
- 9 – horní lem nádoby
- 10 – nosná roura průměr 250 mm
- 11 – miska ložiska
- 12 – filtrační dlo s plechu tl 1,5 mm
- 13 – filtrační dno z plechu tl 4 mm
- 14 – prstenec tvořící meziprostor pro odsávání
- 15 – dno z plechu tl 8 mm
- 16 – nohy z trubky průmě 20 mm délka 70 mm
- 17 – výpustný ventil s kolenem
- 18 – teploměrná jímka

Obrázek 12: Jednokomorový dehydrátor



Obrázek 13: Detail ovládacího zařízení



Obrázek 14: Nádoba na odsávání vody

3.2 Srovnání dehydratačních zařízení na výrobu α – sádry

Dle tabulky 3 bylo provedeno srovnání dehydratačních přístrojů z hlediska procesu mechanického a výrobního a

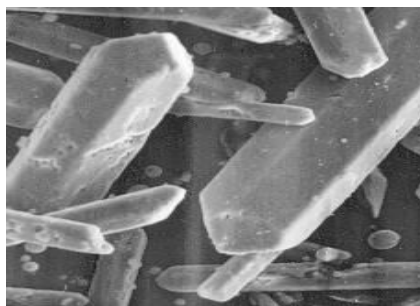
Tabulka 3: srovnání vlastností dehydratačních zařízení

VLASTNOSTI	zařízení typu		
	I.	II.	III.
celkový objem [l]	8	9	19
množství navážky [kg]	2	3,6	9,8
množství vody [kg]	6	5,4	14,8
teplota vzniku sádry [°C]	140	105	102
doba dehydratace [min]	1140	90	90
koncentrace [%]	40	18	18
dávkování	-	1:2	1:2
počátek tuhnutí [min]	9	7	7,5
doba tuhnutí [min]	17	14,5	13
pevnost v tlaku [MPa]	5,6	9,0	11,8
pevnost v tahu za ohybu [MPa]	3,0	2,2	3,4

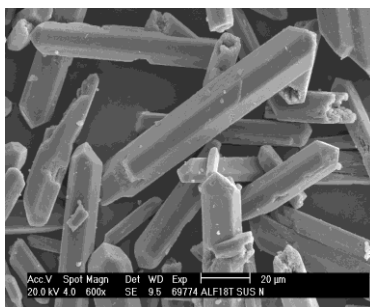
Fotografie z elektronového mikroskopu u vzorků vysušených v dehydratačních zařízeních



Obrázek 15: Z dehydratačního zařízení I. typu



Obrázek 16: Z dehydratačního zařízení II. typu



Obrázek 17: Z dehydratačního zařízení III. typu

Jako hlavní srovnávací parametr je doba dehydratace, která u prvního zařízení činila okolo 19 hodin při vysokých teplotách okolo 140°C a vysokých koncentracích dehydratačního roztoku až 40%.

U prvního zařízení byla nevýhodou špatná manipulace po vzniku sádry a její následné manuální převedení do sušárny, což mohlo zapříčinit chyby vzniku sádry, chybí také míchadlo, takže celkový technologický proces výroby je velice pracný. Pokud se jedná o porovnání zařízení II. a III. typu, dle tabulky 3 lze konstatovat, že dehydratační zařízení druhého a třetího typu si jsou velice podobné výsledným produktem, liší se pouze objemem dehydratační nádoby, množstvím navážky suroviny a vody. Z fotek elektronové mikroskopie je patrné to, že nejkvalitnější a nejpravidelnější krystaly sádry má dehydratační přístroj III. typu, který dále vykazuje nejlepší pevnost v tlaku.

II. Praktická část

Cílem experimentální části bakalářské práce bylo ověření funkčnosti posledního modelu vyvinutého dehydratačního zařízení. Dále ověřit proces výroby na odebraných vzorcích sádrovce a výsledný produkt prověřit z mineralogického, chemického a technologického hlediska.

1. Metodika a postup práce

Nejprve bylo provedeno seznámení s dehydratačním přístrojem a jeho ovládání, dále proběhlo ověření funkčnosti. Po odzkoušení funkčnosti byl využit již dříve vyzkoušený směsný roztok KCl s NaCl. Během výroby byly odebrány vzorky pravidelných intervalů, na kterých byla pomocí rentgenové difrakční analýzy zjišťována přeměna sádrovce na sádro. Pomocí elektronové mikroskopie byla sledována morfologie sádry. Z technologických vlastností byly stanoveny zkoušky rozlití kaše, pevnosti v tlaku, tahu za ohyby. Z důvodu nedostatku produktu se technologické zkoušky prováděly na nenormových trámečcích 20x20x100 mm.

2. Použité suroviny

2.1 Chemosádrovec Pregips

Pro experimentální práce byl použit chemický sádrovec Pregips od společnosti Precheza, a.s. Přerov. Bílý průmyslový sádrovec Pregips se získává neutralizací vyčleněné použité kyseliny sírové z výroby titanové běloby. Používá se jako přísada do cementu, k výrobě sádry a sádrových pojiv. Vlhkost sádrovce ve vzduchosuchém stavu činila 1%.

2.2 Chloridové soli

Byly použity soli chloridu draselného a sodného uvedené v kapitole 2.3 Dehydratační roztok chloridových solí

2.3. Citran sodný

Při zjišťování vodního součinitele pro přípravu kaše normální konzistence byl použit retardační roztok ve formě 1% vodného roztoku dihydrátu citranu sodného $C_6H_5Na_3O_7 \cdot 2H_2O$.

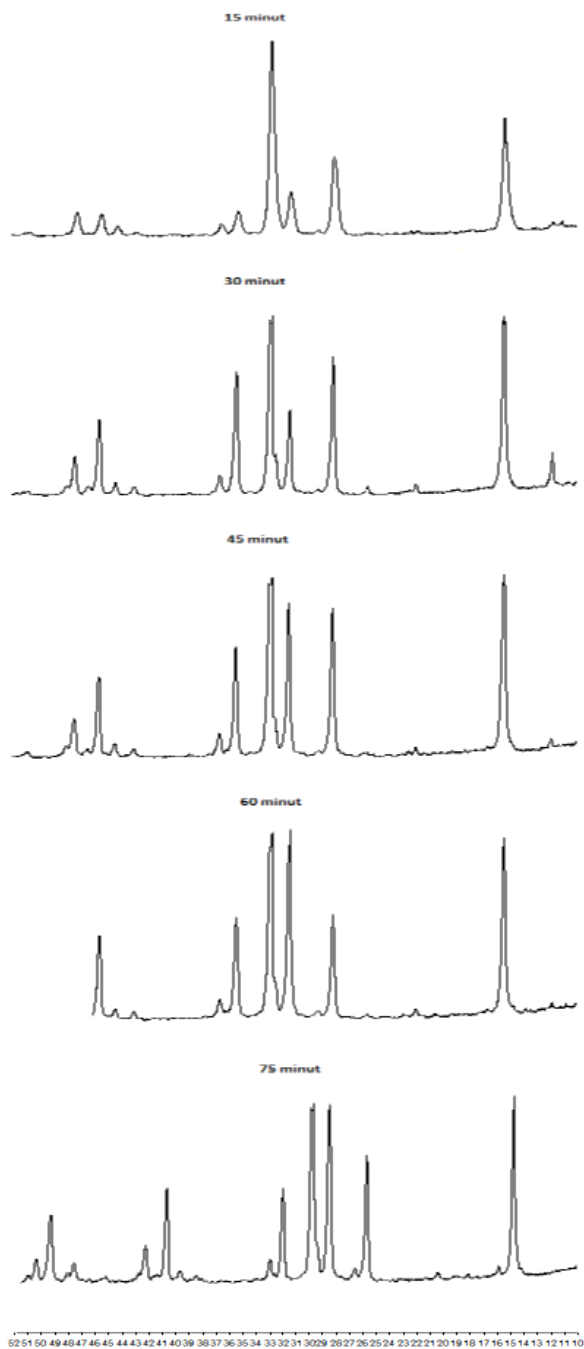
3. Přístroje a metody

Mletí vzorků vyrobené sádry se provádělo na laboratorním vibračním mlýnku. Sušení vzorků bylo prováděno v laboratorní sušárně s rozsahem nastavitelné teploty 50 až 220°C. Dále byly použity laboratorní váhy Kern s váživostí do 3200 g s přesností 10 g. Doba tuhnutí byla stanovena na Vicatovu přístroji pro zjišťování doby tuhnutí. Rozlití bylo zkoušeno pomocí zařízení na stanovení rozlití kaše normální konzistence. Trámečky byly zaformovány v ocelových formách na zkoušení maltovin. Pevnosti zkušebních trámečků v tahu za ohybu a v tlaku byly zjišťovány na lisu akreditované zkušební laboratoře stavebních hmot při UTHD. Rentgenogramy byly zhotoveny na přístroji PW 1130/1370 od firmy Philips a pro analýzu byl použit elektronový mikroskop Vega na ústavu materiálového a fyzikálního inženýrství na FSI Brno.

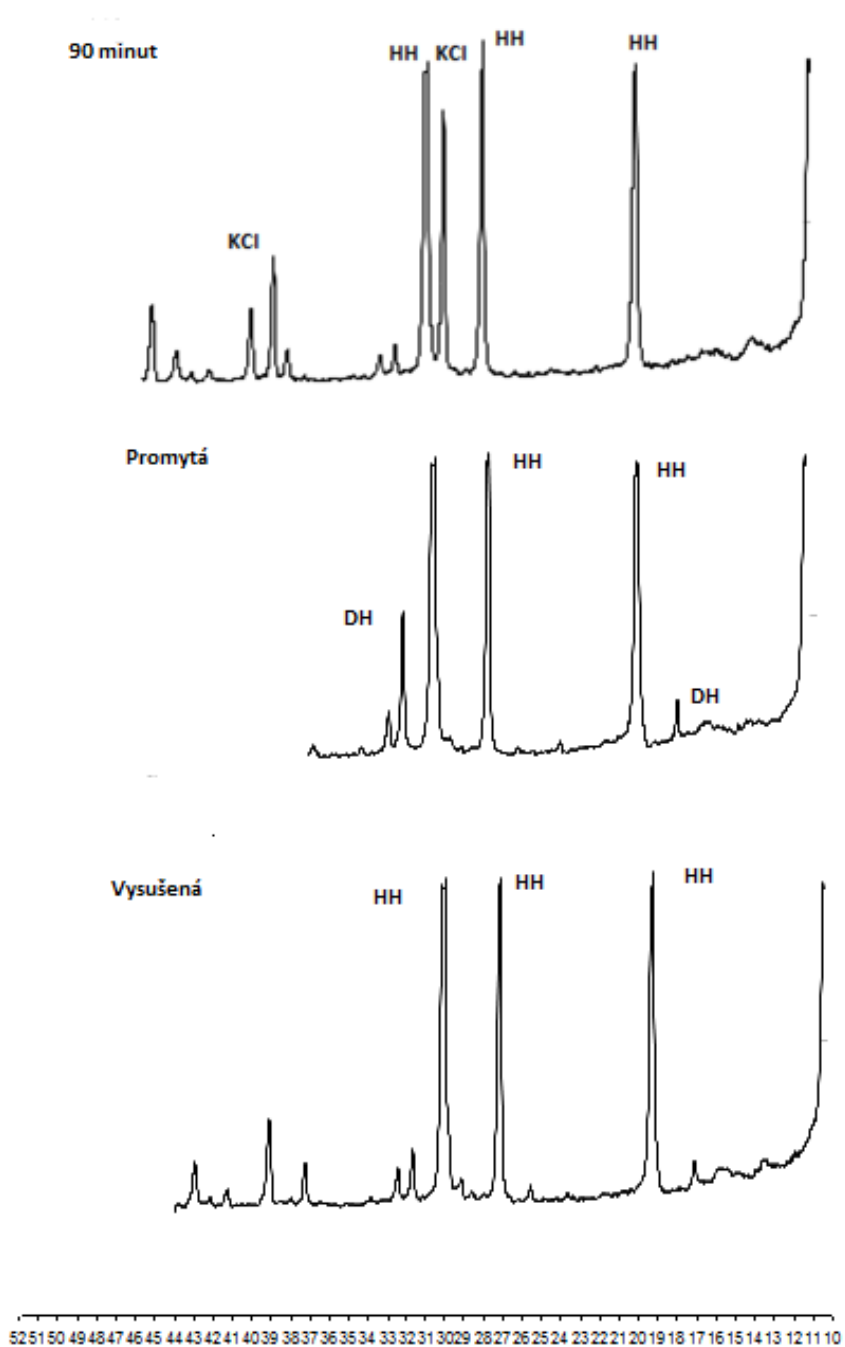
4. Vyhodnocení výsledků

4.1 Fázové složení

Během procesu dehydratace sádrovce ve směsném roztoku na bázi extraktu byly po 15 minutových intervalech odbírány vzorky ke stanovení mineralogického složení metodou RTG-difrakční analýzy, níže jsou uvedeny rentgenogramy u vzniku sádry v čase 90 minut, dále promyté a nakonec vysušené alfa – sádry.



Obrázek 18: Rentgenogramy dehydratačního procesu sádrovce v intervalech 15 minut



Obrázek 19: Rentgenogramy dehydratačního procesu sádrovce v 90 minutách, při promytí a vysušení

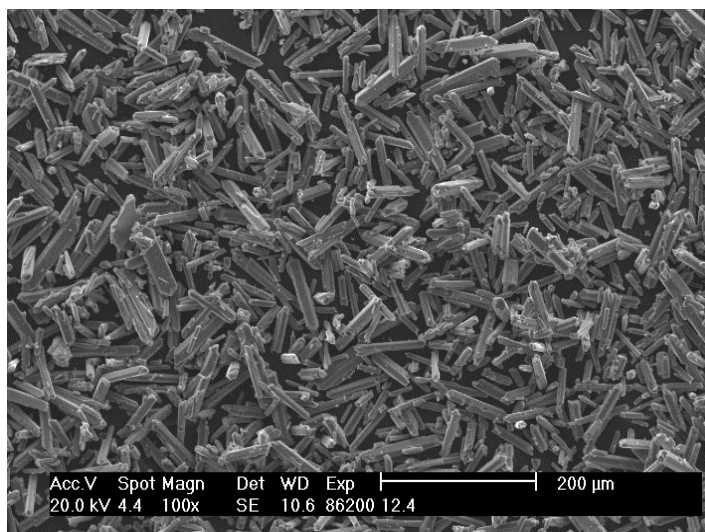
Z průběhu rentgenogramů je patrné, že:

Po stránce mineralogické představoval dehydratací vzniklý produkt čistý hemihydrát síranu vápenatého s dokonalou morfologií masivních zrn α -hemihydrátu. V čase 90 minut dehydratace se nachází ještě zbytek KCl, který po promytí vymizel. V promytí byl nalezen sádrovec $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Jeho výskyt je nespíše zapříčiněn nízkou teplotou vody nutné k promytí. Mohlo lokálně

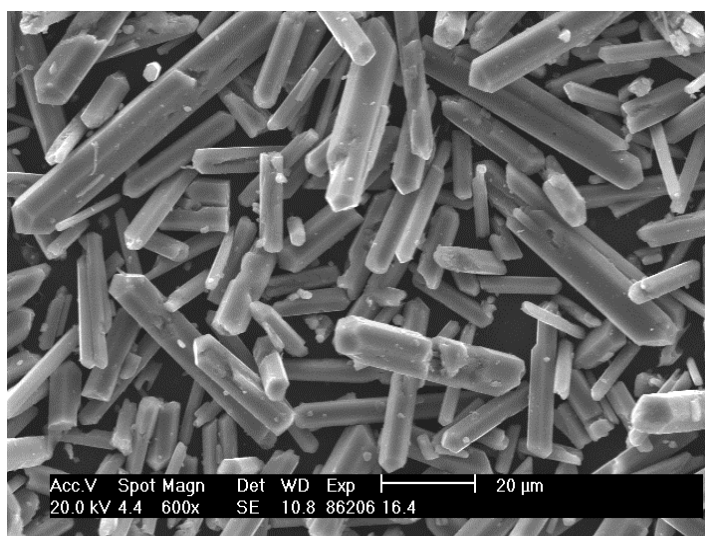
dojít k poklesu teploty v dehydrátoru pod kritický bod rozpustnosti DH/HH, který je 98°C. U vysušené alfa – sádry jeho výskyt už není patrný.

Ze snímků pořízených elektronovou mikroskopií je patrné, že:

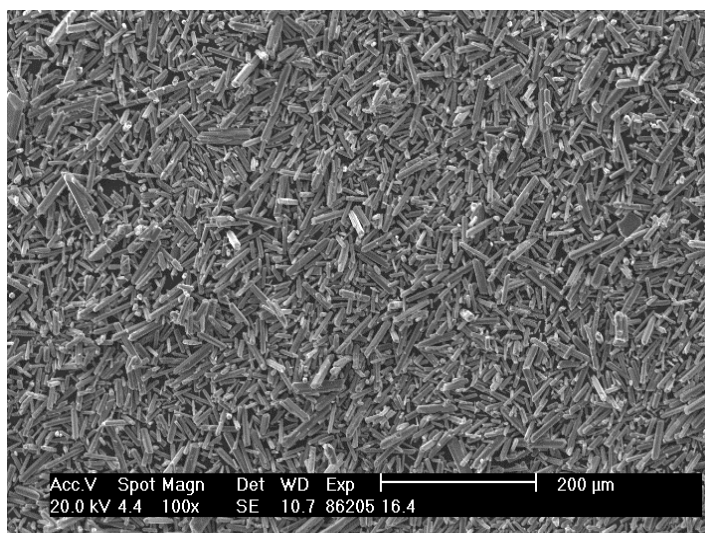
Po době dehydratace 90 minut je vzniklým produktem hemihydát. Görgeyit v souladu s předpokladem nebyl identifikován, z důvodu zvoleného dehydratačního roztoku chloridových solí NaCl a KCl v poměru 25:75. Vzniklý hemihydrát je jednoznačně v alfa modifikaci. Produkt je velmi hrubozrný, což je patrné v globálním i lokálním pohledu na obrázcích 20 - 23 promyté a vysušené sádry. Na snímcích 21 a 23 je možno vidět korpuskulárně prizmatické částice sádry o velikosti částic 60 - 80 μm . Na obr. 21 jsou vidět nepatrně porušená zrna alfa – sádry vlivem sušení.



Obrázek 20: Alfa sádra promytá, 100x zvětšení

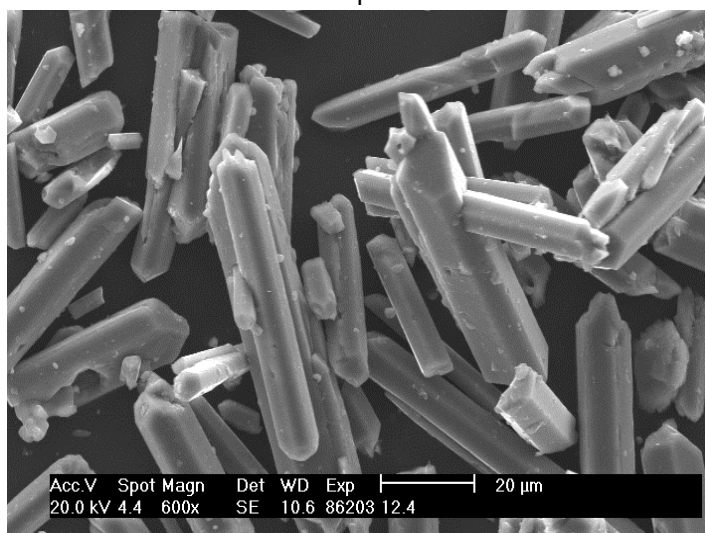


Obrázek 21: Alfa sádra promytá, 600x zvětšení



Obrázek 22: Alfa sádra vysušená, 100x zvětšen

í



Obrázek 23: Alfa sádra vysušená, 600x zvětšen

4.2 Technologické vlastnosti

Srovnání technologických vlastností vyrobené sádry v roztoku chemicky čistých solí a referenčními vzorky je uvedeno v tabulce č. 4.

	referenční vzorek	ověřovací vzorek
	18% roztok	
	vzorek A	vzorek B
Sledovaná vlastnost		
Rozlití kaše [mm]	182,5	185
Tuhnutí		
Vodní součinitel [-]	0,39	0,41
Počátek [min:s]	7:30	7:45
Doba [min:s]	12:00	12:17
Pevnosti [MPa]		
<i>V tlaku</i>		
2 hod	15,1	15,9
1 den	11,8	12,3
7 dnů	11,1	11,9
<i>V tahu za ohybu</i>		
2 hod	3,4	3,7
1 den	3,4	3,9
7 dnů	3,1	3,5
Objemová hmotnost [kg.m ⁻³]		
2 hod	1762	1831
1 den	1732	1794
7 dnů	1628	1702

Tabulka 4: Srovnání technologických vlastností sáder

Na základě dosažených výsledků lze konstatovat:

Při splnění kritéria pro konzistenci sádrové kaše, dané jejím rozlitím na průměr 185 mm, vykázaly vzorky referenční i nově připravené sádry podobné hodnoty vodního součinitele. Hodnota vodního součinitele u referenčního i nově připraveného vzorku odpovídá vodnímu součiniteli pro alfa – sádru. Počátek i doba tuhnutí stanovená u obou vzorků stanovené u obou vzorků nevybočuje z

hodnot obvyklých pro komerční rychle tuhnoucí sádry. Vodním součinitelům odpovídá i stanovená pevnost v tlaku. Z hlediska technologických parametrů jsou hodnoty porovnání referenčního a ověřovacího vzorku totožné. Klesající hodnoty pevností v tlaku lze vysvětlit v souladu s poznatky zjištěnými z literatury probíhající rekrystalizací.

4.3 Nedostatky dehydratačního zařízení III. typu

Průběhu ověřovací zkoušky byly pozorovány zásadní nedostatky dehydratačního zařízení typu III. Toto dehydratační zařízení vykazuje kvalitní a rychlou výrobu alfa – sádry v roztoku chloridových solí. Doposud zjištěnými nedostatky je špatné umístění teplotní měřící sondy. Podle zjištění měření jsou rozdíly teplot v roztoku a na měřicím zařízení v rozdílu 5°C, což zapříčiní převaření suroviny v roztoku. Dále motor míchacího zařízení s nízkým výkonem a zbytečně vysoké listy míchadla.

5. Diskuze a závěr

Na základě dosažených výsledků lze konstatovat:

jelikož dostupná literatura o beztlakové výrobě v roztocích chloridových solí je málo obsáhlá, byly shrnuty poznatky a provedeno srovnání laboratorních zařízení na výrobu alfa – sádry Ústavu technologie stavebních hmot a dílců Vysokého učení technického v Brně.

V rámci experimentální části bakalářské práce bylo s úspěchem provedeno ověření funkčnosti dehydratačního zařízení na výrobu alfa – sádry. Veškeré technologické, chemické a i mineralogické vlastnosti jsou srovnávané s referenčním vzorkem. Doba dehydratace byla stanovena na 90 minut jak u referenční tak i u nově připravené.

Nové dehydratační zařízení vykazuje kvalitní a rychlou výrobu alfa – sádry v roztoku chloridových solí. Jedinými doposud zjištěnými nedostatky je špatné umístění měřící sondy. Podle zjištění měření jsou rozdíly teplot v roztoku a na měřícím zařízení v rozdílu 5°C, což zapříčiní převaření suroviny v roztoku.

Další práce v této oblasti by se měly zaměřit na návrh úpravy pozice teplotní jímky, ve které je umístěna měřící sonda PT 100 ve spodní části dehydratační komory. Odstraněním by sonda mohla proniknout hlouběji dovnitř dehydratačního zařízení, takže by měření teploty bylo přesnější. S touto úpravou souvisí odstranění horních dvou listů míchadla, aby nedošlo k poškození měřící sondy PT 100 při míchání.

Kromě technologických úprav by se mělo vzít v potaz i zkoušení sádrovců jak umělých, tak přírodních z jiných zdrojů, rovněž bude nutné sledovat hydratační proces sádry, z důvodu vysledování vývoje pevnosti a krystalické struktury.

6. Použitá literatura

1. HÁJKOVÁ, Iveta, *Příprava vysokohodnotného sádrového pojiva*. Brno, 2011. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební, Ústav technologie stavebních hmot a dílců
2. DVOŘÁK, Karel, *Příprava alfa sády v roztoku soli*, Brno 2003. Fakulta stavební. Ústav technologie stavebních hmot a dílců.
3. PUTTNER, Jan. *Využití chloridových cementářských odprašků k přípravě dehydratačních roztoků pro výrobu alfa sádry*. Brno, 2011. Fakulta stavební. Ústav technologie stavebních hmot a dílců.
4. VAVŘÍN, Prof. ing. dr. František. *Maltoviny*. Praha: SNTL-Nakladatelství tech. literatury, 1980
5. BARTUSKOVÁ, Kateřina. *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.
6. PAPEŽ, František. *Využití chloridových odprašků k přípravě dehydratačního roztoku pro výrobu alfa-sádry beztlakovou metodou.*: diplomová práce. Brno 2008.: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební.
7. DROCHYTKA, Rostislav., DVOŘÁK, Karel: *Předběžná studie posouzení využitelnosti energosádrovců z produkce ČEZ, a.s.*, Brno 2009, Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební.
8. DVOŘÁK, Karel.; FRIDRICHOVÁ, Marcela; GAZDIČ, Dominik: *Gypsum dehydration to Alpha-gypsum in mixed chloride solutions*. Advanced Materials Research. 2012. 457(1). p. 391 - 394. ISSN~1022-6680.
9. DVOŘÁK, Karel; FRIDRICHOVÁ, Marcela; GAZDIČ, Dominik; KULÍSEK, Karel: *Možnosti přípravy alfa sádry v roztocích chloridových solí*. In CONSTRUMAT 2011 Zborník príspevkov zo XVII. konferencie s medzinárodnou účasťou. 1. Košická Belá, Technická univerzita v Košiciach - Stavebná fakulta, Katedra materiálového inžinierstva. 2011. p. 200 - 204. ISBN 978-80-553-0685-8.
10. Mineral commodity summaries 2012 [online], dostupné z WWW: <<http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/mcs/2012/mcs2012.pdf>>

11. Česká geologická služba – Geofond 1999 [online], dostupné z WWW: <http://www.geofond.cz/dokumenty/nersur_rocenky/rocenkanerudy99/html/sadrovec.html>

7. Seznam obrázků

Obrázek 1: Schéma dehydratace sádrovce s uvedením všech forem produktů	12
Obrázek 2: Ložiska přírodního vápence v Kobeřicích u Opavy	14
Obrázek 3: Přírodní sádrovec	14
Obrázek 4: Schéma odsíření morkou vápennou vypírkou	16
Obrázek 6: I. statická verze laboratorního přístroje na výrobu alfa – sádry	23
Obrázek 7: Schéma původního laboratorní zařízení na výrobu alfa – sádry s popise	23
Obrázek 8: Nosič vsázky sádrovce	23
Obrázek 9: II. verze laboratorního přístroje na výrobu α – sádry ve vlnosu	24
Obrázek 10: III. verze laboratorního přístroje na výrobu α – sádry	25
Obrázek 11: Míchadlo	26
Obrázek 12: Jednokomorový dehydrátor	27
Obrázek 13: Detail ovládacího zařízení	28
Obrázek 14: Nádoba na odsávání vody	28
Obrázek 15: Z dehydratačního zařízení I. typu	29
Obrázek 16: Z dehydratačního zařízení II. typu	29
Obrázek 17: Z dehydratačního zařízení III. typu	30
Obrázek 18: Rentgenogramy dehydratačního procesu sádrovce v intervalech 15 minut	33
Obrázek 19: Rentgenogramy dehydratačního procesu sádrovce v 90 minutách, při promytí a vysušení	34
Obrázek 20: Alfa sádra promytá, 100x zvětšení	35
Obrázek 21: Alfa sádra promytá, 600x zvětšení	35
Obrázek 22: Alfa sádra vysušená, 100x zvětšen	36
Obrázek 23: Alfa sádra vysušená, 600x zvětšen	36

8. Seznam tabulek

Tabulka 1: Vytěženost přírodního sádrovce za rok 2011	15
Tabulka 2: Metody odsíření v elektrárnách	18
Tabulka 3: srovnání vlastností dehydratačních zařízení	29
Tabulka 4: Srovnání technologických vlastností sáder	37