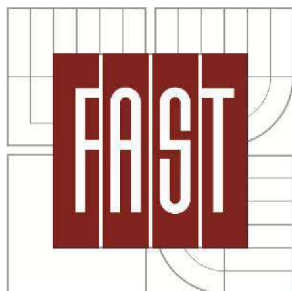


VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA STAVEBNÍ
ÚSTAV TECHNOLOGIE STAVEBNÍCH HMOT
A DÍLCŮ

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

VÝROBA ALFA SÁDRY S VYUŽITÍM CHLORIDOVÝCH ODPRAŠKŮ

ALFA GYPSUM PRODUCTION USING CHLORIDE DUST

DISERTAČNÍ PRÁCE
DOCTORAL THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

ING. KAREL KALIVODA

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

Prof. Ing. Marcela Fridrichová, CSc.

BRNO 2013

OBSAH

1	CÍL PRÁCE.....	3
2	METODIKA PRÁCE.....	3
2.1	Fázové složení a extrakce odprašků.....	3
2.2	Optimalizace dehydratačního roztoku	3
2.3	Vliv domletí sádry.....	4
2.4	Optimalizace poměru dávkování mezi sádrovcem a dehydratačním roztokem.....	4
2.5	Návrh sdružené výroby α -sádry a portlandského cementu	4
3	HLAVNÍ VÝSLEDKY PRÁCE	5
3.1	Fázové složení a extrakce odprašků.....	5
3.1.1	<i>Fázové složení odprašků</i>	5
3.1.2	<i>Extrakce odprašků</i>	6
3.2	Optimalizace dehydratačního roztoku	14
3.2.1	<i>Dehydratace sádrovce ve výluhu</i>	14
3.2.2	<i>Dehydratace ve směsných roztocích</i>	15
3.2.3	<i>Optimalizace směsnosti dehydratačního roztoku na bázi KCl a NaCl</i>	16
3.2.4	<i>Optimalizace koncentrace dehydratačního roztoku na bázi 75%KCl a 25%NaCl</i>	17
3.2.5	<i>Závěrečné zpřesnění koncentrace dehydratačního roztoku na bázi 75%KCl a 25%NaCl</i>	17
3.3	Vliv domletí sádry.....	18
3.3.1	<i>Technologické vlastnosti</i>	19
3.3.2	<i>Mineralogické složení a morfologie</i>	19
3.3.3	<i>Optimalizace stupně rozdělení α-sádry</i>	20
3.4	Optimalizace poměru dávkování mezi sádrovcem a dehydratačním roztokem.....	22
3.4.1	<i>Kinetika dehydratačního procesu</i>	22
3.4.2	<i>Morfologie sáder</i>	22
3.4.3	<i>Technologické vlastnosti</i>	23
3.5	Návrh sdružené výroby α -sádry a portlandského cementu	23
4	DISKUZE.....	24
5	ZÁVĚR.....	26
6	POUŽITÁ LITERATURA.....	27
7	CURRICULUM VITAE AUTORA.....	29
8	PUBLIKAČNÍ ČINNOST	30

1 CÍL PRÁCE

Cílem disertační práce je řešení problematiky náhrady roztoků chemicky čistých chloridových solí ekonomicky výhodnějším roztokem chloridu draselného extrahovaného z cementářských odprašků jako dehydratačního média pro výrobu α -sádry beztlakovou metodou. Experimentální práce byly přednostně zaměřené na optimalizaci složení dehydratačního roztoku a celého dehydratačního procesu. Dále byl optimalizován poměr dávkování sádrovce a dehydratačního roztoku s návazností na možnou inovaci poloprovozní aparatury, která by umožnila provádět poloprovozní zkoušky, a potvrdit tak možnost přidružení beztlaké technologie výroby α -sádry k cementářské lince.

2 METODIKA PRÁCE

Z metodického hlediska jsou experimentální práce rozděleny na pět navazujících etap. První se týká sledování fázového složení odprašků, druhá možnosti extrakce roztoku chloridu draselného z cementářských odprašků a následně optimalizace koncentrace směsného dehydratačního výluhu, třetí vlivu domletí sádry na její technologické vlastnosti, čtvrtá optimalizace poměru dávkování mezi sádrovcem a dehydratačním roztokem a poslední pátá etapa předkládá inovaci a návrh poloprovozního zařízení na produkci α -sádry v prostředí cementářské výroby.

2.1 FÁZOVÉ SLOŽENÍ A EXTRAKCE ODPRAŠKŮ

Úvodem této etapy byl uskutečněn jednorázový odběr odprašků za účelem posouzení jejich chemicko mineralogického složení a možnosti vyloužení KCl. Po potvrzení extrahovatelnosti KCl byl dále realizován průzkum rovnoměrnosti fázového složení v závislosti na čase. Odprašky byly odebírány z cementárny Mokrá.

Další částí této etapy bylo vyhledání nejvhodnějšího způsobu extrakce KCl z cementářských odprašků. Pro tento účel byl ověřován vliv předpokládaných hlavních parametrů navrženého způsobu extrakce, kterými jsou:

- teplota a množství vody jako loužicího média
- násobnost extrakčního kroku.

Výtěžnost navrženého extrakčního způsobu byla posouzena na základě vyhodnocení chemického složení, mineralogického složení a hustoty získaného výluhu, kontrolně též chemického a mineralogického složení zbytku po extrakci.

2.2 OPTIMALIZACE DEHYDRATAČNÍHO ROZTOKU

Jelikož chlorid draselný samostatně i ve směsi s jinou chloridovou solí byl jako dehydratační médium v předchozích pracích zkoušen jen zcela okrajově, byla tato etapa zaměřena na detailní odzkoušení účinnosti zmíněného média v procesu tvorby α -sádry. Pro tento účel byla navržena níže specifikovaná dehydratační média:

- samotný roztok KCl,
- směsný roztok KCl + CaCl₂,
- směsný roztok KCl + MgCl₂
- směsný roztok KCl + NaCl,

která byla sestavena a dávkována v předem zvolených směšovacích poměrech a koncentracích dehydratačního roztoku.

Vhodnost chloridového roztoku byla vyhodnocena na základě sledování průběhu dehydratačního procesu a vlastností získaného produktu. Vedle chemicko mineralogického složení a průběhu hydratačního procesu byly sledovány i jeho základní technologické vlastnosti.

2.3 VLIV DOMLETÍ SÁDRY

Protože se předběžnou studií prokázalo, že domletím sádry dochází ke snížení vodního součinitele, které přímo souvisí se zvýšením její pevnosti, byla tato etapa zaměřena na podrobné prozkoumání této závislosti.

Vliv domletí sádry na její technologické vlastnosti byl zkoušen na vzorcích připravených ve třech dehydratačních roztocích, a to:

- směsný dehydratační roztok KCl a NaCl (75% + 25%) s odstupňovanou koncentrací 16, 18 a 20%
- referenční roztok NaCl s odstupňovanou koncentrací 19, 21, 23 a 25%
- referenční roztok CaCl₂ s odstupňovanou koncentrací 28, 30 a 32%

Rozdíl v koncentracích výše uvedených druhů dehydratačních roztoků vyplynul z jejich dříve stanoveného a doporučeného nejvhodnějšího rozmezí dávkování.

2.4 OPTIMALIZACE POMĚRU DÁVKOVÁNÍ MEZI SÁDROVCEM A DEHYDRATAČNÍM ROZTOKEM

Optimalizovat technologické parametry, které podstatným způsobem ovlivňují ekonomii výroby, je nutné především z hlediska potenciálního přechodu vyvíjené technologie přípravy α -sádry do poloprovozních, resp. provozních podmínek. V tomto směru je nejdůležitějším bodem výtěžnost výroby, předurčená poměrem mezi obsahem sádrovce a dehydratačního roztoku, který však nelze extrémně zvyšovat na úkor kvality vyráběné α -sádry především s ohledem fyzikálně-chemický průběh dehydratačního procesu.

Metodicky bylo řešení uvedené problematiky navrženo tak, že do komory dehydrátoru bylo dávkováno vždy konstantní množství suspenze ze sádrovce a směsného dehydratačního roztoku KCl a NaCl (75% + 25%), u níž byl postupně měněn hmotnostní poměr mezi pevnou a kapalnou fází od výchozí hodnoty 3:6 na 4:6 a posléze 5:6. Zkoušená koncentrace směsného dehydratačního roztoku činila 18 a 20%. Vzorky sádry byly za těchto dehydratačních poměrů připraveny běžným postupem, a poté podrobeny sledování morfologie a technologických vlastností.

2.5 NÁVRH SDRUŽENÉ VÝROBY α -SÁDRY A PORTLANDSKÉHO CEMENTU

Náplní této etapy byl návrh sdružené výroby α -sádry a portlandského cementu, který by umožnil snížení nákladovosti na výrobu α -sádry, zefektivnění výroby cementu jakož i ekologické a bezodpadové využití odprašků.

3 HLAVNÍ VÝSLEDKY PRÁCE

3.1 FÁZOVÉ SLOŽENÍ A EXTRAKCE ODPRAŠKŮ

3.1.1 Fázové složení odprašků

Popdstatou této etapy bylo dlouhodobé sledování fázového složení odprašků. Odebrané odprašky byly po úpravě kvartací podrobeny chemické analýze, viz tab. 1, a RTG-difrakční analýze.

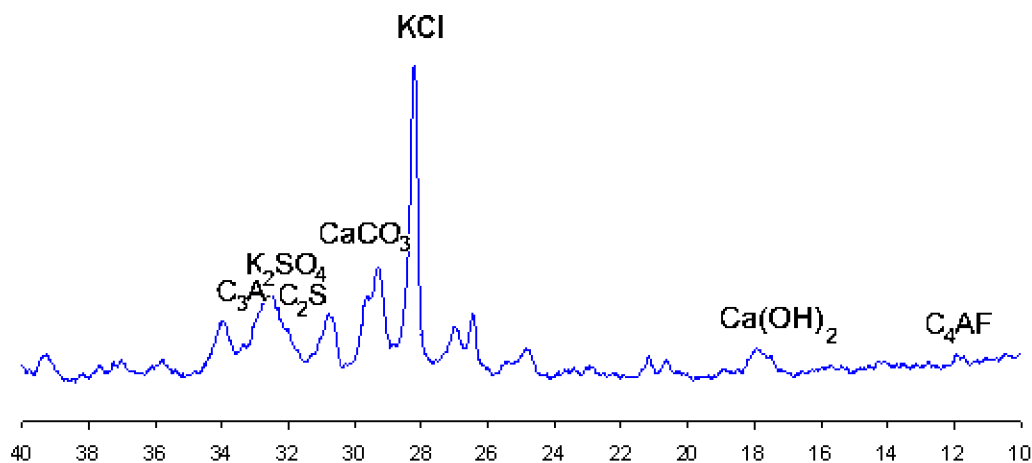
Tab.1: Chemická analýza odprašků

Složka	Obsah složky [%]			
	2. pol. 2006	2. pol. 2007	2. pol. 2008	1. pol. 2010
SO ₃	9,97	4,2	4,89	6,69
P ₂ O ₅	nestanoven	nestanoven	0,07	0,12
SiO ₂	nestanoven	nestanoven	11,38	9,55
MnO	nestanoven	nestanoven	0,04	0,04
Fe ₂ O ₃	nestanoven	nestanoven	1,38	1,55
MgO	nestanoven	nestanoven	0,79	0,45
Al ₂ O ₃	nestanoven	nestanoven	2,97	2,43
TiO ₂	nestanoven	nestanoven	0,13	0,12
CaO	nestanoven	nestanoven	43,23	29,01
Na ₂ O	0,50	0,6	0,42	0,60
K ₂ O	8,53	8,0	10,15	28,08
ZŽ	nestanoven	nestanoven	8,62	5,46
CO ₂	nestanoven	nestanoven	4,47	Nestanoveno
Cl ⁻	5,49	4,5	15,9	16,00

Na základě výše uvedených výsledků pro 2. pololetí 2008, které představují kompletní chemickou analýzu, lze učinit následující kvantifikaci. V té době odebrané chloridové odprašky obsahovaly cca 4% C₄AF, 5% C₃A, 32% C₂S, 10% dosud nerozloženého CaCO₃ a 17% Ca(OH)₂, vzniklého působením vzdušné vlhkosti na volné vápno. Co se týče kvantifikace chemických složek, vztahujících se ke K₂SO₄ a KCl, byl oproti předešlým odběrům pozorován určitý rozdíl ve stanoveném obsahu K₂O a podstatný rozdíl v obsahu Cl⁻. Zároveň však ze stechiometrických výpočtů vyplynulo, že obsah chloridových iontů patrně nebyl dostatečně přesně stanoven, neboť podíl oxidu draselného, teoreticky nutný k jeho vyvážení na KCl, je prakticky dvakrát vyšší (21,35%) než hodnota uvedená v chemickém rozboru. Z ostatních složek pak k vyvážení chloridových anionů přichází do úvahy pouze CaO, jehož stanovený obsah však velmi přesně koresponduje se ztrátou žíháním, obsahem CO₂ i ostatních hydraulických oxidů na výše popsané slínkové fáze, a proto jeho interakce s chloridovými ionty je jen málo pravděpodobná. Úměrně dřívějším rozborům by se měl obsah Cl⁻ v odprašcích pohybovat kolem 7,5%, zbytek K₂O po vysycení na KCl by tak vyvážal zhruba polovinu stanovených síranových iontů, o jejichž zbylé části lze dedukovat izomorfní substituci Si-tetraedrů v belitu.

Co se týče mineralogického složení, byly u všech odebraných vzorků odprašků metodou RTG-difrakční analýzy identifikovány obdobné minerály, viz rentgenogram na obr. 1:

- portlandit, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ($d_{\text{hkl}} = 4,92; 3,108; 2,627 \text{ \AA}$)
- kalcit, CaCO_3 ($d_{\text{hkl}} = 3,86; 3,035 \text{ \AA}$)
- belit, $\beta\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ ($d_{\text{hkl}} = 2,78; 2,74; 2,602 \text{ \AA}$)
- trikalciualuminát, $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ ($d_{\text{hkl}} = 2,70 \text{ \AA}$)
- brownmillerit, $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ ($d_{\text{hkl}} = 7,24, 2,68 \text{ \AA}$)
- arkanit, K_2SO_4 ($d_{\text{hkl}} = 3,001; 2,903 \text{ \AA}$)
- sylvit, KCl ($d_{\text{hkl}} = 3,16; 2,225; 1,816 \text{ \AA}$)



Obr 1: Mineralogické složení odprašků

Přítomnost dosud nerozloženého kalcitu, volného vápna, prakticky zcela zhydratovaného na portlandit, a výše uvedených slínekových minerálů svědčí o tom, že 65 až 70% odprašků je tvořeno surovinovou moučkou převážně ve stádiu její kalcinace. V odprašcích jsou dále zastoupeny chloridové a síranové soli, především sylvit (KCl), a poněkud méně arkanit (K_2SO_4). Vzorek odprašků odebraný v r. 2010 se od předchozích neliší kvalitativně, ovšem co do kvantity vykazuje až 50% obsah alkalických chloridů a síranů.

Z provedených analýz je zřejmé, že v časové ose se kvalitativní složení odprašků prakticky nemění. Kvantitativní zastoupení surovinové směsi v různém stádiu výpalu na straně jedné a alkalických chloridů a síranů na straně druhé se však v souvislosti s množstvím alternativních paliv mění dosti významně. Přesto je třeba konstatovat, že i nejnižší stanovený podíl alkalických chloridů je pro potřeby desulfatace sádrovce v roztoku soli dostatečně vysoký. Mimo výše uvedené výsledky analýz naznačují, že podíl alternativních paliv v celkové spotřebě paliva pro výpal slínku neustále stoupá.

3.1.2 Extrakce odprašků

Náplní této etapy bylo způsob extrakce KCl z cementářských odprašků. Pro tento účel byl ověřován vliv předpokládaných hlavních parametrů navrženého způsobu extrakce, kterými jsou:

- teplota a množství vody jako loužicího média
- násobnost extrakčního kroku.

Výtěžnost navrženého extrakčního způsobu byla posouzena na základě vyhodnocení chemického složení, mineralogického složení a hustoty získaného výluhu, kontrolně též chemického a mineralogického složení zbytku po extrakci.

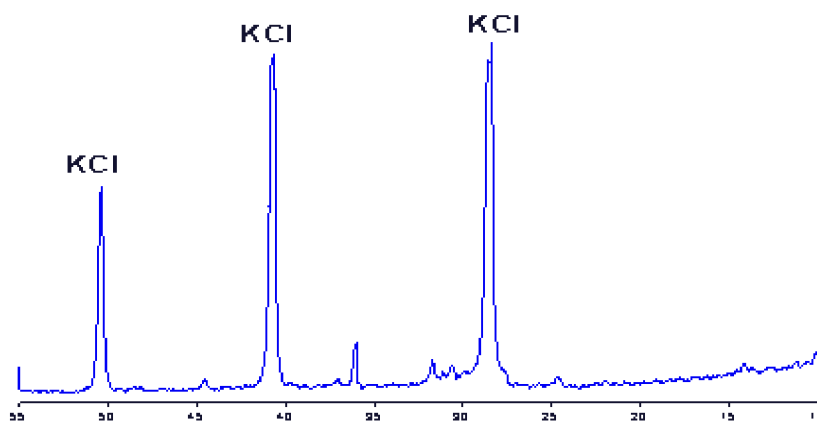
Primární extrakce

Extrakcí 2 kg odprašků bylo po zahuštění odpařením a dosušení do konstantní hmotnosti získáno 290 g chloridového extraktu, výtěžnost tudíž činí cca 15%.

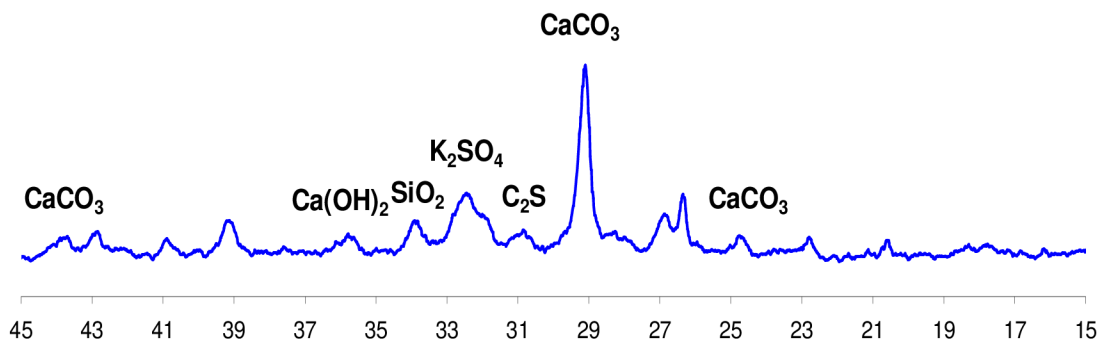
Chemické složení extrakcí vzniklých produktů, tj. chloridového extraktu a zbytku po extrakci, udává tab. 2, jejich mineralogické složení je zřejmé z rentgenogramů na obr. 2 a 3.

Tab.2: Chemické složení extrakcí získaných produktů

Složka	Obsah složky [%]		
	Chloridový extrakt		Zbytek po extrakci
	1. pol. 2007	2. pol. 2007	2. pol. 2007
SO ₃	12,1	5,11	3,01
P ₂ O ₅	0,028	0,03	0,08
SiO ₂	<0,01	1,08	12,10
MnO	<0,001	<0,001	0,05
Fe ₂ O ₃	0,002	0,01	1,55
MgO	0,004	<0,001	0,87
Al ₂ O ₃	<0,01	0,05	3,30
TiO ₂	<0,02	<0,01	0,13
CaO	<0,02	0,13	45,17
Na ₂ O	1,42	1,97	0,40
K ₂ O	51,6	52,62	8,43
ZŽ	nestanoven	1,62	19,56
CO ₂	nestanoven	nestanoven	14,10
Cl ⁻	27,8	37,7	5,34



Obr 2: Mineralogické složení vysušeného chloridového extraktu



Obr 3: Mineralogické složení zbytku po extrakci

V rentgenogramech obou vzorků byly identifikovány tyto minerály :

- Sylvit, KCl (dhkl = 3,15; 2,22; 1,82 Å)
- Arkanit, K₂SO₄(dhkl = 2,903; 4,16; 2,886 Å)
- Kalcit, CaCO₃(dhkl = 3,86; 3,035 Å)
- Portlandit, Ca(OH)₂(dhkl = 4,92; 3,108; 2,627 Å)
- Křemen, SiO₂(dhkl = 4,21; 3,334 Å)
- Belit, β-C₂S (dhkl = 2,78; 2,74 Å)
- Kalciumhydroaluminát, C₄AH₁₃ (dhkl = 8,04; 3,90; 2,86 Å)
- Ettringit, C₃A·3CaSO₄·32H₂O (dhkl = 9,8; 5,6; 3,83 Å)
- Monosulfát, C₃A·CaSO₄·12H₂O (dhkl = 8,9 Å)

Z výše uvedených fází byl v rentgenogramech chloridového extraktu identifikován pouze sylvit, KCl, a dále, v podstatně menší míře, arkanit, K₂SO₄.

Jako hlavní minerální fáze zbytku po extrakci byl určen dosud nerozložený kalcit, dále portlandit a belit. Mimo to byly ve vzorku identifikovány velmi nízké podíly C₄AH₁₃, ettringitu, příp. monosulfátu jako zplodin hydratace, ke které došlo při prováděné extrakci. Obsah KCl i K₂SO₄ se ve vzorku zbytku po provedené extrakci snížil na minimum.

Z výsledků chemické analýzy je zřejmé, že ve shodě s průběhem mineralogické analýzy primární výluh obsahoval převážně KCl (cca 60%), ovšem vedle něj i K₂SO₄ (cca 26%). Na základě stanoveného chemismu byla dále vypočtena měrná hmotnost odparku dle vztahu:

$$\rho_o = \frac{m_{KCl} + m_{K_2SO_4}}{V_{KCl} + V_{K_2SO_4}}$$

kde:

$$m_{K_2SO_4} = SO_3 \cdot \frac{m_{K_2SO_4}}{m_{SO_3}}$$

$$V_{K_2SO_4} = \frac{m_{K_2SO_4}}{\rho_{K_2SO_4}}$$

$$m_{KCl} = (K_2O - K_2O_{K_2SO_4}) \cdot \frac{2m_{KCl}}{m_{K_2O}}$$

$$V_{KCl} = \frac{m_{KCl}}{\rho_{KCl}}$$

po dosazení prvního sloupce z tabulky č. 2:

$$m_{K_2SO_4} = \frac{12,1 \cdot 174}{80} = 26,31g$$

$$\rho_{K_2SO_4} = 2,662g \cdot cm^{-3}$$

$$V_{K_2SO_4} = \frac{26,31}{2,662} = 9,88cm^3$$

$$m_{KCl} = \left(51,6 - 12,1 \cdot \frac{94}{80} \right) \cdot \frac{2,74}{94} = 58,88g$$

$$\rho_{KCl} = 1,987g \cdot cm^{-3}$$

$$V_{KCl} = \frac{58,88}{1,987} = 29,63cm^3$$

$$\rho_o = \frac{58,88 + 26,31}{29,63 + 9,88} = 2,156g \cdot cm^{-3}$$

U primárního výluhu byla dále zjišťována jeho koncentrace, a to jednak nepřímým pyknometrickým stanovením a přímým vysoušením výluhu do konstantní hmotnosti. K nepřímému pyknometrickému stanovení byl odvozen následující postup:

- stanovení hmotnosti prázdného pyknometru: m_p
- stanovení hmotnosti pyknometru s vodou: m_{pw}
- stanovení hmotnosti pyknometru s výluhem: m_{pe}
- stanovení měrné hmotnosti odparku výpočtem z jeho chemické analýzy

odkud:

$$(m_{pw} - m_p) = (m_{pe} - m_p) - m_o + m_{H_2O}$$

kde: m_o ...hledaná hmotnost odparku (solí) z výluhu

m_{H_2O} ...hmotnost vody stejného objemu jako objem odparku, pro kterou platí

$$V_{H_2O} = V_o$$

$$\frac{m_{H_2O}}{\rho_{H_2O}} = \frac{m_o}{\rho_o}$$

$$m_{H_2O} = m_o \cdot \frac{\rho_{H_2O}}{\rho_o}$$

po dosažení :

$$m_{pe} - m_{pw} = m_o \cdot \frac{\rho_o - \rho_{H_2O}}{\rho_o}$$

a úpravě:

$$m_o = (m_{pe} - m_{pw}) \cdot \frac{\rho_o}{\rho_{H_2O}}$$

lze koncentraci vyjádřit rovnicí:

$$c_e = \frac{(m_{pe} - m_{pw}) \cdot \frac{\rho_o}{\rho_o - \rho_{H_2O}}}{m_{po} - m_p} \cdot 100$$

Výsledky pyknetrického stanovení koncentrace primárního výluhu, uskutečněného ve třech šaržích uvádí tabulka 3:

Tab.3: Pyknetrické stanovení koncentrace primárního výluhu

Sledovaná veličina	Jednotka	Šarže 1	Šarže 2	Šarže 3
m_p	[g]	25,717	25,717	25,717
m_{pw}	[g]	76,223	75,707	75,701
m_{pe}	[g]	79,926	80,381	80,184
ρ_o	[g.cm-3]	2,156	2,156	2,156
Koncentrace	[%]	15,00	15,90	15,3
Průměrná koncentrace	[%]	15,4		

Přímé určení koncentrace primárního výluhu bylo uskutečněno v jedné šarži a vypočteno dle vztahu:

$$m_m = 15,878g \quad m_{me} = 20,883g \quad m_{mo} = 16,472g$$

$$c = \frac{m_{mo} - m_m}{m_{me} - m_m} \cdot 100(\%)$$

kde: m_m ...hmotnost Petriho misky [g]

m_{me} ...hmotnost Petriho misky s výluhem [g]

m_{mo} ...hmotnost Petriho misky s odparkem [g]

pro naměřené hodnoty pak vypočtená koncentrace činila:

$$c = \frac{16,472 - 15,878}{20,888 - 15,878} \cdot 100(\%)$$

$$c = 11,9\%$$

Jak je z dosažených výsledků patrné, měl primární výluh koncentraci cca 13,5%. Jeho sušina obsahovala kolem 60 % KCl, a tudíž obsah KCl ve výluhu se pohyboval kolem 8%.

Sekundární extrakce

Kvůli nízké koncentraci KCl byl primární výluh v dalším experimentu použit jako kapalné medium pro extrakci dalších podílů odprašků. U tohoto sekundárního výluhu, připraveného loužením odprašků v primárním extraktu, byla stanovena pouze koncentrace v něm přítomných solí, a to jednak ve dvou šaržích pyknometricky, viz tab. 4, a dále v jedné šarži přímým vážením odparku.

Tab.4: Stanovení koncentrace sekundárního výluhu

Sledovaná veličina	Jednotka	Šarže 1	Šarže 2
m_p	[g]	25,3057	25,1990
m_{pw}	[g]	75,4114	74,7477
m_{pe}	[g]	82,8120	81,4341
ρ_o	[g.cm ⁻³]	2,156	2,156
Koncentrace	[%]	24,0	22,2
Průměrná koncentrace	[%]	23,1	

Přímým stanovením byla vypočtena koncentrace sekundárního výluhu:

$$c = \frac{m_{mo} - m_m}{m_{me} - m_m} \cdot 100(\%)$$

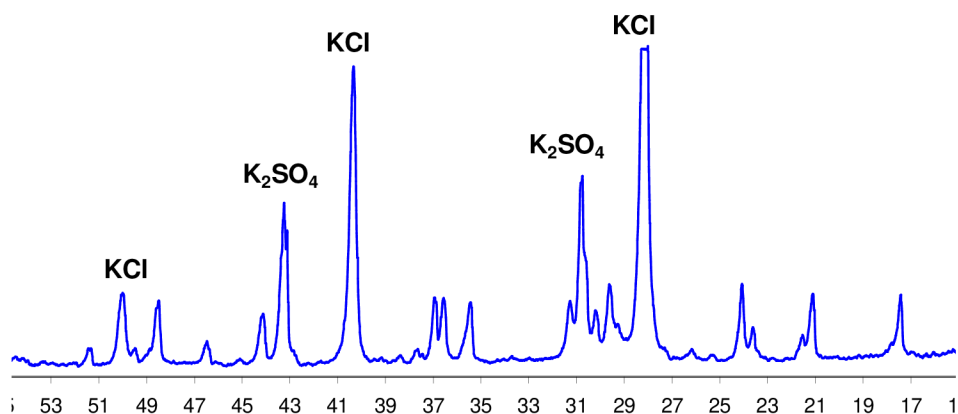
$$c = \frac{17,776 - 16,659}{21,825 - 16,659} \cdot 100 = 21,4\%$$

Z výsledků přímého i nepřímého stanovení vyplývá, že koncentrace sekundárního výluhu se zvýšila z původních cca 13,5% až na průměrnou hodnotu 22%.

Terciární extrakce

Na základě pozitivních výsledků se zvýšením koncentrace sekundárního výluhu byl následně uskutečněn pokus o další zvýšení koncentrace použitím tohoto sekundárního výluhu jako média pro loužení dalších podílů z odprašků. Takto získaný výluh, dále označený jako terciární, byl podroben ve formě odparku RTG-difrakční analýze, chemické analýze a stanovení koncentrace nepřímou pyknometrickou metodou v jedné šarži.

Z průběhu RTG-difrakční analýzy viz rentgenogram na obr. 4, je zřejmé, že zahuštění terciárního výluhu nastalo převážně jen zvýšením obsahu arkanitu.



Obr 4: Rentgenogram odparku z terciárního výluhu

Výsledky chemické analýzy uvádí tabulka 5:

Tab.5: Chemická analýza odparku terciárního výluhu

Složka	Obsah složky [%]
SO ₃	19,7
P ₂ O ₅	0,015
SiO ₂	<0,01
MnO	<0,001
Fe ₂ O ₃	0,004
MgO	0,004
Al ₂ O ₃	<0,01
TiO ₂	<0,02
CaO	0,337
Na ₂ O	0637
K ₂ O	49,8
Cl ⁻	19,8

Ze stanoveného obsahu K₂O, SO₃, Cl⁻ byla dále vypočtena hustota odparku z terciárního výluhu:

$$m_{K_2SO_4} = \frac{19,7 \cdot 174}{80} = 42,84 \text{ g}$$

$$\rho_{K_2SO_4} = 2,662 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$$

$$V_{K_2SO_4} = \frac{42,84}{2,662} = 16,09 \text{ cm}^3$$

$$m_{KCl} = \left(49,8 - 19,7 \cdot \frac{94}{80} \right) \cdot \frac{2,74}{94} = 41,88 \text{ g}$$

$$\rho_{KCl} = 1,987 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$$

$$V_{KCl} = \frac{41,88}{1,987} = 21,08 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$$

$$\rho_0 = \frac{42,84 + 41,88}{16,09 + 21,08} = 2,279 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$$

Podklady pro pyknometrické stanovení koncentrace terciárního výluhu uvádí tab.6:

Tab.6: Pyknometrické stanovení koncentrace primárního výluhu

Sledovaná veličina	Jednotka	Šarže 1
m_p	[g]	25,199
m_{pw}	[g]	74,761
m_{pe}	[g]	83,512
ρ_o	[g.cm ⁻³]	2,279
Koncentrace	[%]	26,7

Ačkoli u terciárního výluhu došlo k dalšímu zvýšení koncentrace až na hodnotu 26,7%, bylo tohoto zahuštění dosaženo především vyšším obsahem K₂SO₄. Při obsahu KCl v odparku ve výši cca 42% tak činila koncentrace KCl v terciárním výluhu přibližně 11%.

Vzhledem k obsahu KCl v primárním výluhu (cca 8%) a v terciárním (cca 11%) a vzhledem k podstatně vyšší míře znečištění terciárního výluhu síranem draselným lze učinit závěr, že pro další využití odprašků k přípravě dehydratačního roztoku je vhodnější jednorázová příprava výluhu a jeho zahuštění sušením na požadovanou koncentraci.

Na základě výsledků výše uvedených analýz lze konstatovat že:

- z chemických složek, stanovených v odprašcích, přecházejí do extraktu výlučně alkálie, oxid sírový a chloridové ionty. Analýzou kvantifikované podíly těchto složek v podstatě odpovídají jejich proporčnímu zastoupení v síranu a chloridu draselném, event. sodném. Proti příslušnému stechiometrickému poměru je však nepatrně zvýšen analyticky stanovený obsah Cl⁻ a naopak podíl SO₃ se jeví jako nízký. I přes tyto rozdíly je však evidentní, že ve vztahu k extrakci, uskutečněné v rámci předchozí studie, obsahoval vzniklý výluh nižší podíl síranů a naopak více chloridů, takže zastoupení KCl v extraktu vzrostlo z cca 65% koncentrace původně připraveného vzorku až na cca 88% koncentraci současně připraveného výluhu
- celkový obsah alkalických chloridů a síranů se z původních 32% v odprašcích snížil na nejvýše 17% podíl ve zbytku po provedené extrakci. Z toho do výluhu přešlo zhruba 77% původního obsahu chloridů, cca 20% K₂O, 6% Na₂O a nejvýše 30% původního obsahu síranů. Z uvedeného vyplývá, že sekundární loužení zbytku po extrakci za účelem větší výtěžnosti KCl je nevhodné, neboť tímto procesem by se extrakt naopak zředil nově vylouženými podíly K₂SO₄
- z výpočtu výtěžnosti v první řadě vyplynulo, že obsah SO₃ v extraktu, stanovený ve výši 5,11%, je chybný, neboť jeho hodnota je téměř shodná s podílem SO₃ v odprašcích za současně sníženého obsahu SO₃ ve zbytku po extrakci. Přesto byla výpočtem přes obsah alkálií, chloridových iontů a chybou nezátíženého podílu síranů ve zbytku po extrakci kontrolně vypočtena výtěžnost loužení, která činila cca 13,5%. Lze konstatovat, že tato kontrolně vypočtená hodnota velmi dobře korespondovala s výtěžností stanovenou experimentálně na cca 15%.

3.2 OPTIMALIZACE DEHYDRATAČNÍHO ROZTOKU

3.2.1 Dehydratace sádrovce ve výluhu

Úvodem prací byly provedeny dvě orientační zkoušky s dehydratací sádrovce přímo ve výluzích získaných z cementářských odprašků, a to jednak v terciárním výluhu a dále v primárním výluhu zahuštěném tak, aby jeho bod varu činil cca 108°C (koncentrace cca 35%). Výsledky dehydratace sádrovce uskutečněné v popsaných dehydratačních médiích uvádějí protokoly č.1 a č.2.

Protokol č.1	Protokol č.2
<p>Označení měření TV1</p> <p>Dehydratační roztok: terciární výluh</p> <p>Koncentrace dehydratačního roztoku: cca 27</p> <p>Teplota dehydratačního roztoku: 105°C</p>	<p>Označení měření TV1</p> <p>Dehydratační roztok: primární výluh zahuštěný</p> <p>Koncentrace dehydratačního roztoku: cca 35%</p> <p>Teplota dehydratačního roztoku: 108°C</p>
Obr 5: Rentgenogram vzorku odebraného po 40 minutách	Obr 6: Rentgenogram vzorku odebraného po 40 minutách
Obr 7: Rentgenogram vzorku odebraného po 150 minutách	Obr 8: Rentgenogram vzorku odebraného po 120 minutách

Dehydratací sádrovce v terciárním výluhu došlo, proti veškerým předpokladům, nikoliv ke tvorbě hemihydrátu síranu vápenatého, nýbrž ke vzniku podvojného síranu vápenatého, $K_2SO_4 \cdot 5CaSO_4 \cdot H_2O$, mineralogicky označovaného görgeyit ($d_{hkl}=3,005; 3,173; 2,820 \text{ \AA}$).

Stejně jako při dehydrataci v terciárním výluhu došlo i při použití zahuštěného primárního výluhu nikoliv ke tvorbě hemihydrátu, nýbrž minerálu görgeyitu. Vzhledem k tomu, že literatura uvádí jako jedno z možných dehydratačních médií roztok KCl [1] a jelikož primární výluh

obsahoval převážně tento chlorid, byl v dalším kontrolně připraven dehydratační roztok z chemicky čistého KCl, o stejné koncentraci jako u zahuštěného primárního výluhu, tj. 35%.

I za použití chemicky čistého chloridu draselného došlo při dehydrataci ke tvorbě gőrgeyitu. Aby se vyloučila možná systémová chyba při vlastním procesu dehydratace, byl dále připraven referenční roztok čistého NaCl v koncentraci 35%.

Analýzou rentgenogramů i z přímého posouzení elektronovou mikroskopií, byl dehydratačním produktem jednoznačně stanoven hemihydrát síranu vápenatého, $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$, bassanit ($d_{\text{hkl}} = 5,98; 3,45; 2,98 \text{ \AA}$).

Z vyhodnocení provedených experimentů byl učiněn závěr, že získaný roztok KCl není možné použít jako dehydratační médium, neboť namísto hemihydrátu přednostně vzniká gőrgeyit. Uvedený jev s nejvyšší pravděpodobností souvisí s vysokou pohyblivostí tj. ekvivalentní vodivostí draselných iontů, která je rovna hodnotě ($7,92 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$), tedy druhé nejvyšší po vodíku ($31,5 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$).

3.2.2 Dehydratace ve směsných roztocích

Vzhledem k nevhodnosti samotného chloridu draselného jako dehydratačního média byla v dalším pozornost zaměřena na možnou přípravu směsného roztoku na bázi KCl, ve kterém by druhá složka přispěla k dehydrataci sádrovce na hemihydrát a k zamezení vzniku gőrgeyitu.

Základem dehydratačního roztoku byl chlorid draselný, KCl, ke kterému byl jako druhá složka navržen chlorid vápenatý, CaCl_2 (hmotnostní poměr KCl : $\text{CaCl}_2 = 75:25, 50:50$ a $25:75$), dále chlorid hořečnatý, MgCl_2 (KCl : $\text{MgCl}_2 = 75:25$ a $50:50$) a chlorid sodný, NaCl (KCl : NaCl = $50:50, 75:25, 80:20, 85:15, 90:10$). Směsné roztoky byly pro optimalizaci dehydratačního režimu zkušeny v koncentracích od minimální hodnoty 20% až po maximální hodnotu 35%.

Vliv CaCl_2

Lze říci, že kombinace chloridu draselného s parciálním podílem chloridu vápenatého není vhodná, neboť vápenaté ionty jsou stejně netečné k působení draslíku jako ze síranu vápenatého. Dehydrataci sádrovce zde dochází, až do směsnosti obou složek 50:50, prokazatelně jen ke tvorbě minerálu gőrgeyitu $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 5\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, při vyšší směsnosti ve prospěch CaCl_2 již patrně uvedený minerál nevzniká, ale použití tohoto roztoku je s ohledem na využití KCl z odprašků nezajímavé.

Vliv MgCl_2

Na základě vyhodnocení průběhu dehydratačního procesu, vedeného ve směsných roztocích na bázi KCl s MgCl_2 (stejně jako s CaCl_2) jako druhou složkou, lze konstatovat, že jejich přítomnost není schopna zamezit difúzi draselných iontů do struktury síranu vápenatého, v konečném důsledku vedoucí k transformaci dehydratačního procesu v reakci tvorby podvojného síranu vápenatodraselného, gőrgeyitu.

S ohledem na tyto závěry bylo od dalších zkoušek s oběma chloridovými solemi upuštěno, a pozornost byla dále zaměřena na optimalizaci dehydratačních podmínek souvisejících s použitím směsného dehydratačního roztoku na bázi KCl a NaCl.

Vliv NaCl

Na základě příznivých výsledků, dosažených při dehydrataci sádrovce ve směsných roztocích na bázi KCl a NaCl, muselo být závěrem prověřeno, zda dehydratační roztok samotného NaCl nemá stejný dehydratační účinek jako příslušný směsný roztok se shodným obsahem chloridu sodného a zda KCl zde nepůsobí pouze jako balast. Za tímto účelem byl připraven 9% dehydratační roztok NaCl, jehož koncentrace po zaokrouhlení (25% NaCl v 35% směsném roztoku = 8,75% NaCl) odpovídala obsahu této soli ve směsném roztoku na bázi 75% KCl a 25% NaCl, připraveném s koncentrací 35%.

Díky velmi nízkému bodu varu tohoto roztoku po době dehydratace 540 minut, tj. vůbec nejdelší, která byla experimentálně zkoušena, bylo pozorováno pouze počáteční stádium přeměny sádrovce na hemihydrát. Tímto bylo ověřeno, že chlorid draselný ve směsi s NaCl zvyšuje dehydratační rychlost.

3.2.3 Optimalizace směsnosti dehydratačního roztoku na bázi KCl a NaCl

Pro zdárný průběh dehydratace sádrovce na hemihydrát byl jako jediný možný vyhodnocen chlorid sodný jako druhá složka směsného roztoku na bázi KCl, a to pouze ve dvou směsnostech, 50% KCl + 50%NaCl a 75% KCl +25% NaCl. Přestože oba vzorky vykázaly velmi dobrou morfologii vzniklého hemihydrátu, byl vzniklý produkt z důvodu velmi krátké doby přeměny příliš jemnozrný. Aby se docílilo prodloužení dehydratačního času, a tím i žádané tvorby hrubozrných částic, bylo nutné výrazně snížit koncentraci obou směsných roztoků. Provedení uvedeného zásahu pak muselo být spojeno s ověřením toho, zda pro zvolené směsnosti nevyvolá nízká koncentrace roztoku nežádoucí tvorbu görgeyitu.

Sledovaná optimalizace směsnosti spočívala ve snížení koncentrace obou směsných roztoků na hodnotu 20%, posouzení jejího vlivu na reakční dobu, velikost zrn, kvalitu, a morfologii vzniklého produktu. Teprve na základě takto získaných parametrů mohlo být rozhodnuto, zda je možné směsnost dehydratačního roztoku optimalizovat vzhledem k technologickým i ekonomickým ukazatelům na příznivějším poměru 75% KCl a 25% NaCl.

Na rozdíl od vypočteného prodloužení nutné doby přeměny byla skutečně stanovená dehydratační doba zhruba jen o třetinu delší než při dehydrataci v tomto roztoku s koncentrací 35%. I přesto však došlo k podstatnému zvětšení zrn vzniklého hemihydrátu, a tím i poklesu vodního součinitele z předchozí hodnoty $w = 0,66$ až na hodnotu $w = 0,47$. Vzniklý hemihydrát vyznačoval masivními zrny. Samotná morfologie hemihydrátu byla ve srovnání s předchozími vzorky prakticky stejná.

S přihlédnutím k pozorovaným procesům, probíhajícím při dehydrataci sádrovce ve směsném roztoku na bázi KCl a NaCl, a současně s přihlédnutím k potenciálnímu praktickému výstupu řešení se dospělo k závěru, že pro další výzkum bude vhodné zaměřit se na optimalizaci směsného roztoku s co nejnižším obsahem NaCl, resp. s co nejvyšším obsahem KCl, tj. roztoku se směsností 75% KCl a 25% NaCl.

3.2.4 Optimalizace koncentrace dehydratačního roztoku na bázi 75% KCl a 25% NaCl

Koncentrace dehydratačního roztoku o směsnosti 75% KCl a 25% NaCl byla zkoušena v rozmezí hodnot 15 až 30% hm., kritériem její vhodnosti byla jednak kvalita, velikost a morfologie vzniklého produktu a dále dosahované technologické vlastností.

Lze konstatovat, že produkt vzniklý za těchto podmínek představoval po chemicko mineralogické stránce hemihydrát síranu vápenatého morfologicky dosti jemnozrný, avšak dobře ohraničený ve formě α -sádry.

Jemnozrnnost tohoto vzorku se pak stejně jako v předchozím promítla do technologických vlastností, kdy např. dosahované pevnosti byly přibližně stejné jako při dehydrataci v 26% roztoku stejného složení za použití chemicky čistého KCl.

3.2.5 Závěrečné zpřesnění koncentrace dehydratačního roztoku na bázi 75% KCl a 25% NaCl

Za účelem závěrečného zpřesnění nejvhodnější koncentrace byla uskutečněna příprava hemihydrátu v dehydratačním směsném roztoku na bázi 75% KCl a 25% NaCl o koncentraci 16, 18 a 20%.

Technologické vlastnosti

Na základě výsledků technologické vlastností sáder, připravených ve směsném dehydratačním roztoku KCl a NaCl 75% a+ 25%, lze konstatovat:

- granulometrie připravených sáder, sledovaná pomocí zbytků na sítích, byla u všech vzorků přibližně stejná a nepřesahovala hodnotu 1%. Vzorky byly co do velikosti zrn homogenní a nadsítné podíly nevykazovaly přítomnost žádných vizuálně cizorodých částic. Narozdíl od uvedeného bylo nadsítné referenčního vzorku Begostone podstatně vyšší. Ve zbytcích na sítích převažovaly evidentně cizorodé částice, které by mohly náležet modifikační přísadě
- vodní součinitele, stanovené pro kaši normální konzistence, si byly velmi blízké, avšak jejich hodnoty byly mimořádně vysoké vlivem přípravy sádrové kaše bez použití citranu sodného, viz výše. Oproti tomu byl vodní součinitel referenční sádry Begostone natolik nízký, že je pravděpodobná jeho modifikace ztekucující přísadou
- podstatný rozdíl ve sledovaných vzorcích byl pozorován v průběhu jejich tuhnutí. Vzorky, připravené v roztocích o 18 a 20% koncentraci, vykazaly dostatečně dlouhý jak počátek, tak i dobu tuhnutí. Vzorek, dehydratovaný v 16% směsném roztoku, měl však oproti předchozím natolik zkráceno tuhnutí, že vzniklý rozdíl poukazuje na odlišnou formu i morfologii takto připravené sádry
- podobný rozdíl v dosažených výsledcích jako u tuhnutí byl zaznamenán i při stanovení pevností. Zatímco vzorky, dehydratované v roztocích koncentrace 18 a 20% vykazaly pevnosti v rozmezí 7 až 8 MPa, byla pevnost vzorku, připraveného v 16% směsném roztoku velmi nízká, a svojí hodnotou 2,8 MPa i průběhem tuhnutí se blížila více vlastnostem β -sádry než α -sádry. Vysvětlení uvedených rozdílů lze spatřovat ve stupni přeměny dihydrátu na hemihydrát, na který poukazuje jejich mineralogické složení a morfologie, viz níže.

Mineralogické složení a morfologie

Mineralogické složení bylo stanovováno metodou RTG-difrakční analýzy u vzorků odebraných jednak v 15 minutových intervalech během vlastní dehydratace, dále po závěrečném promytí vzniklého produktu a závěrem i po jeho vysušení. Morfologie vzniklých sáder byla sledována pomocí elektronové rastrovací mikroskopie.

V rentgenogramech byly identifikovány tyto minerály:

- sádrovec, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($d_{\text{hkl}} = 7,56; 4,27; 3,059 \text{ \AA}$)
- hemihydrát, $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ ($d_{\text{hkl}} = 5,98; 3,45; 2,98 \text{ \AA}$)

Kromě dihydrátu a hemihydrátu síranu vápenatého byla ve všech vzorcích připravovaných ve směsných roztocích KCl + NaCl před jejich promytím identifikována difrakce $d_{\text{hkl}} = 3,15 \text{ \AA}$ náležející KCl.

Průběh rentgenogramů potvrzuje zásadní vliv koncentrace použitého roztoku na rychlost dehydratačního procesu. Přeměna dihydrátu na hemihydrát vedená ve 20% roztoku byla prakticky ukončena již po 45 minutách, kdežto při použití 18% roztoku až po 60 minutách. Pakliže byl vzorek dehydratován v roztoku o koncentraci 16%, zvolený 60ti minutový dehydratační interval k přeměně dihydrátu na hemihydrát nepostačoval, neboť ve vzorku zůstalo doposud zachováno cca 60% dihydrátu. K jeho přeměně pak došlo až v procesu sušení, a proto lze jako vzniklou formu předpokládat již jen β -hemihydrát.

Závěry učiněné na základě vyhodnocení RTG – difrakční analýzy bylo možno jednoznačně potvrdit vyhodnocením morfologie jednotlivých dehydratačních produktů. Vzhledem k poměrně vysoké rychlosti přeměny dihydrátu na hemihydrát u vzorků připravených ve 20% roztoku byla produktem dehydratace automorfní zrna α -sádry, dokonale ohraničená a bez poruch, avšak poměrně subtilní. Vzorek připravený v 18% roztoku rovněž vykázal morfologii dokonalých automorfních zrn, která byla díky nižší dehydratační rychlosti poněkud masivnější než předešlá. Narozdíl od předchozího byl u vzorku připraveného dehydratací v 16% roztoku patrný takový charakter zrn, který převážně odpovídal pseudomorfózám po původním sádrovci. Destičkovitá, hypautomorfní zrna původního sádrovce byla značně destruována trhlinami, event. rozlískováním, vzniklými v průběhu sušení dodatečnou dehydratací na β -sádru.

3.3 VLIV DOMLETÍ SÁDRY

Vzorky sádry, připravené dehydratací v libovolném dehydratačním roztoku byly samy o sobě velmi jemnozrné. Při bližším porovnání jejich morfologie s referenčním vzorkem komerčně vyráběné α -sádry Begostone však bylo evidentní, že se navzájem zcela zásadně liší. Zatímco připravené vzorky se vyznačovaly masivními prizmatickými zrny, byla sádra Begostone velmi jemnozrná, neboť podle všech morfologických znaků byla podrobena rozdužení mletím. Proto se došlo k závěru, že domletí laboratorně připravených sáder může ovlivnit texturu sádrové kaše, tím přispět ke snížení potřebného množství záměsové vody a zvýšení pevností.

Vliv domletí byl zkoušen u vzorků připravených dehydratací ve směsném roztoku (75% KCl + 25% NaCl) dané koncentrace a dále u referenčních vzorků připravených v dehydratačních roztocích NaCl a CaCl_2 dané koncentrace. Základní čas domletí v laboratorním vibračním mlýnku činil 10 sekund. Jako základní reference byla vždy použita komerčně vyráběná α -sádra Begostone.

3.3.1 Technologické vlastnosti

Na základě sledování vlivu domletí na technologické vlastnosti sáder připravených v jednotlivých dehydratačních roztocích lze konstatovat:

- při daném způsobu stanovení se vliv domletí na granulometrii vzorku projevil tak, že zbytek na síti s větší velikostí oka 0,08 mm byl již u všech zkoušených sáder nulový a většinou též poklesla i hodnota nadsítného podílu na síti s velikostí oka 0,063 mm
- domletí vzorků připravených ve směsných roztocích na bázi KCl a NaCl i v roztocích na bázi NaCl způsobilo významný cca 40% pokles vodního součinitele. Jedinou výjimkou byly poměry u vzorku připraveného dehydratací v 16% směsném roztoku KCl + NaCl, v němž totiž co do formy převládá β -hemihydrát. U sáder dehydratovaných v roztocích na bázi CaCl_2 se domletí projevilo rovněž poklesem vodního součinitele, který však nebyl tak výrazný jako v předešlém, a činil cca 32%. Důvod nižší účinnosti domletí na snížení vodního součinitele lze zde spatřovat ve vysoké hygroskopičnosti zbytkového podílu CaCl_2 , který v sádrách zůstává i přes jejich důkladné promytí. Co se týče účinnosti provedeného rozdužení sáder, je z porovnání s vodním součinitelem referenční sádry Begostone zřejmé, že domletí uskutečněné ve vibračním mlýnku po dobu 10 sekund bylo k rovnocennému ztekucení dosud nedostatečné
- v důsledku zvětšení reakčního povrchu se domletí projevilo u všech vzorků též zkrácením jak počátku, tak i doby tuhnutí. Z hlediska porovnání vlivu kvality dehydratačního roztoku na průběh tuhnutí lze dále konstatovat, že nejdelší počátek i doba byla pravidelně stanovena pro sádry připravené v roztoku CaCl_2
- domletí a následné snížení vodního součinitele způsobily mimořádný nárůst pevností, které se zvýšily až na dvojnásobek původních hodnot. Z hlediska kvality dehydratačního roztoku byly nejlepší výsledky pravidelně dosahovány s dehydratačním roztokem CaCl_2 . Rozdíly v pevnostech sáder připravených v obou zbylých dehydratačních roztocích nebyly tak výrazné, poněkud lepší výsledky poskytovaly vzorky ze směsného roztoku na bázi KCl a NaCl.

3.3.2 Mineralogické složení a morfologie

Pomocí rentgenové difrakční analýzy byla sledována a zaznamenána rychlost přeměny dihydrátu na hemihydrát. Stanovení bylo prováděno v 15 minutových intervalech během vlastní dehydratace, po závěrečném promytí vzniklého produktu a dále i po jeho vysušení.

U vzorků dehydratovaných v roztoku NaCl došlo při všech koncentracích během 30 minutového dehydratačního intervalu k dokonalé přeměně dihydrátu na hemihydrát. Lze tedy předpokládat, že všechny takto připravené vzorky budou existovat ve formě α -sádry. Obdobně jako v předchozím však i zde byl patrný vliv koncentrace roztoku na rychlost probíhajícího dehydratačního děje. Tak např. zatímco k úplné dehydrataci došlo při použití 20% roztoku již po 15 minutách, obsahoval vzorek připravený v 19% roztoku ve stejném čase ještě zhruba polovinu dihydrátu, jehož dokonalá přeměna byla pozorována až po 60 minutách. Obdobná závislost na koncentraci byla zřejmá i při použití dehydratačního roztoku na bázi CaCl_2 . Zatímco 30 i 32% roztok umožnil během dehydratačního 60 minutového intervalu úplnou přeměnu dihydrátu na hemihydrát, byla u vzorku připraveného v 28% roztoku pozorována jen dílčí dehydratační

přeměna. U tohoto vzorku pak lze předpokládat, že převážná část přítomného hemihydrátu se bude vyskytovat ve formě β .

Morfologie všech dehydratačních produktů vzniklých v roztocích na bázi NaCl byla přibližně stejná. Vyznačovala se dobře vyvinutými poměrně subtilními zrny α -sádry, u nichž byl vliv koncentrace roztoku jen málo zřejmý. Projevoval se jen náznakem toho, že úměrně zvyšující se koncentraci byla zrna poněkud masivnější. Ve skupině vzorků připravených v roztocích na bázi CaCl_2 byla morfologie dobře vyvinutých automorfních zrn α -sádry pozorována u produktů dehydratovaných při koncentraci 30 a 32%. Rozdíly mezi oběma vzorky byly přítom minimální. Zcela odlišnou morfologii však vykázal vzorek připravený v 28% roztoku CaCl_2 , neboť jeho zrna odpovídala převážně hypautomorfně vyvinutému dihydrátu destruovanému trhlinami při jeho dílčí přeměně na β -hemihydrát. U vybraných vzorků bylo rovněž provedeno pozorování morfologie sáder po jejich 10 sekundovém domletí v laboratorním vibračním mlýnku. Ze všech výše uvedených snímků je patrné, že 10 sekundové domletí bylo ve vztahu k referenční sádře Begostone naprosto nedostačující. Zatímco referenční sádra vykázala charakter velmi jemnozrnných xenomorfních částic, byl u domletých vzorků sáder stále dobře patrný jejich původní prizmatický charakter.

Na základě výše uvedených výsledků byly experimentální práce rozšířeny o sledování vlivu doby mletí na morfologii a následně i na technologické vlastnosti α -sádry.

3.3.3 Optimalizace stupně rozdužení α -sádry

Příprava vzorku

Studie vlivu rozdužení na vlastnosti α -sádry byla uskutečněna na vzorku, připraveném ve směsném roztoku 75% KCl a 25% NaCl optimalizované 18% koncentrace, který byl domlet v laboratorním vibračním mlýnku zvolenými časy 10, 20, 30 a 40 sekund.

Jelikož výtěžnost z jedné šarže připravené v laboratorním dehydrátoru nepostačovala k realizaci tohoto experimentu, bylo nutné ke stávající 1. šarži, připravit obdobným způsobem i 2. šarži. Kvůli objektivitě přípravy a vyhodnocení dalších zkoušek bylo nejprve nutné posoudit shodu vlastností α -sádry připravené v 1. a 2. šarži

Z rentgenogramů vzorků z 1. a 2. šarže vyplývá, že kinetika dehydratačního procesu byla v obou případech obdobná.

Rovněž tak na základě porovnání morfologie pomocí elektronové mikroskopie lze říci, že obě šarže připravené α -sádry vykázaly i shodné morfologické znaky.

Jak je z technologických vlastností obou šarží zřejmé, byly sledované vlastnosti sádry připravené v 1. i ve 2. šarži prakticky stejné. Nepatrné rozdíly v hodnotách ohybových pevností byly způsobeny subjektivní chybou měření, a jsou tudíž zanedbatelné.

Vzhledem k tomu, že obě šarže sádry připravené ve směsném roztoku 75% KCl a 25% NaCl o koncentraci 18% vykázaly shodné mineralogické složení, morfologii i technologické vlastnosti, byly v dalším dále zhomogenizovány a takto použity k navazujícím experimentálním pracím.

Morfologie domílaných sáder

Morfologie domílaných sáder byla posuzována pomocí přímého pohledu elektronovou rastrovací mikroskopií při zvětšeních 300x, 600x, a 1200x.

Z vyhodnocení snímků bylo stanoveno, že domletí po dobu 10 sekund vedlo k poměrně výraznému zkrácení původních prizmatických zrn. S prodlužujícím se mlecím časem se prizmatická zrna sice ještě poněkud zkracovala, zároveň však poměrně značně narůstal podíl submikroskopických xenomorfních částic. Uvedené pozorování vede k závěru, že použitý laboratorní vibrační mlýnek není principiálně vhodný k rozduřování relativně měkkých zrn sádry, neboť namísto postupného zkracování dlouhých prizmatických zrn vede od určitého okamžiku již jen ke zvětšování podílu submikroskopických částic vznikajících vzájemným otěrem mikro a makroskopických zrn. Submikroskopické částice pak budou, obdobně jako u β -sádry či anhydritu III, negativně ovlivňovat technologické vlastnosti i celkové chování takto upravené sádry.

Technologické vlastnosti

Technologické vlastnosti sádry rozduřené v laboratorním vibračním mlýnku po dobu 10 až 40 sekund včetně referenčního vzorku nerozduřené sádry a referenčního vzorku komerčně vyráběné sádry Begostone.

Na základě výsledků technologických vlastností sádry rozduřené v laboratorním vibračním mlýnku lze říci:

- prodlužující se doba domletí se na granulometrické vlastnosti, sledované jako zbytky na sítích, se projevila tak, že narozdíl od nerozduřené vzorku domleté sádry nevykázaly žádný zbytek na síti 0,08 mm, částečně se však u nich zvýšil zbytek na síti 0,063 mm. Ten se pak s prodlužující se dobou rozduření jen zcela nepatrně snižoval
- výrazný pokles vodního součinitele oproti referenčnímu nerozduřenému vzorku se projevila pouze při prvním domletí na mlecí čas 10 sekund. Při dalším prodlužování mlecích časů vodní součinitel sice i nadále klesal, ale tento pokles byl oproti očekávání již jen marginální. Důvod tohoto jevu lze spatřovat v tom, že vedle pozitivního účinku rozduření mikro a makroskopických prizmatických zrn, vedoucího k potlačení jejich vzájemného zaklesnutí, a tedy i ke ztekucení, zde došlo i k negativnímu ovlivnění, vyvolanému reakcí submikroskopických částic s vodou za vzniku sádrovcového gelu, působícího jako zahušťovadlo
- podíl submikroskopických částic vzrůstající s prodlužujícím se mlecím časem, výrazně ovlivnil jak počátek, tak i dobu tuhnutí. Submikroskopické částice, bezprostředně po rozmíchání s vodou přecházející na dihydrát, totiž působily jako krystalizační zárodky, a tudíž i jako velmi účinný urychlovač tuhnutí
- vývoj pevností byl kromě výše vodního součinitele ovlivněn v tomto případě i dalším parametrem, a to dobou tuhnutí. Prodlužující se mlecí čas sice vedl ke snížení vodního součinitele, a tedy i k nárůstu pevností, na druhé straně však způsoboval zvýšení podílu submikroskopických částic, zkracujících tuhnutí rozmíchané sádry až do té míry, že neumožnilo u vzorků domílaných po dobu 30 a 40 sekund včasné zaformování zkušebních těles.

3.4 OPTIMALIZACE POMĚRU DÁVKOVÁNÍ MEZI SÁDROVCEM A DEHYDRATAČNÍM ROZTOKEM

Optimalizace poměru dávkování mezi vstupním sádrovcem a dehydratačním roztokem byla uskutečněna pro směsný roztok na bázi 75% KCl a 25% NaCl, který byl připraven ve dvou koncentracích, a to 18 a 20%.

Při doposud realizovaných dehydratacích byla u dané aparatury celková hmotnost náplně suspenze v komoře dehydrátoru vždy 9 kg. Poměr mezi hmotnostmi vzduchosuchého sádrovce a daného dehydratačního roztoku činil 3:6 (3 kg sádrovce a 6 kg roztoku). Za účelem optimalizace dávkování byl pro dehydrataci sádrovce v 18 a 20% směsném roztoku navržen jako další možný dávkovací poměr 4:6 (4,6 kg sádrovce a 5,4 kg roztoku) a poměr 5:6 (4,1 kg sádrovce a 4,9 kg roztoku). Vyšší dávkovací poměry ve prospěch sádrovce nebyly navrhovány, neboť pro danou dehydratační aparaturu je nutné rovněž respektovat maximální zatížení hnací jednotky míchadla dehydrátoru.

3.4.1 Kinetika dehydratačního procesu

Kinetika dehydratačního procesu v závislosti na poměru dávkování sádrovce a dehydratačního roztoku byla sledována na základě vyhodnocení mineralogického složení semiproductů odebíraných během dehydratace v 15 minutových intervalech. Současně bylo kontrolně vyhodnoceno i mineralogické složení vzniklého produktu, a to jednak hned po jeho promytí a dále po závěrečném vysušení. Z vyhodnocení tohoto experimentu vyplývající nutnou dobu přeměny dihydrátu na hemihydrát uvádí tab. 7.

Tab.7: Vliv poměru dávkování vstupního sádrovce a dehydratačního roztoku na dobu přeměny dihydrátu na hemihydrát

Koncentrace dehydratačního roztoku [%]	Doba přeměny dihydrátu na hemihydrát		
	poměr dávkování 3:6	poměr dávkování 4:6	poměr dávkování 5:6
18	60 minut	135 minut	150 minut
20	45 minut	120 minut	120 minut

Jak je z tabulky patrné, dochází vlivem zvýšené dávky sádrovce v dehydratační suspenzi k prodloužení nutné doby dehydratace z původních 45 minut u 20% roztoku, resp. 60 minut u 18% roztoku až na 120 minut u 20% roztoku, resp. 150 minut u 18% roztoku. Z uvedeného vyplývá, že kinetika dehydratačního procesu je silně ovlivněna množstvím sádrovce v dehydratačním roztoku a vedle toho je závislá i na koncentraci dehydratačního roztoku. Vzhledem k tomu, že přeměna dihydrátu na hemihydrát náleží mezi endotermní reakce, je důvodem prodlužující se nutné doby přeměny klesající podíl tepelné energie na jednotku reagujícího sádrovce.

3.4.2 Morfologie sáder

Změna dávkování sádrovce do dehydratační suspenze se projevila i určitou změnou morfologie, resp. změnou velikostí prizmatických částic α -sádry. Ze snímků pořízených elektronovou

mikroskopií je zřejmé, že největší rozdíly vykazují sádrová zrna vzniklá v 18% a ve 20% dehydratačním roztoku.

Z hlediska poměru dávkování byla při dehydrataci ve 20% roztoku vlivem nejkratší doby přeměny nejvíce subtilní zrna sádry připravená při poměru sádrovec: roztoku, 3:6. Se zvyšující se dávkou sádrovce pak vznikala zrna poněkud masivnější, avšak ještě ani při poměru 5:6 vznikající prizmatická zrna nedosahovala mohutnosti částic vzniklých v dehydratačním roztoku o koncentraci 18%.

Rozdíly mezi velikostí zrn sádry připravené v 18% dehydratačním roztoku byly v závislosti na zvolených dávkovacích poměrech zcela nenápadné a prakticky neprokazatelné.

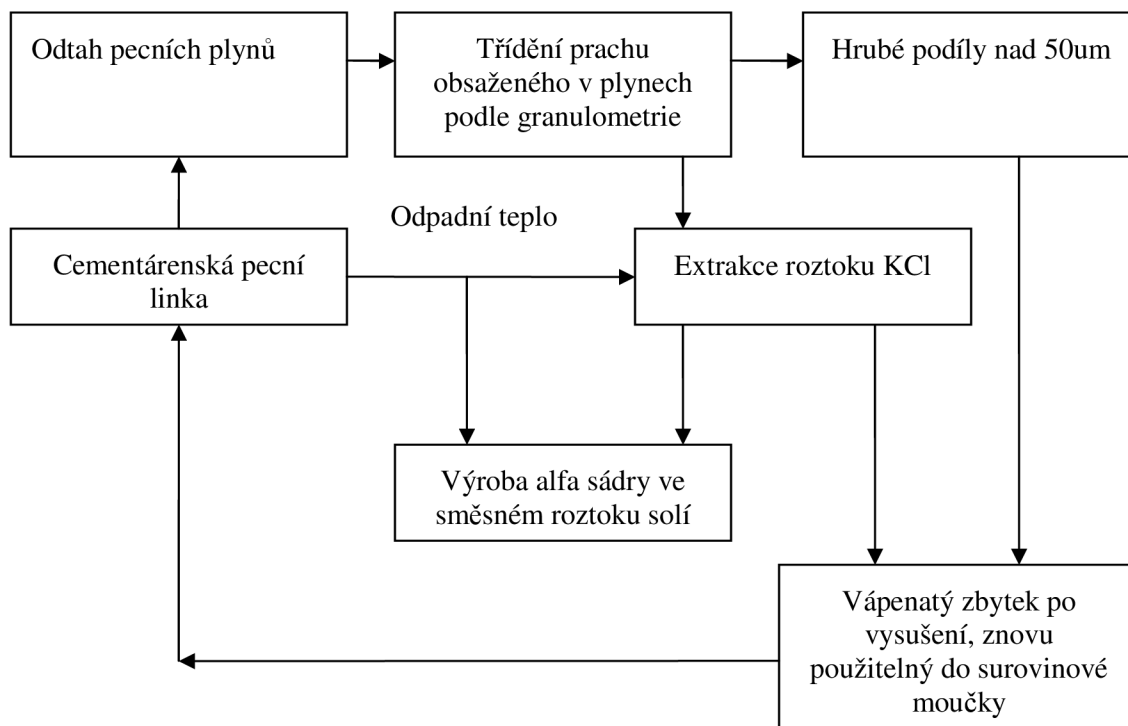
3.4.3 Technologické vlastnosti

Na základě sledování vlivu poměru dávkování mezi sádrovcem a dehydratačním roztokem na technologické vlastnosti sáder připravených v jednotlivých dehydratačních roztocích lze konstatovat:

- rozdíly v technologických vlastnostech vzorků α -sádry připravenými různými dehydratačními režimy byly v závislosti na koncentraci dehydratačního roztoku i v závislosti na poměru dávkování sádrovce do dehydratační suspenze relativně nízké a jen obtížně vyhodnotitelné. Určitá závislost byla patrná v poněkud se snižujících hodnotách vodního součinitele, jednak v závislosti na klesající koncentraci dehydratačního roztoku a dále i v závislosti na vzrůstající dávce sádrovce v dehydratační suspenzi. Důvodem je to, že s klesající koncentrací dehydratačního roztoku a zároveň i se zvyšující se dávkou sádrovce do suspenze se prodlužovala nutná doba přeměny dihydrátu na hemihydrát, v jejímž důsledku se vytvářela i masivnější sádrová zrna vyžadující nižší podíl záměsové vody
- určitou, jen velmi obtížně interpretovatelnou závislost, lze pozorovat v okruhu pevnostních charakteristik. Na základě dosažených výsledků lze říci, že úměrně prodlužující se době přeměny dihydrátu na hemihydrát, způsobené buď nižší koncentrací dehydratačního roztoku nebo vyšší dávkou sádrovce do suspenze, budou díky masivnějším krystalům, a tudíž nižší spotřebě záměsové vody, pevnosti připravené α -sádry poněkud stoupat.

3.5 NÁVRH SDRUŽENÉ VÝROBY A-SÁDRY A PORTLANDSKÉHO CEMENTU

Jelikož zbytek odprašků po vyloužení chloridových, event. síranových solí lze vracet na surovinovou stranu cementářské pecní linky, je možné konstatovat, že využití chloridových odprašků pro přípravu dehydratačního roztoku k výrobě α -sádry představuje komplexní využití tohoto odpadu. S ohledem na značný podíl odpadního tepla při provozu cementářského pecního systému lze obě tyto technologie propojit, a tím docílit výrazné úspory energie, viz schéma na obr. 9.



Obr 9: Návrh sdružené výroby α -sádry a portlandského cementu

4 DISKUZE

Na základě výsledků dosažených během experimentálních prací a jejich vyhodnocení lze učinit níže uvedené závěry.

Z uskutečněného sledování chemismu chloridových odprašků vyplynulo, že ačkoli se jejich kvalitativní složení prakticky nemění, dochází u nich k pozorovatelným kvantitativním změnám. Tyto se projevují především meziročně zaznamenávaným nárůstem obsahu alkalických síranů a chloridů vůči zbytku odprašků, tvořenému surovinovou moučkou v různém stádiu výpalu. Tento efekt naznačuje, že v cementárnách postupně dochází ke zvyšování podílu alternativních paliv na úkor paliv tradičních. Zároveň bylo pozorováno i měnící se přerozdělení obou alkalických solí, kdy dříve analyzovaný nadbytek síranů byl v posledním období nahrazen vyšším podílem chloridů. Tato skutečnost nasvědčuje i postupným změnám v množství a druhu používaných alternativních paliv. Přesto lze říci, že i při nejnižším zaznamenaném podílu alkalických solí vůči zbytku odprašků a při takovém složení odprašků, kdy bude převládat podíl síranových iontů nad ionty chloridovými, je možná extrakce téměř čistého roztoku chloridu draselného v množství postačujícím pro navrhovanou sdruženou výrobu.

Kvůli dostatečné čistotě chloridového výluhu je nutné realizovat vždy jednostupňovou extrakci, protože během sekundárního loužení odprašků dochází k extrakci větší části alkalických síranů, a tím znehodnocení roztoku chloridu draselného. Výťažnost extrahovaného KCl z odebraných vzorků odprašků se pohybovala kolem 15%, což je pro potřeby technologie výroby α -sádry v roztoku solí postačující. Zároveň lze konstatovat, že při dobře vedeném dvojnásobném vyluhování odprašků dojde díky rozdílným rozpustnostem k vytěžení dvou téměř čistých solí, tj. v prvním

stupni chloridu draselného a ve druhém stupni síranu draselného s event. nízkou příměsí síranu sodného. Zbylá surovina po provedeném prvním stupni extrakce je zbavena více než dvou třetin původně přítomných chloridů. Síraný v něm obsažené, včetně zbytkových chloridů, mohou být bez problému odstraněny druhým stupněm extrakce, po jehož realizaci je možno extrakční zbytek, tvořený prakticky již jen surovinovou moučkou v různém stupni výpalu, vrátit zpět do cementářské surovinové báze.

Provedenými zkouškami dehydratace sádrovce v roztocích na bázi KCl bylo potvrzeno, že samotný chlorid draselný je díky své elektrochemické povaze pro tento účel zcela nevhodný. Vlivem vysoké pohyblivosti draslíku ($7,62 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1}$) bude totiž jeho ion v kapalném prostředí o zvýšené teplotě přednostně pronikat do struktury síranu vápenatého, kde bude izomorfne substituovat vápenaté ionty za vzniku minerálu görgeyitu. Vzhledem k uvedenému je zřejmé, že kombinace KCl s parciálním podílem chloridu vápenatého není účinná, neboť vápenaté ionty z chloridu budou stejně indiferentní k působení draslíku jako ze síranu vápenatého. I když pohyblivost hořečnatých iontů ($5,50 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1}$) je dokonce poněkud nižší než vápenatých ($6,59 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1}$), nezabrání dílčí náhrada chloridem hořečnatým tvorbě görgeyitu z toho důvodu, že hořčík má díky svému velmi nízkému iontovému poloměru (0,078 nm) rovněž tendenci vstupovat do struktury síranu vápenatého, ve které může potenciálně substituovat i síru v její strukturální tetraedrické konfiguraci. Jedině sodný ion, při dílčí náhradě chloridem sodným, vykazuje natolik nízkou pohyblivost ($5,20 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1}$) a současně natolik vysoký iontový poloměr (0,098 nm), že bude zcela indiferentní k potenciálním iontovým náhradám, a bude tak po dosažení minimální kritické koncentrace snižovat podíl draselných iontů substituujících vápník pod mez, nutnou k tvorbě görgeyitu. Za situaci, kdy se docílí kritického podílu sodných iontů, lze považovat směsný roztok složený z 85% KCl a 15% NaCl. Jak uvedeno výše, byla totiž při použití tohoto směsného roztoku pozorována nejprve dehydratace sádrovce, která se však ještě před ukončením transformovala do tvorby görgeyitu. Lze říci, že v tomto případě docházelo při velmi nízkém zastoupení sodných iontů k postupnému zvyšování četnosti substituovaných draselných iontů ve struktuře síranu vápenatého, přičemž mezní hodnoty, nutné pro tvorbu görgeyitu, se docílilo ještě během neukončeného dehydratačního procesu s následkem jeho transformace do tvorby görgeyitu.

Na základě výše uvedeného byl pro přípravu dehydratačního roztoku navržen a optimalizován směsný chloridový roztok, připravený na bázi KCl s NaCl jako vedlejší složkou. Skladba tohoto směsného roztoku byla optimalizována poměrem 75% KCl a 25% NaCl, jeho vhodná koncentrace byla přiblížena na hodnoty v rozmezí od 16 do 20%. Provedenými zkouškami bylo prokázáno, že při použití roztoku o koncentraci 16% se nutná doba přeměny dihydrátu na hemihydrát prodlužuje nad technicky přijatelnou mez, ohraničenou časem 60 minut. Vzorky připravené v dehydratačních roztocích koncentrace 18 a 20% vykazovaly velmi podobnou morfologii i technologické vlastnosti, a jimi vytyčené rozmezí představuje i optimální koncentraci směsného dehydratačního roztoku na bázi 75% KCl a 25% NaCl. Další zpřesnění intervalu není nutné, neboť výsledné vlastnosti sáder, získaných dehydratací při těchto dvou okrajových koncentracích, byly prakticky stejné, navíc striktní vymezení koncentrace není vhodné ani žádoucí pro praktické využití v navrhované výrobní technologii.

Navazujícími zkouškami byl zjištěn výrazný pozitivní vliv domletí sádry na její technologické vlastnosti. Zároveň však bylo konstatováno, že princip používaného laboratorního vibračního mlýnku není pro domletí nejvhodnější, neboť neumožňuje rozdužení měkkých prizmatických zrn do takového stupně, který by odpovídal anebo se alespoň přiblížil stupni rozdužení referenční komerčně vyráběné sádry Begostone. Z uvedeného plyne, že sádry, připravené ve směsném roztoku na bázi KCl a NaCl optimalizovaného složení i optimalizované koncentrace vykazují díky své dokonalé morfologii vysoký potenciál pro dosažení pevností, srovnatelných s referenční komerčně vyráběnou sádrovou Begostone, ale vlivem nedokonalého rozdužení v nevhodném laboratorním mlýnku se dosud chovají poněkud hůře. Proto se pro další práce doporučuje použití jiného typu laboratorního mlýnku s odlišným principem rozdužení, který by prizmatická zrna sádry spíše lámal úderem, než roztíral tlakem.

Za účelem zvýšení výtěžnosti beztlakové metody byl sledován též poměr dávkování sádrovce a směsného dehydratačního roztoku výše uvedeného složení. Provedené zkoušky prokázaly, že zvýšení původního dávkování ve prospěch sádrovce je možné. Pro praxi se jako nejvhodnější jeví poměr dávkování sádrovce ku dehydratačnímu roztoku ve výši 5:6, který umožňuje tvorbu poměrně masivních zrn, tudíž relativně nízký vodní součinitel sádrové kaše a následně i dobré pevnosti zatvrdlé sádry.

Na základě uskutečněných prací, zejména pak zpřesnění optimální koncentrace a dávkování sádrovce k směsnému roztoku, je možno závěrem konstatovat, že využití bypassových cementářských odprašků jako náhrady chemicky čistých chloridových solí je reálné. Při nezbytné spolupráci s cementárnou vyvstává i možnost převedení výroby sádry beztlakovou metodou do praxe, a tím i možnost zavedení navrhovaného způsobu sdružené výroby α -sádry a portlandského cementu.

5 ZÁVĚR

Sledování chemismu a mineralogického složení cementářských odprašků potvrdilo předpoklad, že tento dosud nevyužívaný odpad může být surovinovým zdrojem pro přípravu směsného dehydratačního roztoku na bázi KCl, sloužícího pro výrobu α -sádry beztlakovou metodou.

Důležitým výstupem experimentálních prací bylo vypracování postupu loužení výše zmiňovaných odprašků, kterým je získáván téměř čistý roztok chloridu draselného. Jelikož při správně vedené extrakci je zbytek po loužení tvořen kalcinovanou surovinou prakticky prostou alkalických solí, kterou je možné bez problémů vrátit zpět na surovinovou stranu pece, představuje navrhované zpracování chloridových odprašků komplexní způsob využití tohoto odpadu.

Neméně důležitým výstupem experimentálních prací byl vývoj a optimalizace směsného dehydratačního roztoku na bázi KCl, a to z hlediska kvality druhé chloridové soli, vzájemné směsnosti obou solí a následně též koncentrace roztoku. Jako optimální byl vyhodnocen směsný dehydratační roztok sestávající z 75% KCl a 25% NaCl, připravovaný v koncentraci 18 až 20% hm. Jelikož při libovolné koncentraci dehydratačního roztoku spadající do takto vymezeného intervalu zůstávají podmínky dehydratačního režimu i kvalita vzniklé α -sádry v podstatě stejné,

není striktní vymezení koncentrace pro praktické využití v navrhované výrobní technologii vhodné ani žádoucí.

Na základě vyhodnocení výsledků získaných při vývoji směsného dehydratačního roztoku byl navržen mechanismus působení druhé chloridové soli na kvalitu produktu vzniklého při dehydrataci sádrovce. Bylo konstatováno, že kvalitu vzniklého produktu ovlivňuje kation dané chloridové soli jednak svými elektrochemickými vlastnostmi, vyjádřenými elektrochemickou pohyblivostí, a jednak velikostí svého iontového poloměru. Ačkoli tento výstup řešení si nečiní ambice na přímé praktické využití, lze jej považovat za příspěvek rozšiřující základní teoretické poznatky o chování draselného kationu, a to zvláště ve srovnání s chováním dalších kationů alkalických kovů a kovů alkalických zemin.

V souladu s vytčeným cílem, spočívajícím ve vývoji této zcela nové technologie výroby α -sádry, byla dalším praktickým výstupem řešení optimalizace poměru dávkování sádrovce a dehydratačního roztoku, která by umožnila co největší výtěžnost výroby. V dalším byla vypracována studie prokazující příznivý účinek domletí sádry na zvýšení její kvality a v neposlední řadě i návrh provozního modelu sdružené výroby α -sádry a portlandského cementu. Přínos tohoto návrhu se opírá jednak o možnost komplexního využití cementářských odprašků a dále o možnost využití odpadního tepla z výpalu portlandského slínku pro všechny technologické kroky, spojené s tepelně energeticky podstatně méně náročnou výrobou α -sádry.

6 POUŽITÁ LITERATURA

- [1] VAVŘÍN, F.: *Maltoviny*, Brno: VUT Brno, 1987. 240 s. ISBN 80-5417-0215-1
- [2] FRIDRICOVÁ, M., NOVÁK, J., DVOŘÁKOVÁ, V. Možnost retardace hemihydrátové sádry, Retardation of setting of hemihydrate gypsum. In *Hoffmann, O. X.Silichem. Symposium on Science and Research in The Chemistry and Technology Application*. 1st ed.Brno:VUT v Brně Fakulta stavební, 2000, ISBN 80-214-1643-2, p.35-36.
- [3] FRIDRICOVÁ, M., KULÍSEK, K., ZELENKOVÁ, R. Studium tvorby α -sádry. In *Hoffmann, O. X.Silichem. Symposium on Science and Research in The Chemistry and Technology Application*. 1st ed.Brno:VUT v Brně Fakulta stavební, 2000, ISBN 80-214-1643-2, p.41-42.
- [4] FRIDRICOVÁ, M. GREGOROVÁ, A. ŘIČÁNEK, M. Využití energosádrovce pro přípravu α -sádry. In *Paříková, M. Informační zpravodaj 3/4 Sborník přednášek ze semináře „Vápno, cement, ekologie“* 1sted.Skalský Dvůr, 2001,p.69-71.
- [5] FRIDRICOVÁ, M., DVOŘÁKOVÁ, V., NOVÁK J, KULÍSEK K.: Modifikace vlastností energosádry. In *Antoš, P. Anorganické pigmenty a pojiva*, 1sted. Ústí n.Labem:Silchem s.r.o. 2001,
- [6] FRIDRICOVÁ, M., NOVÁK, J., DVOŘÁKOVÁ, V. Vývoj zpomalovače tuhnutí sádry. In *Beton Technologie konstrukce Sanace 2001*, vol. 1, no. 5, ISSN 1213-3116, p 35-37.
- [7] ŘIČÁNEK, M., KULÍSEK, K., OSTRÁDECKÝ, I.: Tepelné ošetření α -sádry po autoklávové dehydrataci. In *VUSTAH Sborník přednášek VI. konference „Nové stavební hmoty a výrobky“*. 1st ed. Brno: Výzkumný ústav stavebních hmot, 2002, p. 200-2004.
- [8] FRIDRICOVÁ, M.; ZLÁMAL, P.; KALIVODA, K. Využití chloridových odprašků při přípravě alfa sádry. In *Sborník XII. symposia SILICHEM 2007*. Brno, Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební. 2007. p. 291 - 298. ISBN 978-80-214-3475-2.
- [9] DVOŘÁK, K. *Příprava alfa sádry v roztoku solí*. Brno. 2003. Diplomová práce na Fakultě Stavební Vysokého učení technického v Brně na Ústavu stavebních hmot a dílců.

- [10] TVRDÍK, L. *Výroba alfa sádry beztlakovou metodou s využitím druhotných surovin*, Brno, 2007. 71 s. Diplomová práce na Fakultě Stavební Vysokého učení technického v Brně na Ústavu stavebních hmot a dílců. Vedoucí diplomové práce Ing. Jan Novák.
- [11] PAPEŽ, F.: *Využití chloridových odprašků k přípravě dehydratačního roztoku pro výrobu alfa sádry beztlakovou metodou*, Brno, 2008. 67 s. Diplomová práce na Fakultě Stavební Vysokého učení technického v Brně na Ústavu stavebních hmot a dílců. Vedoucí diplomové práce Ing. Jan Novák.
- [12] BARTUSKOVÁ, K., *Využití cementárenských odprašků pro přípravu dehydratačního roztoku k výrobě alfa sádry*, Brno, 2008. 58 s. Bakalářská práce na Fakultě Stavební Vysokého učení technického v Brně na Ústavu stavebních hmot a dílců. Vedoucí bakalářské práce Prof. Ing. Marcela Fridrichová, CSc.
- [13] BARTUSKOVÁ, K., *Alfa sádra vyráběná způsobem dehydratace v roztoku solí*, Brno, 2010. 111 s. Diplomová práce na Fakultě Stavební Vysokého učení technického v Brně na Ústavu stavebních hmot a dílců. Vedoucí diplomové práce Prof. Ing. Marcela Fridrichová, CSc.
- [14] FRIDRICHOVÁ, M., NOVÁK, J. ; ZEMÁNKOVÁ, Š.: Využití reakční kinetiky pro výpočet dehydratační doby α -sádry v roztoku solí, In *Sborník konference VÚSH*. Brno 2002
- [15] ZLÁMAL, P.; FRIDRICHOVÁ, M.; KALIVODA, K. Sdružená výroba alfa sádry a portlandského cementu. In *Informační zpravodaj: sborník 2/2007*. Výzkumný ústav maltovin. 2007. p. 142 - 146.
- [16] ZLÁMAL, P.; KULÍSEK, K. Studium tvorby alfa sádry s využitím odpadů z cementářské výroby. In *Odpadové fórum 2007*. 1. Milovy, Devět Skal, str. 3241-3246. ISBN 978-80-02-01894-4.
- [17] FRIDRICHOVÁ, M.; ZLÁMAL, P.: Příprava alfa-sádry beztlakovou metodou. VUSTAH 2005. 1. Telč, VUSTAH. 2005. str. 270-273. ISBN 80-239-4905-5.
- [18] 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)*. Brno, Vustah. 2010. p. 217 - 220. ISBN 978-80-87397-02-2.

7 CURRICULUM VITAE AUTORA

Osobní údaje:

Datum narození: 25. 9. 1979
Trvalé bydliště: Jugoslávská 150, 613 00 Brno
Rodinný stav: ženatý

Vysokoškolské vzdělání:

1998 – 2006 Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební; Obor: Stavebně materiálové inženýrství, dosažený titul: Ing.
2006 – dosud Vysoké učení technické v Brně – Fakulta stavební; doktorský studijní program, Obor: Fyzikální a stavebně materiálové inženýrství. Téma disertační práce: Výroba alfa sádry s využitím chloridových odprašků

Zaměstnání:

2006 – 2010 Skantak, s.r.o., Hrnčířská 23, Brno, technický asistent
2010 – dosud Technický a zkušební ústav stavební Praha, s.p., Hněvkovského 77, 617 00 Brno, vedoucí posuzovatel

Vědeckovýzkumná činnost:

2006 – 2008: GAČR 103/05/H044 Stimulace vědeckého rozvoje doktorandů na oboru stavebně materiálové inženýrství – člen řešitelského týmu
2006 – 2008: GAČR 103/06/1829 Polyfunkční využití energetických odpadů ve stavebnictví a ekologii – člen řešitelského týmu
2006 – 2009: MSM0021630511 Progresivní stavební materiály s využitím druhotných surovin a jejich vliv na životnost konstrukcí – člen řešitelského týmu
2007 – 2009: GAČR 103/07/0910 Využití FBC-P k přípravě hydraulických pojiv – člen řešitelského týmu
2008 – 2010 GP 103/08/P231 – Sdružená výroba portlandského cementu a alfa sádry – člen řešitelského týmu

Další aktivity:

Člen organizačního týmu vědecké mezinárodní konference SILICHEM a vědecké konference MALTOVINY

Ocenění:

Ocenění příspěvku na 9. Odborné konferenci doktorského studia Juniorstav 2007 v sekci 4.1 Fyzikální a chemické vlastnosti stavebních hmot „Sledování hydratace směsných portlandských cementů“.

8 PUBLIKAČNÍ ČINNOST

Tuzemské konference:

- [1] VEHOVSKÁ, L.; KALIVODA, K. Studium vlastností směsných cementů s obsahem fluidního popílku. In *Sborník konference Maltoviny 2006*. Brno. ISBN 80-214-3322-1.
- [2] FRIDRICHOVÁ, M.; ZLÁMAL, P.; KALIVODA, K. Využití chloridových odprašků při přípravě alfa sádry. In *Sborník XII. symposia SILICHEM 2007*. Brno, Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební. 2007. p. 291 - 298. ISBN 978-80-214-3475-2.
- [3] ZLÁMAL, P.; KALIVODA, K. Modifikace solných roztoků pro výrobu alfa sádry. In *Sborník přednášek z XII mezinárodní konference Construmat 2007*. Rejvíz, Vysoká škola Báňská - Technická univerzita Ostrava, Fakulta stavební. 2007. p. 189 - 193. ISBN 978-80-248-1536-7.
- [4] KALIVODA, K.; HOFFMANN, O. Možnosti využití odprašků z chloridových bypassů. In *Sborník přednášek z XII mezinárodní konference Construmat 2007*. Rejvíz, Vysoká škola Báňská - Technická univerzita Ostrava, Fakulta stavební. 2007. p. 86 - 89. ISBN 978-80-248-1536-7.
- [5] KALIVODA, K. Sledování hydratace směsných portlandských cementů. In *Sborník anotací Juniorstav 2007*. Brno, Vysoké učení technické v Brně. 2007. p. 254 - 261. ISBN 978-80-214-3337-3.
- [6] FRIDRICHOVÁ, M.; KALIVODA, K.; DVOŘÁK, K. Research of alpha gypsum and portland cement combined manufacture. In *Ecology and new building materials and products*. Telč, Výzkumný ústav stavebních hmot. 2007. p. 185 - 187. ISBN 978-80-239-9347-9.
- [7] VEHOVSKÁ, L.; KALIVODA, K. Problematika stability směsných portlandských cementů s fluidním popílkem v různých prostředích uložení. In *Odpadové fórum 2007*. Milovy, Česká společnost chemického inženýrství. 2007. p. 308 - 314. ISBN 978-80-02-01894-0.
- [8] ZLÁMAL, P.; FRIDRICHOVÁ, M.; KALIVODA, K. Sdružená výroba alfa sádry a portlandského cementu. In *Informační zpravodaj: sborník 2/2007*. Výzkumný ústav maltovin. 2007. p. 142 - 146.
- [9] VEHOVSKÁ, L.; KALIVODA, K. Studium vlastností směsných cementů s obsahem fluidního popílku. In *Maltoviny 2006*. 1. Brno. 2006. p. 221 - 230. ISBN 80-214-3322-1.
- [10] FRIDRICHOVÁ, M.; KALIVODA, K.; HOFFMANN, O. Studie výroby alfa-sádry v dehydratačním roztoku z cementářských odprašků. In *Maltoviny 2007*. 2007. Brno, Vysoké učení technické v Brně. 2007. p. 57 - 64. ISBN 978-80-214-3520-9.
- [11] KALIVODA, K. Možnosti využití cementářských odprašků při výrobě alfa sádry. In *Juniorstav 2008*. 2008. Brno, Vysoké učení technické v Brně. 2008. p. 1 - 7. ISBN 978-80-86433-45-5.
- [12] KALIVODA, K.; ZLÁMAL, P.; NOVÁK, J. Potassium chloride extraction from cement fly ash. In *Sborník 12. konference: Ecology and new building materials and products*. 150. Telč, Výzkumný ústav stavebních hmot. 2008. p. 141 - 143. ISBN 978-80-254-2029-4.
- [13] KALIVODA, K.; FRIDRICHOVÁ, M. Dehydratace sádrovce v solích obsahujících KCl. In *Construmat 2008*. 80. Moravec, Vysoké učení technické v Brně. 2008. p. 53 - 55. ISBN 978-80-214-3660-2.
- [14] KALIVODA, K.; DVOŘÁK, K. Využití chloridu draselného z cementářských odprašků. In *Construmat 2008*. 80. Moravec, Vysoké učení technické v Brně. 2008. p. 52 - 54. ISBN 978-80-214-3660-2.

- [15] KALIVODA, K. Návrh využití chloridových odprašků z cementářské výroby. In *Odpadové fórum 2008*. 1. Milovy, Česká společnost chemického inženýrství. 2008. p. 3450 - 3454. ISBN 978-80-02-02013-4.
- [16] KALIVODA, K.; DVOŘÁK, K. Možnosti využití odprašků z chloridových bypassů cementářských pecí. In *Možnosti a perspektivy Recyklace stavebních odpadů jako zdroje plnohodnotných surovin*. Brno. 2008. p. 74 - 77. ISBN 978-80-214-3576-6.
- [17] KALIVODA, K.; DVOŘÁK, K.; HOFFMANN, O. Optimalizace dehydratačního režimu pro přípravu alfa sádry beztlakou metodou. In *Informační zpravodaj 2/2008*. Praha, Výzkumný ústav maltovin Praha, s.r.o. 2008. p. 165 - 170.
- [18] FRIDRICHOVÁ, M.; KALIVODA, K.; DVOŘÁK, K. Využití chloridových odprašků pro výrobu alfa-sádry. In *Maltoviny 2008*. 1. Brno, Vysoké učení technické v Brně. 2008. p. 238 - 245. ISBN 978-80-214-3772-2.
- [19] FRIDRICHOVÁ, M.; KALIVODA, K.; DVOŘÁK, K. Využití cementářských odprašků při výrobě alfa sádry. In *Materiálové inženýrství*. Brno, Vysoké učení technické v Brně. 2009. p. 67 - 70. ISBN 978-80-7204-629-4.
- [20] KALIVODA, K.; FRIDRICHOVÁ, M.; KULÍSEK, K. Možnosti redukce emisí CO₂ při výpalu hydraulických pojiv. In *Informační zpravodaj*. Skalský dvůr, Výzkumný ústav maltovin Praha. 2009. p. 91 - 97.
- [21] VEHOVSKÁ, L.; KALIVODA, K.; KULÍSEK, K. Dlouhodobé sledování technologických vlastností portlandských cementů. In *Construmat 2009*. Kruh u Jilemnice, ČVUT v Praze. 2009. p. 439 - 444. ISBN 978-80-01-04355-4.
- [22] FRIDRICHOVÁ, M.; KALIVODA, K. Beta gypsum characteristic modification. In *Ecology and new building materials and products*. 1. Telč, Výzkumný ústav stavebních hmot Brno. 2009. p. 213 - 217. ISBN 978-80-254-4447-4.
- [23] FRIDRICHOVÁ, M.; KALIVODA, K.; NOVÁK, J. Utilization of material for substitute of blast furnace slag in portland cement. In *Ecology and new building materials and products*. 1. Telč, Výzkumný ústav stavebních hmot Brno. 2009. p. 180 - 184. ISBN 978-80-254-4447-4.
- [24] KALIVODA, K. Výroba alfa sádry ve směsných roztocích chloridových solí. In *Juniorstav 2009*. 1. Brno. 2009. p. 289 - 292. ISBN 978-80-214-3810-1.
- [25] KALIVODA, K.; BARTUSKOVÁ, K.; FRIDRICHOVÁ, M. Optimalizace vlastností a modifikace vlastností alfa sádry. In *Maltoviny 2009*. 1. Brno, Vysoké učení technické v Brně. 2009. p. 78 - 82. ISBN 978-80-214-3995-5.
- [26] FRIDRICHOVÁ, M.; KALIVODA, K.; STACHOVÁ, J.; KULÍSEK, K. Characteristics of portland clinkers from fluid fly ash as a partial raw material source. In *Wastes and Environment*. 1. Ostrava, VŠB-TU Ostrava. 2009. p. 115 - 117. ISBN 978-80-248-2074-3.
- [27] FRIDRICHOVÁ, M.; GAZDIČ, D.; KALIVODA, K. Poloprovozní výroba beta sádry. In *Proceedings of the International Conference 15th Construmat 2009*. 1. Kruh u Jilemnice, ČVUT v Praze. 2009. p. 153 - 158. ISBN 978-80-01-04355-4.
- [28] DVOŘÁK, K.; KALIVODA, K. Proposal for chloride dust utilization. In *Wastes and Environment*. 1. Ostrava, VŠB-TU Ostrava. 2009. p. 311 - 316. ISBN 978-80-248-2074-3.
- [29] 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)*. Brno, Vustah. 2010. p. 217 - 220. ISBN 978-80-87397-02-2.

Zahraniční konference

- [30] VEHOVSKÁ, L.; KALIVODA, K. Utilization of FBC-ash in production of blended cement. In *Matbud 2007*. první. Cracow, Cracow university of technology. 2007. p. 544 - 551. ISBN 978-83-7242-429-7.
- [31] KALIVODA, K.; DVOŘÁK, K.; KEPRDOVÁ, Š.; FRIDRICHOVÁ, M. Využití chloridových odprašků k přípravě dehydratačního roztoku pro výrobu alfa-sádry beztlakou metodou. In *Inovačné trendy vo výrobe stavebných látok*. Cemdesign, spol.s.r.o. 2008. p. Z (5 p.).
- [32] FRIDRICHOVÁ, M.; GAZDIČ, D.; KALIVODA, K. Utilization of chloride salts for dehydrating solution preparation in the production of alfa-gypsum by the pressureless method. In *17. International Baustofftagung, Ibausil*. 1. Weimar, Bauhaus - Universität Weimar. 2009. p. 715 - 726. ISBN 978-3-00-027265-3.

ABSTRACT

The aim of this doctoral thesis is to verify, using previously developed laboratory instruments, the possibility of a complete or partial substitution of currently used dehydration solutions of sodium chloride and calcium chloride by potassium chloride solution extracted from chloride dusts coming from cement production, using non-pressure method to produce alpha gypsum.