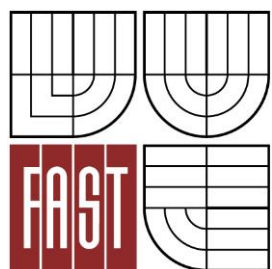




VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ  
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA STAVEBNÍ  
ÚSTAV TECHNOLOGIE STAVEBNÍCH HMOT A  
DÍLCŮ

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

# VYUŽITÍ VEDLEJŠÍCH ENERGETICKÝCH PRODUKTŮ A DALŠÍCH DRUHOTNÝCH SUROVIN PRO VÝROBU ALFA SÁDRY

USE OF ENERGETIC BY-PRODUCTS AND OTHER SECONDARY RAW MATERIALS FOR THE  
ALPHA GYPSUM PRODUCTION

DIPLOMOVÁ PRÁCE  
MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE  
AUTHOR

BC. JAN MOLDRZYK

VEDOUCÍ PRÁCE  
SUPERVISOR

Ing. KAREL DVOŘÁK, Ph.D.

BRNO 2014



# VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ FAKULTA STAVEBNÍ

<b>Studijní program</b>	N3607 Stavební inženýrství
<b>Typ studijního programu</b>	Navazující magisterský studijní program s prezenční formou studia
<b>Studijní obor</b>	3607T020 Stavebně materiálové inženýrství
<b>Pracoviště</b>	Ústav technologie stavebních hmot a dílců

## ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

<b>Diplomant</b>	Bc. Jan Moldrzyk
<b>Název</b>	Využití vedlejších energetických produktů a dalších druhotných surovin pro výrobu alfa sádry
<b>Vedoucí diplomové práce</b>	Ing. Karel Dvořák, Ph.D.
<b>Datum zadání diplomové práce</b>	31. 3. 2013
<b>Datum odevzdání diplomové práce</b>	17. 1. 2014
V Brně dne 31. 3. 2013	

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

.....  
prof. Ing. Rostislav Drochytka, CSc., MBA  
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 príspevkov zo 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. 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 aktualizuje dosavadní poznatky v oboru přípravy alfa sádry beztlakovou metodou ve světě s využitím dostupné tuzemské a zahraniční literatury včetně elektronicky dostupných informací. Vyhodnotit závěry předchozích částí výzkumu a navrhnout jejich implementaci.

### **B) Experimentální část**

V návaznosti na předchozí práce ověřit funkčnost posledního modelu vyvinutého dehydratačního zařízení. Realizovat navržené změny zařízení a prověřit jeho funkčnost v nové konfiguraci. Provést odběry a průzkum vybraných dostupných zdrojů odpadních surovin a provést srovnání použitelnosti metody pro přípravu sádry z různých surovinových zdrojů.

Rozsah práce cca 80-100 stran formátu A4 včetně grafických příloh.

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

## **Bibliografická citace VŠKP**

Bc. Jan Moldrzyk *Využití vedlejších energetických produktů a dalších druhotných surovin pro výrobu alfa sádry*. Brno, 2014. 90 s., Diplomová 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 diplomovou práci zpracoval samostatně a že jsem uvedl všechny použité informační zdroje.

V Brně dne 17.1.2014

.....  
podpis autora  
Bc. 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 všem zaměstnancům z ÚTHD FAST VUT, kteří mi v průběhu diplomové práce pomáhali.

## Anotace

Práce navazuje na dlouholetý výzkum v oblasti výroby alfa sádry v roztoku solí, který je řešen na ÚTHD stavební fakulty řadu let. Výsledkem dosavadního výzkumu je poloprovozní zařízení pro beztlakovou výrobu sádry. Náplní práce bylo tedy zefektivnit výrobu hemihydrátu síranu vápenatého jednak pomocí úprav na samotném zařízení a dále optimalizací dehydratačního procesu. Vědeckým cílem pak bylo porovnat vliv dehydratačních roztoků na bázi  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{NaCl}$  a  $\text{KCl}$  na výsledný produkt, a to při stejné molální koncentraci roztoků.

Klíčová slova: Alfa – sádra, beztlaková dehydratace, chlorid draselný, chlorid sodný, chlorid vápenatý

## Abstract

Thesis focus on the longterm research in an area of alpha gypsum production by non pressure method in chloride salt solutions production, which is researched by Institute of technology of building materials and components, Faculty of civil engineering for many years. The result of given research is non pressure equipment for alpha gypsum production. The scope of this research was to make a production of alpha gypsum more efficient through modification of the facility itself and through an optimalization of dehydration process. The scientific aim of this process was to compare an influence of dehydration solutions of  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{NaCl}$  and  $\text{KCl}$  on the final product provided that molarity of solutions was at the same level.

Key words: Alpha gypsum, non pressure dehydratation, potassium chloride, sodium chloride, calcium chloride

# Obsah

ÚVOD.....	10
I. Teoretická část.....	11
1. Druhy síranových maltovin .....	11
1.1 Sádra rychle tuhnoucí .....	11
1.1.1 $\alpha$ – hemihydrát, $\alpha$ – $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ , alfa – sádra.....	11
1.1.2 $\beta$ – hemihydrát, $\beta$ – $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ , beta – sádra.....	12
1.1.3 Shrnutí poznatků o $\alpha$ – $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ a $\beta$ – $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ .....	12
1.2 Anhydritové maltoviny .....	13
1.2.1 Anhydrit III, $\text{CaSO}_4$ III .....	13
1.2.2 Anhydrit II, $\text{CaSO}_4$ II .....	13
1.2.3 Anhydrit I, $\text{CaSO}_4$ I .....	13
2. Suroviny pro výrobu síranových pojiv .....	14
2.1 Přírodní sádrovec .....	14
2.2 Umělé sádrovce.....	16
2.2.1 Energosádrovec.....	17
2.2.2 Chemosádrovec.....	19
2.2.3 Ostatní druhy průmyslových sádrovců.....	21
3. Minerály, které mohou vznikat při dehydrataci sádrovce v chloridových roztocích solí .....	22
3.1 Görgeyit $\text{K}_2\text{Ca}_5(\text{SO}_4)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .....	22
3.2 Omongwait $\text{Na}_2\text{Ca}_5(\text{SO}_4)_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .....	23
3.3 Bassanit $2\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .....	24
3.4 Syngenit $\text{K}_2\text{Ca}(\text{SO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$ .....	25
4. Rozdělení sádrových pojiv dle ČSN 722301 a ČSN EN 13279 .....	25
5. Děje probíhající při hydrataci sádry .....	27
5.1 Teorie Le Chatelierova krystalizační .....	27
5.2 Teorie fyzikální .....	27
6. Laboratorní zařízení na výrobu $\alpha$ – sádry.....	28
6.1. I. statická verze laboratorního přístroje na výrobu $\alpha$ – sádry .....	28
6.2. II. verze laboratorního přístroje na výrobu $\alpha$ – sádry ve vzhledu .....	29
6.3. III. verze laboratorního přístroje na výrobu $\alpha$ – sádry .....	30
6.4. Srovnání dehydratačních zařízení na výrobu $\alpha$ – sádry .....	35
II. Praktická část.....	36
Cíl diplomové práce .....	36
Metodika .....	36



Postup prací.....	37
I.  Etapa: Ověření a vyhodnocení funkčnosti stávajícího zařízení .....	37
II.  Etapa: Realizace úpravy dehydrátoru a optimalizace procesu výroby .....	38
III.  Etapa: Sledování vlivu dehydratačních roztoků .....	39
1.  Použité suroviny.....	42
1.1  Chemosádrovec Pregips.....	42
1.2.  Chlorid sodný NaCl .....	43
1.3.  Chlorid draselný KCl .....	43
1.4.  Chlorid vápenatý CaCl <sub>2</sub> .....	43
1.5.  Citran sodný .....	43
1.5.  Melment.....	44
2.  Přístroje a vybavení .....	44
2.  Vyhodnocení výsledků.....	46
2.1.  Etapa I - Ověření a vyhodnocení funkčnosti stávajícího zařízení .....	46
2.1.1  Popis stávajícího zařízení.....	46
2.1.2  Popis a vyhodnocení poslední verze dehydratačního zařízení .....	49
2.2  Etapa II - Realizace úpravy dehydrátoru a optimalizace procesu výroby ..	53
2.2.1  Realizace změn.....	53
2.3  Etapa III - Sledování vlivu dehydratačních roztoků .....	62
Protokol č. 1 .....	65
Protokol č. 2 .....	67
Protokol č. 3 .....	70
Protokol č. 4: .....	72
Protokol č. 5 .....	74
Souhrnné porovnání technologických vlastností připravovaných vzorků.....	76
Zušlechtnění získaných sáder ztekucující přísadou .....	77
<b>Diskuze výsledků a závěr .....</b>	<b>81</b>
Citace .....	85
Použitá literatura .....	86
Seznam obrázků: .....	88
Seznam tabulek: .....	90

## ÚVOD

Už ve starém Egyptě se objevují první zmínky o využití sádry v lidské společnosti. Toto použití sádrových pojiv se velmi záhy rozšířilo do celého starověkého světa. V 19. století došlo k největšímu rozkvětu sádrařství v těch zemích, které měly velká ložiska přírodního sádrovce. V České republice se kdysi sádra moc nevyužívala, neboť pouze u Kobeřic na Opavsku se nachází jediné veliké ložisko sádrovce.

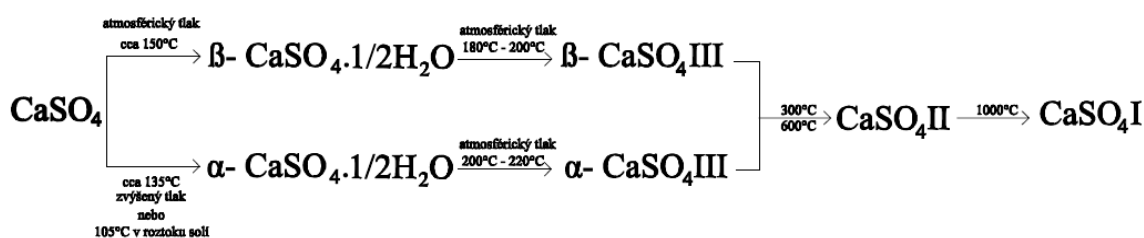
Jelikož zásoby přírodního sádrovce nebyly tak velké, přešlo se při výrobě na sádrovce odpadní. Ty vznikají při neutralizačních procesech v potravinářském a chemickém průmyslu nebo při výrobě skla. V běžné stavební praxi se využívá beta modifikace sádry, a to k nenáročným úkonům. Pokud by měla sádrová pojiva konkurovat tradičním materiálům na bázi vápna nebo cementu, tak by musela mít stejné nebo lepší vlastnosti za podobnou cenu. Z hlediska pevností se klasickým materiálům blíží pouze alfa sádra, která však je náročnější na výrobu a ekonomickou stránku ve srovnání s cementy nebo vápnem. Nejběžnější metodou výroby je autoklávování. Tento postup výroby je však ekonomicky a provozně náročný. Další možností výroby je beztlaková metoda v roztocích chloridových solí, která má na Ústavu technologie stavebních hmot a dílců Vysokého učení technického mnohaletou tradici. Produkce sádry beztlakovou metodou je výjimečná a ve světě se nevyužívá pouze omezeně, a to pro produkci vysokohodnotných pojiv pro dentální účely.

Práce je zaměřena na přípravu alfa hemihydrátu síranu vápenatého beztlakovou metodou dehydratace sádrovce v roztocích chloridových solí. V návaznosti na předchozí práce bylo nutno ověřit funkčnost posledního modelu vyvinutého dehydratačního zařízení. Dále ověřit proces výroby na odebraných vzorcích sádrovce a výsledný produkt prověřit 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. Průběh přeměn sádrovce až na Anhydrit dokumentuje obrázek č. 1.



Obr. 1: Schéma dehydratace sádrovce s uvedením všech forem produktů

### 1.1 Sádra rychle tuhnoucí

Rychle tuhnoucí sádra je vyráběna dehydratací při teplotách  $100^\circ\text{C}$  až  $180^\circ\text{C}$ . 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 $\alpha$ – hemihydrát, $\alpha$ – $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ , 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  $107^\circ\text{C}$  až  $170^\circ\text{C}$ . Dalším způsobem výroby je ve vodných roztocích solí, nejčastěji NaCl a KCl, za atmosférického tlaku  $0,101325$  MPa a teplot od  $100^\circ\text{C}$  do  $140^\circ\text{C}$ . 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

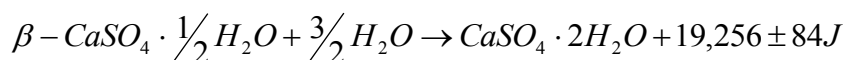
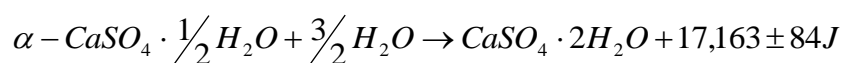
lépe vyvinutá. Zrna alfa sádry mají objemovou hmotnost  $\rho=2700$  až  $2760 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ . Výrobky z alfa – sádry mají oproti výrobkům z beta - sádry vyšší pevnosti[1]. Jedná se o tzv. „zubařskou sádru“ jejíž pevnosti v tlaku jsou od 30 až 40 MPa, při správném ošetření může dosahovat 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 $\beta$ – hemihydrát, $\beta - \text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ , 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  $100^\circ\text{C}$  až  $160^\circ\text{C}$  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  $0,1 - 0,5 \text{ mm}$ .  $\beta$  – hemihydrát se vyznačuje svým drsným povrchem, má xenomorfní tvar krystalů. Z praktického hlediska je jedná o běžně užívanou stavební sádru, 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 $\alpha - \text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ a $\beta - \text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$

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 – sádru vodní součinitel  $w$  v mezí  $0,3$  až  $0,45$  a pro beta sádru  $w=0,7 - 1,0$ . 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, $\text{CaSO}_4$ III

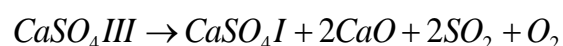
Vzniká dehydratací hemihydrátu ve dvou formách a to  $\alpha - \text{CaSO}_4$  III za teplot 200°C – 220°C a  $\beta - \text{CaSO}_4$  III při 180°C až 200°C, v obou případech za normálního atmosférického tlaku. Formy  $\alpha - \text{CaSO}_4$  III a  $\beta - \text{CaSO}_4$  III jsou od sebe velmi těžko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

### 1.2.2 Anhydrit II, $\text{CaSO}_4$ II

Vzniká zahřátím  $\text{CaSO}_4$  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, vysokopecní struska) s dávkováním do 7% a síranové (síran hlinitý, zinečnatý, draselný) s dávkováním do 3%.

### 1.2.3 Anhydrit I, $\text{CaSO}_4$ 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%.

## 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 těsnící 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]

### 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 je skelný a na štěpných plochách perleťový. Měrná hmotnost se pohybuje okolo  $2300 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ , tvrdost podle Mohsovy stupnice je v rozmezí 1,5 – 2,0. Chemické složení sádrovce je  $\text{Ca}=23,28\%$ ,  $\text{S}=18,62\%$ ,  $\text{O}=55,76\%$ ,  $\text{H}=2,34\%$ . Největší ložiska vznikaly odpařováním mořské vody. Zde vysrážený síran vápenatý  $\text{CaSO}_4$  klesal na dno moře a byl v průběhu času překryt usazeninami draselných a sodných solí. Tímto vzniklým způsobem se označuje primární sádrovec. Jediné naleziště v České republice se nachází v Koreřicích u Opavy. Tuto těžební oblast vlastní firma Gypstrend, s.r.o. Sousední státy mají ložisek o mnoho více ve srovnání s Českou republikou. V Německu to je v oblastech Ralingen, Borcken, Osterode am Harz a Eisleben. V Rakousku Preinsfelde, Gratkome a Bergbau. Na Slovensku Spišská Nová Ves a Gemerká Hôrka. V Polsku to je okolo měst Wieliczka a Bochnia.

## Evidovaná ložiska ČR



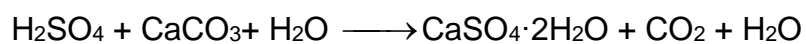
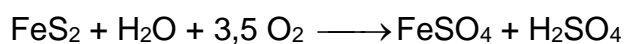
- |                    |          |
|--------------------|----------|
| 1 Kobařice-jih     | 4 Sudice |
| 2 Kobařice-sever   | 5 Třebom |
| 3 Rohov-Strahovice |          |

Obr. 2: Ložiska přírodní vápence v Kobařicích u Opavy



Obr. 3: Ložiska přírodní vápence v okolních státech

Sekundární sádrovec vzniká rozkladem pyritu na kyselinu sírovou, síran železnatý, reakcí s vápencem nebo dolomitem. Jeho ložiska jsou často znečištěna vápencem, dolomitem, anhydritem nebo i oxidy železa. Tyto ložiska se kvůli znečištění liší strukturou a zbarvením sádrovce.



Za uplynulý rok 2012 ve světě nejvíce těží přírodní sádrovec Čína (48 milionů tun, Irán (14 mil. tun), Španělsko (11,5 milionů tun) a USA (9,9 milionů tun). V České republice se v roce 2012 vytěžilo 0,12 milionů tun sádrovce. Celková světová výtěžnost přírodního sádrovce v roce 2012 činila 150 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. Světové rezervy hlavních producentů zemí jsou velké. V roce 2012 těžilo a distribuovalo sádrovec 87 zemí. Ve srovnání s předchozími roky vzrostla výroba o 4 %. Ve světovém měřítku je sádrovec používán pro omítky a výrobu portlandského cementu. Podle Mineral Commodity Summaries 2012 a 2013, viz tab. 1.

Rok 2011				Rok 2012			
Země	Výtěžnost [mil.tun]	Země	Výtěžnost [mil.tun]	Země	Výtěžnost [mil.tun]	Země	Výtěžnost [mil.tun]
Česká republika	0,12	Indie	2,7	Česká republika	0,12	Indie	2,75
USA	9,4	Írán	13	USA	9,9	Írán	14
Alžírsko	1,7	Itálie	4,1	Alžírsko	1,7	Itálie	4,1
Argentina	1,4	Japonsko	5,7	Argentina	1,2	Japonsko	5,7
Austrálie	3,5	Mexiko	3,5	Austrálie	3	Mexiko	3,85
Brazílie	2,4	Polsko	1,3	Brazílie	2,8	Polsko	1,2
Kanada	2,3	Rusko	2,9	Kanada	2,2	Rusko	3,1
Čína	47	Saudská Arábie	2,1	Čína	48	Saudská Arábie	2,3
Egypt	2,4	Španělsko	11,5	Egypt	2,4	Španělsko	11,5
Francie	2,3	Thajsko	8,5	Francie	2,3	Thajsko	10
Německo	2	Turecko	3,2	Německo	2	Turecko	3
Velká Británie	1,7	ostatní země	13,28	Velká Británie	1,7	ostatní země	14,9

**Tab. 1: Výtěžnost přírodního sádrovce za rok 2011, 2012**

## 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  $C_6H_8O_7$ , fluorovodíkové HF, neutralizací kyselých odpadních vod při výrobě titanové běloby  $TiO_2$ . Dalším zdrojem je tzv. fosfasádra, která je získávána při výrobě kyseliny fosforečné



H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> a fosforečnanů z apatitů Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. Hlavním zdrojem České republiky je energosádrovec a chemosádrovec.

### 2.2.1 Energosádrovec

Energosádrovec vzniká jako odpad při odsíření spalin, které produkují tepelné elektrárny spalováním uhlí. Odsíření je chemický děj, při kterém je plynný SO<sub>2</sub> vzniklý spalováním síry v palivu navázán na sorbent a vznikne tuhý CaSO<sub>4</sub>. Jako sorbent je použit uhličitan vápenatý nebo oxid vápenatý. Odsíření lze provádět přímo přidáním sorbentu do paliva, pak odsíření proběhne ještě v ohništi při spalování. Pokud se nepoužije této metody, tak lze spaliny odsířit až za kotlem a to buď metodou mokré vápencové vypírky, nebo takzvaným polosuchým způsobem. Ve většině tepelných elektráren v České Republice je použita právě metoda mokré vápencové vypírky. Důvodem použití této metody pro odsíření je její vysoká účinnost a snížení množství ostatních škodlivin, zejména NO<sub>x</sub>, těžkých kovů, popílků, HF, HCl a dalších toxických sloučenin. Tato metoda spočívá ve sprchování spalin zbavených létavého popílků vápencovou suspenzí ve vodě. Oxid siřičitý vytvoří s vodou kyselinu siřičitou, která se následně zneutralizuje s částicemi vápence na siřičitan vápenatý, který oxiduje vzdušným kyslíkem na síran vápenatý a ten dále krystalizuje. [ 3 ]

Chemicky lze popsat reakce během mokré vápencové vypírky takto:

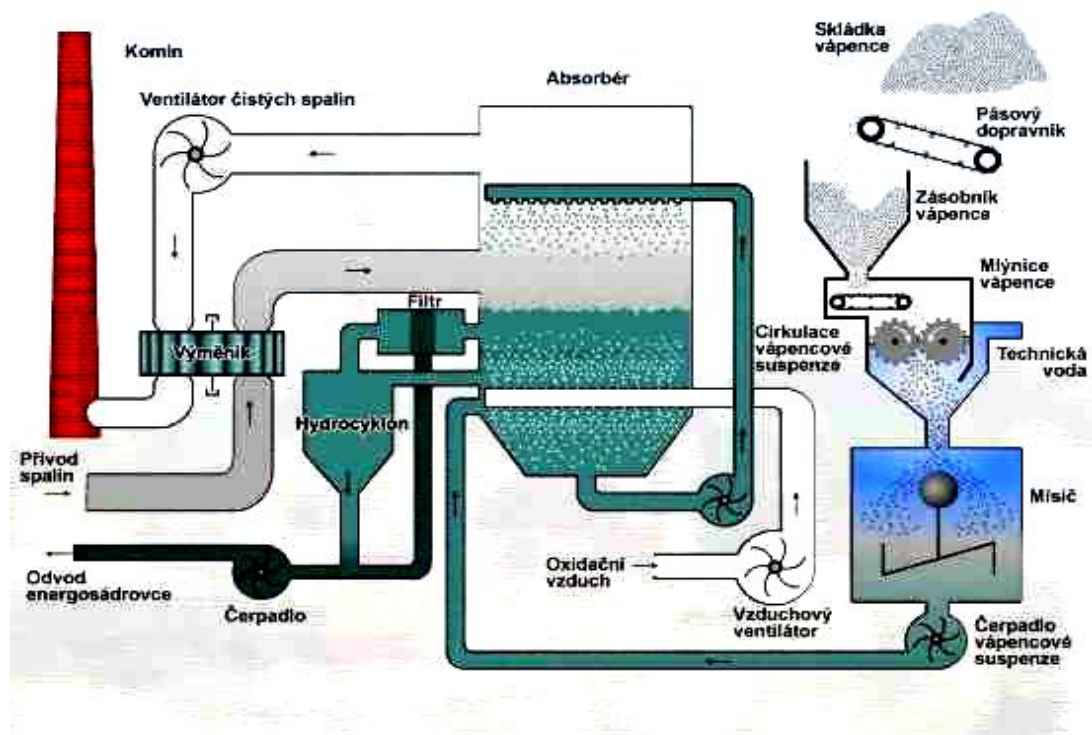
Vznik kyseliny absorbcí vodou:  $SO_2 + H_2O \rightarrow H_2SO_3$

Neutralizace kyseliny:  $CaCO_3 + H_2SO_3 \rightarrow CaSO_3 + CO_2 + H_2O$

Oxidace:  $CaSO_3 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CaSO_4$

Krystalizace:  $CaSO_4 + 2H_2O \rightarrow CaSO_4 \cdot 2H_2O$

Rovnice reakce:  $CaCO_3 + SO_2 + \frac{1}{2}O_2 + H_2O \rightarrow CaSO_4 \cdot 2H_2O + CO_2$



Obr. 4: Schéma přeměny sádrovce na jednotlivé produkty

#### Zdroje energosádrovce

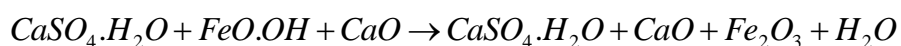
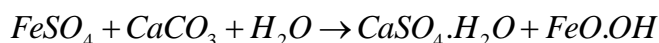
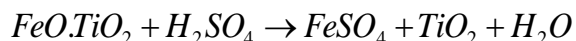
V České republice jsou používány dvě metody na výrobu energosádrovce a to odsířením kouřových plynů z kotlů mokrým způsobem, při kterém spaliny proudí přes vápencovou suspenzi a takzvaná polosuchá metoda, kde se škodliviny ze spalin absorbují na částice vápenné suspenze, které jsou dále vlivem kouřových 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.

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

Tab. 2: Metody odsíření v elektrárnách

### 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 kyselá voda (2. stupeň) do 15 g  $H_2SO_4$  na 1 l  $H_2O$ , silně kyselá (1. B stupeň) 200 g  $H_2SO_4$  na 1 l  $H_2O$  a vyčleněná (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 přemístování sádrovce po skladovací hale a jednak k plnění násypek, které plní buď železniční vagony, nebo nákladní auta.

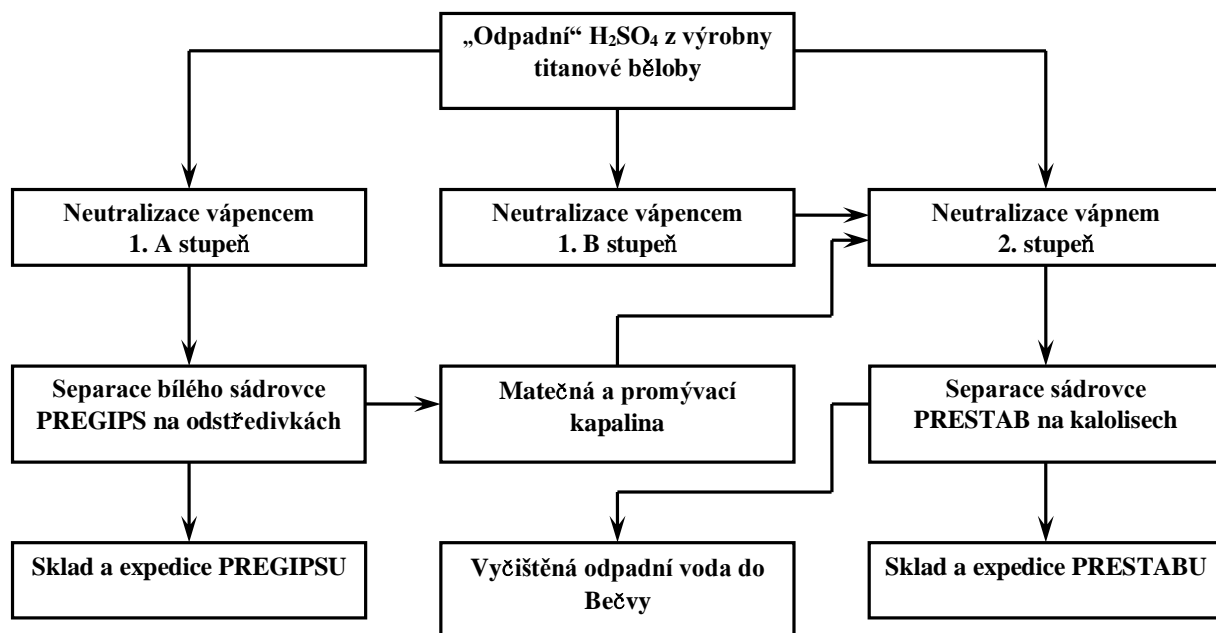
Pokud se podrobněji zaměříme na neutralizaci silně kyselých vod v 1. B stupni. Tak vzniklá suspenze je dopravovaná na 2. stupeň, kde je spolu se slabě kyselými vodami znovu neutralizována vápnem.

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 měřicí 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% [4].

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.



Obr. 5: Schéma výroby v závodu Precheza Přešov

### 2.2.3 Ostatní druhy průmyslových sádrovců

Při výrobě kyseliny citrónové  $C_6H_8O_7$  vzniká rovněž sádrovec, tento však je znečištěn zbytky berlínské modři 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 m<sup>3</sup>. Diskutovalo se o přítomnosti H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> 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 sádro, která dle provedených technologických zkoušek měla velmi dobrou kvalitu, přičemž hypotéza o nevhodném ovlivnění vlastností akcesoricky přítomnou H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> 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 sádro vyžadovalo na straně úpravnictví poměrně velmi náročné těžební mechanismy (rypadla apod.) a na straně závěrečného zpracování vypálené sádry vybudování mlecí a třídící linky.[5]

### 3. Minerály, které mohou vznikat při dehydrataci sádrovce v chloridových roztocích solí

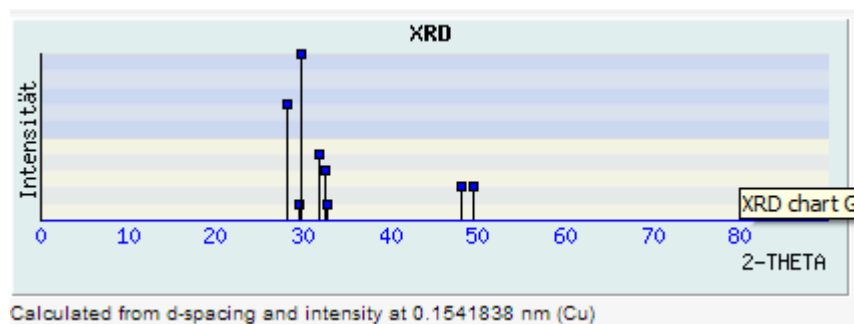
Při výrobě alfa hemihydrátu ve směsném roztoku KCl a NaCl vzniká minerál Görgeyit K<sub>2</sub>Ca<sub>5</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>·H<sub>2</sub>O. Dále při výrobě v roztocích NaCl a CaCl<sub>2</sub> byla nalezena přítomnost minerálu Omongwaitu Na<sub>2</sub>Ca<sub>5</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>·3H<sub>2</sub>O. V roztocích CaCl<sub>2</sub> a NaCl vzniká minerál Bassanit 2CaSO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O.

#### 3.1 Görgeyit K<sub>2</sub>Ca<sub>5</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>·H<sub>2</sub>O

Je vzácný minerál, který má jednoklonnou (monoklinickou) krystalografickou soustavu, kde všechny osy osového kříže jsou nestejně dlouhé, dvě osy spolu svírají libovolný kosý úhel a třetí osa je na ně kolmá. Barva je světlá, více dožluta. Dle Mohsovy stupnice tvrdosti má Görgeyit hodnotu 3,5. Hustota je 2,93 g·cm<sup>-3</sup>. Minerální zastoupení: SO<sub>3</sub>: 55,03 %, CaO: 32,12 %, H<sub>2</sub>O: 2,06 %

Zastoupení minerálu dle rentgenogramu:

$d_{hkl} = 3,164 (70), 3,029 (10), 3,005 (100), 2,817 (40), 2,756 (30), 2,733 (10), 1,896 (20), 1,841 (20) \text{ \AA}$



**Obr. 6. Rentgenogram Görgeyitu**



**Obr. 7: Görgeyitu**

Zdroj: <http://www.mineralatlas.eu/lexikon>

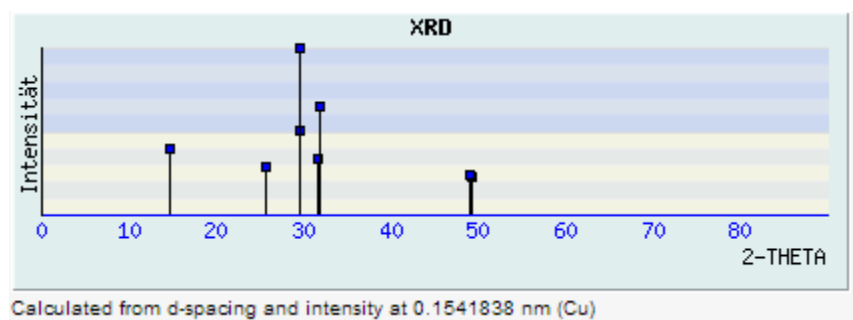
### 3.2 Omongwait $\text{Na}_2\text{Ca}_5(\text{SO}_4)_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Je minerálem velice podobným hemihydrátu síranu vápenatého s monoklinickou krystalografickou soustavou. Hustota minerálu je okolo  $2,72 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ . Barva bezbarva až mléčně bíla s tvrdostí dle Mohse 3,5.

Minerální zastoupení:  $\text{SO}_3$ : 56.16, CaO: 30.82,  $\text{Na}_2\text{O}$ : 5.25,  $\text{K}_2\text{O}$ : 3.21,  $\text{H}_2\text{O}$ : 6.25

Zastoupení minerálu dle rentgenogramu:

$d_{hkl} = 6.028(40), 3.484(29), 3.019(51), 3.014(100), 2.824(34), 2.820(65), 1.853(23), 1.855(24) \text{ \AA}$



**Obr. 8: Rentgenogram Omongwaitu**



**Obr. 9: Omongwait**

Zdroj: <http://www.mineralatlas.eu/lexikon>

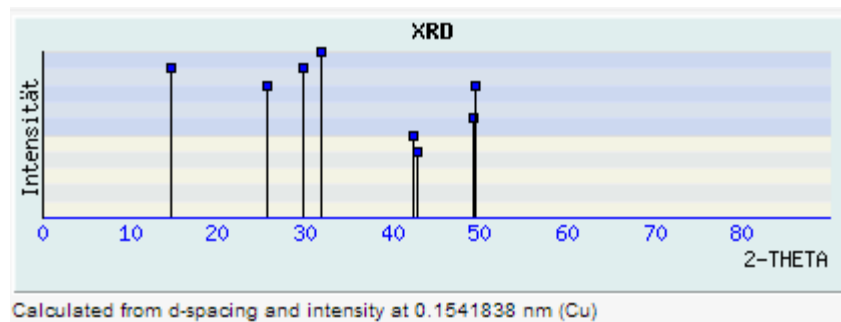
### 3.3 Bassanit $2\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Je minerálem s monoklinickou, pseudohehexagonální krystalografickou soustavou světlé až bílé barvy. Hodnota tvrdostí dle Mohse je 2,76 a hustotou  $2,7 \text{ g cm}^{-3}$ .

Minerální zastoupení:  $\text{SO}_3$ : 55.19,  $\text{CaO}$ : 38.63,  $\text{Na}_2\text{O}$ : 6.21

Zastoupení minerálu dle rentgenogramu:

$d_{hkl} = 3.006 (100), 2.807 (86), 6.00 (70), 1.847 (56), 3.469 (54), 2.139 (22), 3.042 (15) \text{ \AA}$



**Obr. 10: Rentgenogram Bassanitu**



**Obr. 11: Bassanit**

Zdroj: <http://www.mineralatlas.eu/lexikon>



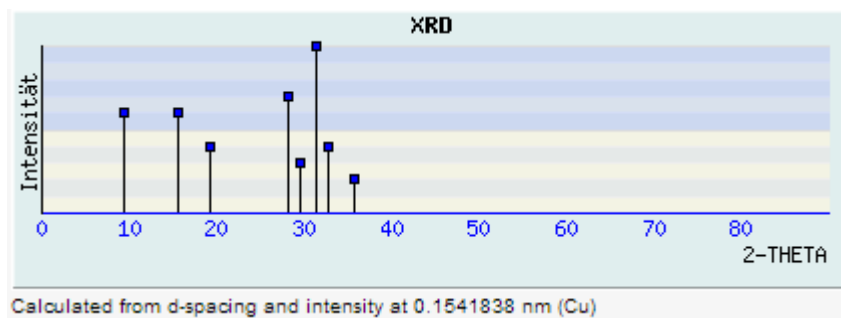
### 3.4 Syngenit $K_2Ca(SO_4) \cdot H_2O$

Minerál s monoklinickou krystalografickou soustavou světlé až bílé barvy. Hodnota tvrdostí dle Mohse je 2,5 a hustotou  $2,58 \text{ g cm}^{-3}$ .

Minerální zastoupení:  $SO_3$ : 48,40, CaO: 17,20,  $H_2O$ : 5,41, K: 5,41

Zastoupení minerálu dle rentgenogramu:

$d_{hkl} = 3.006 (100), 2.807 (86), 6.00 (70), 1.847 (56), 3.469 (54), 2.139 (22), 3.042 (15) \text{ \AA}$



Obr. 12: Rentgenogram Syngenitu



Obr. 13: Syngenit

Zdroj: <http://www.mineralatlas.eu/lexikon>

## 4. Rozdělení sádrových pojiv dle ČSN 722301 a ČSN EN 13279

Třída pojiva	Pevnost v tlaku [N·mm <sup>-2</sup> ]	Třída pojiva	Pevnost v tlaku [N·mm <sup>-2</sup> ]	Třída pojiva	Pevnost v tlaku [N·mm <sup>-2</sup> ]
G - 2	2	G - 6	6	G - 16	16
G - 3	3	G - 7	7	G - 19	19
G - 4	4	G - 10	10	G - 22	22
G - 5	5	G - 13	13	G - 25	25

Tab. 3: Rozdělení sádrových pojiv dle pevnosti v tlaku dle ČSN 722301

Druh pojiva	Označení doby tuhnutí	Tuhnutí v minutách	
		Počátek	Doba
Rychletuhnoucí	A	2	15
Normálnětuhnoucí	B	6	30
Pomalutuhnoucí	C	20	nenormalizuje se

**Tab. 4: Rozdělení sádrových pojiv dle rychlosti tuhnutí dle ČSN 722301**

Druh pojiva	Označení jemnosti mletí	Zbytek na síti s rozměrem otvorů 0,2 mm [%]
Hrubě mleté	I	30
Středně mleté	II	15
Jemně mleté	III	2

**Tab. 5: Rozdělení sádrových pojiv dle jemnosti mletí dle ČSN 722301**

Značení	Symbol
Sádrová pojiva	A
Sádrová pojiva pro vnitřní omítky	B
sádrová malta pro speciální použití	C

**Tab. 6: Druhy sádrových pojiva a malt dle ČSN EN 13279**

## 5. Děje probíhající při hydrataci sádry

Mechanismus tuhnutí a tvrdnutí lze popsat dvěma teoriemi.

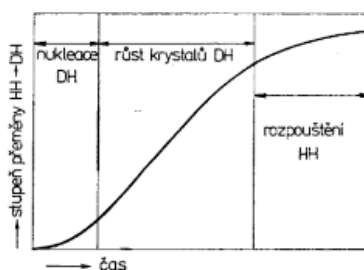
### 5.1 Teorie Le Chatelierova krystalizační

Tuhnutí a tvrdnutí sádry lze vysvětlit pomocí mechanismu krystalizační teorie, kde dochází k rozpuštění  $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ , potom ke vzniku přesyceného roztoku a následně k překrystalizování na  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Dihydrát se začíná vylučovat, protože má menší rozpustnost než hemihydrát, tímto dojde k poklesu množství  $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$  v roztoku a to umožní další rozpuštění do roztoku. Tento proces pokračuje, dokud je přítomen hemihydrát. Krystaly dihydrátu rostou, srůstají a proplétají se.

### 5.2 Teorie fyzikální

Tato teorie rozděluje proces tuhnutí a tvrdnutí do tří period.

V první periodě, tzv. indukční, vlivem lokálních přesycení v roztoku se tvoří zárodky dihydrátu. Hydratace v této periodě je pomalá, lze ji však zrychlit přidáním umělých krystalizačních jader, např. mletým sádrovcem nebo vápencem. Ve druhé periodě, označované jako hlavní, dochází k hydrataci hemihydrátu a k růstu krystalů dihydrátu, které se vzájemně proplétají a srůstají. Prorůstáním krystalů se tvoří mezimolekulární vazby a směs přechází v tuhou látku. Větší zpevnění zajišťuje část sádrovce ve formě gelu, jenž zaplňuje případné mezery. V poslední periodě, tzv. rekrystalizační, dochází k transportu vody do vnitřních částí hemihydrátových zrn. Tato tvorba krystalů dihydrátu probíhá pomalu, dá se však ovlivnit zvýšením teploty, kdy se děj urychlí. Hydratace hemihydrátu na dihydrátu ve vodní suspenzi na čase je zobrazena na schématu obr.12. [6]



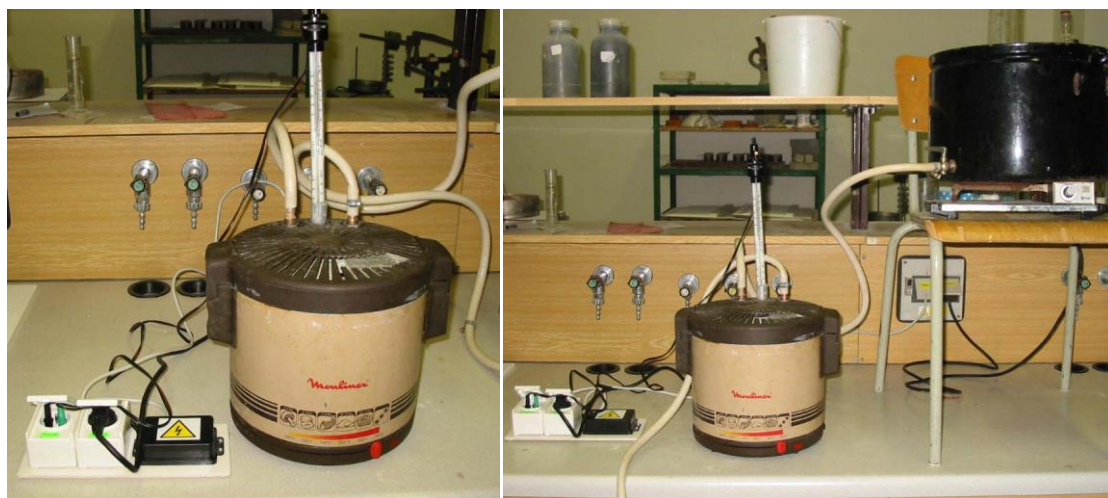
Obr. 14: Časová závislost stupně hydratace ve vodní suspenzi hydrátové sádry

## 6. Laboratorní zařízení na výrobu $\alpha$ – sádry

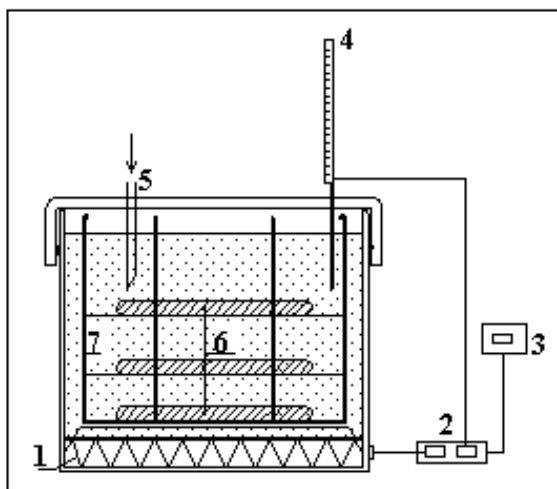
Laboratorní experimentální metoda výroby alfa – sádry má na Ústavu technologie stavebních hmot a dílců Vysokého učení technického v Brně dlouholetou tradici. V této kapitole je shrnuta dosavadní historie vývoje zařízení z původně statické verze s externím sušením až po současný typ dehydratace ve vznosu s integrovanými všemi prvky v jednom zařízení.

### 6.1. I. statická verze laboratorního přístroje na výrobu $\alpha$ – 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 výši 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.



Obr. 15: 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

**Obr. 16: Schéma původního laboratorního zařízení na výrobu alfa – sádry s popisem**



**Obr. 17: Nosič vsázky sádrovce**

## 6.2. II. verze laboratorního přístroje na výrobu $\alpha$ – 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 nová 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.



**Obr. 18: II. verze laboratorního přístroje na výrobu  $\alpha$  – sádry ve vznosu**

### 6.3. III. verze laboratorního přístroje na výrobu $\alpha$ – 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  $\alpha$  – 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.



**Obr. 19: III. verze laboratorního přístroje na výrobu  $\alpha$  – sádry**

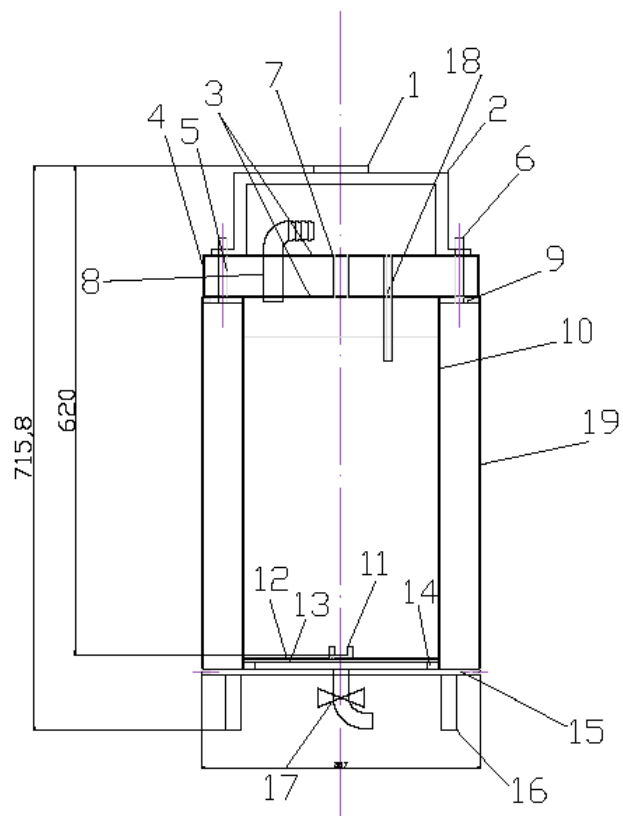
K dehydratační komoře jsou přivařeny tři nohy. Ve spodní části roury je ventil s kohoutek určený pro odvod vody do odsávacího zařízení. Víko má v ose víka je otvor pro průchod hřídele míchadla. Dále je zde otvor, na kterém je navařeno koleno ukončené vrapováním pro nasazení hadice. A otvor s navařenou 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 zasílikonováno, 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 závitů 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  $\mu\text{m}$ , tloušťka vlákna je 30  $\mu\text{m}$  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. 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 šroubovicí 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.



**Obr. 20: 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

**Obr. 21: Jednokomorový dehydrátor s popisem**



Obr. 22: Detail ovládacího zařízení



Obr. 23: Nádoba na odsávání vody

#### 6.4. Srovnání dehydratačních zařízení na výrobu $\alpha$ – sádry

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

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

Tab. 7: srovnání vlastností dehydratačních zařízení

## II. Praktická část

### Cíl diplomové práce

Práce je zaměřena na přípravu alfa hemihydrátu síranu vápenatého beztlakovou metodou dehydratace sádrovce v roztocích chloridových solí. V návaznosti na předchozí práce bylo nutno realizovat dříve navržené změny zařízení, eventuálně navrhnout další zlepšení a ověřit funkčnost modelu v nové konfiguraci. Vyhodnotit průběh dehydratačního procesu a provést jeho optimalizaci na nové aparatuře. Provést sledování vlivu různých roztoků na chemické, mineralogické a fyzikálně mechanické vlastnosti sádry.

### Metodika

Práce bezprostředně navazuje na dlouholetý výzkum v oblasti výrovy alfa sádry v roztoku solí, který je řešen na ÚTHD stavební fakulty. Výsledkem dosavadního výzkumu je mimo jiné i poloprovozní zařízení pro beztlakovou výrobu sádry. Zařízení je ovšem stále ve stádiu vývoje, kdy umožňuje vyrábět poměrně kvalitní alfa sádry, nicméně dosáhnout dobré opakovatelnosti výroby je poměrně obtížné. Náplní práce bylo tedy zefektivnit výrobu hemihydrátu jednak pomocí úprav na samotném zařízení a dále optimalizací dehydratačního procesu. Vědeckým cílem pak bylo porovnat vliv dehydratačních roztoků na bázi  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{NaCl}$  a  $\text{KCl}$  na výsledný produkt, a to při stejné molální koncentraci roztoků. Nutnost porovnat vliv dehydratačních roztoků při stejné molální koncentraci vyplynula ze závěrů přechozího výzkumu, kdy v hydratovaných vzorcích byla zjišťována přítomnost Syngenitu.

Práce byla rozdělena do tří základních etap.

První etapa byla zaměřena na ověření funkčnosti stávajícího zařízení včetně realizace v předchozím výzkumu navržených změn. Cílem etapy bylo popsat a vyhodnotit veškeré problémy vyplývající ze stávající konfigurace přístroje a navrhnout postup odstranění problémů. Vyhodnocení probíhalo jednak vizuálně, kdy byly přímo během výroby sádry popsány problémy s měřením a řízením teploty a problémy spojené s udržením suspenze ve vznosu. Pro kvalitativní hodnocení vzniklého produktu byly využity i metody přímého hodnocení sádry pomocí RTG difrakční analýzy a pomocí Elektronové mikroskopie.

Závěrem etapy I byly na základě výsledků navrženy změny konfigurace stávajícího zařízení.

V druhé etapě byly realizovány změny konfigurace zařízení, a to na základě výsledků, které vyplynuly z etapy č. 1. a dále byla provedena optimalizace procesu výroby alfa sádry na upraveném zařízení. Úprava zařízení sestávala ze změn umístění teplotního čidla, dále odstranění krycího víka a návržení a realizace nového generátoru horké promývací vody.

Optimalizace byla provedena zejména s ohledem na nalezení vhodného dávkovacího poměru mezi sádrovcem a dehydratačním roztokem, tak aby bylo možné udržet celý systém ve vzhledu a omezit tak jeho přehřívání.

Hodnocení provedených změn bylo prováděno opět vizuálně přímo během výroby sádry a stejně jako v předchozím případě i sledováním kvalitativních parametrů produktu pomocí RTG difrakční analýzy a Elektronové mikroskopie a samozřejmě byly sledovány a hodnoceny i fyzikálně mechanické parametry.

Třetí etapa byla věnována sledování vlivu různých dehydratačních roztoků na výsledné parametry hemihydrátu. Pro sledování vlivu roztoků byl použit nový optimalizovaný postup výroby. Oproti dříve provedeným pracím byl zvolen koncepčně nový postup, kdy byl jejich vliv na výsledný produkt hodnocen při stejné molární koncentraci použitých roztoků. Pro hodnocení byly využity metody sledování mineralogického složení, byla sledována morfologie produktu a posuzovány technologické parametry produktu.

## Postup prací

### I. Etapa: Ověření a vyhodnocení funkčnosti stávajícího zařízení

Poslední typ dehydratačního přístroje je výsledkem dlouholetého výzkumu dehydratace sádry na ÚTHD v Brně. Přístroj samotný prošel řadou změn s cílem dosáhnout snadno realizovatelné a zejména opakovatelné výroby kvalitního hemihydrátu. Na základě vyhodnocení závěrů z poslední realizované práce, lze konstatovat, že zařízení je funkční, výroba alfa sádry je na něm realizovatelná, nicméně opakovatelnost výsledků je problematická. Za tímto účelem byla provedena ověřovací zkouška posledního zařízení včetně zapracování posledních navržených úprav. Vizuálně byly pozorovány zásadní nedostatky

dehydratačního zařízení a byly tak potvrzeny závěry z předchozí práce. Toto dehydratační zařízení vykazuje kvalitní a rychlou výrobu alfa – sádry v roztoku chloridových solí. Zásadním zjištěným nedostatkem bylo velmi problematické měření a řízení teploty. Během vizuálního pozorování bylo sledováno a pomocí externího rtuťového teploměru i ověřeno nevhodné rozložení teplot v suspenzi. V daném uspořádání přístroje docházelo k lokálnímu přehřívání a snadnému vyvření roztoku. Podle zjištění měření byly rozdíly teplot v roztoku a na měřicím zařízení v rozdílu 5°C. Druhým zásadním problémem bylo opakované zastavení míchadla a následné sedimentace suspenze. Výsledný produkt byl podroben RTG a REM analýzám a výsledky byly vyhodnoceny. Na základě tohoto dílčího vyhodnocení bylo pro oba zásadní problémy navrženo řešení. Nejprve optimalizovat poměr sádrovce a roztoku a dále vyřešit problematiku řízení a udržení potřebné teploty změnou umístění teplotní sondy pt100.

## II. Etapa: Realizace úpravy dehydrátoru a optimalizace procesu výroby

Hlavním úkolem této etapy byla úprava aparatury určená k dehydrataci sádrovce za vzniku sádry v roztocích chloridových solí na základě výsledku z etapy I. Prvním krokem v rámci etapy II byla optimalizace poměru sádrovce ku roztoku tak aby hustota suspenze umožňovala plynulý chod zařízení bez zastavení. Tato část byla provedena na empiricky, a to postupným snížením poměru sádrovce ku roztoku z původního 1:1,5 na poměr 1:2. Tímto krokem bylo významně omezeno lokální přehřívání suspenze. Pro řešení problematiky měření a řízení teploty byl v této fázi zpracován návrh nového umístění sondy pt100 taky, aby sonda byla po celou dobu v kontaktu se suspenzí, a to v jiné než povrchové vrstvě suspenze. Navržené řešení bylo následně realizováno a ověřeno. Tímto úkonem byl kompletně odstraněn problém s přehříváním roztoku. Na základě prvotního ověření poslední úpravy byla v rámci této etapy navržena a provedena ještě jedna úprava zařízení, a to odstranění krycího víka dehydrátoru. Jako největší kladné hledisko této úpravy lze brát perfektní manipulaci s teplotní sondou, zejména možnost jejího umístění hluboko v roztoku a omezení tvorby pěn v povrchové vrstvě suspenze. V rámci vyhodnocení efektivity navržených změn byla provedena opakovaná kontrola distribuce teplot v suspenzi pomocí ručního

teploměru. V průběhu prací realizovaných v rámci etapy II vyvstal ještě jeden zásadní problém, který vyplýval z konstrukčního řešení přístroje. Zásadním krokem nutným pro produkci kvalitní sádry je promývací fáze. Z důvodu významného zlepšení procesu výroby v průběhu etapy II se projevila zásadním způsobem nedostatečná kapacita dosud využívaného generátoru promývací vody. Bylo tedy přistoupeno k řešení této problematiky návrhem generátoru nového. Navržený způsob inovace spočívá v nerezovém zásobníku na vodu o objemu 22 litrů, který je schopen díky zvolenému indukčnímu ohřevu dosáhnout velmi rychle na bodu varu a tuto teplotu i udržoval. Nově byl vyřešen i problém propojení generátoru s dehydrátorem tak aby nedocházelo k poklesu teploty promývací vody pod bod ekvivalence rozpustnosti dihydrát- hemihydrát. Tímto způsobem byly odstraněny zbytky chloridových solí, které se v produktu dříve vyskytovaly. Návrh byl posléze realizován a jeho funkčnost byla opět ověřena. Provedením všech uvedených kroků bylo odstraněno přehřívání roztoku a podstatně byla vylepšena promývací fáze. Výroba beztlakovým způsobem v této nové konfiguraci je nyní kontinuální a přesná. Kromě vizuální kontroly a kontroly měření teplot, byly v průběhu vývoje zařízení po každé realizované změně opakovaně sledovány i mineralogické a fyzikálně mechanické parametry vznikajícího produktu.

### III. Etapa: Sledování vlivu dehydratačních roztoků

Sledování vlivu různých dehydratačních roztoků na výsledné parametry hemihydrátu bylo provedeno na zařízení upraveném v průběhu etapy II. Pro výrobu alfa sádry byl použit optimalizovaný postup výroby. Pro sledování vlivu roztoků byl oproti dříve provedeným pracím, kdy byla koncentrace roztoku uváděna v hmotnostních procentech Voda:Sůl, byl zvolen koncepčně nový postup, kdy byl jejich vliv hodnocen při stejné molální koncentraci. Jako výchozí roztok pro srovnání koncentrací různých roztoků byl zvolen dříve ověřený směsný roztok KCl-NaCl. Tento dvousložkový roztok je připraven v hmotnostním poměru složek 25% KCl a 75% NaCl. Výchozí hmotnostní koncentrace pro přepočítání byla zvolena 20% hmotnostních. Pomocí molálních hmotností byla pro tento roztok vypočtena jeho molální koncentrace. Pro tuto molální koncentraci pak byly vypočteny hmotnostní poměry dávkování ostatních solí, a to NaCl a CaCl<sub>2</sub>.

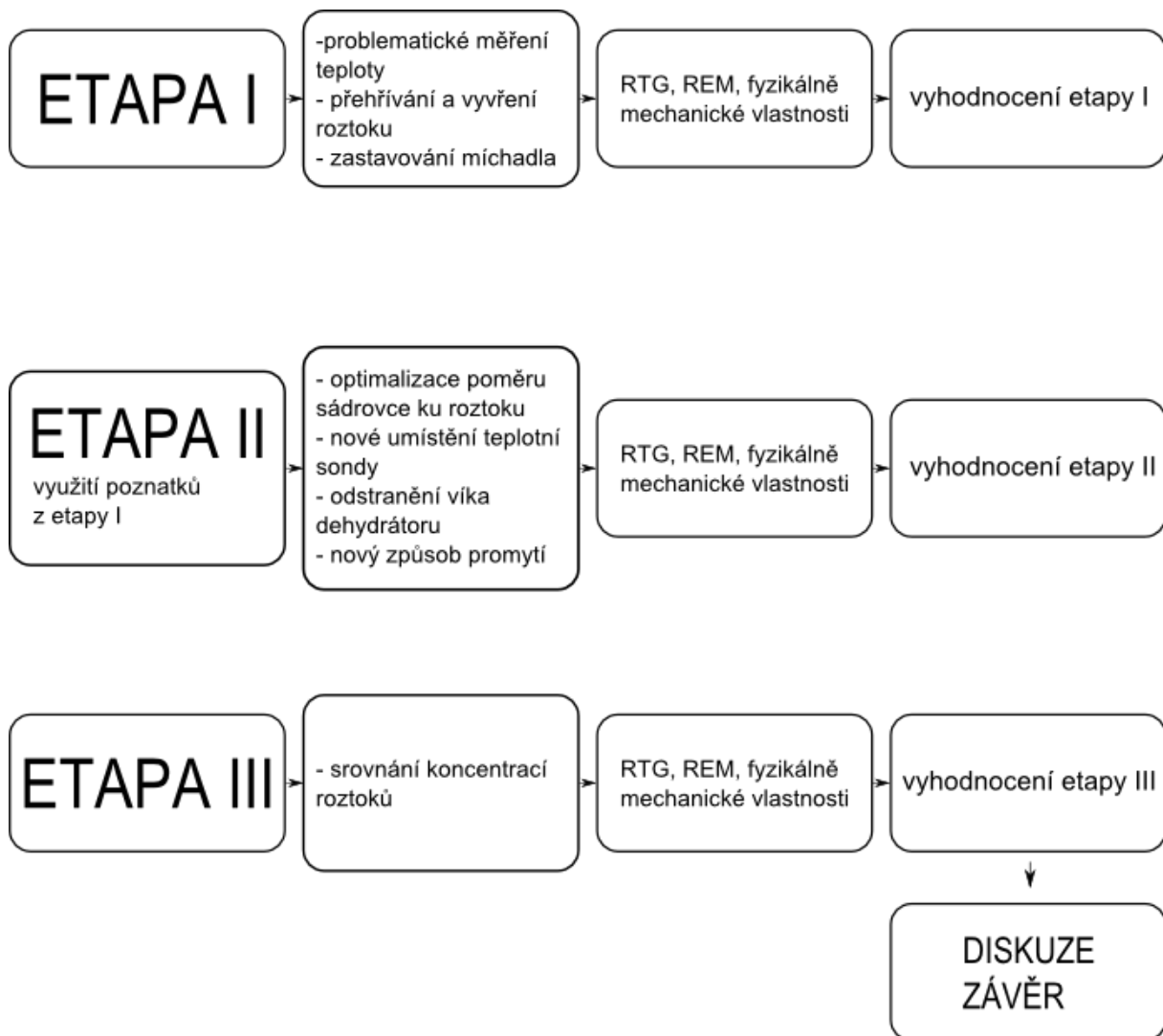
Složení výsledných roztoků přepočtené opět na hmotnostní dávkování a zaokrouhlené na technologicky přijatelnou úroveň je uvedeno v tabulce 8.

	KCl : NaCl	CaCl <sub>2</sub>	NaCl
hmotnostní koncentrace [ % ]	20	32	25

**Tab. 8: Výsledné hodnoty dehydratačních roztoků**

Pro výrobu sádry byl zvolen jednotný dehydratační režim 103°C, a to s ohledem na udržitelnost uvedené teploty v roztoku KCl NaCl. Pro všechny tři typy roztoků byly připraveny vzorky ve dvou šaržích, a to z důvodu vyhodnocení reprodukovatelnosti výrobního postupu. V průběhu dehydratace bylo prováděno hodnocení nutné doby přeměny dihydrátu na hemihydrát, pravidelnými odběry vzorků v čase po 15 minutách až do doby dehydratace 90 minut. Dále byly provedeny odběry po ukončeném promytí produktu a po jeho vysušení. Vzorky odebrané ve fázi dehydratace a promytí byly z důvodu zastavení hydratačních procesů umrtveny trojnásobným vymytím v etanolu a následným vymytím v acetonu. Průběh dehydratace byl hodnocen pomocí RTG difrakční analýzy a pomocí přímého sledování morfologie metodou elektronové mikroskopie. Závěrem bylo provedeno i sledování fyzikálně mechanických parametrů na připravených vzorcích. Vyrobená alfa sádra byla z důvodu úpravy velikosti zrn podrobena mletí ve vibračním laboratorním mlýně po dobu 15 sekund. Ze sádry upravené mletím byly připraveny vzorky pro vyhodnocení vodního součinitele a mechanických parametrů zároveň byly připraveny i vzorky upravené ztekucující přísadou Melment. Velikost použitých trámečků byla 20x20x100 mm. Tyto vzorky byly rovněž podrobena fyzikálně mechanickým zkouškám. Závěrem bylo provedeno vyhodnocení výsledků vlivu různých typů roztoků o stejné molální koncentraci na parametry připravené sádry.





Obr. 24: Postup prací

## 1. Použité suroviny

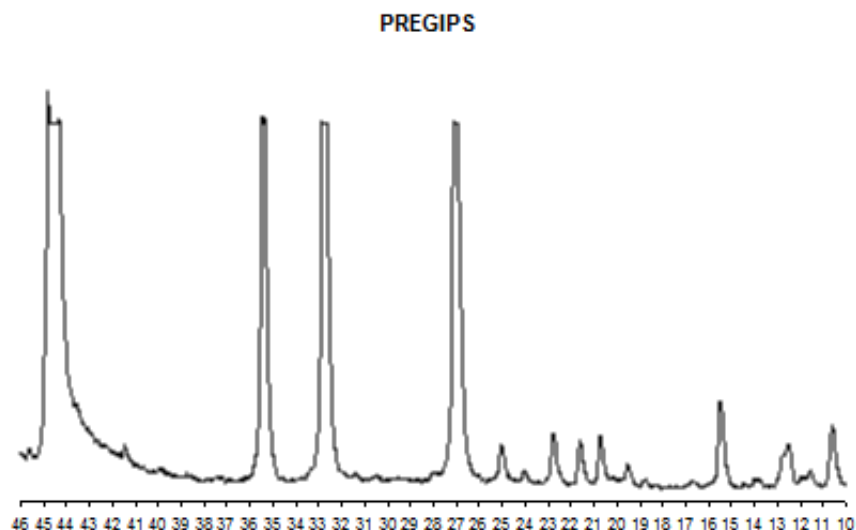
Pro ověření funkčnosti zařízení byly použity dříve použité suroviny chemosádrovec Pregips a chloridové soli KCl. Dříve uskutečněnými experimenty se prokázalo, že dehydratace sádrovce v dehydratačním roztoku na bázi čistého KCl nevede ke tvorbě hemihydrátu síranu vápenatého, ale ke tvorbě podvojného síranu vápenatodraselného monohydrátu,  $K_2Ca_5(SO_4)_6 \cdot H_2O$ , mineralogicky görgeyitu. Navazujícími studii však bylo nalezeno řešení tohoto problému, spočívající v použití směsného dehydratačního roztoku na bázi KCl a menšího podílu NaCl. Pro sledování vlivu různých typů dehydratačních roztoků na produkt byly využity čisté chloridové soli  $CaCl_2$  a NaCl.

### 1.1 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 6%.

**Tab. 9: Chemická analýza použitého sádrovce**

složka	hm. %
$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	> 84,0
$H_2O$	< 11,0
$CaSO_3$	< 2,4
$TiO_2$	< 1,2
$SiO_2$	< 0,6
$Al_2O_3$	< 0,4
$Fe_2O_3$	< 0,3
ostatní anorganické látky	< 0,1
organické látky	žádné
nebezpečné látky	žádné



**Obr. 25: Rentgenogram použitého sádrovce**

#### 1.2. Chlorid sodný NaCl

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

#### 1.3. 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.

#### 1.4. Chlorid vápenatý CaCl<sub>2</sub>

K výrobě roztoku byl použit bezvodný granulovaný s obsahem min. 97 %, nečistotami 0,01 % a velikosti částic 1 – 6 mm.

#### 1.5. Citran sodný

Při zjišťování vodního součinitele pro přípravu kaše normální konzistence byl použit retardační roztok ve formě 1% vodného roztoku dihydrátu citranu sodného C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Na<sub>3</sub>O<sub>7</sub>·2H<sub>2</sub>O.

### 1.5. Melment

Je plastifikační přísada do betonech a maltových směsí na bázi vodorozpustné melaminformaldehydové pryskyřice. Při použití přísady je možné snížení záměsové vody až o 15 % při zachování původní zpracovatelnosti. Vlastnosti viz. tab.10.

vzhled	čirý až nažloutlý
hustota	1120 ± 30 kg·m <sup>-3</sup>
sušina	20 ± 1 hm. %
pH	9 - 11,4
Max. obsah chloridů:	0,1 % hm.
Max. obsah alkálií	8 % ekv. Na <sub>2</sub> O

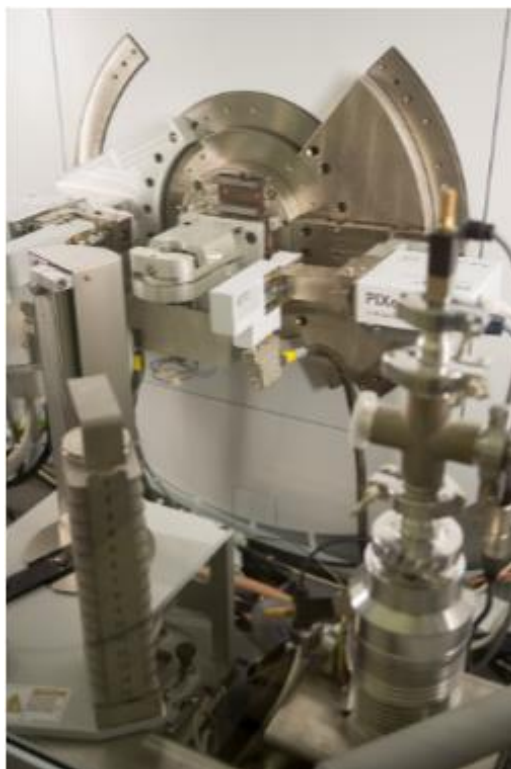
**Tab. 10: vlastnosti plastifikační přísady**

## 2. Přístroje a vybavení

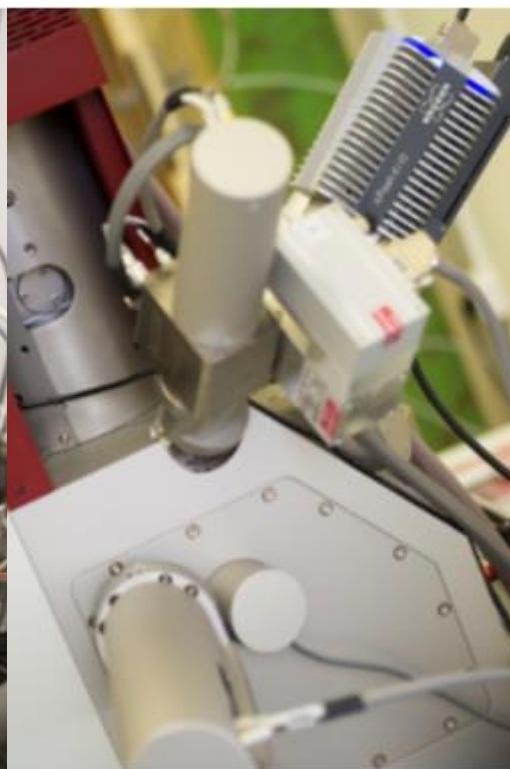
Mletí vzorků vyrobené sádry se provádělo na laboratorním vibračním mlýnku. Sušení vzorků bylo prováděno v laboratorní sušárně s rozsahem nastavitelné teploty 50 až 220°C. Dále byly použity laboratorní váhy Kern s váživostí do 3200 g s přesností 10 g. Doba tuhnutí byla stanovena na Vicatovu přístroji 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 a obrázky z mikroskopu byly provedeny taky na Ústavu stavebních hmot a dílců. Elektronový mikroskop REM Tescan Mira 3 s aktivním elektronickým antivibračním systémem. Přístroj umožňuje pozorovat objekty se zvětšením 1 × až 1.000.000 ×. Mikroskop je vybaven detektory SE, BSE, CL a LVSTD pro práci ve vysokém a nízkém vakuu. Dále je doplněn o EDX analyzátor Bruker pro prvkovou analýzu. Přístroj umožňuje měření vzorků v environmentální podobě (vlhké vzorky). Rentgenogramy byly provedeny multifunkčním difraktometrem XRD Panalytical Empyrean s Cu-Kα katodou a píčkou HTK 2000. Ruční ověření správnosti měření teploty bylo provedeno rtuťovým teploměrem.



**Obr. 26: Zařízení na zjišťování kaše normální konzistence**



**Obr. 27: XRD Panalytical Empyrean**



**Obr. 28. REM Tescan Mira 3**

## 2. Vyhodnocení výsledků

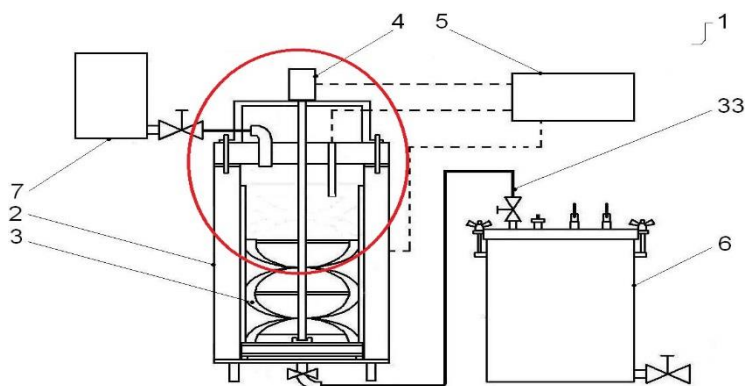
### 2.1. Etapa I - Ověření a vyhodnocení funkčnosti stávajícího zařízení

Pro provedení ověřovacích zkoušek a vyhodnocení funkčnosti bylo použita poslední verze dehydratačního přístroje, včetně zapracovaných posledních úprav.

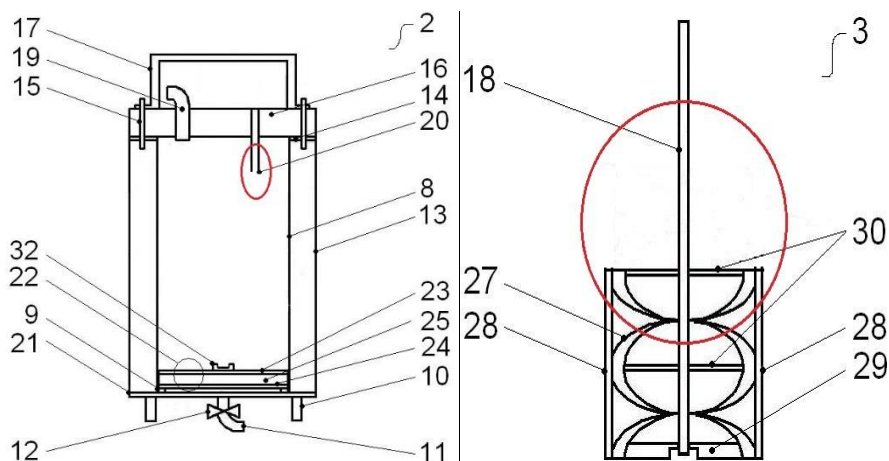
#### 2.1.1 Popis stávajícího zařízení

Výkres dehydratačního zařízení je zobrazen na obr. 26. Na nákrese je vidět poslední realizovaná změna, a to zkrácení míchadla. Dehydratační zařízení 1 je tvořené dehydrátorem 2 s v něm uloženým míchadlem 3 propojeným s pohonnou jednotkou 4, řídicí stanicí 5, jímací nádobou 6 a teplovodního generátorem 7. Dehydrátor 2 se skládá z vnitřního nerezového pláště 8 stočeným do tvaru roury, ke kterému je zespod přisazeno dno 9 s nohama 10. Dno 9 je uprostřed opatřeno nezobrazeným otvorem s přisazeným nerezovým kolenem 11 s nerezovým kulovým ventilem 12. Po obvodu dna 9 jsou provedeny nezobrazené otvory se závity pro přišroubování vnějšího krycího pláště 13 obklopujícího zevně vnitřní nerezový plášť 8. Vnější krycí plášť 13 je v představeném provedení zhotoven z plechu tloušťky 0,8 mm a stočený do tvaru válce. Ten působí jako tepelná izolace a ochrana uživatele před možným popálením. Na horní hraně vnitřního nerezového pláště 8 a horní hraně vnějšího krycího pláště 13 je usazen horní lem 14. Vnější krycí plášť 13 je s horním lemem 14 a dnem 9 výhodně propojen a zatěsněn speciálním tmelem označovaným jako LOXEAL. Lem 14 je po svém obvodu opatřen nezobrazenými otvory se závity, určenými k uchycení krycího pláště 13. Horní strana lemu 14 je dále opatřena závitovými tyčemi 15, v našem případě třemi, pro uchycení víka 16 a držáku 17 pohonné jednotky 4. Víko 16 je dvojstěnné v našem případě se sedmi nezobrazenými kruhovými otvory a průměrem 354 mm. Tři otvory jsou souosé se závitovými tyčemi 15, určené k jejich vsunutí a tedy k pevnému propojení víka 16 s lemem 14. Další čtyři otvory jsou provedeny v čelní ploše víka 16, z nichž jeden je proveden v ose dehydrátoru 2 a další je čtvercový. Otvor provedený v ose dehydrátoru 2 sloužící k průchodu hřídele 18 míchadla 3, podrobně zobrazeného na obr. 3. Jeden z otvorů je opatřen kolenem 19 ukončeným vrapováním pro nasazení nezobrazené hadice. Jiný z otvorů slouží k usazení teploměru 20. Čtvercový otvor opatřený

jednoduchým čtvercovým víkem je určen k odběru vzorků a k dávkování surovin do dehydrátoru 2. Pohonná jednotka 4 s převodovkou je k dehydrátoru 2 připevněna pomocí držáku 17. Tento způsob jejího uchycení zajišťuje přesné vedení míchadla 3 a dokonalý přenos kroutícího momentu do míchané směsi. Dno 9 je na vnitřní straně dehydrátoru 2 opatřeno prstencem 21 na němž je uloženo filtrační dno 22 zhotovené ze silného děrovaného plechu 23 a tenkého děrovaného plechu 24. V představeném případě je tloušťka silného děrovaného plechu 23 4 mm a tenkého děrovaného plechu 24 0,8 mm. Silný děrovaný plech 23 je dále opatřen nezobrazenými otvory se závity pro přišroubování tenkého děrovaného plechu 24. Mezi plechy 23 a 24 je umístěna filtrační vložka 25. Filtrační vložka 25 je z tkaného materiálu, výhodně polyamidového technického síta typu „UHELON 130T“. Velikost oček takového síta je 42 mm. Tloušťka vlákna je 30 mm a podíl volné plochy síta je 30%. Filtrační vložka 25 je jednostranně přitěsněna k silnému děrovanému plechu 23 např. pomocí silikonového tmelu. Prsteneц 21 má v představeném případě vnitřní průměr 220 mm a vnější průměr 250 mm. Filtrační dno 22 je na své horní ploše dále opatřeno ložiskem 32 pro uložení míchadla 3. Míchadlo 3 je provedeno jako pásové míchadlo se dvěma šroubovicemi 27 opatřenými stírátky 28 a v dolní části doplněné míchadlem se zakřivenými lopatkami 29, např. typu Pfaudler. Šroubovice 27 může být i jiný počet. Svislá stírátka 28 jsou ke šroubovicím 27 uchycena kyvně. Zakřivené lopatky 29 jsou určeny k rozhánění suspenze v radiálním směru ke stěnám dehydrátoru 2 a šroubovice 27 k transportu suspenze k hladině, kde se obrací a podél hřídele 18 putuje zpět ke dnu dehydrátoru 2. Dehydrátor 2 je mezi vnitřním pláštěm 8 a vnějším pláštěm 13 opatřen nezobrazeným topením. Jak již bylo zmíněno výše je pro důkladné promytí dehydratační zařízení 1 opatřeno jímací nádobou 6 provedenou z nerezové oceli. Víko 34 jímací nádoby 6 je těsně uzamčeno pomocí šroubů s křídlovými maticemi 35. Jímací nádoba 6 umožňuje velmi rychlé a efektivní odsátí roztoku soli a zároveň jeho zachycení pro další zpracování. Jímací nádoba 6 je dále opatřena rychlospojkou 37 pro napojení hadice k odsávání odpadního produktu, rychlospojkou 38 pro odsávání vzduchu pomocí vývěvy a výpustným ventilem 39 určenému k vypuštění jímací nádoby 6.



Obr. 29.: Schéma celkové zařízení v původním stav



Obr. 30: Řez dehydrátorem

Obr. 31: Míchadlo

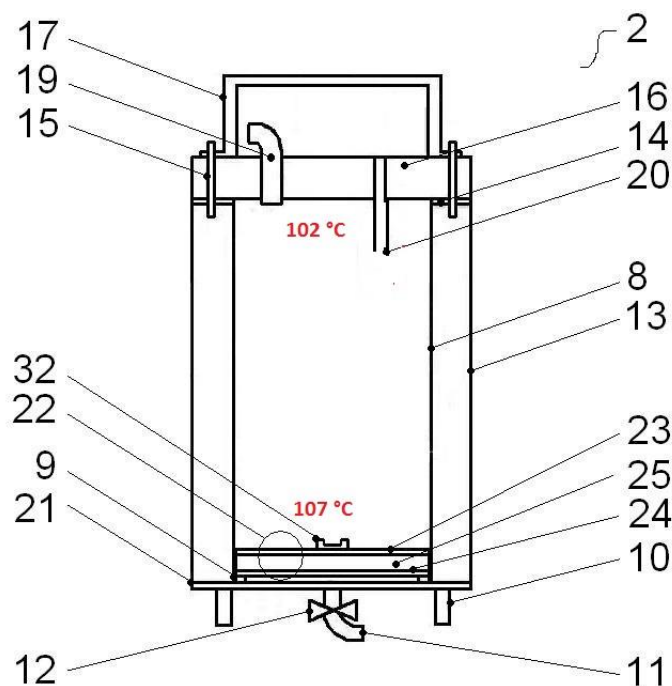
1	Jednokomorové dehydratační zařízení	19	Ventil k osazení hadice
2	Dehydrátor	20	Otvor k osazení teploměru
3	Míchadlo	21	Prstenec filtračního dna
4	Pohonná jednotka	22	Filtrační dno
5	Řídicí stanice	23	Děrovaný plech
6	Jímací nádoba	24	Děrovaný plech
7	Tepl vodní generátor	25	Filtrační vložka
8	Vnitřní plášť	27	Šroubovice míchadla
9	Dno dehydrátoru	28	Stínadla míchadla
10	Nohy dehydrátoru	29	Zakřivené lopatky
11	Nerezové koleno	30	Tyče přichycení míchadla
12	Nerezový kulový ventil	32	ložisko míchadla
13	vnější plášť	33	Chemicky odolná hadice
14	Horní lem dehydratačního zařízení	34	Víko jímací nádoby
15	Závitová tyče	35	Křídlová matice těsnění
16	Uchycení víka	36	Náhradní konektor
17	Držák pohonné jednotky	37	Rychlospojka pro napojení hadice k odsávacímu zařízení
18	dolní konec hřídele míchadla	38	Rychlospojka pro odsávání vzduchu pomocí vývěvy
		39	Vypouštěcí ventil

Tab. 11: Popis zařízení



### 2.1.2 Popis a vyhodnocení poslední verze dehydratačního zařízení

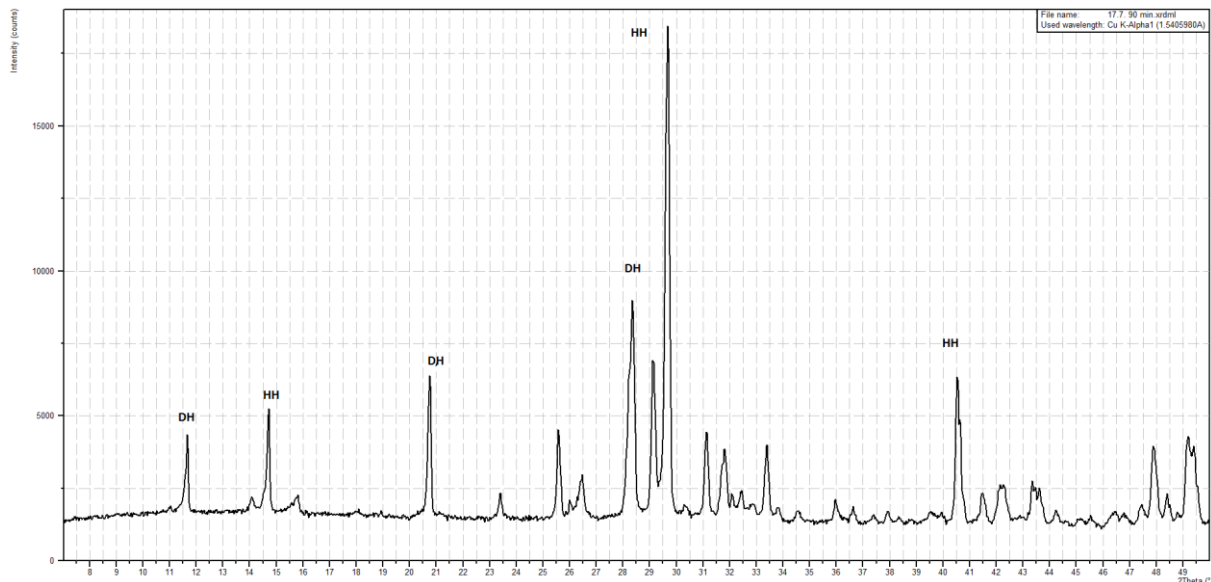
Pomocí ověřovací zkoušky byla ověřena funkčnost posledních úprav provedených dehydratačním zařízením. Pro ověření byl použit nejčastěji používaný roztok KCl a NaCl v poměru 75:25 a koncentraci 20 % hmotnostně. Vizualně byly pozorovány zásadní nedostatky dehydratačního zařízení a byly tak potvrzeny závěry z předchozí práce. Nedostatky dehydratačního zařízení a jejich negativní vliv na výsledný produkt byly rovněž prokázány pozorováním fázového složení produktu pomocí rentgenové difrakční analýzy a rastrovacího rentgenového zařízení. Zásadním zjištěným nedostatkem bylo velmi problematické měření a řízení teploty. Během vizuálního pozorování bylo sledováno a pomocí externího rtuťového teploměru i ověřeno nevhodné rozložení teplot v suspenzi. V daném uspořádání přístroje docházelo k lokálnímu přehřívání a snadnému vyvření roztoku, které se dělo při překročení teplotní hranice 103°C. Po provedení ručního měření bylo zjištěno, že rozdíl teplot v roztoku a měřícím zařízením jsou až 5°C, viz. obr.29.



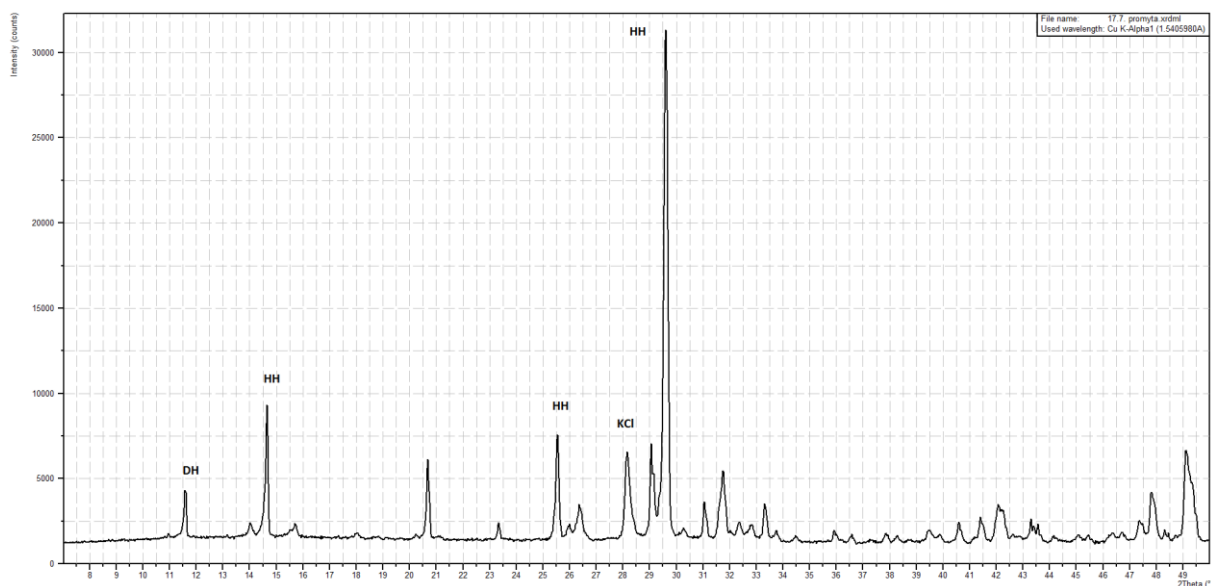
Obr. 32: Rozdíly teplot měření v přístroji

Druhým zásadním problémem bylo opakované zastavení míchadla a následné sedimentace suspenze. Hlavním důvodem tohoto vyskytlého problému, bylo velké množství navážky sádrovce. Motor míchadlu v tomto uspořádání nemá dostatečný výkon rozmíchání kaše, z finančních důvodů nebylo možné provést

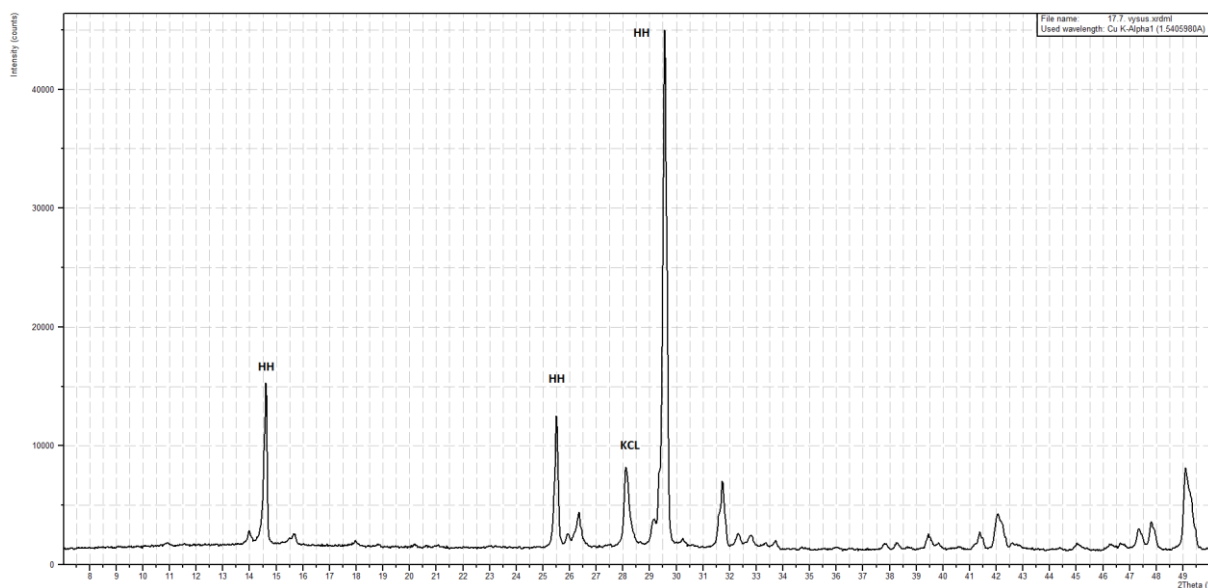
výměnu motoru o výkonu 120 W za výkonnější verzi, proto bylo navrženo problém míchadla řešit optimalizací poměru dávkování sádrovce a roztoku. Produkt vyrobený na této verzi zařízení byl podroben RTG ve fázi ukončení dehydratace, promytí, ukončení, viz.obr. 31,32,33.



Obr. 33: Rentgenogram vzorku 1 v čase 90 minut

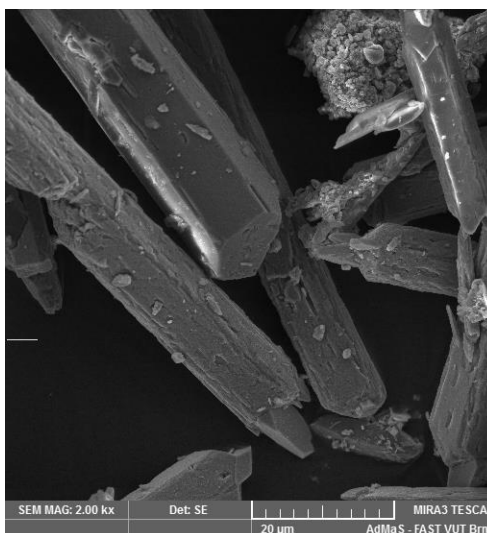


Obr. 34: Rentgenogram vzorku 1 po promytí



**Obr. 35: Rentgenogram vzorku 1 po vysušení**

Z rentgenogramu po 90 minutách dehydratace je patrné, že ve vzorku je přítomen kromě hemihydrátu HH je přítomen i sádrovec DD, tento stav byl nezměněn i po 105 minutách dehydratace. Ve vzorku po promytí je stav nezměněn, nicméně KCl je stále detekován. Po vysušení je přítomen hemihydrát, ale lze očekávat, že část vzorku bude ve formě modifikace beta hemihydrátu síranu vápenatého způsobené sušením. Tento předpoklad by potvrzen i sledováním rastrovací elektronovou mikroskopií při zvětšení 2000 x, viz.obr. 33.



**Obr. 36. REM vzorku 1, zvětšeno 2000 x**

Je zde pozorována značné poškození jinak dobře vyvinutých zrn alfa sádry. Ve vzorku je rovněž pozorována přítomnost beta modifikace. Uvedeným zjištěním odpovídají i technologické vlastnosti, jako je vodní součinitel a pevnosti v tlaku, viz. tab. 12.

		<b><i>Roztok KCl+NaCl</i></b>
<b>Sledovaná vlastnost</b>	c=20 %, t=90 min	
<b>rozliti [ mm ]</b>	183	
<b>vodní součinitel [ - ]</b>	0,44	
<b>počátek doby tuhnutí [ min:s ]</b>	7:59	
<b>počátek doby tvrdnutí [ min:s ]</b>	13:10	
<b>Pevnost</b>		
<b>v tlaku <math>R_c</math> [ N·mm<sup>-2</sup> ]</b>	<b>2 hodiny</b>	8,5
	<b>1 den</b>	6,9
	<b>3 dny</b>	6,5
	<b>7 dní</b>	7,4
	<b>28 dní</b>	9,1
<b>Pevnost</b>		
<b>v tahu za ohybu <math>P_f</math> [ N·mm<sup>-2</sup> ]</b>	<b>2 hodiny</b>	3,5
	<b>1 den</b>	3
	<b>3 dny</b>	4
	<b>7 dní</b>	4
	<b>28 dní</b>	5,3
<b>Objemová hmotnost</b>		
<b><math>\rho</math> [ kg·m<sup>-3</sup> ]</b>	<b>2 hodiny</b>	1623
	<b>1 den</b>	1651
	<b>3 dny</b>	1674
	<b>7 dní</b>	1683
	<b>28 dní</b>	1713

**Tab. 12: Technologické vlastnosti vzorku 1**

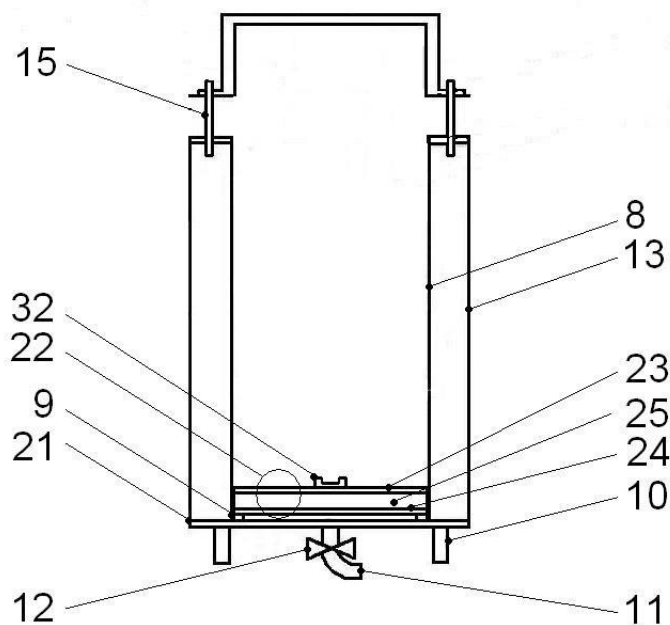
## 2.2 Etapa II - Realizace úpravy dehydrátoru a optimalizace procesu výroby

### 2.2.1 Realizace změn

Na základě objektivních zjištění bylo tedy nejprve přikročeno k optimalizaci dávkování složek. Z původní navážky o hmotnosti 9,8 kg sádrovce a 14,8 kg dehydratačního roztoku, kdy poměr činil 1:1,5, dále byla postupně snižována hmotnost sádrovce až na 6 kg sádrovce a 12,8 kg dehydratačního roztoku, výsledný optimalizovaný poměr činil tedy 1:2. Výsledný poměr byl opakovaně prověřen a vyhodnocen jako vyhovující pro udržení suspenze ve vnosu po celou dobu výroby.

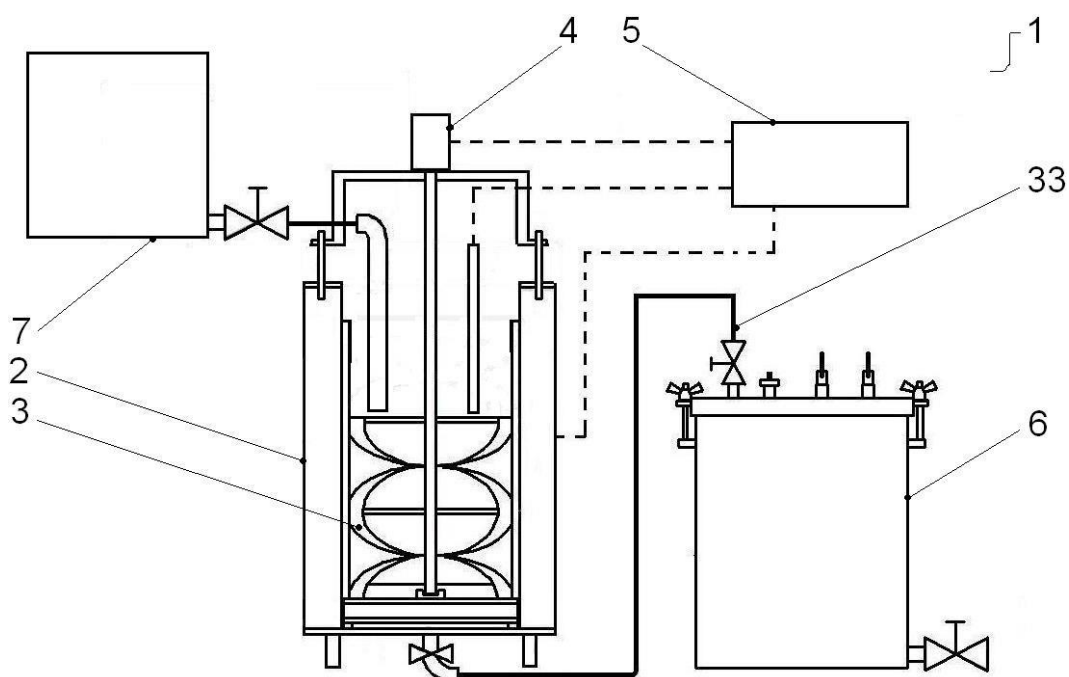
Pro vyřešení problematiky řízení teploty bylo nutné navrhnout konstrukční úpravy zařízení.

Jako hlavní inovace bylo navrženo odstranění horního víka dehydratačního zařízení, viz. obr. 34.



Obr. 37: Řez dehydrátorem po úpravě

Toto řešení umožňuje lepší vizuální kontrolu nad výrobou sádry, mimo jiné byl díky tomuto vylepšení odstraněn problém s napěněním dehydratačního roztoku, který byl jedním z průvodních jevů vyvření vsázky mimo aparaturu. Zmíněné řešení také umožnilo navrhnout a realizovat změnu umístění teplotní sondy pt100, viz. obr 35.

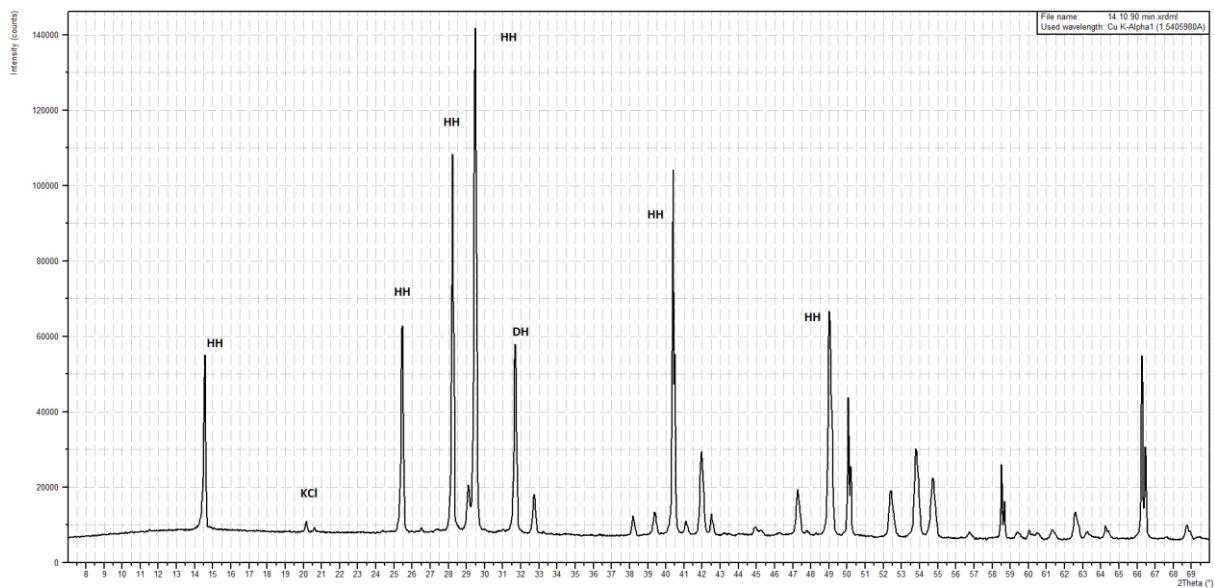


**Obr. 38: Celkový pohled na upravenou aparaturu**

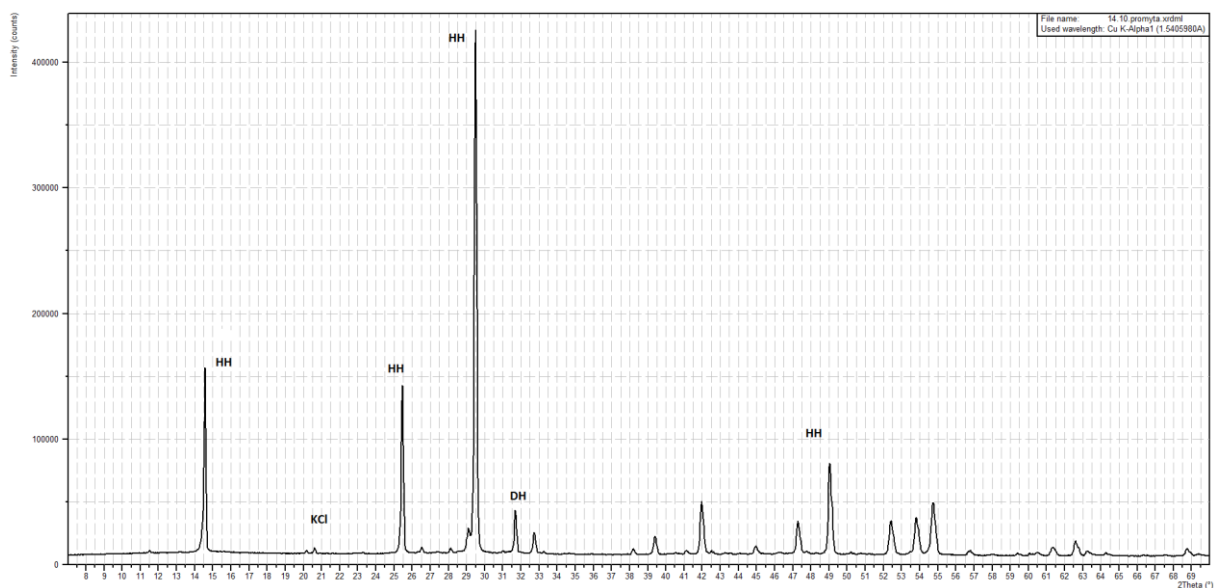
Navržené a realizované řešení významným způsobem zlepšilo obsluhu přístroje a výrazně usnadnilo výrobu hemihydrátu. Z technologického hlediska lze pozitivně vyhodnotit zejména možnost lepší manipulovatelnost se vsázkou. Opakovaně bylo rovněž ověřeno nezávislým rtuťovým teploměrem, že řízení teploty je bezchybné v celém objemu vsázky.

V průběhu provádění ověřovacích zkoušek v nové konfiguraci dehydrátoru, však vyvstal nový zásadní problém spojený s nedostatečnou rychlostí dodávky promývací vody. Nová konfigurace totiž umožňuje rychlejší a efektivnější výrobu, zejména v promývací fázi, protože trvalým udržením suspenze ve vznosu bez rizika poklesu teploty výrazně narostla rychlost odsávání dehydratačního roztoku do jímací nádoby.

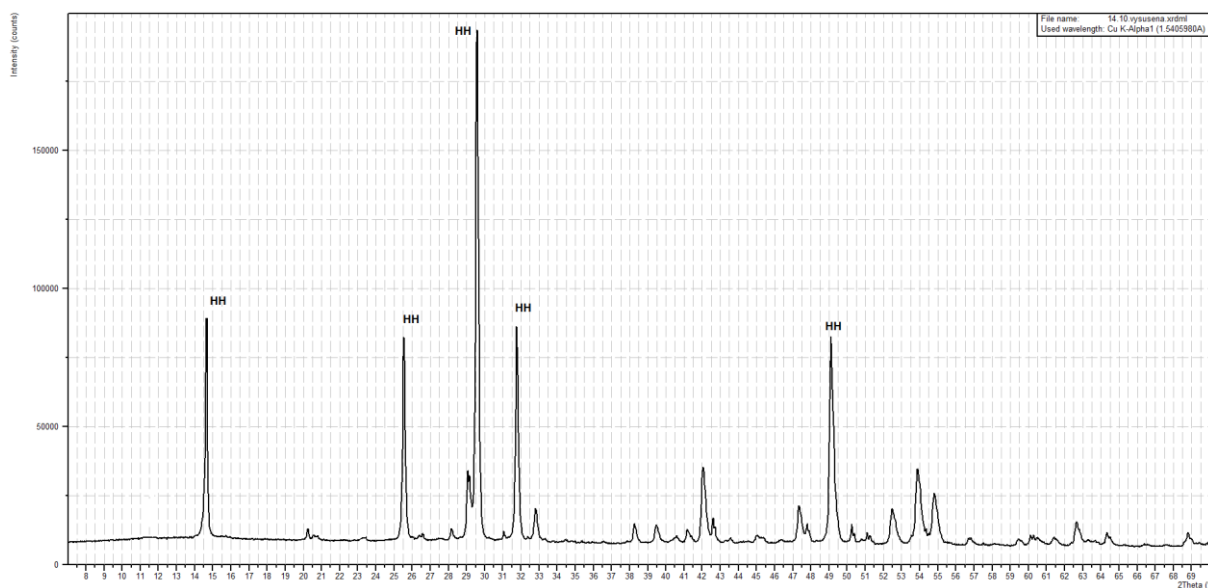
Produkt vyrobený na této verzi zařízení byl podroben RTG ve fázi ukončení dehydratace, promytí, ukončení, viz. obr. 36,37,38.



Obr. 39: Rentgenogram vzorku 2 v 90 minut

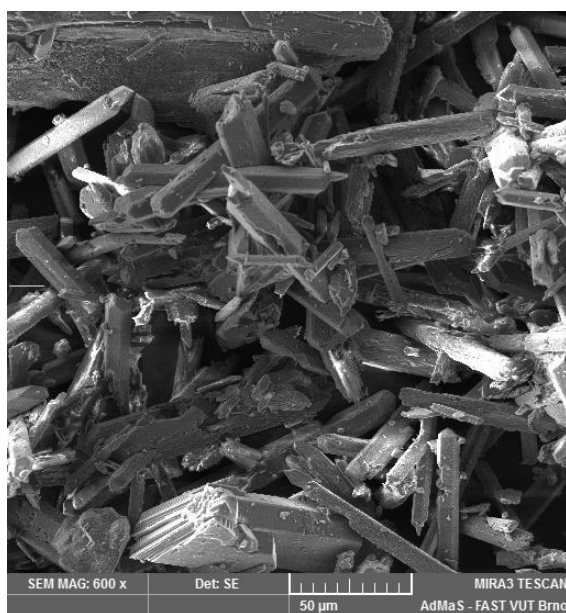


Obr. 40: Rentgenogram vzorku 2 po promytí



**Obr. 41: Rentgenogram vzorku 2 po vysušení**

Z rentgenogramu po 90 minutách dehydratace je patrné, že ve vzorku je přítomen pouze hemihydrátu HH, dehydratace je tedy ukončena. Ve vzorku po promytí byl však detekován krom HH i DH, zároveň byla detekována nevýrazná linie KCl. Tento stav naznačuje vizuálně zjištěný problém s nedostatečnou rychlostí dodávky vody a tímto s tím i spojené obtížné udržení teplotním poměrů během promývání. Po vysušení je přítomen hemihydrát, ale jako v přechozím případě lze očekávat, že část vzorku bude ve formě modifikace beta hemihydrátu síranu vápenatého způsobené sušením. Tento předpoklad by potvrzen i sledováním rastrovací elektronovou mikroskopií při zvětšení 2000 x, viz.obr. 39.



**Obr. 42: REM vzorku 2, zvětšeno 600 x**



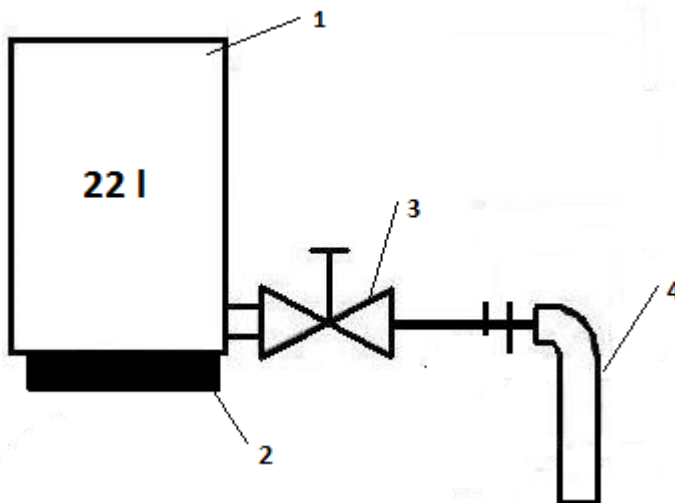
Uvedeným zjištěním odpovídají i technologické vlastnosti, jako je vodní součinitel a pevnosti v tlaku, viz. tab. 13.

		<b><i>Roztok KCl+NaCl</i></b>
<b>Sledovaná vlastnost</b>	c=20 %, t= 90 min	
<b>rozlítí [ mm ]</b>		
		182,5
<b>vodní součinitel [ - ]</b>		
		0,44
<b>počátek doby tuhnutí [ min:s ]</b>		
		7:44
<b>počátek doby tvrdnutí [ min:s ]</b>		
		12:15
<b>Pevnost</b>		
<b>v tlaku <math>R_c</math> [ N·mm<sup>-2</sup> ]</b>	<b>2 hodiny</b>	7
	<b>1 den</b>	6,6
	<b>3 dny</b>	6,2
	<b>7 dní</b>	6,8
	<b>28 dní</b>	7,3
<b>Pevnost</b>		
<b>v tahu za ohybu <math>P_f</math> [ N·mm<sup>-2</sup> ]</b>	<b>2 hodiny</b>	4,1
	<b>1 den</b>	4,7
	<b>3 dny</b>	4,9
	<b>7 dní</b>	5,8
	<b>28 dní</b>	5,9
<b>Objemová hmotnost</b>		
<b><math>\rho</math> [ kg·m<sup>-3</sup> ]</b>	<b>2 hodiny</b>	1622
	<b>1 den</b>	1632
	<b>3 dny</b>	1666
	<b>7 dní</b>	1674
	<b>28 dní</b>	1691

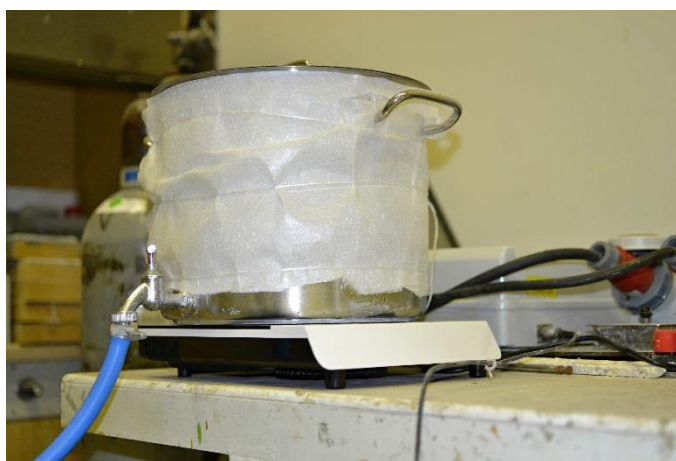
**Tab. 13: Technologické vlastnosti vzorku 2**

Tento problém si vyžádal nové řešení generátoru horké vody pro zajištění dostatečně rychlé dodávky velkého množství vroucí vody. Dle průzkumu a technologických možností byl zpracován návrh řešení nového generátoru horké vody. Hodnotícími hledisky byly dostatečná kapacita zásobníku horké vody a

dostatečný výkon pro ohřev, který by umožnil dostatečně rychlou dodávku mycí vody. Z uvedených důvodů bylo zvoleno řešení, které obě tyto podmínky splňuje. Byla zvolena konstrukce nádoby o objem 22 litrů, což je přibližně objem dehydratační komory. Nádoba byla propojena s dehydratačním zařízením nerezovým kohoutem a tepelně izolační hadicí, tak aby se eliminovalo riziko poklesu teploty promývací kapaliny z generátoru do dehydrátoru. Ohřev kapaliny byl vyřešen pomocí indukčního topícího elementu, který zajistil vysoce efektivní ohřev vody bez dalších ztrát. Navržená koncepce, viz.obr. 36, 37 se skládá z nerezové nádoby 1 o objemu 22 litrů, indukčního topícího elementu 2, nerezového kohoutu 3 a tepelně izolační hadice 4.



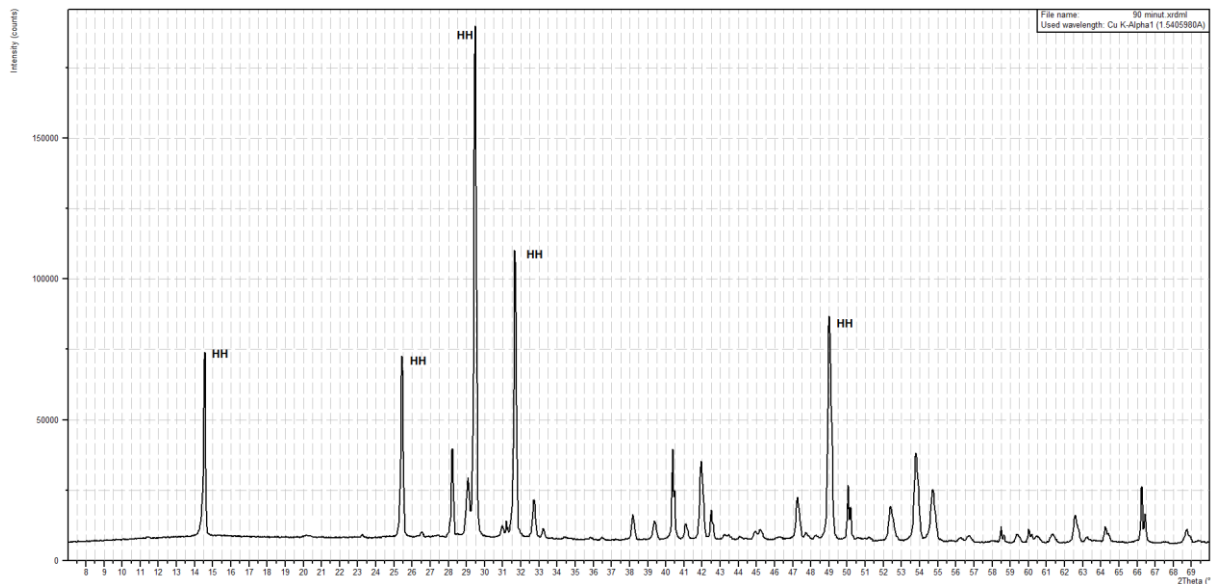
Obr. 43: Nová koncepce chladicího generátoru



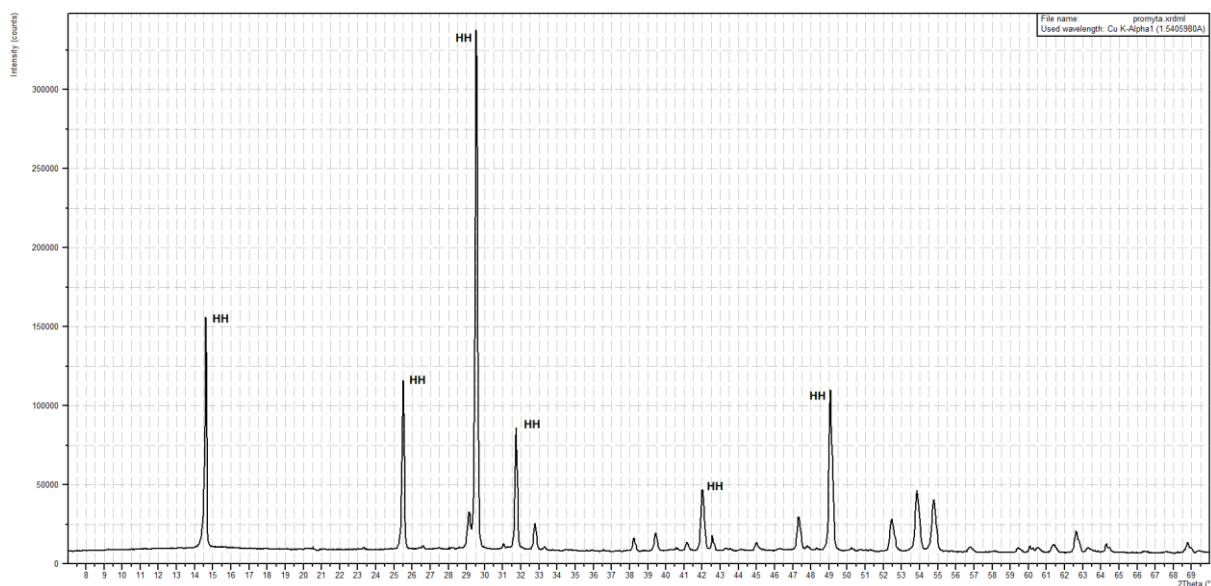
Obr. 44: Generátor horké vody v laboratoři

Na takto nově provedeném zařízení byla provedena zkouška, která potvrdila funkčnost navrženého řešení.

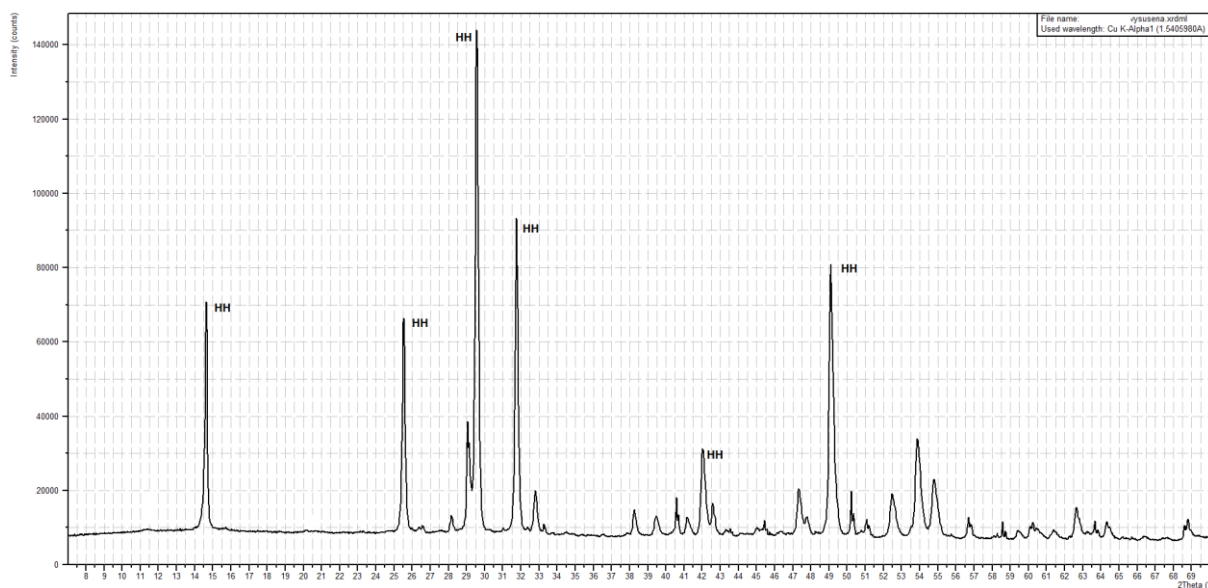
Produkt vyrobený na této verzi zařízení byl podroben RTG ve fázi ukončení dehydratace, promytí, ukončení, viz. obr. 42, 43, 44.



Obr. 45: Rentgenogram vzorku 3 po 90 minutách

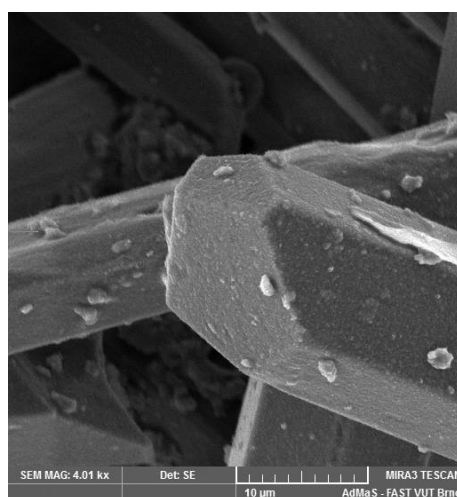


Obr. 46: Rentgenogram vzorku 3 po promytí



**Obr. 47: Rentgenogram vzorku 3 po vysušení**

Z rentgenogramu po 90 minutách dehydratace je patrné, že ve vzorku je přítomen pouze hemihydrátu HH, dehydratace je tedy ukončena. Ve vzorku po promytí byl však detekován pouze HH, zároveň byla detekována linie KCl vymizela. Tento stav naznačuje zlepšení promytí produktu, které bylo způsobeno zrychlením dodávky vody. Po vysušení je přítomen pouze hemihydrát síranu vápenatého. Tento předpoklad by potvrzen i sledováním rastrovací elektronovou mikroskopií při zvětšení 2000 x, viz.obr. 45. Lze rozpoznat korpuskulárně prizmatické částice sádry.



**Obr. 48: REM vzorku 3, zvětšeno 4000 x**

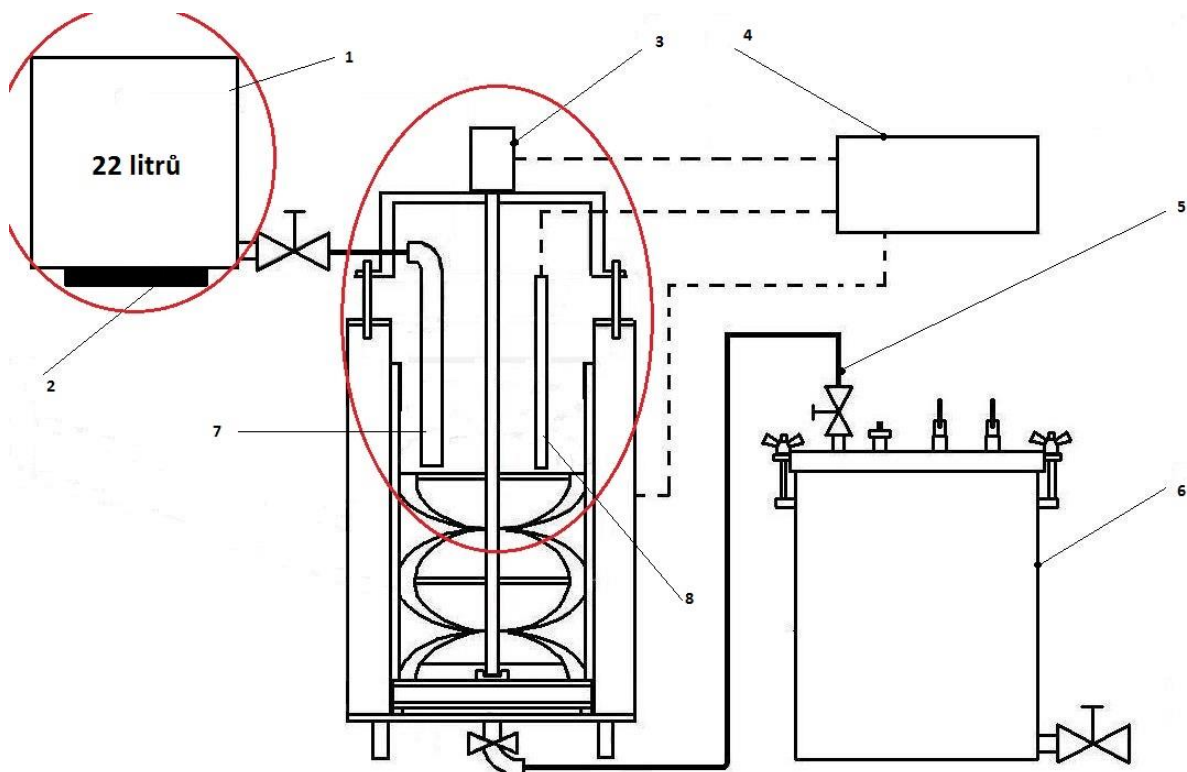
Uvedeným zjištěním odpovídají i technologické vlastnosti, jako je vodní součinitel a pevnosti v tlaku, viz. tab. 14.

		<i>Roztok KCl+NaCl</i>
<b>Sledovaná vlastnost</b>	c=20 %, t= 90 min	
<b>rozliti [ mm ]</b>	182	
<b>vodní součinitel [ - ]</b>	0,42	
<b>počátek doby tuhnutí [ min:s ]</b>	7:40	
<b>počátek doby tvrdnutí [ min:s ]</b>	12:10	
<b>Pevnost</b>		
<b>v tlaku <math>R_c</math> [ N·mm<sup>-2</sup> ]</b>	<b>2 hodiny</b>	11,2
	<b>1 den</b>	13,2
	<b>3 dny</b>	13,9
	<b>7 dní</b>	14,1
	<b>28 dní</b>	14,4
<b>Pevnost</b>		
<b>v tahu za ohybu <math>P_f</math> [ N·mm<sup>-2</sup> ]</b>	<b>2 hodiny</b>	5,6
	<b>1 den</b>	6,1
	<b>3 dny</b>	6,8
	<b>7 dní</b>	7
	<b>28 dní</b>	7,5
<b>Objemová hmotnost</b>		
<b><math>\rho</math> [ kg·m<sup>-3</sup> ]</b>	<b>2 hodiny</b>	1623
	<b>1 den</b>	1644
	<b>3 dny</b>	1699
	<b>7 dní</b>	1701
	<b>28 dní</b>	1685

Tab. 14: Technologické vlastnosti vzorku 3

Výsledkem této části práce je tedy plně funkční aparatura, která umožňuje snadnou výrobu alfa sádry bez negativních jevů pozorovaných v předchozím výzkumu. Výsledné schéma konečné aparatury se skládá z generátoru na horkou vodu 1, indukčního topného tělesa 2, pohonné jednotky míchadla s míchadlem 3, řídicí jednotky 4, chemické hadice sloužící k odsávání roztoku 5, odsávacího zařízení 6, tepelně izolační hadice pro přívod horké vody 7 a teplotního čidla pt 100 8, viz. obr. 38. Na obrázku 39 je detailní zobrazení horní části dehydrátoru

s pohledem na ukotvení teplotního čidla a napojení tepelně izolační hadice pro přívod horké vody.



Obr. 49: Dehydratační aparatura po inovaci



Obr. 50: Detail horního otvoru dehydrátoru

### 2.3 Etapa III - Sledování vlivu dehydratačních roztoků

Třetí etapa byla věnována sledování vlivu různých dehydratačních roztoků na výsledné parametry hemihydrátu. Pro sledování vlivu roztoků byl použit nový optimalizovaný postup výroby a upravené zařízení, které vzniklo v průběhu etapy II. Oproti dříve provedeným pracím byl zvolen koncepčně nový postup, kdy byl

jejich vliv na výsledný produkt hodnocen při stejné molální koncentraci použitých roztoků.

Sledování vlivu různých dehydratačních roztoků na výsledné parametry hemihydrátu bylo provedeno na zařízení upraveném v průběhu etapy II. Pro výrobu alfa sádry byl použit optimalizovaný postup výroby. Byl zvolen koncepčně nový přístup, kdy byl jejich vliv hodnocen při stejné molální koncentraci. Viz. tab. 8. Jako výchozí roztok pro srovnání koncentrací různých roztoků byl zvolen dříve ověřený směsný roztok KCl:NaCl. Tento dvousložkový roztok je připraven v hmotnostním poměru složek 25% KCl a 75% NaCl. Výchozí hmotnostní koncentrace pro přepočet byla zvolena 20% hmotnostních. Pomocí molálních hmotností byla pro tento roztok vypočtena jeho molální koncentrace. Pro tuto molální koncentraci pak byly vypočteny hmotnostní poměry dávkování ostatních solí, a to NaCl v hmotnostní dávce 25 % a CaCl<sub>2</sub> v 31% hmotnostních.

Viz. následující výpočet:

Molární hmotnost  $M$  [g·mol<sup>-1</sup>] použitých chloridových solí:

$$M_{KCl} = 74 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$M_{NaCl} = 58 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$M_{CaCl_2} = 110 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Z dříve již odzkoušeného směsného dehydratačního roztoku KCl a NaCl bylo vypočteno látkové množství  $n$ . Koncentrace zvoleného roztoku byla 20 % a poměr KCl ku NaCl byl 75% ku 25%. Hodnota celkové navážky byla 20 g.

$$75 \% KCl \rightarrow m = 15 \text{ g}, M_{KCl} = 74 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \rightarrow n = \frac{m}{M} = \frac{15}{74} = 0,2027 \text{ mol}/100\text{g}$$

$$25\% NaCl \rightarrow m = 5 \text{ g}, M_{NaCl} = 58 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \rightarrow n = \frac{m}{M} = \frac{5}{58} = 0,0862 \text{ mol}/100\text{g}$$

$$n = 0,2027 + 0,0862 = 0,2889 \text{ mol}/100\text{g}$$

Výpočet hmotností koncentrace

$$m_{KCl} = n \cdot M = 0,2889 \cdot 74 = 21,38 \%$$

$$m_{NaCl} = n \cdot M = 0,2889 \cdot 58 = 16,75\%$$

$$m_{CaCl_2} = n \cdot M = 0,2889 \cdot 110 = 31,77\%$$

Pro výrobu sádry byl zvolen jednotný dehydratační režim 103°C. Pro typy roztoků CaCl<sub>2</sub> a KCl:NaCl byly připraveny vzorky ve dvou šaržích, pro roztok NaCl byla připravena pouze jedna šarže. V průběhu dehydratace bylo prováděno

hodnocení nutné doby přeměny dihydrátu a hemihydrátu, pravidelnými odběry vzorků v čase po 15 minutách až do doby dehydratace 90 minut. Dále byly provedeny odběry po ukončeném promytí produktu a po jeho vysušení. Vzorky odebrané ve fázi dehydratace a promytí byly z důvodu zastavení hydratačních procesů umrtveny trojnásobným vymytím v etanolu a následným vymytím v acetonu. Průběh dehydratace byl hodnocen pomocí RTG difrakční analýzy a pomocí přímého sledování morfologie metodou elektronové mikroskopie. Závěrem bylo provedeno i sledování fyzikálně mechanických parametrů na připravených vzorcích. Vyrobená alfa sádra byla z důvodu úpravy velikosti zrn podrobena mletí ve vibračním laboratorním mlýně po dobu 15 sekund. Ze sádry upravené mletím byly připraveny vzorky pro vyhodnocení vodního součinitele a mechanických parametrů zároveň byly připraveny i vzorky upravené ztekucující přísadou Melment. Tyto vzorky byly rovněž podrobena fyzikálně mechanickým zkouškám. Závěrem bylo provedeno vyhodnocení výsledků vlivu různých typů roztoků o stejné molální koncentraci na parametry připravené sádry.

Na nově provedeném zařízení byla provedena zkouška, která potvrdila funkčnost navrženého řešení.

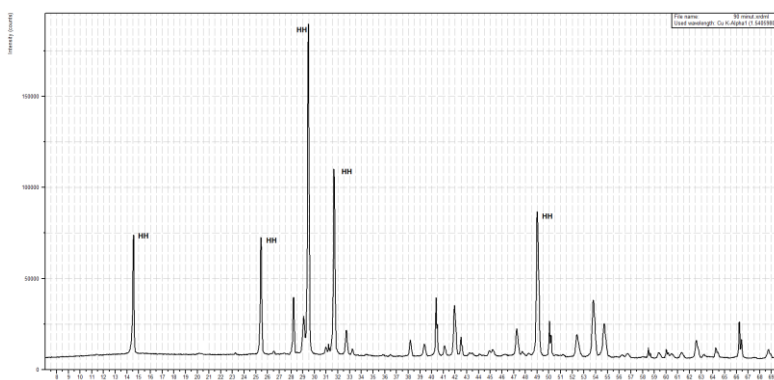
Pro každou šarži byl zpracován samostatný protokol, který obsahuje RTG difrakční analýzu ve fázi ukončení dehydratace, po promytí a po vysušení produktu. Dále obsahuje snímek elektronové rastrovací mikroskopie finálního produktu a fyzikálně mechanické vlastnosti. Dle tab. 15 se jednalo o tyto dehydratační roztoky:

	KCl:NaCl	KCl:NaCl	CaCl <sub>2</sub>	CaCl <sub>2</sub>	NaCl
koncentrace	20%	20%	32%	32%	25%
Označení vzorků	KNa20/1	KNa20/2	Ca32/1	Ca32/2	Na25/1

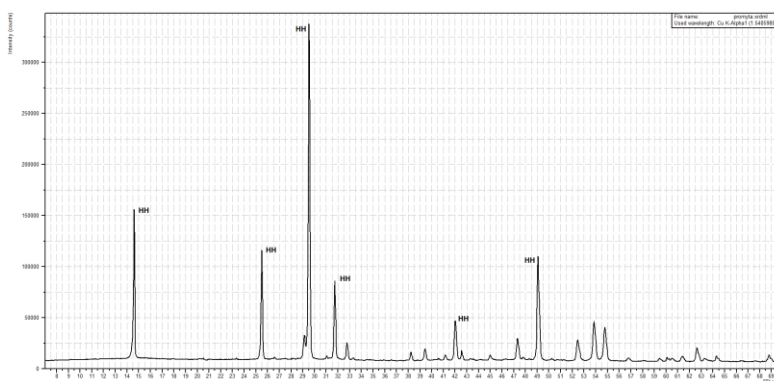
**Tab. 15: Označení vzorků**



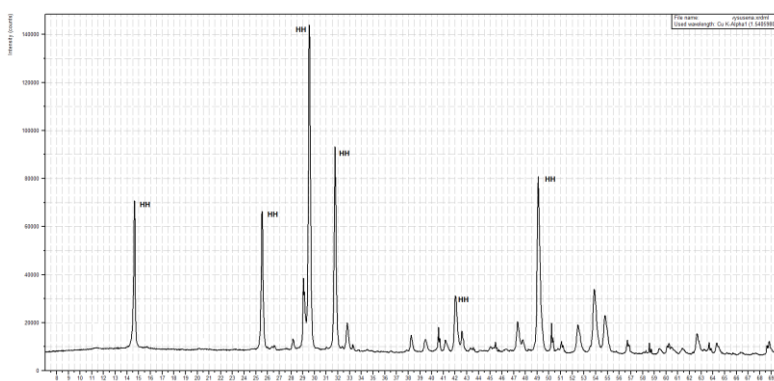
**Protokol č. 1:** Roztok KCl:NaCl, označení KNa20/1, hmotností koncentrace 20%, teplota dehydratace 103°C, doba dehydratace 90 minut



**Obr. 51:** Rentgenogram vzorku KNa20/1 po 90 minutách

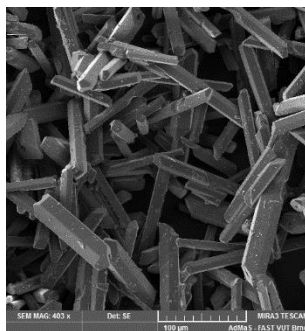


**Obr. 52:** Rentgenogram vzorku KNa20/1 promytý



**Obr. 53:** Rentgenogram vzorku KNa20/1 vysušený

Z rentgenogramu po 90 minutách dehydratace je zřejmé, že ve vzorku KNa20/1 je přítomen pouze hemihydrátu HH, tím je tedy dehydratace ukončena. Ve vzorku po promytí byl detekován pouze HH. Po vysušení je přítomen pouze hemihydrát síranu vápenatého.



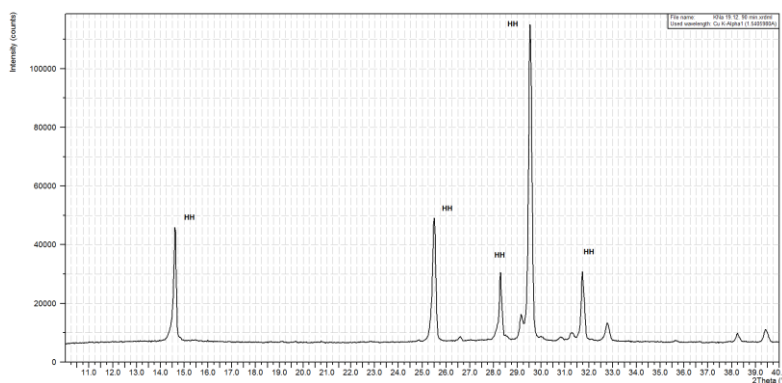
Obr. 54: REM vzorku KNa20/1, zvětšeno 400 x

	<b>Roztok KCl+NaCl</b>	
<b>Sledovaná vlastnost</b>	c=20 %, t= 90 min	
<b>rozlití [ mm ]</b>	182	
<b>vodní součinitel [- ]</b>	0,42	
<b>počátek doby tuhnutí [ min:s ]</b>	7:40	
<b>počátek doby tvrdnutí [ min:s ]</b>	12:10	
<b>Pevnost</b>		
<b>v tlaku R<sub>c</sub> [N·mm<sup>-2</sup>]</b>	<b>2 hodiny</b>	11,2
	<b>1 den</b>	13,2
	<b>3 dny</b>	13,9
	<b>7 dní</b>	14,1
	<b>28 dní</b>	14,4
<b>Pevnost</b>		
<b>v tahu za ohybu P<sub>f</sub> [N·mm<sup>-2</sup>]</b>	<b>2 hodiny</b>	5,6
	<b>1 den</b>	6,1
	<b>3 dny</b>	6,8
	<b>7 dní</b>	7
	<b>28 dní</b>	7,5
<b>Objemová hmotnost</b>		
<b>ρ [kg·m<sup>-3</sup>]</b>	<b>2 hodiny</b>	1623
	<b>1 den</b>	1644
	<b>3 dny</b>	1699
	<b>7 dní</b>	1701
	<b>28 dní</b>	1685

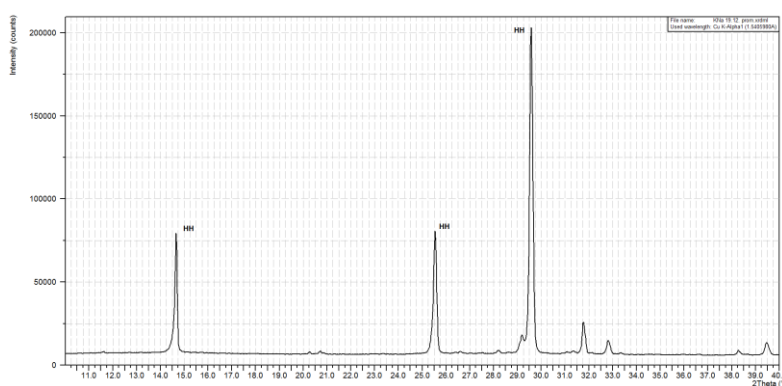
Tab. 16: Technologické vlastnosti vzorku KNa20/1

Hodnota vodního součinitele je 0,42. Pevnosti v tlaku po 2 hodinách vykazují pevnost 11,2 N·mm<sup>-2</sup>, po 7 dnech 14,1 N·mm<sup>-2</sup> a po 28 dnech 14,4 N·mm<sup>-2</sup>.

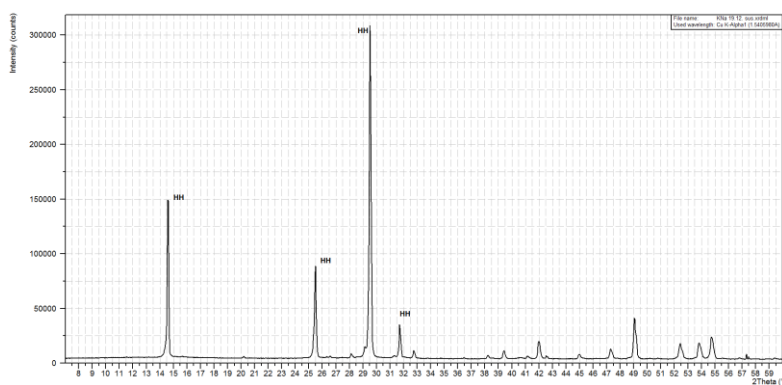
**Protokol č. 2:** Roztok KCl:NaCl, označení KNa20/2, hmotností koncentrace 20%, teplota dehydratace 103°C, doba dehydratace 90 minut



**Obr. 55:** Rentgenogram vzorku KNa20/2 po 90 minutách

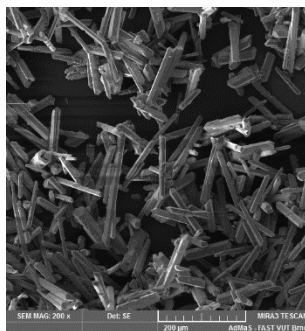


**Obr. 56:** Rentgenogram vzorku KNa20/2 promytý



**Obr. 57:** Rentgenogram vzorku KNa20/2 vysušený

Po 90 minutách dehydratace je z rentgenogramu zřejmé, že ve vzorku KNa20/2 je přítomen jenom hemihydrátu HH, dehydratace je tedy ukončena. Ve vzorku po promytí byl detekován pouze HH. Po vysušení je přítomen také pouze hemihydrát síranu vápenatého. Morfologie vzorku, obdobně jako v předchozí šarži, odpovídá masivním automorfním zrnům alfa sádry.



Obr. 58: REM vzorku KNa20/2, zvětšeno 200x

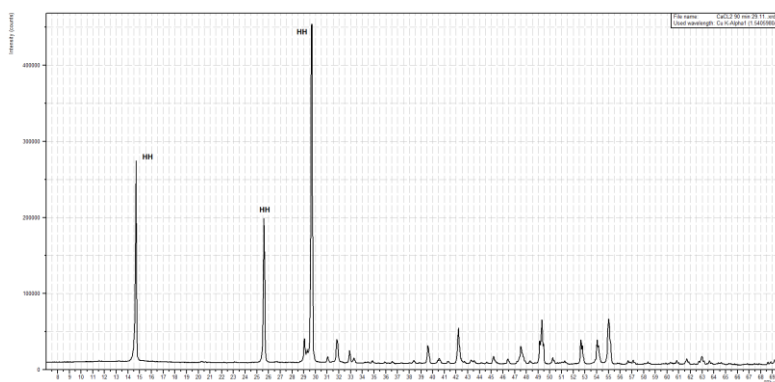
	<b>Roztok KCl+NaCl</b>	
<b>Sledovaná vlastnost</b>	c=20 %, t= 90 min	
<b>rozlití [ mm ]</b>	182,5	
<b>vodní součinitel [-]</b>	0,44	
<b>počátek doby tuhnutí [ min:s ]</b>	7:55	
<b>počátek doby tvrdnutí [ min:s ]</b>	12:20	
<b>Pevnost</b>		
<b>v tlaku R<sub>c</sub> [N·mm<sup>-2</sup>]</b>	<b>2 hodiny</b>	10,5,
	<b>1 den</b>	12,6
	<b>3 dny</b>	14,2
	<b>7 dní</b>	14,6
	<b>28 dní</b>	14,9
<b>Pevnost</b>		
<b>v tahu za ohybu P<sub>f</sub> [N·mm<sup>-2</sup>]</b>	<b>2 hodiny</b>	5,2
	<b>1 den</b>	5,7
	<b>3 dny</b>	6,2
	<b>7 dní</b>	6,6
	<b>28 dní</b>	7,1
<b>Objemová hmotnost</b>		
<b>ρ [kg·m<sup>-3</sup>]</b>	<b>2 hodiny</b>	1682
	<b>1 den</b>	1704
	<b>3 dny</b>	1735
	<b>7 dní</b>	1744
	<b>28 dní</b>	1751

Tab. 17: Technologické vlastnosti vzorku KNa20/2

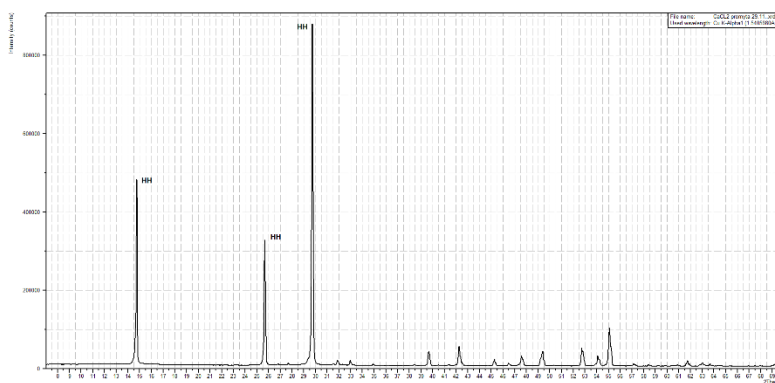
Z tab.17 je patrné, že vodní součinitel, rovný hodnotě 0,44, byl ve srovnání s předchozí šarží nepatrně zvýšen. Pevnosti po 2 hodinách až prvních třech dnech hydratace byly oproti první šarži poněkud nižší, naopak od třetího dne dále

vykazovaly hodnotu vždy nepatrně vyšší. Vzhledem k malému rozdílu v hodnotách vodního součinitele byla i závislost pevností na vodním součiniteli vzorků první a druhé šarže vyhodnocena jako nejednoznačná, resp. výsledky technologických vlastností byly pro obě šarže přibližně stejné.

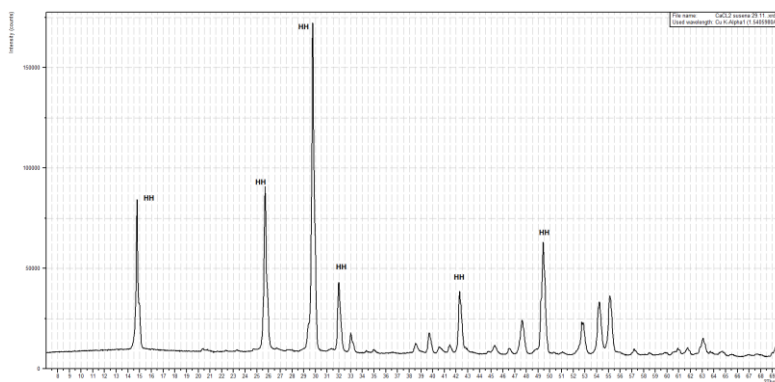
**Protokol č. 3:** Roztok  $\text{CaCl}_2$ , označení Ca32/1, hmotností koncentrace 32%,  
teplota dehydratace  $103^\circ\text{C}$ , doba dehydratace 90 minut.



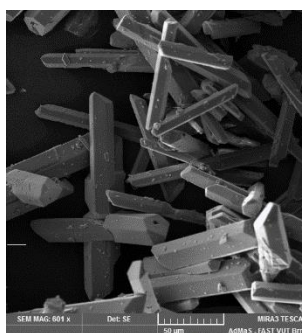
**Obr. 59:** Rentgenogram vzorku Ca32/1 po 90 minutách



**Obr. 60:** Rentgenogram vzorku Ca32/1 promytý



**Obr. 61:** Rentgenogram vzorku Ca32/1 vysušený



**Obr. 62:** REM vzorku Ca32/1, zvětšeno 600 x

Po 90 minutách dehydratace je z rentgenogramu patrné, že ve vzorku Ca32/1 byl přítomen pouze hemihydrát HH, tudíž dehydratace byla ukončená. Po promytí i po vysušení nebyla žádná změna mineralogického složení pozorována, vzorky opět obsahovaly již jen HH.

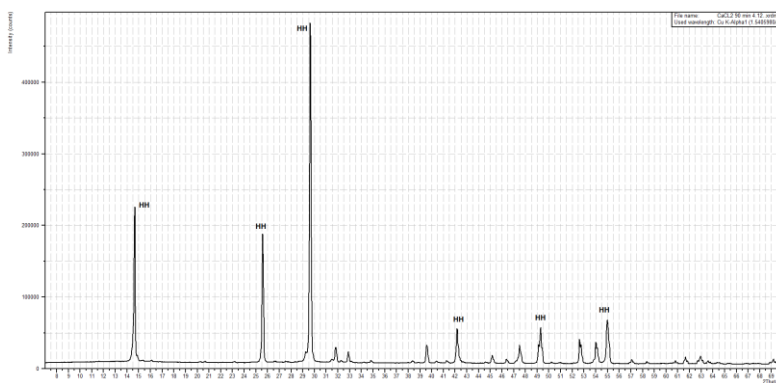
Co do morfologie vzniklého produktu lze říci, že představuje dokonale vyvinutá, a tedy automorfní zrna alfa sádry, viz obr. 59.

	<b>Roztok CaCl<sub>2</sub></b>	
<b>Sledovaná vlastnost</b>	c=32 %, t= 90 min	
<b>rozlití [ mm ]</b>	183	
<b>vodní součinitel [-]</b>	0,42	
<b>počátek doby tuhnutí [ min:s ]</b>	7:50	
<b>počátek doby tvrdnutí [ min:s ]</b>	12:30	
<b>Pevnost</b>		
<b>v tlaku R<sub>c</sub> [N·mm<sup>-2</sup>]</b>	<b>2 hodiny</b>	10,7
	<b>1 den</b>	11,4
	<b>3 dny</b>	12,6
	<b>7 dní</b>	14,7
	<b>28 dní</b>	15,2
<b>Pevnost</b>		
<b>v tahu za ohybu P<sub>f</sub> [N·mm<sup>-2</sup>]</b>	<b>2 hodiny</b>	8,1
	<b>1 den</b>	8,5
	<b>3 dny</b>	9,2
	<b>7 dní</b>	9,8
	<b>28 dní</b>	10,2
<b>Objemová hmotnost</b>		
<b>ρ [kg·m<sup>-3</sup>]</b>	<b>2 hodiny</b>	1522
	<b>1 den</b>	1547
	<b>3 dny</b>	1545
	<b>7 dní</b>	1580
	<b>28 dní</b>	1572

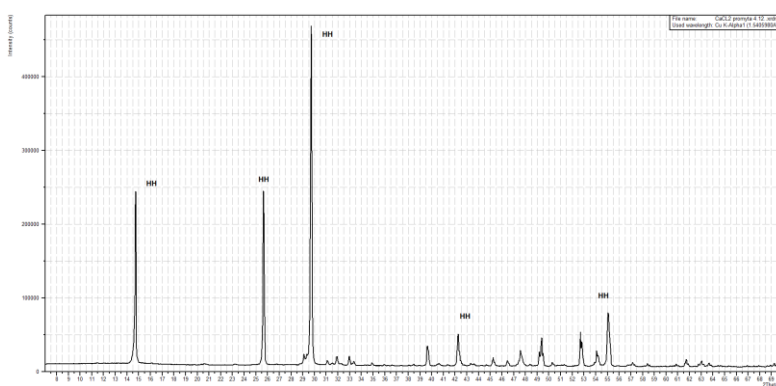
Tab. 18: Technologické vlastnosti vzorku Ca32/1

Z tab. 18 je patrné, že vodní součinitel  $w = 0,42$  je stejný jako u první šarže vzorku připraveného ve směsném roztoku KCl a NaCl. Co se týče pevností, tyto naopak více korespondují s pevnostmi druhé šarže sádry připravené v citovaném směsném roztoku.

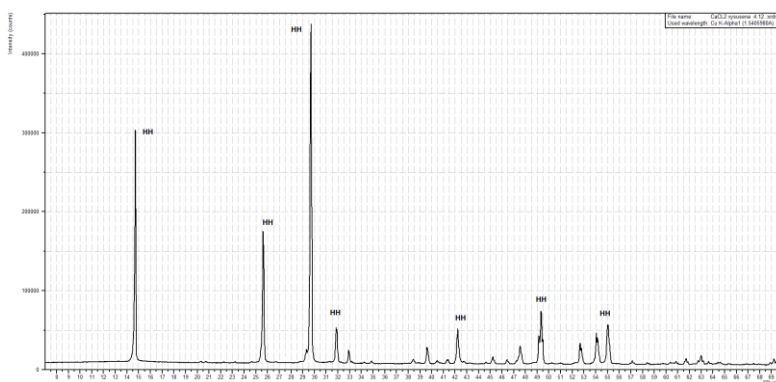
**Protokol č. 4:** Roztok  $\text{CaCl}_2$ , označení Ca32/2, hmotností koncentrace 32%,  
teplota dehydratace  $103^\circ\text{C}$ , doba dehydratace 90 minut.



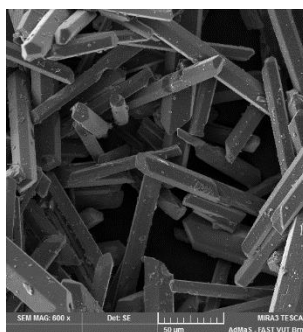
**Obr. 63:** Rentgenogram vzorku Ca32/2 po 90 minutách



**Obr. 64:** Rentgenogram vzorku Ca32/2 promytý



**Obr. 65:** Rentgenogram vzorku Ca32/2 vysušený



**Obr. 66:** REM vzorku Ca32/2, zvětšeno 600 x



Ve shodě se všemi předchozími vzorky byl i v tomto vzorku po 90ti minutové dehydrataci, po promytí i po vysušení identifikován metodou RTG-difrakční analýzy jako jediný minerál hemihydrát síranu vápenatého.

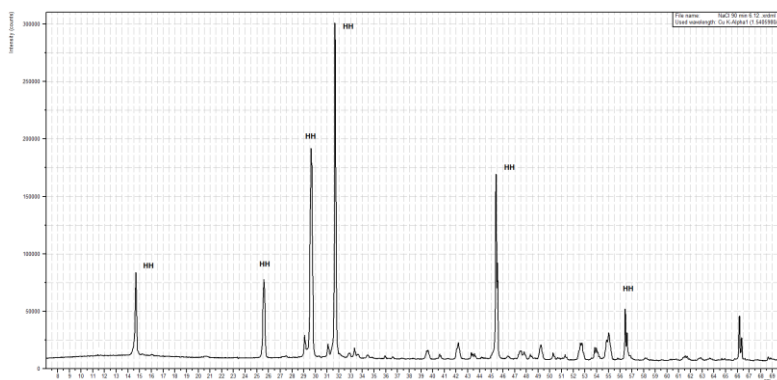
Na snímcích, pořízených elektronovou rastrovací mikroskopií, viz obr. 63, byl pak vzniklý produkt vyhodnocen jako dokonalá a masivní prizmatická zrna alfa sádry.

	<b>Roztok CaCl<sub>2</sub></b>	
<b>Sledovaná vlastnost</b>	c=32 %, t= 90 min	
<b>rozlití [ mm ]</b>	182	
<b>vodní součinitel [-]</b>	0,41	
<b>počátek doby tuhnutí [ min:s ]</b>	7:40	
<b>počátek doby tvrdnutí [ min:s ]</b>	12:10	
<b>Pevnost</b>		
<b>v tlaku R<sub>c</sub> [N·mm<sup>-2</sup>]</b>	<b>2 hodiny</b>	8,9
	<b>1 den</b>	9,5
	<b>3 dny</b>	10,6
	<b>7 dní</b>	12,4
	<b>28 dní</b>	14,8
	<b>Pevnost</b>	
<b>v tahu za ohybu P<sub>f</sub> [N·mm<sup>-2</sup>]</b>	<b>2 hodiny</b>	5,2
	<b>1 den</b>	5,9
	<b>3 dny</b>	6,8
	<b>7 dní</b>	7,4
	<b>28 dní</b>	7,5
	<b>Objemová hmotnost</b>	
<b>ρ [kg·m<sup>-3</sup>]</b>	<b>2 hodiny</b>	1582
	<b>1 den</b>	1595
	<b>3 dny</b>	1623
	<b>7 dní</b>	1620
	<b>28 dní</b>	1651

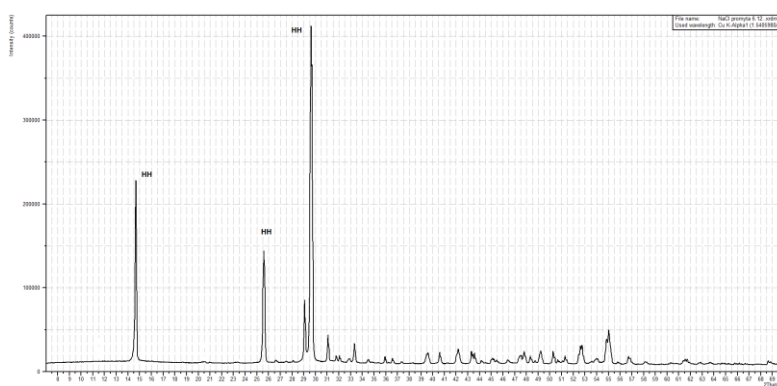
Tab. 19: Technologické vlastnosti vzorku Ca32/2

Z tab. 19 je patrné, že vodní součinitel, rovný hodnotě 0,41, byl ze všech zkoušených vzorků nejnižší. Ovšem na druhé straně byly i jeho pevnosti stanoveny jako prakticky nejnižší. Z uvedeného plyne, že rozdíl v maximálně a minimálně stanovené hodnotě vodního součinitele, cca 7%, nebyl natolik výrazný, aby ovlivnil pevnostní charakteristiky připravené sádry.

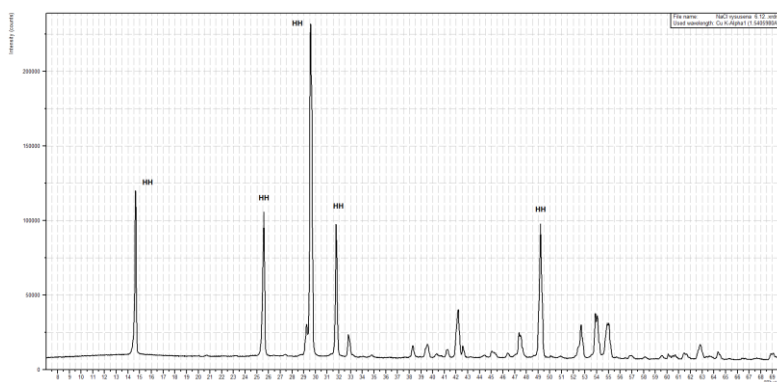
**Protokol č. 5:** Roztok NaCl, označení Na25/1, hmotností koncentrace 25%,  
teplota dehydratace 103°C, doba dehydratace 90 minut.



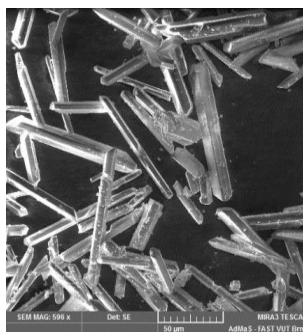
**Obr. 67:** Rentgenogram vzorku Na25/1 po 90 minutách



**Obr. 68:** Rentgenogram vzorku Na25/1 promytý



**Obr. 69:** Rentgenogram vzorku Na25/1 vysušený



**Obr. 70:** REM vzorku Na25/1 zvětšeno 596 x

Z rentgenogramu je zřejmé, že ve vzorku Na25/1 byl po 90 minutách dehydratace přítomen pouze hemihydrát HH. Stejně tak ve vzorku po promytí i po vysušení byl detekován pouze tento minerál.

Na snímku z elektronového rastrovacího mikroskopu, viz obr. 67, je patrné, že morfologie vzorku odpovídá prizmatickým zrnům alfa sádry, která jsou však ve srovnání se všemi předešlými vzorky evidentně subtilnější.

	<b>Roztok NaCl</b>	
<b>Sledovaná vlastnost</b>	c=25 %, t= 90 min	
<b>rozlití [ mm ]</b>	182,5	
<b>vodní součinitel [-]</b>	0,42	
<b>počátek doby tuhnutí [ min:s ]</b>	7:55	
<b>počátek doby tvrdnutí [ min:s ]</b>	12:40	
<b>Pevnost</b>		
<b>v tlaku R<sub>c</sub> [N·mm<sup>-2</sup>]</b>	<b>2 hodiny</b>	7
	<b>1 den</b>	6,8
	<b>3 dny</b>	8,5
	<b>7 dní</b>	8,9
	<b>28 dní</b>	9,1
<b>Pevnost</b>		
<b>v tahu za ohybu P<sub>f</sub> [N·mm<sup>-2</sup>]</b>	<b>2 hodiny</b>	4,2
	<b>1 den</b>	5
	<b>3 dny</b>	5,3
	<b>7 dní</b>	5,6
	<b>28 dní</b>	6,9
<b>Objemová hmotnost</b>		
<b>ρ [kg·m<sup>-3</sup>]</b>	<b>2 hodiny</b>	1625
	<b>1 den</b>	1640
	<b>3 dny</b>	1651
	<b>7 dní</b>	1663
	<b>28 dní</b>	1689

Tab. 20: Technologické vlastnosti vzorku Na25/1

I když se vodní součinitel tohoto vzorku prakticky shoduje se všemi předešlými vzorky sáder, jsou dosahované pevnosti podstatně nižší. Tento rozpor se dosud nepodařilo vysvětlit jinak než subjektivní chybou měření, a jelikož se v tomto dehydratačním roztoku připravovala pouze jediná šarže, bude nutné uvedené měření v budoucnu zopakovat.

## Souhrnné porovnání technologických vlastností připravovaných vzorků

Technologické vlastnosti vzorků, připravených v dehydratačních roztocích CaCl<sub>2</sub> o koncentraci 32% hm., KCl:NaCl o koncentraci 20% hm. a NaCl o koncentraci 20% hm., uvádí tab. 21

Sledovaná vlastnost	Označení vzorku				
	KNa20/1	KNa20/2	Ca32/1	Ca32/2	Na25/1
<b>Tuhnutí</b>					
normální konzistence	0,42	0,44	0,42	0,41	0,42
Počátek tuhnutí [min:sec]	7:40	7:55	7:50	7:40	7:55
doba tuhnutí [min:sec]	12:10	12:20	12:30	12:10	12:40
<b>Pevnosti</b>					
V tlaku [N·mm <sup>-2</sup> ]					
2 hodiny	11,2	10,5	10,7	8,9	7
1 den	13,2	12,6	11,4	9,5	6,8
3 dny	13,9	14,2	12,6	10,6	8,5
7 dní	14,1	14,6	14,7	12,4	8,9
28 dní	14,4	14,9	15,2	14,8	9,1
V tahu za ohybu [N·mm <sup>-2</sup> ]					
2 hodiny	5,6	5,2	8,1	5,2	4,2
1 den	6,1	5,7	8,5	5,9	5
3 dny	6,8	6,2	9,2	6,8	5,3
7 dní	7	6,6	9,8	7,4	5,6
28 dní	7,5	7,1	10,2	7,5	6,9
<b>Objemová hm. [kg·m<sup>-3</sup>]</b>					
2 hodiny	1623	1682	1522	1582	1625
1 den	1644	1704	1547	1595	1640
3 dny	1699	1735	1545	1623	1651
7 dní	1701	1744	1580	1620	1663
28 dní	1685	1751	1572	1651	1689

Tab. 21: Technologické vlastnosti připravovaných vzorků

K výsledkům technologických vlastností uvedeným v tabulce lze říci:

- Všechny připravené šarže vykazovali prakticky identické hodnoty vodního součinitele,  $w = 0,42 \pm 0,02$ , dosažená konstantnost hodnot dokládá velmi dobrou opakovatelnost výroby.
- Parametry tuhnutí této všech šarží byly rovněž podobné. Rozdíly mezi jednotlivými počátky a dobami tuhnutí se pohybovali v řádech jednotek sekund. Kdy nejkratší čas počátku doby tuhnutí byl naměřen k pro KNa20/1 a Ca32/2 a činil 7 minut 40 sekund, nejdelší čas pak dosáhl vzorek KNa20/2, který činil 7 minut 55 sekund.
- pevnosti v tlaku a tahu za ohybu byly u všech vzorků sledovány v termínech 2 hodiny, 1,3,7 a 28 dní. Průběh nárůstu pevností je u vzorků všech šarží identický Pravidelně dosahovaná hodnota se pohybovala okolo 15 MPa pevnosti v tlaku.
- Stabilita dosahovaných technologických parametrů opět potvrdila dobrou opakovatelnost výroby.
- Vizuelním hodnocením nebyla prokázána přítomnost bílých povlaků na vzorcích hydratovaných sáder.

### **Zušlechtění získaných sáder ztekucující přísadou**

Dalším krokem bylo zušlechtění připravených produktů přidáním ztekucující přísady Melment F 10 v množství 0,1% hmotnostního. Technologické vlastnosti vzorků modifikovaných ztekucovačem jsou uvedeny v tabulce č.22

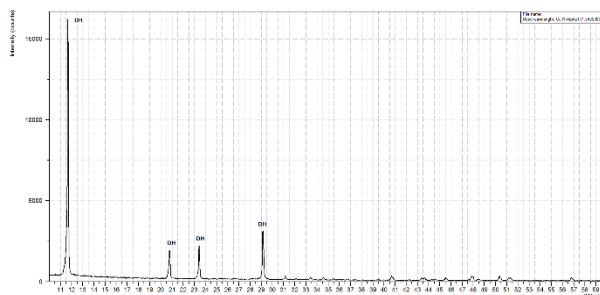
Sledovaná vlastnost	Označení vzorku		
	KNa20/1	Ca32/2	Na25/1
<b>Tuhnutí</b>			
normální konzistence	0,39	0,38	0,39
Počátek tuhnutí [min:sec]	7:35	7:20	7:30
doba tuhnutí [min:sec]	12:00	12:00	12:10
<b>Pevnosti</b>			
V tlaku [ $N \cdot mm^{-2}$ ]			
2 hodiny	18,3	22,3	17,5
1 den	17,5	21,2	18,3
3 dny	16,9	19,6	18,8
7 dní	17,8	19,7	19,6
28 dní	19,2	20,5	20,1
V tahu za ohybu [ $N \cdot mm^{-2}$ ]			
2 hodiny	9,3	9,4	7,9
1 den	9,7	9,7	8,6
3 dny	10,2	10,5	9,3
7 dní	10,7	10,6	9,7
28 dní	10,1	10,8	10,6
<b>Objemová hm. [<math>kg \cdot m^{-3}</math>]</b>			
2 hodiny	1596	1510	1585
1 den	1655	1544	1540
3 dny	1697	1570	1590
7 dní	1685	1570	1582
28 dní	1699	1583	1591

Tab. 22: Vzorky s příměsí ztekucující přísady

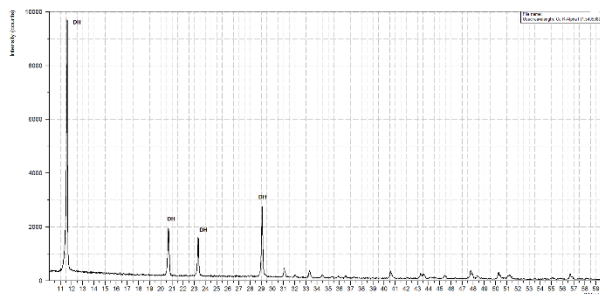
Z dosažených výsledků vyplývá, že ve všech případech bylo pozorováno předpokládané snížení vodního součinitele na hodnotu cca 0,38. S redukcí vodního součinitele bylo samozřejmě spojeno i zvýšení pevnosti v tlaku. Toto se nejvíce projevilo u krátkodobých pevností, konkrétně po 2 hodinách až třech dnech hydratace. V pozdějším období byl nárůst pevností oproti vzorkům nemodifikovaným rovněž pozorován, nebyl však již tak výrazný.

Závěrem této etapy bylo provedeno posouzení potenciální přítomnosti cizorodých látek v povrchové vrstvě hydratovaných sáder. U hydratovaných vzorků, připravených na předchozí verzi dehydratační aparatury, byla totiž zpravidla pozorována přítomnost bílých povlaků, tvořených syngenitem,  $K_2Ca(SO_4)_2 \cdot H_2O$

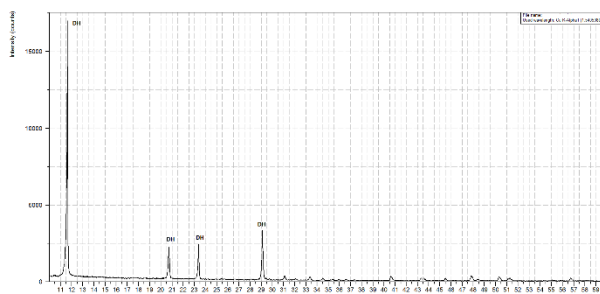
Vizuálním hodnocením v současné etapě připravených vzorků na upravené verzi dehydratační aparatury přítomnost bílých povlaků nebyla prokázána. Pro potvrzení, že povrchové vrstvy hydratovaných vzorků skutečně neobsahují žádná cizorodá rezidua, byly tyto podrobeny RTG-difrakční analýze, viz obr. 68 - 72. Závěr vizuálního hodnocení se tímto způsobem v plné šíři potvrdil, neboť v rentgenogramech byl identifikován ve všech případech jediný minerál, a to sádrovec.



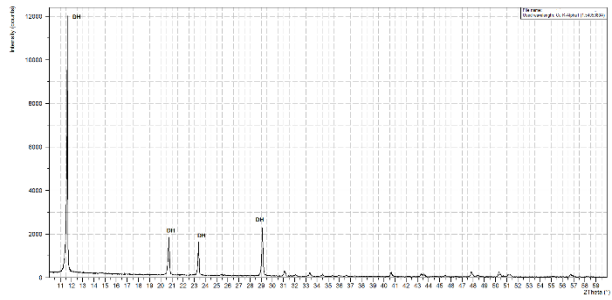
**Obr. 71: Hydratovaný vzorek KNa20/1**



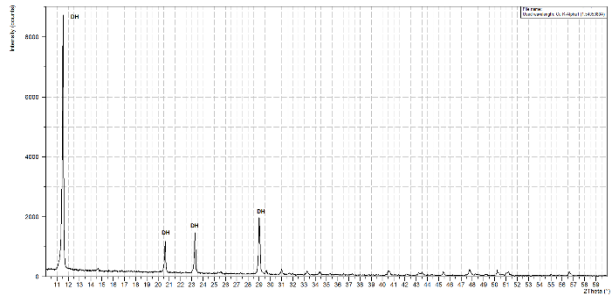
**Obr. 72: Hydratovaný vzorek KNa20/2**



**Obr. 73: Hydratovaný vzorek Ca32/1**



**Obr. 74: Hydratovaný vzorek Ca32/2**



**Obr. 75: Hydratovaný vzorek Na25/1**



## Diskuze výsledků a závěr

K výsledkům, získaným v experimentální části diplomové práce, lze konstatovat:

### ETAPA I

Tato etapa byla zaměřena na ověření funkčnosti existujícího zařízení včetně realizace v předchozím výzkumu navržených změn.

Cílem etapy bylo popsat a vyhodnotit veškeré problémy vyplývající ze stávající konfigurace přístroje a navrhnout postup odstranění problémů.

Vyhodnocení probíhalo v první řadě vizuálně, kdy byly během výroby sádry identifikovány a popsány problémy s měřením a řízením teploty a problémy spojené s udržením suspenze ve vznosu. Pro kvalitativní hodnocení produktu byly využity i metody přímého hodnocení sádry pomocí rentgenové difrakční analýzy a pomocí elektronové mikroskopie.

Pro ověření zařízení byl použit v dřívějších pracích používaný a dobře popsany směsný roztok KCl+NaCl v hmotnostním poměru 75:25 a koncentraci 20 % hmotnostně.

U zařízení se během přípravy sádry projevil jeho zásadní nedostatky, byly tak potvrzeny závěry z předchozí práce. Nedostatky dehydratačního zařízení, měli zásadní vliv nejen na komfort ale i na kvalitu výroby. Výsledný vliv konstrukčních nedostatků na výsledný produkt byl rovněž prokázán pozorováním fázového složení produktu pomocí rentgenové difrakční analýzy a rastrovacího rentgenového zařízení.

Zásadními nedostatky bylo zejména problematické měření a řízení teploty. Pomocí externího rtuťového teploměru bylo ověřeno nevhodné rozložení teplot v suspenzi, kdy docházelo k lokálnímu přehřívání a snadnému překročení bodu varu roztoku. Dehydrátor v podstatě nebyl schopen udržet stabilní teplotu v celém objemu vsázky. Rozdíl mezi povrchovými vrstvami a dnem činil až 5°C.

Dalším problémem bylo opakované zastavení míchadla a následné sedimentace suspenze. Zde byl jako hlavním důvod identifikován nedostatečný výkon motoru míchacího zařízení. Z finančních důvodů však nebylo možné provést výměnu motoru o výkonu 120 W za výkonnější verzi, proto bylo navrženo problém míchadla řešit optimalizací poměru dávkování sádrovce a roztoku.

Produkt vyrobený na této verzi zařízení byl podroben sledování fázového složení a morfologie, a to ve fázi ukončení dehydratace, promytí a vysušení produktu.

Z rentgenogramu po 90 minutách dehydratace bylo patrné, že ve vzorku je přítomen kromě hemihydrátu HH i sádrovec DD, tento stav byl nezměněn i po 105 minutách dehydratace. Po promytí byl stav nezměněn, ve vzorku po promytí byl dále identifikován KCl jako pozůstatek dehydratačního roztoku. Po vysušení byl přítomen pouze hemihydrát. Bohužel pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu bylo prokázáno, že část vzorku byla ve formě modifikace beta hemihydrátu síranu vápenatého vzniklého během sušení.

Na základě vyhodnocení výsledků byly navrženy změny konfigurace stávajícího zařízení, zejména změna umístění sondy pro měření a řízení teploty a dále bylo navrženo optimalizovat dehydratační režim, zejména v oblasti změny poměru dávkování složek suspenze.

## ETAPA II

V této etapě byla realizovány navržené změny aparatury určená k dehydrataci sádrovce na základě výsledku etapy I. Nejprve došlo k optimalizaci poměru sádrovce ku roztoku tak aby hustota suspenze umožňovala plynulý chod zařízení bez zastavení. Tato část byla provedena na empiricky, a to postupným snížením poměru sádrovce ku roztoku z původního 1:1,5 na poměr 1:2. Tento krok významně omezil lokální přehřívání suspenze.

Problematiky měření a řízení teploty byl v této fázi řešena umístění sondy pt100 tak, aby sonda byla po celou dobu v kontaktu se suspenzí, a to v jiné než povrchové vrstvě suspenze.

Navržené řešení bylo následně realizováno a ověřeno. Touto úpravou byl kompletně odstraněn problém s přehříváním roztoku a bylo vyřešeno řízení teplotního režimu dehydrátoru. Změna umístění sondy si vyžádala ještě jednu dílčí úpravu konstrukce dehydrátoru, a to odstranění krycího víka. Kladem této úpravy je perfektní manipulaci s teplotní sondou, zejména možnost jejího umístění hluboko v roztoku a omezení tvorby pěny v povrchové vrstvě suspenze a rovněž zlepšená manipulace se vzorkem. Opakovaná kontrola distribuce teplot v suspenzi pomocí ručního teploměru prokázala, že navržená řešení zcela odstraňují problém s řízením teploty v průběhu dehydratace.

Druhotně se však projevil další konstrukční nedostatek zařízení, a to nedostatečný výkon zdroje horké promývací vody. Zásadním krokem nutným pro produkci kvalitní sádry je promývací fáze. Původní zdroj nebyl schopen zajistit dostatečně plynulou dodávku horké promývací vody, a to z důvodu předchozími úpravami významně zlepšeného a zrychleného průběhu výroby. Bylo tedy přistoupeno k řešení této problematiky návrhem generátoru nového. Byl navržen a realizován nový nerezový zásobník na vodu o objemu 22 litrů, který je nyní schopen díky zvolenému indukčnímu ohřevu zajistit plynulou dodávku promývací vody. Rovněž bylo vyřešeno i propojení generátoru s dehydrátorem tak aby nedocházelo k poklesu teploty promývací vody pod bod ekvivalence rozpustnosti dihydrát- hemihydrát. Tento způsob umožnil odstranit i zbytky chloridových solí, které se v produktu dříve vyskytovaly.

Výsledky provedené ověřovací zkoušky prokázaly vznik vysoce kvalitního hemihydrátu, bez přítomnosti jeho beta modifikace.

### ETAPA III

- na nově upraveném dehydrátoru připravené vzorky v etapě III vykazovaly všechny prakticky stejné hodnoty vodního součinitele,  $w = 0,42 \pm 0,02$ , což poukazuje na velmi dobrou opakovatelnost výroby
- parametry tuhnutí všech připravených vzorků si byly rovněž velmi blízké, neboť rozdíly mezi jednotlivými počátky, resp. dobami tuhnutí se pohybovaly v řádech jednotek sekund. Tak např. nejkratší čas počátku tuhnutí, 7:40 minut, byl naměřen pro vzorek KNa20/1 a Ca32/2, nejdelší čas, 7:55 minut, pak dosáhl vzorek KNa20/2
- pevnosti v tlaku a tahu za ohybu byly u všech vzorků sledovány v termínech 2 hodiny až 28 dní. Časový vývoj pevností byl u vzorků všech šarží obdobný, pravidelně dosahovaná hodnota tlakové pevnosti se pohybovala okolo 15 MPa.
- co do pevnostních charakteristik byl jedinou výjimkou vzorek připravený v dehydratačním roztoku NaCl, jehož molární koncentrace se však vymykala všem vzorkům ostatním. Z technických důvodů bylo nutné oproti výpočtu záměrně zvolit koncentraci o cca 50% vyšší, konkrétně 0,4279 mol/100g. Tato změna se pak projevila subtilnějšími zrny připravené alfa sádry, neboť

jak bylo dřívějšími pracemi ověřeno, při vyšších koncentracích dehydratačního roztoku se zvyšuje rychlost dehydratačního procesu, ale současně se zmenšuje velikost zrn vzniklého produktu. Tato změna morfologie pak mohla být důvodem i k pozměněným technologickým vlastnostem, i když nelze vyloučit subjektivní chybu měření

- pomine-li se vzorek připravený dehydratací v roztoku NaCl odlišné molální koncentrace, lze konstatovat, že vzorky, připravené v rozdílných chloridových roztocích shodné molální koncentrace vykazují přibližně stejné morfologické znaky i parametry technologických vlastností. Současně lze konstatovat, že takto prokázaná stabilita dosahovaných technologických parametrů opět potvrzuje dobrou opakovatelnost výroby.

## Citace

1. HÁJKOVÁ, I., *Příprava vysokohodnotného sádrového pojiva*. Brno, 2011. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební, Ústav technologie stavebních hmot a dílců
2. DVOŘÁK, K., *Příprava alfa sádry v roztoku soli*, Brno 2003. Fakulta stavební. Ústav technologie stavebních hmot a dílců.
3. IBLER, Z.: *Hospodárnost výroby elektřiny a tepla s odsiřováním spalin*, Energetika, 5/2001
4. PUTTNER, J. *Využití chloridových cementářských odprašků k přípravě dehydratačních roztoků pro výrobu alfa sádry*. Brno, 2011. Fakulta stavební. Ústav technologie stavebních hmot a dílců.
5. Dolák, D. *Příprava vysokohodnotných síranových pojiv beztlakovou metodou v roztocích chloridových solí*. Brno, 2013. Fakulta stavební. Ústav technologie stavebních hmot a dílců.
6. Vavřín, F.: *Maltoviny*, VUT Brno 1987

## Použitá 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 príspevkov zo 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. PUTTNER, J. *Využití chloridových cementářských odprašků k přípravě dehydratačních roztoků pro výrobu alfa sádry*. Brno, 2011, Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební, Ústav technologie stavebních hmot a dílců
5. BARTUSKOVÁ, K. *Alfa sádra vyráběná způsobem dehydratace v roztoku solí*, diplomová práce Brno 2010: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební, Ústav technologie stavebních hmot a dílců.
6. PAPEŽ, F. *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, R., DVOŘÁK, K: *Předběžná studie posouzení využitelnosti energosádrovců z produkce ČEZ, a.s.*, Brno 2009, Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební.
8. DVOŘÁK, K.; FRIDRICHOVÁ, M; GAZDIČ, D: *Gypsum dehydration to Alpha-gypsum in mixed chloride solutions*. *Advanced Materials Research*. 2012. 457(1). p. 391 - 394. ISSN\~1022-6680.
9. DVOŘÁK, K; FRIDRICHOVÁ, M; GAZDIČ, D; KULÍSEK, K: *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/rocanerudy99/html/sadrovec.html](http://www.geofond.cz/dokumenty/nersur_rocenky/rocanerudy99/html/sadrovec.html)>

## Seznam obrázků:

Obr. 1: Schéma dehydratace sádrovce s uvedením všech forem produktů .....	11
Obr. 2: Ložiska přírodního vápence v Koberčicích u Opavy .....	15
Obr. 3: Ložiska přírodního vápence v okolních státech .....	15
Obr. 4: Schéma přeměny sádrovce na jednotlivé produkty .....	18
Obr. 5: Schéma výroby v závodě Precheza Přerov .....	21
Obr. 6: Rentgenogram Görgeyitu .....	23
Obr. 7: Görgeyitu .....	23
Obr. 8: Rentgenogram Omongwaitu .....	23
Obr. 9: Omongwait .....	24
Obr. 10: Rentgenogram Bassanitu .....	24
Obr. 11: Bassanit .....	24
Obr. 12: Rentgenogram Syngenitu .....	25
Obr. 13: Syngenit .....	25
Obr. 14: Časová závislost stupně hydratace ve vodní suspenzi hydratové sádry .....	27
Obr. 15: I. statická verze laboratorního přístroje na výrobu alfa – sádry .....	28
Obr. 16: Schéma původního laboratorní zařízení na výrobu alfa – sádry s popisem .....	29
Obr. 17: Nosič vsázky sádrovce .....	29
Obr. 18: II. verze laboratorního přístroje na výrobu $\alpha$ – sádry ve vznosu .....	30
Obr. 19: III. verze laboratorního přístroje na výrobu $\alpha$ – sádry .....	31
Obr. 20: Míchadlo .....	32
Obr. 21: Jednokomorový dehydrátor s popisem .....	33
Obr. 22: Detail ovládacího zařízení .....	34
Obr. 23: Nádoba na odsávání vody .....	34
Obr. 24: Postup prací .....	41
Obr. 25: Rentgenogram použitého sádrovce .....	43
Obr. 26: Zařízení na zjišťování kaše normální konzistence .....	45
Obr. 27: XRD Panalytical Empyrean .....	46
Obr. 28: REM Tescan Mira 3 .....	45
Obr. 29.: Schéma celkové zařízení v původním stav .....	48
Obr. 30: Řez dehydrátorem .....	49
Obr. 31: Míchadlo .....	48
Obr. 32: Rozdíly teplot měření v přístroji .....	49
Obr. 33: Rentgenogram vzorku 1 v čase 90 minut .....	50
Obr. 34: Rentgenogram vzorku 1 po promytí .....	50
Obr. 35: Rentgenogram vzorku 1 po vysušení .....	51
Obr. 36: REM vzorku 1, zvětšeno 2000 x .....	51
Obr. 37: Řez dehydrátorem po úpravě .....	53
Obr. 38: Celkový pohled na upravenou aparaturu .....	54
Obr. 39: Rentgenogram vzorku 2 v 90 minut .....	55
Obr. 40: Rentgenogram vzorku 2 po promytí .....	55
Obr. 41: Rentgenogram vzorku 2 po vysušení .....	56
Obr. 42: REM vzorku 2, zvětšeno 600 x .....	56
Obr. 43: Nová koncepce chladicího generátoru .....	58
Obr. 44: Generátor horké vody v laboratoři .....	58
Obr. 45: Rentgenogram vzorku 3 po 90 minutách .....	59
Obr. 46: Rentgenogram vzorku 3 po promytí .....	59
Obr. 47: Rentgenogram vzorku 3 po vysušení .....	60
Obr. 48: REM vzorku 3, zvětšeno 4000 x .....	60



Obr. 49: Dehydratační aparatura po inovaci.....	62
Obr. 50: Detail horního otvoru dehydrátoru .....	62
Obr. 51: Rentgenogram vzorku KNa20/1 po 90 minutách .....	65
Obr. 52: Rentgenogram vzorku KNa20/1 promytý .....	65
Obr. 53: Rentgenogram vzorku KNa20/1 vysušený .....	65
Obr. 54: REM vzorku KNa20/1, zvětšeno 400 x .....	66
Obr. 55: Rentgenogram vzorku KNa20/2 po 90 minutách .....	67
Obr. 56: Rentgenogram vzorku KNa20/2 promytý .....	67
Obr. 57: Rentgenogram vzorku KNa20/2 vysušený .....	67
Obr. 58: REM vzorku KNa20/2, zvětšeno 200x .....	68
Obr. 59: Rentgenogram vzorku Ca32/1 po 90 minutách.....	70
Obr. 60: Rentgenogram vzorku Ca32/1 promytý .....	70
Obr. 61: Rentgenogram vzorku Ca32/1 vysušený .....	70
Obr. 62: REM vzorku Ca32/1, zvětšeno 600 x.....	70
Obr. 63: Rentgenogram vzorku Ca32/2 po 90 minutách.....	72
Obr. 64: Rentgenogram vzorku Ca32/2 promytý .....	72
Obr. 65: Rentgenogram vzorku Ca32/2 vysušený .....	72
Obr. 66: REM vzorku Ca32/2, zvětšeno 600 x.....	72
Obr. 67: Rentgenogram vzorku Na25/1 po 90 minutách.....	74
Obr. 68: Rentgenogram vzorku Na25/1 promytý .....	74
Obr. 69: Rentgenogram vzorku Na25/1 vysušený .....	74
Obr. 70: REM vzorku Na25/1 zvětšeno 596 x .....	74
Obr. 71: Hydratovaný vzorek KNa20/1 .....	79
Obr. 72: Hydratovaný vzorek KNa20/2 .....	79
Obr. 73: Hydratovaný vzorek Ca32/1 .....	79
Obr. 74: Hydratovaný vzorek Ca32/2 .....	80
Obr. 75: Hydratovaný vzorek Na25/1 .....	80

## Seznam tabulek:

Tab. 1: Výtěžnost přírodního sádrovce za rok 2011, 2012 .....	16
Tab. 2: Metody odsíření v elektrárnách .....	19
Tab. 3: Rozdělení sádrových pojiv dle pevnosti v tlaku dle ČSN 722301 .....	25
Tab. 4: Rozdělení sádrových pojiv dle rychlosti tuhnutí dle ČSN 722301 .....	26
Tab. 5: Rozdělení sádrových pojiv dle jemnosti mletí dle ČSN 722301 .....	26
Tab. 6: Druhy sádrových pojiva a malt dle ČSN EN 13279 .....	26
Tab. 7: srovnání vlastností dehydratačních zařízení .....	35
Tab. 8: Výsledné hodnoty dehydratačních roztoků .....	40
Tab. 9: Chemická analýza použitého sádrovce .....	42
Tab. 10: vlastnosti plastifikační přísady .....	44
Tab. 11: Popis zařízení .....	48
Tab. 12: Technologické vlastnosti vzorku 1 .....	52
Tab. 13: Technologické vlastnosti vzorku 2 .....	57
Tab. 14: Technologické vlastnosti vzorku 3 .....	61
Tab. 15: Označení vzorků .....	64
Tab. 16: Technologické vlastnosti vzorku KNa20/1 .....	66
Tab. 17: Technologické vlastnosti vzorku KNa20/2 .....	68
Tab. 18: Technologické vlastnosti vzorku Ca32/1 .....	71
Tab. 19: Technologické vlastnosti vzorku Ca32/2 .....	73
Tab. 20: Technologické vlastnosti vzorku Na25/1 .....	75
Tab. 21: Technologické vlastnosti připravovaných vzorků .....	76
Tab. 22: Vzorky s příměsí ztekucující přísady .....	78