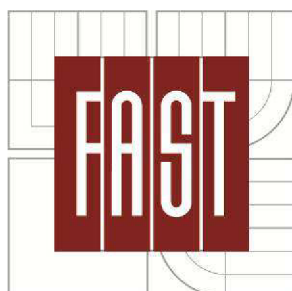


VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ  
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA STAVEBNÍ  
ÚSTAV TECHNOLOGIE STAVEBNÍCH HMOT  
A DÍLCŮ

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

## VÝROBA ALFA SÁDRY S VYUŽITÍM CHLORIDOVÝCH ODPRAŠKŮ

ALFA GYPSUM PRODUCTION USING CHLORIDE DUST

DISERTAČNÍ PRÁCE  
DOCTORAL THESIS

AUTOR PRÁCE  
AUTHOR

ING. KAREL KALIVODA

VEDOUCÍ PRÁCE  
SUPERVISOR

Prof. Ing. Marcela FRIDRICHOVÁ, CSc.

BRNO 2013

## BIBLIOGRAFICKÁ CITACE

KALIVODA, Karel; *Výroba alfa sádry s využitím chloridových odprašků*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební, 2013. 162 s.

Vedoucí disertační práce: prof. Ing. Marcela FRIDRICHOVÁ, CSc.

### Abstrakt

Záměrem disertační práce bylo ověřit na dříve vyvinutém laboratorním zařízení možnost úplné, popř. částečné, náhrady dosud používaných dehydratačních roztoků chloridu sodného a vápenatého pro výrobu alfa sádry beztlakovou metodou roztokem chloridu draselného, extrahovaného z cementářských chloridových odprašků.

### Abstract

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

### Klíčová slova - Keywords

alfa sádra – alpha gypsum

beztlaková metoda - non-pressure method

chlorid draselný - potassium chloride

cementářské odprašky – cemetery dust

dehydratační roztok - dehydration solution



**Prohlášení:**

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

V Brně dne .....

.....

podpis doktoranda

Za odborné vedení a podporu při řešení disertační práce děkuji prof. Ing. Marcele Fridrichové, CSc.

## Obsah:

|   |    |
|---|----|
| ÚVOD .....  | 8  |
| I. TEORETICKÁ ČÁST .....  | 10 |
| 1 Úvod do sádrových pojiv .....   | 10 |
| 2 Suroviny pro výrobu sádrových pojiv .....                                     | 10 |
| 2.1 Přírodní zdroje .....   | 11 |
| 2.2 Energosádrovec .....  | 11 |
| 2.3 Chemosádrovec .....   | 12 |
| 3 Rozdělení sádrových pojiv .....   | 13 |
| 3.1 Sádrová pojiva rychle tuhnoucí .....  | 13 |
| 3.1.1 Vlastnosti rychle tuhnoucí sádry .....                                    | 13 |
| 3.2 Anhydritové maltoviny .....   | 15 |
| 3.3 Sádrová pojiva pomalu tuhnoucí .....  | 16 |
| 4 Mechanismus tvorby látek, vzniklých tepelným rozkladem sádrovce .....         | 16 |
| 4.1 Hemihydrát síranu vápenatého .....  | 18 |
| 4.2 Anhydrit síranu vápenatého III .....  | 20 |
| 4.3 Anhydrit síranu vápenatého II .....   | 21 |
| 4.4 Anhydrit síranu vápenatého I .....  | 21 |
| 5 Hydratace sádrových pojiv .....   | 22 |
| 6 Látky ovlivňující rychlost tuhnutí a tvrdnutí sádry .....                     | 24 |
| 7 Využití síranových pojiv na bázi hemihydrátu .....                            | 25 |
| 7.1 Lité potěry .....   | 25 |
| 7.2 Další výrobky na bázi hemihydrátu .....                                     | 25 |
| 7.3 Využití mimo stavebnictví .....   | 27 |
| 8 Výroba $\alpha$ -sádry v roztoku solí .....                                   | 27 |
| 8.1 Stanovení doby přeměny .....  | 29 |
| 8.2 Vývoj laboratorní aparatury pro výrobu $\alpha$ -sádry v roztoku solí ..... | 30 |
| 8.2.1 Experimentální prototyp .....   | 30 |
| 8.2.2 První laboratorní zařízení .....  | 31 |
| 8.2.3 Druhé laboratorní zařízení .....  | 32 |
| 8.2.4 Třetí laboratorní zařízení .....  | 36 |
| 9 Cementářské odprašky .....  | 37 |
| 9.1 Konvenční řešení bypassu .....  | 38 |
| 9.2 Bypass se separací odtahových podílů .....                                  | 38 |
| 9.3 Vlastnosti bypassových odprašků .....                                       | 39 |
| II. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST .....   | 40 |

|        |   |     |
|--------|---|-----|
| 1      | Cíl práce.....  | 40  |
| 2      | Metodika práce.....   | 40  |
| 2.1    | Fázové složení a extrakce odprašků .....  | 40  |
| 2.2    | Optimalizace dehydratačního roztoku.....  | 41  |
| 2.3    | Vliv domletí sádry .....  | 41  |
| 2.4    | Optimalizace poměru dávkování mezi sádrovcem a dehydratačním roztokem .41             |     |
| 2.5    | Návrh sdružené výroby $\alpha$ -sádry a portlandského cementu .....                   | 42  |
| 3      | Postup prací a metodika výroby $\alpha$ -sádry beztlakou metodou v roztoku soli ..... | 44  |
| 4      | Použité suroviny .....  | 45  |
| 4.1    | Energosádrovec .....  | 45  |
| 4.2    | Chemosádrovec .....   | 47  |
| 4.3    | Referenční $\alpha$ -sádra.....   | 48  |
| 4.4    | Soli pro dehydrataci.....   | 49  |
| 4.5    | Ostatní použité látky .....   | 50  |
| 4.5.1  | Citran sodný .....  | 50  |
| 5      | Použité přístroje a zařízení .....  | 50  |
| 5.1    | Jednokomorový dehydrátor pro přípravu $\alpha$ -sádry .....                           | 50  |
| 5.1.1  | Jednokomorový dehydrátor .....  | 51  |
| 5.1.2  | Nádoba na odsávání odpadního produktu .....   | 53  |
| 5.2    | Laboratorní přístroje a zařízení.....   | 55  |
| 6      | VYHODNOCENÍ VÝSLEDKŮ.....   | 56  |
| 6.1    | Fázové složení a extrakce odprašků .....  | 56  |
| 6.1.2  | Extrakce odprašků.....  | 59  |
| 6.2    | Optimalizace dehydratačního roztoku .....   | 68  |
| 6.2.1  | Dehydratace sádrovce ve výluhu .....  | 68  |
| 6.2.2. | Dehydratace ve směsných roztocích .....   | 71  |
| 6.2.3. | Optimalizace směsnosti dehydratačního roztoku na bázi KCl a NaCl .....                | 88  |
| 6.2.4. | Optimalizace koncentrace dehydratačního roztoku na bázi 75%KCl a 25%NaCl              |     |
|        | 90  |     |
| 6.2.5. | Závěrečné zpřesnění koncentrace dehydratačního roztoku na bázi 75%KCl a 25%NaCl       |     |
|        | 101   |     |
|        | Technologické vlastnosti .....  | 101 |
|        | Mineralogické složení a morfologie .....  | 104 |
| 6.3.   | Vliv domletí sádry .....  | 109 |
| 6.3.2. | Mineralogické složení a morfologie.....   | 116 |
| 6.3.3. | Optimalizace stupně rozdělení $\alpha$ -sádry .....                                   | 130 |
|        | Morfologie domílaných sáder .....   | 134 |

|   |     |
|---|-----|
| Technologické vlastnosti.....   | 136 |
| 6.4. Optimalizace poměru dávkování mezi sádrovcem a dehydratačním roztokem<br>138 |     |
| 6.4.2. Morfologie sáder.....  | 143 |
| 6.4.3. Technologické vlastnosti .....   | 146 |
| 6.5. Návrh sdružené výroby $\alpha$ -sádry a portlandského cementu .....          | 148 |
| 7. DISKUZE VÝSLEDKŮ .....   | 149 |
| ZÁVĚR .....   | 151 |

## ÚVOD

Veškeré činnosti spojené s výrobou stavebních materiálů mají přímý i nepřímý vliv na životní prostředí, proto se v této oblasti průmyslu skrývá velký potenciál pro zlepšení či zmírnění jejich dopadu. Na jedné straně jsou spotřebovávány přírodní zdroje (suroviny, energie, voda) a na druhé straně dochází k produkci řady odpadů a škodlivin (zpravidla jako důsledek krytí energetických potřeb).

V současné době je pozornost, vzhledem k aktuálnímu problému globálních změn klimatu, obrácena především k hodnocení množství ekvivalentních emisí CO<sub>2</sub> a vzrůstá tlak na jejich snižování. U stavebních materiálů v tomto procesu sehrává ústřední roli účinnost využití surovin, nízká potřeba energie na výrobu a recyklovatelnost. Je proto důležité zaměřit se na takové materiály, které budou mít za předpokladu efektivní výroby minimální dopady na životní prostředí, a to z hlediska celého životního cyklu. Jednou z možných cest efektivní i ekologické výroby bude proto i sdružování dříve oddělených výrob (energetické nebo surovinové) a optimalizace výroby konvenčních produktů.

Předkládaná práce je tematicky orientována do oblasti výroby hlavních stavebních pojiv, tj. cementu, vápna a sádry. Jelikož v případě výroby vápna a cementu je hlavní surovinou vápenec, CaCO<sub>3</sub>, jsou logickým vyústěním výrobního procesu i masivní emise CO<sub>2</sub>. V oblasti cementářství lze snižování podílu emisí CO<sub>2</sub> docílit normami přípustnou náhradou povolenkově a emisně vysoce náročného slínku látkami latentně hydraulickými, pucolánovými, ale i nejrůznějšími látkami inertními. Uvádí se, že tímto postupem lze snížit podíl emisí CO<sub>2</sub> o 10 - 15% na jednotku vyrobeného směsného cementu.

Další příležitostí ke zkvalitnění životního prostředí v průmyslu výroby cementu je náhrada fosilních paliv různými typy odpadů (především TAP – tuhých alternativních paliv), za účelem až 30 % úspor vstupní energie. Z technických a legislativních důvodů však zde vznikají další náklady, které výslednou úsporu snižují. Největší náklady vyžaduje kontrola vypouštěných emisí a složení TAP před jeho použitím. Další náklady představují technologie potřebné pro snižování obsahu těžkých kovů a alkálií, jako jsou K<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>O, Cl<sup>-</sup> a SO<sub>3</sub>, obsažené především v bypassových odprašcích, které jsou díky nim prakticky nevyužitelné.

Jednou z cest, jak snížit celkové dopady cementářské výroby na životní prostředí, je recyklace odpadních látek z výroby cementu a využití tepelně energetických přebytků k přidružené výrobě α-sádry. Co do recyklovatelných odpadních látek jde konkrétně o

bypassové odprašky jako vhodný zdroj solí chloridového typu, které se dají využít k přípravě dehydratačních roztoků pro výrobu  $\alpha$ -sádry beztlakovou metodou. Díky nejsnadnější dostupnosti a vysoké rozpustnosti jsou pro tuto metodu obecně nejvhodnější chloridové soli, z nichž je v cementářských odprašcích masivně zastoupen chlorid draselný. Vzhledem k vyvíjené progresivní technologii výroby  $\alpha$ -sádry dehydratací sádrovce v roztoku chloridových solí představují popsané odprašky potencionálně vysoce žádoucí surovinový zdroj, kterým by se daný výrobní způsob stal nejen technologicky efektivním, ale při eventuálním zavedení tzv. sdružené výroby portlandského cementu a  $\alpha$ -sádry by obě produkce i ekonomicky podstatně zvýhodnil.

# I. TEORETICKÁ ČÁST

## 1 Úvod do sádrových pojiv

Sádrová pojiva náleží mezi nejstarší maltoviny, které byly hojně využívány již v civilizacích obývajících Sýrii a Egypt. V moderní historii stavebních hmot začala sádrová pojiva v souvislosti s poměrně nízkou energetickou náročností výroby a snadným zpracováním nabývat na významu počátkem 20. století. Mezi největší producenty sádrových pojiv tradičně patří státy s bohatou přírodní surovinovou základnou, jako např. v evropském měřítku např.: Polsko, Německo, Francie, Rusko, Řecko, v celosvětovém: Japonsko či USA. Na území naší republiky se tato pojiva kvůli omezeným přírodním surovinovým zdrojům v dřívějších dobách vyráběla víceméně marginálně. Jediným významnějším nalezištěm jsou totiž jen Kobeřice u Opavy, které leží ve výběžku polské pánve. Situace se naprosto změnila v 90. letech 20. století, kdy v důsledku zavedení procesu desulfatace, neboli odsíření tepelných elektráren, vzniknul mohutný průmyslový surovinový zdroj, tzv. energosádrovec. Jeho existence umožňuje v současné době vyrábět v požadovaném množství jak samotná sádrová pojiva, tak i celou řadu z hlediska technické praxe zajímavých kompozitních materiálů [1]. Do skupiny průmyslových sádrovců náleží vedle energosádrovce též tzv. chemosádrovec, vznikající jako průmyslový odpad při desulfataci síranových vod v chemických výrobcích.

Sádrová pojiva se řadí do skupiny vzdušných maltovin, které se vyznačují tím, že mají schopnost tuhnout a tvrdnout a být stabilní pouze na vzduchu.

## 2 Suroviny pro výrobu sádrových pojiv

Základní surovinou pro výrobu síranových pojiv je sádrovec,  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , krystalizující v jednoklonné soustavě. Sádrovec může být buď přírodní, nebo syntetický získaný jako vedlejší produkt z různých chemických procesů, odsířením uhelných elektráren. Má tvrdost 1,5 až 2 podle Mohse a měrnou hmotnost 2300 až 2320  $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ . Ve vodě se rozpouští jen málo (při 18°C je to asi 0,2 %, při 40°C asi 0,21 % a při 100°C asi 0,17 % hmot [3]). V kyselinách se rozpouští velice těžce. Zpravidla bývá bezbarvý nebo bělavý, příměsemi nejrůzněji zbarvený, čirý, průhledný i průsvitný se skelným až perleťovým leskem. Kromě běžné formy, která slouží pro průmyslovou výrobu, existuje sádrovec i v ušlechtilých podobách označovaných jako alabastr (starší název úběl), selenit, mariánské sklo, a saharská růže [1].



Kromě sádrovce může být pro výrobu maltovin na bázi obou výšeteplotních modifikací bezvodého síranu vápenatého jako další možné suroviny použito anhydritu II, a to jak přírodního, tak i získaného jako druhotný průmyslový zdroj.

## 2.1 Přírodní zdroje

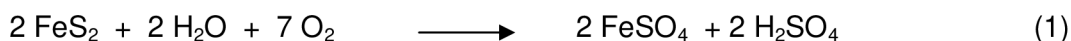
a) minerál bassanit,  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ , který byl pojmenován po Italském paleontologovi Francesku Bassanim (1853-1916) z Neapolské univerzity. V přírodě se bassanit nachází na lokalitách spojených s vulkanickými exhalacemi, na hořících uhelných haldách nebo v aridních oblastech. Lokality s výskytem bassanitu můžeme nalézt téměř po celém světě. Například vulkány Vesuv (Itálie) a Tolbychik (Kamčatka), laguny Hutt a Leeman v Perthu (Austrálie), jeskyně národního parku Big Bend Mexico (USA), doly Scholler v Libušíně a Kateřina v Radvanicích na trutnovsku (Česká republika), magnetitová ložiska v Podrečanech (Slovenská republika).

b) sádrovec,  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , vyskytující se v ložiscích, která podle jejich vzniku můžeme rozdělit na:

- primárně vzniklá – ložiska vznikla z uzavřených moří nebo slaných jezer odpařováním vody, tím se zvětšovala koncentrace soli v těchto vodách obsažených, až došlo k přesycení roztoků. Proto docházelo postupně k jejich vylučování a usazování. Nejdříve se vylučovaly soli ve vodě málo rozpustné, mezi něž patří i síran vápenatý, a pak teprve soli rozpustnější, zejména sloučeniny sodné a draselné. Proto takto vzniklá ložiska mají spodní vrstvy sádrovcové a nadloží většinou ze solí sodných a draselných [1]

- sekundárně vzniklé – sádrovec vznikal rozkladem pyritu za přítomnosti vápence.

Tyto reakce probíhaly přibližně takto:



## 2.2 Energosádrovec

Energosádrovec vzniká jako odpad při odsíření spalin, které produkují tepelné elektrárny spalováním fosilních paliv. Odsíření je chemický děj, při kterém je plynný  $\text{SO}_2$ , vzniklý spalováním síry v palivu, navázán na sorbent a vznikne tuhý síran vápenatý, anhydrit či dihydrát. Jako sorbent je použit uhličitán vápenatý,  $\text{CaCO}_3$ , nebo oxid vápenatý,  $\text{CaO}$ . Odsíření lze provádět přímo přidáním sorbentu do paliva, pak odsíření proběhne ještě v ohništi při spalování. Pokud se nepoužije této metody, 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 využito mokré vápencové vypírky. Důvodem použití této metody pro odsíření je její vysoká účinnost a snížení množství ostatních škodlivin, zejména  $\text{NO}_x$ , těžkých kovů, popílku, HF, HCl a dalších toxických sloučenin [3]. Při tomto způsobu odsíření jsou spaliny vedeny do absorbéru, tzv. pračky, současně s mlhou z vápencového mléka. Ve spalinách obsažený plynný oxid siřičitý,  $\text{SO}_2$ , reaguje s vodní vápencovou suspenzí,  $\text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ , za vzniku roztoku hydrogensířičitanu vápenatého,  $\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$ . Oxidací takto vzniklého, dobře rozpustného hydrogensířičitanu vápenatého vznikne energosádrovec,  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Aby se dosáhla vysoká čistota energosádrovce, je nutné udržovat ve vodní suspenzi odsiřovacího zařízení kyselé prostředí s hodnotou pH pohybující se v rozmezí 3,5 až 5,0. Toto prostředí je rozhodující pro správnou krystalizaci energosádrovce z roztoku [4].

## 2.3 Chemosádrovec

Chemosádrovce jsou sekundární suroviny vznikající jako odpad nejčastěji v chemickém, potravinářském a sklářském průmyslu. Většinou se jedná o suroviny chemicky velmi čisté, s obsahem sádrovce a anhydritu nad 90 %. Nejvýznamnější druhy průmyslových odpadních sádrovců jsou fosfosádrovce, vznikající při výrobě kyseliny fosforečné a fosforečnanů z apatitů, titanosádrovec z výroby titanové běloby, citrosádrovec, fluorosádrovec a sádrovec vznikající leštěním skla.

### 3 Rozdělení sádrových pojiv

Sádrová pojiva (někdy též označována jako síranová), vznikající dehydratací nebo výpalem sádrovce,  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , se podle chemicko mineralogického složení dělí na:

- **rychle tuhnutí sádro** na bázi **HH** (hemihydrát)
- **anhydritové maltoviny** na bázi **AH II** (anhydrit II), které vyžadují budič. Jejich podskupinou jsou i historické „sádroviny“, Scottova, de Wyldeho, boraxová a Keenův cement
- **pomalou tuhnutí sádro** na bázi **AH I** (anhydrit I), která nevyžaduje budič, protože v procesu výpalu v něm vzniká malé procento  $\text{CaO}$ , působící na proces hydratace katalyticky.

#### 3.1 Sádrová pojiva rychle tuhnutí

Sádrová pojiva rychle tuhnutí jsou vyráběna dehydratací sádrovce za teplot 120 až 180°C. Jejich hlavní složkou je hemihydrát síranu vápenatého  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ , vyskytující se ve dvou formách, označovaných  $\alpha$ - a  $\beta$ -hemihydrát. Z nich podstatně jakostnější je  $\alpha$ -hemihydrát, jehož nejdůležitější vlastností je vysoká pevnost, která jej předurčuje k využití na výrobu forem v keramickém průmyslu, přípravě samonivelačních podlahových směsí, modelů pro dentální náhrady apod. Naopak  $\beta$ -hemihydrát vykazuje poměrně nízké pevnosti a bývá využíván k výrobě sádrokartonu a sádrových tvarovek a omítek. Obě formy hemihydrátové sádry vykazují velmi rychlé tuhnutí a tvrdnutí, kvůli kterému musejí být velmi často modifikovány zpomalovacími přísadami.

##### 3.1.1 Vlastnosti rychle tuhnutí sádry

Charakteristickou vlastností rychle tuhnutí sádry je vysoká rychlost hydratace a nárůstu pevnosti. Doba tuhnutí se pohybuje mezi 2 až 15-ti minutami. Mezi výhodné vlastnosti patří také velmi dobrá přilnavost k běžným stavebním materiálům, příznivý poměr mezi pevností v tlaku a tahu a tuhnutí bez tvorby trhlin. Modul pružnosti dosahuje hodnoty  $E = 2000$  až  $6000$  MPa.

Nevýhodou sádry jsou výrazné změny vlastností ve vztahu k vlhkosti výrobku. Při navlhnutí výrobku výrazně klesají pevnosti a modul pružnosti. Při vlhkosti 1 % klesá pevnost výrobku až o 30%, při vlhkosti 12,5% o 50%. S ohledem na tyto vlastnosti je sádra vhodná pro použití v prostředí s relativní vlhkostí do 60%.

Vhodné vlastnosti má sádra pro použití při lití do forem, kdy díky tekutosti břečky je možno odlévat i velmi složité a drobné tvary. K dokonalému vyplnění i velmi jemných detailů formy přispívá malá rozpínavost sádry během hydratace (0,5 – 1%), čehož se

využívá při výrobě forem pro pálenou krytinu, porcelánové výrobky apod. Pokud je zabráněno deformaci při rozpínání, dochází k samovolnému zhutnění struktury a nárůstu pevností.

Tepelná vodivost sádry běžných objemových hmotností se pohybuje v hodnotách 0,25 až 0,55 W/m.K. V protipožární technice je sádra používána při ochraně ocelových konstrukcí před požárem. Sádrový výrobek při teplotách nad 110°C uvolňuje vázanou hydrátovou vodu za současné ztráty pevnosti. Uvolněná voda vytváří vrstvu páry, která dočasně chrání konstrukci před účinky žáru. Čím je sádrový obklad masivnější, tím déle je schopen konstrukci chránit.

Za mrazuvzdornou je sádra považována, pokud alespoň 20% objemu pórů není vyplněno vodou.

Z chemických vlastností je důležité korozivní působení sádry na kovy, zvláště ve vlhkém stavu, kdy hmota výrobku dosahuje hodnoty pH = 5. Při elektrochemické reakci dochází ke tvorbě Fe(OH)<sub>3</sub>, Fe(OH)<sub>2</sub> a Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a poměrně rychlé degradaci ocelových profilů. Skvrny žluté až hnědé barvy, které rychle prostupují k povrchu, snižují estetickou hodnotu konstrukce. Ke korozi prakticky nedochází při relativní vlhkosti vzduchu do 60 % a vlhkosti výrobku do 10 %. Do konstrukcí kombinovaných se sádrovými výrobky se proto doporučují profily hliníkové, nebo ocelové s ochranným nátěrem.

Na použitelnosti rychle tuhnuoucích sáder v technické praxi se podílí i fázové složení, dané způsobem a podmínkami při výrobě, viz. tab. 1.

**Tab.1:** Fázové složení některých druhů sáder (Knauf) v závislosti na způsobu výroby

| Druh sádry   | teplota výpalu °C | Obsah fází v % |      |       |      |         |
|--|-------------------|----------------|------|-------|------|---------|
|  |                   | α-HH           | β-HH | A III | A II | ostatní |
| rychle tuhnuocí                                    |                   |                |      |       |      |         |
| štukatérská z vařáku                               | 130               | 20             | 65   | 4     | 0,5  | 10,5    |
| štukatérská z vařáku                               | 180               | 2              | 73   | 10    | 4    | 11      |
| štukatérská z vařáku aridizovaná CaCl <sub>2</sub> | 180               | 63             | 24   | 2     | 1    | 10      |
| štukatérská z rotační pece                         | > 170             | 2              | 71   | 13    | 2    | 12      |
| Autoklávovaná                                      | 135               | 94             | 2    | -     | 2    | 2       |
| pomalu tuhnuocí                                    |                   |                |      |       |      |         |
| omítková z vařáků                                  | 100 - 180         | 38             | -    | 7     | 45   | 10      |
| omítková z roštových pecí                          | > 200             | 38             | -    | 7     | 45   | 10      |
| omítková z komorových pecí                         | > 150             | 55             | -    | 7     | 25   | 13      |
| Potěrová   | > 800             | -              | -    | -     | 90   | 10      |

Rozdělení sádrových pojiv podle normy

Podle normy ČSN 72 2301 se sádrová pojiva dělí podle tří základních technologických vlastností:

- **pevnosti v tlaku** na třídy G-2, G-3, G-4, G-5, G-6, G-7, G-10, G-13, G-16, G-19, G-22 a G-25, kde číslo u každé pevnostní třídy udává nejmenší pevnost v MPa po dvou hodinách
- **doby tuhnutí** na rychle tuhnoucí, normálně tuhnoucí a pomalu tuhnoucí (tab. 2.)
- **jemnosti mletí** na hrubě mletou, středně mletou a jemně mletou (tab. 2.)

**Tab.2:** Požadavky na doby tuhnutí a jemnosti mletí sádry podle ČSN 72 2301

| druh              | označení tuhnutí | počátek                           | konec tuhnutí max. |
|-------------------|------------------|-----------------------------------|--------------------|
| rychle tuhnoucí   | A                | 2 min                             | 15 min             |
| normálně tuhnoucí | B                | 6 min                             | 30 min             |
| pomalou tuhnoucí  | C                | 20 min                            | není stanoven      |
| druh              | označení         | zbytek na síti 0,2 mm nejvýše (%) |                    |
| hrubě mletá       | I                | 30                                |                    |
| středně mletá     | II               | 15                                |                    |
| jemně mletá       | III              | 2                                 |                    |

### 3.2 Anhydritové maltoviny

Anhydritové maltoviny jsou nehydraulické (vzdušné) maltoviny, vyrobené jemným semletím přírodního nebo nerozpustného anhydritu AH II,  $\text{CaSO}_4$ , získaného vypálením sádrovce na  $500^\circ\text{C}$  –  $750^\circ\text{C}$ , nebo syntetického anhydritu AH II, odpadajícího při chemické výrobě a některého nebo několika budičů, které umožňují rychlou reakci pojiva s vodou [9].

Anhydritové maltoviny mají měrnou hmotnost 2800 až 3000  $\text{kg/m}^3$ , objemovou hmotnost ve stavu volně sypaném 600 až 1000  $\text{kg/m}^3$  a ve stavu setřeseném 900 až 1500  $\text{kg/m}^3$ .

Nejznámější druhy pojiv na bázi AH II:

- De Wyldova sádrovina – získává se výpalem sádrovce nebo opětovným výpalem sádry s příměsí vodního skla za teploty  $350$  až  $450^\circ\text{C}$  [30]
- boraxová, neboli pariánská sádrovina – získaná výpalem směsi síranu vápenatého a boraxu za teplot nad  $600^\circ\text{C}$ . Rozemletá se smíchá s vodou obsahující vinný kámen. Používala se pro odlitky napodobující mramor,
- Scottova sádrovina – připravuje se ze směsi síranu vápenatého a vápna, výpalem přes  $800^\circ\text{C}$  a má vlastnosti v podstatě jako AH I,

- Keenův cement – sádrovina, která se připravuje ze směsi sádrovce a kamence vypálené nad 600°C. Keenova sádrovina se vyznačuje nevysokou pevností a tvrdostí blížíící se mramoru [10] .

### **3.3 Sádrová pojiva pomalu tuhnoucí**

Tato sádra se získává výpalem sádrovce na teploty 800 - 1000°C, kdy se  $\text{CaSO}_4$  snáze rozkládá na  $\text{CaO}$  a  $\text{SO}_3$ . Tvoří ji anhydrit I (asi 80%), reziduálně anhydrit II, volné  $\text{CaO}$  (2 - 3%) a hemihydrát (asi 15%). Tuhnutí začíná u této sádry za 2 až 5 hodin a končí většinou za 9 až 12 hodin, ale může trvat i 40 hodin. Měrná hmotnost se uvádí 2900 až 3000  $\text{kg/m}^3$  a vodní součinitel 0,25 až 0,35. Nejčastěji se používají jako pojivo samonivelačních podlahových směsí nebo sádrových omítek.

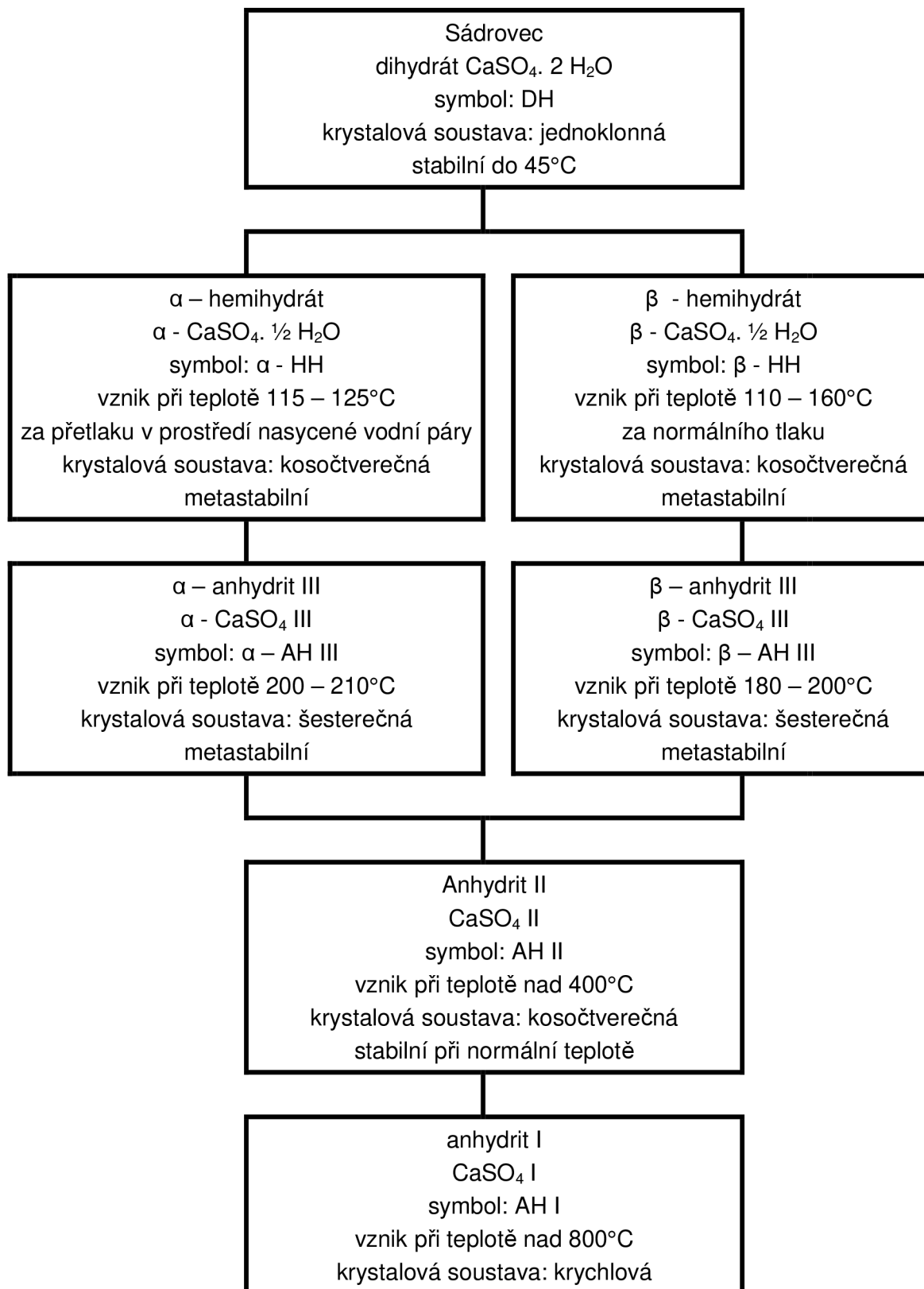
## **4 Mechanismus tvorby látek, vzniklých tepelným rozkladem sádrovce**

Principem zpracování sádrovce je jeho zahřívání na teploty 100 - 1000°C, doprovázené nejprve dehydratací krystalicky vázané vody a poté modifikačními přeměnami bezvodého síranu vápenatého.

Sádrovec, přírodní nebo syntetický, je stálý do teploty cca 42°C. Při zvýšení teploty v něm nastávají změny, zřetelné zejména od teploty 75 až 80°C. Působením teploty ztrácí postupně vodu, tedy dehydratuje. Technicky použitelné jsou teploty nad 100°C, kdy parciální tlak uvolňovaných par dosáhne tlaku atmosférického. Při dehydrataci nevzniká jen jeden produkt, ale soustava sloučenin, které jsou pro dané podmínky v rovnováze. Podmínkami dehydratace tedy lze upřednostnit vznik požadovaných látek. Rozptyl teplot je dán rozdílnými vlastnostmi sádrovců z různých zdrojů, vlhkostí, čistotou, způsobem drcení a mletí a rychlostí ohřevu.

Po ukončení dehydratačního procesu, při teplotě cca 200°C, lze dalším postupným zahříváním na různé teploty získat rozdílné modifikace bezvodého síranu vápenatého, které se ve svých vlastnostech podstatně liší.

Lze tedy konstatovat, že poměry v soustavě  $\text{CaSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ , přes zdánlivou jednoduchost vyplývající z chemických rovnic, jsou mnohem složitější, viz obr 1.



**Obr 1:** Schéma všech forem produktů, které vznikají při dehydrataci sádrovce

## 4.1 Hemihydrát síranu vápenatého

Při zahřívání sádrovce dochází nejprve ke ztrátě 3/2 molekul hydrátové vody:



Takto vzniká hemihydrát síranu vápenatého,  $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ , vyskytující se ve dvou formách, označovaných  $\alpha$ - a  $\beta$ -hemihydrát.

Alfa forma  $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$  vzniká za teplot 115 – 125°C a mírného přetlaku 0,12 - 0,3 MPa v prostředí nasyceném vodní párou při autoklávovacím procesu či ve spodní vrstvě vařáku, kdy horní vrstva tvoří příkrov udržující prostředí nasycené páry a mírně zvyšující tlak, nebo za normálního tlaku a nižší teploty v roztocích některých solí. Pozitivní působení vybraných solí, zvláště chloridových anebo solí organických kyselin, např. citronové a vinné, na vznik krystalů  $\alpha$  - formy se vysvětluje snížením parciálního tlaku vodních par na povrchu zrn  $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ . Oba zmíněné způsoby dehydratace pak umožňují uvolňování krystalické vody v kapalně formě, která nenarušuje strukturu vznikajícího hemihydrátu. Jeho krystaly jsou hutné a dobře vyvinuté, tvoří jehličkovité nebo prizmatické tvary, měrná hmotnost činí 2,72 – 2,73 g.cm<sup>-3</sup>.

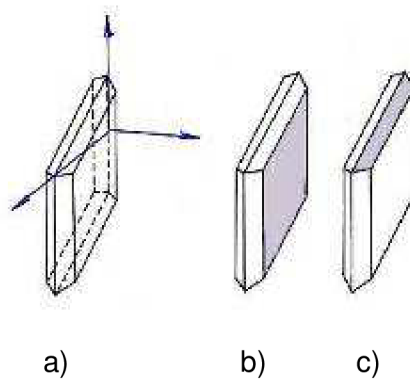
Beta-forma  $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$  vzniká za teplot 100 až 160°C a normálního tlaku. Krystalická voda se uvolňuje v plynném skupenství, což vede vlivem zvýšeného objemu páry k mechanickému poškození zrn. Tím dochází k narušení struktury částic, které jsou poréznější a mají velmi drsný povrch. Vznikající krystaly jsou menší než u  $\alpha$ -sádry a nemají tak vyhraněný tvar. Měrná hmotnost se pohybuje mezi 2,67 a 2,68 g.cm<sup>-3</sup>.

### Porovnání $\alpha$ – a $\beta$ - hemihydrátu

Přestože chemismus a krystalografie obou hemihydrátů jsou shodné, liší se tyto dvě formy v důsledku rozdílného způsobu uvolňování krystalové vody ve svých projevech fyzikálních. Jedná se o různou morfologii krystalů, a tudíž i velikost měrného povrchu, který je u  $\beta$ -sádry vždy větší. To se projevuje v množství potřebné záměsové vody, kdy vodní součinitel  $\alpha$ -sádry je 0,35 až 0,45, kdežto u  $\beta$ -sádry činí 0,6 až 0,8. Proto mají výrobky ze sádry, obsahující převážně  $\alpha$  - sádro, vyšší hutnost a také vyšší pevnosti než stejné výrobky ze sádry na bázi  $\beta$ -hemihydrátu [18].

Vznik  $\alpha$ - či  $\beta$ - formy přímo souvisí s dokonalou štěpností sádrovce podle (010), viz obr. 2. Pokud se totiž při dehydrataci nedokáže zabránit destrukci původního sádrovcového zrna unikající párou v uvedeném směru štěpnosti, vznikne  $\beta$ -sádra s lístkovitými xenomorfními zrny, viz obr. 2. Pokud se tomuto efektu zamezí, ať už zvýšeným tlakem, či dehydratací v kapalném prostředí (nejčastěji v roztoku chloridových solí), dojde ke vzniku  $\alpha$ -sádry s masivními prizmatickými automorfními zrny, viz obr.3 [18].

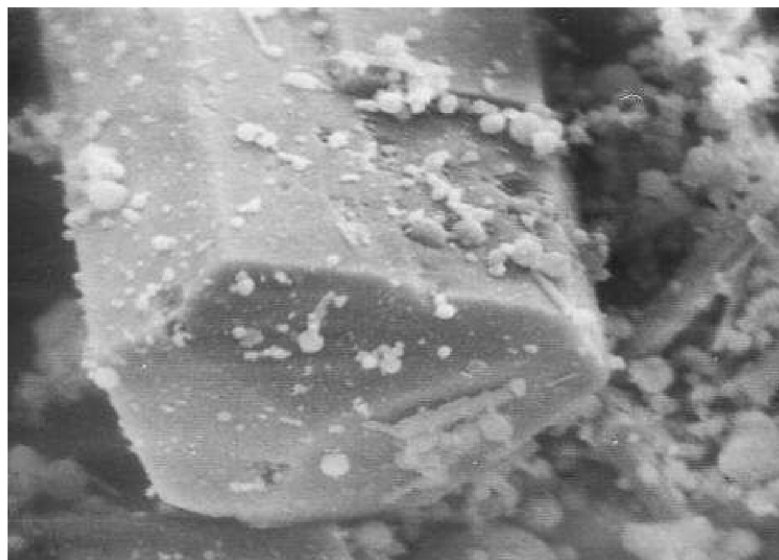




**Obr 2:** Schéma krystalu sádrovce a) hlavní směr krystalových os b) dokonalá štěpnost podle (010)c) zřetelná štěpnost podle (111 )



**Obr 3:**  $\beta$ -sádra ve formě silně rozlískované pseudomorfózy po sádrovci (zvětšení 4000x)



**Obr 4:**  $\alpha$ -sádra ve formě automorfních zrn bassanitu (hemihydrátu) (zvětšení 4000x)

Uvedené formy se také odlišují v množství hydratačního tepla, které se uvolňuje při jejich tuhnutí a tvrdnutí.



Rovněž tak i rozdíl mezi kalcinačními tepley potřebnými pro vznik těchto forem činí cca 2 kJ.mol<sup>-1</sup>, proto mohou vznikat obě formy současně. [1], [2]



## 4.2 Anhydrit síranu vápenatého III

Anhydrit III je metastabilní modifikace, která vzniká dehydratací hemihydrátu jako meziprodukt, který se dalším zahříváním mění na stabilní anhydrit II. Je znám v modifikacích  $\alpha$  a  $\beta$ . Vytváření těchto forem závisí na podmínkách dehydratace [5].

Alfa -  $\text{CaSO}_4$  III vzniká zahříváním  $\alpha\text{-CaSO}_4 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$  při teplotě 200 až 210°C. Beta -  $\text{CaSO}_4$  III vzniká ohřevem ze sádrovce nebo z  $\beta\text{-CaSO}_4 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$  při teplotě 170 až 180°C. Tato dehydratace probíhá tedy při teplotě nižší než dehydratace  $\alpha$ -formy. Toto lze vysvětlit pórovitou strukturou a deformací krystalů při uvolňování vody ve formě páry.

Obě formy anhydritu III jsou za normálních teplot nestálé a přeměňují se na příslušné hemihydráty. V praxi se tento proces charakterizuje jako stárnutí sádry.



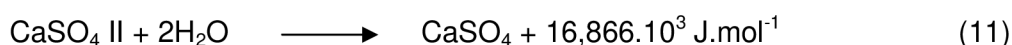
Přitom je  $\beta$ -anhydrit III vlivem své porézности a velkého měrného povrchu nestálější než  $\alpha$ -anhydrit III. Obě formy anhydritu III jsou reaktivnější než hemihydrát, což vyplývá z rovnic hydratace:



Anhydrity tuhnou rychleji a potřebují větší množství záměsové vody než  $\beta$ -hemihydrát. Proto i pevnosti struktury, vzniklé hydratací anhydritů, jsou menší než v případě použití  $\beta$ -hemihydrátu. Obsah rozpustného anhydritu v rychle tuhnoucí sádře zvyšuje rozpínání, proto je snahou volit podmínky dehydratace tak, aby anhydritu III vznikalo co možná nejméně. Kvalita sádry se zlepšuje jejím odležením v dozrávacích sílech, kde dochází ke hydratování nežádoucích podílů AH III.

### 4.3 Anhydrit síranu vápenatého II

CaSO<sub>4</sub> II vzniká z CaSO<sub>4</sub> III při výpalu za teplot 400 až 800°C. Má měrnou hmotnost 2900 až 3100 kg.m<sup>-3</sup> a tvrdost dle Mohse 2,9 až 3,5. Svými vlastnostmi se velice podobá přírodnímu anhydritu. Oba reagují s vodou velmi neochotně a pomalu. Tato reakce se dá urychlit přidávkem budičů, které mohou být alkalické (pH>7), nebo síranové. Mezi alkalické budiče patří portlandský cement, CaO, zásaditá struska a jako síranové jsou nejčastěji používané Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, thenardit, nebo K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, arkanit. Dle technologie použité modifikace můžeme budiče rozdělit na vnější (přidávají se k AH II při procesu mletí a homogenizace) a vnitřní (přidávají se k sádrovci před výpalem).



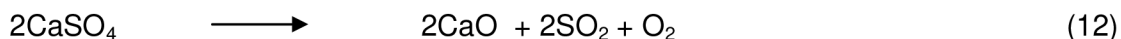
Dle stupně výpalu a reaktivity rozlišujeme:

- anhydrit AH II / T – je těžce rozpustný, vzniká při výpalu na 200 - 300°C a jeho reakce s vodou s rostoucí teplotou klesá
- anhydrit AH II / N – je nerozpustný, vzniká zahřátím na 300 – 600°C, je identický s přírodním anhydritem a s vodou reaguje velmi pomalu.
- anhydrit AH II / E – jedná se o Estrich sádro, která vzniká výpalem nad 600°C, kdy se část anhydritu A II rozpadá na CaO a SO<sub>3</sub>.

Anhydrit AH II je jediná modifikace bezvodého CaSO<sub>4</sub>, která je při normální teplotě stabilní. Při zahřívání na vyšší teplotu se přeměňuje v modifikaci AH I. Při zahřívání dochází také k termické disociaci za vzniku CaO a SO<sub>3</sub> [5].

### 4.4 Anhydrit síranu vápenatého I

Anhydrit I je vysokoteplotní modifikace, která se připravuje výpalem anhydritu II na teplotu 800 – 1000°C. Při této teplotě dochází již k částečnému rozkladu síranu vápenatého podle rovnice:

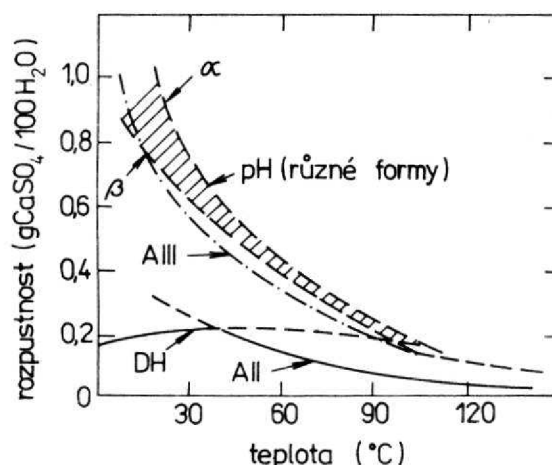


Vznikne-li přitom směs obsahující CaSO<sub>4</sub> a asi 2 - 3% CaO, pak dostáváme maltovinu, kterou označujeme jako pomalu tuhnoucí či potěrovou sádro. Obsažený CaO, přítomný v množství 2-3%, zde pak působí jako budič hydratace [1].

## 5 Hydratace sádrových pojiv

Sádra jako pojivo vyniká po rozdělání s vodou relativně rychlým nárůstem pevností. Rychle tuhnoucí sádra obsahuje především hemihydráty obou modifikací a přítomny mohou být také rozpustné anhydridy.

Studiem procesů vedoucích k tvrdnutí sádry se koncem 19. stol zabýval Le Chatelier. Zjistil, že principem tuhnutí sádry a tvorby krystalů  $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  je rozdílná rozpustnost původního hemihydrátu a nově vznikajícího dihydrátu. Při experimentech sledoval rozpouštění  $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$  po rozdělání sádry s vodou a vyvodil následující závěry. Hemihydrát,  $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ , se rozpouští do vzniku nasyceného roztoku, poté v roztoku hydratuje na  $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ . Vzhledem k tomu, že rozpustnost vznikajícího dihydrátu je asi čtyřikrát menší než rozpustnost hemihydrátu, je tento v roztoku přítomen v množství nad mezí nasycení a sráží se v krystalické formě. Roztok se po vyloučení dihydrátu stává nenasyceným a je schopen rozpouštět další hemihydrát. Vznikající krystalky se zvětšují, zaklíňují do sebe a srůstají [1].



**Obr 5:** Rozpustnost hydratovaného dihydrátu, hemihydrátu a anhydritu síranu vápenatého v závislosti na teplotě [5]

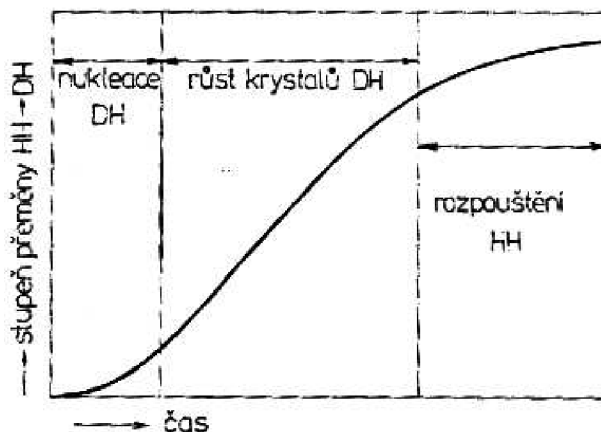
Legenda: DH – dihydrát, pH – hemihydráty obou forem, A III – anhydrit III, A II – anhydrit II

Z hlediska tvorby mikrostruktury lze rozlišit tyto periody:

1. perioda - tzv. indukční, kdy sádrová suspenze mění jen nepatrně svoji viskozitu. Je charakterizována tvorbou zárodků dihydrátu volných i vytvořených na zrnech hemihydrátu, a to vlivem lokálního přesycení roztoku. Čím větší je přesycení, tím rychleji se zárodky vytvářejí. Zárodky lze vytvářet také přidáním jemně mletého dihydrátu, vápence apod. Rychlost hydratace v této periodě je vlivem malého povrchu zárodků malá a je určena rychlostí tvorby zárodků a jejich povrchem. Proto doba trvání indukční periody závisí na hustotě zárodků a na jejich povrchu.

2. perioda - tzv. hlavní, je charakterizována hydratací hemihydrátu a růstem krystalů dihydrátu. Viskozita stoupá exponenciálně s časem. Energie uvolňovaná při růstu krystalů je vždy větší než energie uvolněná při tvorbě krystalizačních zárodků, které proto mohou vznikat pouze na počátku krystalizačního pochodu, přibližně do začátku tuhnutí. Po vytvoření určitého počtu zárodků dochází k jejich růstu. V místech s nadkritickým počtem zárodků se vytvářejí agregáty dihydrátu, které obsahují fyzikálně vázanou přebytečnou vodu. Tyto agregáty postupně ztrácejí vodu, a tak vytvářejí zpočátku izotermické krystalky, které později mají vyvinuté krystalové plochy. Při růstu krystalů se vytvářejí mezikrystalové kontakty, skelet, vedoucí k vytvoření mikrostruktury. Vyvíjí se hydratační teplo. Prorůstáním krystalů dochází ke vzniku mezimolekulárních vazeb a směs přechází v tuhou látku.

3. perioda - rekrytalizace a shromažďovací krystalizace probíhá ještě ve vlhkém zhydratovaném produktu, protože interkrystalické kontakty nejsou vlivem tvaru a velikosti termodynamicky stabilní, a tedy rozpustnější. Proto umožňují vytvářet velké krystaly sádrovce, podobně jako jeho malé, nedokonalé krystalky. Rozdíl mezi rozpustností malých a velkých krystalů dihydrátu je menší než rozdíl mezi hemihydrátem a dihydrátem, takže shromažďovací krystalizace probíhá menší rychlostí. Uvedené reakce končí, jakmile krystaly dihydrátu dosáhnou určité velikosti. Rekrytalizace závisí na teplotě a je při vyšší teplotě rychlejší. Zmenšením i odstraněním některých interkrystalických srůstů vlivem růstu krystalů dihydrátu se snižuje stupeň prorůstání, takže mikrostruktura sádry se stává pórovitější a pevnost menší o 15 až 30 %. [2]



**Obr 6:** Časová závislost stupně hydratace ve vodní suspenzi hemihydrátové sádry

Rychlost tohoto procesu je dána difúzním zákonem:

$$V = \frac{dm}{dt} = D \cdot S \cdot \frac{C_1 - C_t}{\delta} \quad (13)$$

$\frac{dm}{dt}$  - množství  $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$  rozpuštěného za časovou jednotku v jednotkovém

objemu

D - koeficient difúze

S - měrný povrch zrn

$C_1$  - koncentrace roztoku na povrchu zrna

$C_t$  - skutečná koncentrace roztoku

$\delta$  - tloušťka difúzní vrstvy

Ze vztahu vyplývá, že rychlost je přímo úměrná měrnému povrchu rozpouštějících se zrn danému jemností mletí sádry. Urychlení lze dosáhnout promícháváním kaše, kdy dosáhneme zmenšení tloušťky difúzní vrstvy.

Pokles pevností výrobků přibližně po 40 minutách od zamísení kaše je vysvětlován rekrystalizací hemihydrátu. Podle P. A. Robinděra nemůže k rekrystalizaci mikrokystalického sádrovce na makrokystalický dojít, pokud je ve hmotě přítomno větší množství dosud nerozpuštěného hemihydrátu. Ten svou vyšší rozpustností blokuje rozpouštění mnohem méně rozpustného mikrokystalického sádrovce do roztoku a rekrystalizaci na termodynamicky stabilnější makrokystalický sádrovec. K rekrystalizaci proto dochází až po ukončení hydratace hemihydrátu. Vlastní přechodné snížení pevností je způsobeno postupným přechodem části hmoty do roztoku, čímž dochází k momentálnímu zmenšení počtu krystalových spojů, na kterých pevnost v daném okamžiku závisí. Po dokončení rekrystalizace se pevnosti opět zvýší [1].

Zvětšení pevnosti zatvrdlé sádry lze dosáhnout jejím vysušením. Odpařením vody vznikají z vodného, mezi krystaly uloženého síranového roztoku další krystaly sádrovce, které zesilují již existující spojení mezi krystaly. Mimoto po odpaření vody nedochází k vzájemnému posunu krystalů vlivem napětí tak snadno jako při její přítomnosti [3].

## 6 Látky ovlivňující rychlost tuhnutí a tvrdnutí sádry

Tyto látky pracují na různých principech a dělíme je do pěti základních skupin:

- látky měnící rozpustnost hemihydrátu a dihydrátu
- látky tvořící krystalizační zárodky
- povrchově aktivní látky
- látky tvořící špatně rozpustný film na zrnech hemihydrátu
- kombinace výše zmíněných regulátorů

Látky měnící rozpustnost hemihydrátu a dihydrátu mohou působit jako urychlovače i jako zpomalovače. Jako urychlovače působí přídavky látek zvyšujících rozpustnost

hemihydrátu, čímž ovlivňují nejpomaleji probíhající děje při tuhnutí sádry. K těmto látkám patří chlorid sodný, chlorid draselný, síran sodný a další. Hydroxid amonný a ethanol proces zpomalují. Chlorid sodný působí za rozdílných koncentrací oběma směry.

Výhradně jako urychlovače působí přídavky jemně mletého sádrovce, křemenného písku, vápence,  $\text{CaHPO}_4$ . Vhodný přídavek těchto látek vytvoří dostatečné množství krystalizačních zárodků, na kterých vyrůstá struktura nové hmoty. Od určité meze se již zvýšení dávky neprojeví vyšším účinkem. Tuto hranici nazýváme mezí použitelnosti.

Povrchově aktivní látky schopné adsorpce na povrch dihydrátu a hemihydrátu, jako jsou vápnoklihovalky, sulfitové výluhy, keratin a karboxymethylceluloza, zpomalují tvorbu krystalizačních zárodků. Některé z těchto látek zároveň sádrovou kaši ztekucují.

Zpomalení tuhnutí se dosahuje také zabráněním rozpouštění hemihydrátu vytvořením špatně rozpustného filmu. Takto působí alkalické fosforečnany a boritany, (např. kyselina boritá).

## **7 Využití síranových pojiv na bázi hemihydrátu**

### **7.1 Lité potěry**

Lité potěry jsou průmyslově vyráběny jako suchá směs složená z pojiva (na bázi  $\alpha$ -hemihydrátu a AH II), kameniva různé zrnitosti, přísad usnadňujících zpracování a stavebně chemických přípravků, které ve speciálních poměrech zaručují autonivelaci a požadované technické parametry. Slouží k definitivnímu vyrovnání a dosažení předepsané výšky a jako podkladní vrstva pro podlahoviny. Jsou vhodné pro vnitřní prostory v bytech, kancelářích a správních budovách, hotelích, školách a školkách, je však prokázána jejich nevhodnost pro vlhké prostory (garáže, prádelny, sprchy atd.).

Jejich výhodami jsou samonivelační schopnost, vysoká rovnost povrchu, rychlost pokládky s minimální dilatací a beze spár, velmi dobrá přilnavost, vysoké výsledné pevnosti, rychlý proces tuhnutí vedoucí ke snížení finančních nákladů na konstrukci podlah, optimální poměr mezi tepelnou průchodností a akumulací vlastnostmi u podlah.

### **7.2 Další výrobky na bázi hemihydrátu**

- Sádrokartonové desky – výrobky podle ČSN EN 520. Technologický proces výroby sádrokartonových desek funguje na principu kontinuálního lití sádrové kaše do lože vytvořeného z lícového kartonu následujícím způsobem: prášková sádra se odebírá šnekovým dopravníkem ze zásobníku a vážicím zařízením se dávkuje do míchačky. Na dopravní cestě k míchačce se přidávají přísady - sekané skelné vlákno, urychlovače a další modifikátory. Do míchačky je dávkovaná studená

voda. Všechny komponenty se promíchají a vytvořená sádrová kaše se trubicemi vypouští do koryta, které tvoří na krajích vytvarovaný lícový karton, odvíjený z cívky. Rubový karton přichází z další cívky a uzavírá sádrovou kaši shora. Kraje rubového kartonu se přilepují na kraje lícového kartonu. Jádru sádrokartonu se tvaruje pomocí spodních a horních válců. Sádrové jádro tuhne již na pásovém dopravníku. Vytvrzení pásu musí dosáhnout manipulačních pevností (překlápění) při ukládání do sušáren bez jakýchkoli deformací. Na konci dopravníku jsou instalovány stříhací nůžky, které nekonečný sádrokartonový pás oddělí na požadovanou délku. Před dělením pásu dojde ke kontinuálnímu potisku pásu technickými informacemi. Informace nese rubový karton a boční hrany lícového kartonu. Vzniklý profil sádrokartonové desky prochází přes kalibrační „pravítka“ a je transportován k dělicím nůžkám. Následuje sušení desek v sušičce, kde se sádrokartonové desky zbavují nadměrné vlhkosti. Na konec dochází k přesnému dorovnání délky desky pomocí frézovacího zařízení. Na konci výrobní linky se provádí paletizace a odvoz bloku desek do skladu.

- Sádrové desky vyztužené vlákny podle ČSN EN 15283-2 - tyto výrobky se vyztužují celulózovými nebo polypropylenovými mikrovláknami.
- Sádrové tvárnice – výrobky podle ČSN EN 12859. Tyto sádrové tvarovky se vyrábějí z lité sádry. Mohou být vyztuženy celulózovými, plastovými a skelnými vlákny, nebo plnivem (experlit, písek aj.). Bývají povrchově impregnovány proti vzdušné vlhkosti. Používají se výhradně pro interiérové nenosné stěny, příčky, obklady. Zdí se na sádrovou modifikovanou maltu. Mají rovný a hladký povrch, jsou přesných rozměrů, a tak se povrchově upravují jen zašpachtlováním a maltou, případně tapetou. Jsou nehořlavé (tř. A1), s požární odolností 90 minut.
- Spárovací materiály pro sádrokartonové desky – podle ČSN EN 13963, která určuje vlastnosti a požadavky na spárovací tmely a papírové pásy pro tmelení spojů nebo přetmelení spojů sádrokartonových desek vyráběných podle ČSN EN 520, upravených výrobků ze sádrokartonových desek a sádrových desek vyztužených vlákny.
- Sádrová pojiva a sádrové malty – normou ČSN EN 13279-1 jsou pokryty práškové výrobky určené pro stavební účely, jejichž základní složkou je sádrové pojivo. Jedná se o malty a především omítky určené pro vnitřní použití. Sádrové omítky jsou především vhodné na podklady s jim podobnými vlastnostmi. Názorným příkladem pro použití sádrových omítek může být např. zdivo z pórobetonu, které má přibližně stejný difúzní odpor jako sádrová omítka, takže ta nevytváří žádnou bariéru vysychání zdiva, které je u tohoto typu zdíciho materiálu předpokladem jeho správné funkce ve stavební konstrukci, neboť obvykle bývá zabudován do



stavby s vlhkostí cca 30%, ale optimálních vlastností dosahuje při vlhkosti cca 5%. Podle druhu podkladu se sádrové omítky dělí do tří kategorií, odpovídajících v podstatě rovinnosti podkladu: sádrová omítka v tloušťce cca 15 mm pro cihelné zdivo se nejčastěji aplikuje strojně. sádrová tenkovrstvá omítka v tloušťce cca 4 mm pro zdivo z velkoformátových tvárnic, monolitické betony nebo vyrovnávání podkladů a sádrová strka se používá na kvalitních betonech, sádrokartonech nebo jádrových omítkách místo štuky. Výhodou sádrových omítek je lehká zpracovatelnost, jednovrstvost, opravitelnost, vydatnost, dobrá přilnavost a vysoká kvalita finálního povrchu. Výrazně kratší doba vyztváření omítek přispívá k urychlení výstavby. Omítky si zachovávají přirozenou vlastnost sádry regulovat vlhkost vzduchu v místnosti. Současně rychle absorbují teplo a tak zvyšují pohodu vnitřního prostoru.

- Sádrové prvky pro zavěšené podhledy – ČSN EN 14246. V těchto výrobcích  $\alpha$ -sádra umožňuje zpracování ozdobných detailů, vykazuje vysokou pevnost a životnost, má netoxické složení a je hořlavá.
- Lité sádrové výrobky vyztužené vlákny – ČSN EN 13815. Jedná se o průmyslově vyráběné lité sádrové výrobky vyztužené vlákny – profily, neohebné desky a kazety – zhotovené různými postupy v závodech nebo dílnách.

### 7.3 Využití mimo stavebnictví

Značný objem z produkce  $\alpha$ -sádry se spotřebovává ve zdravotnictví, a to zejména pro dentální účely. A-sádra se používá do směsí pro odlitky, zubní náhrady, jako materiál určený pro překrytí vložek a také jako krátkodobá provizorní výplň, která rychle tuhne ve vlhkém prostředí.

Dále se využívá v keramickém průmyslu pro odlévání forem.

## 8 Výroba $\alpha$ -sádry v roztoku solí

Jedním z významných cílů výzkumu v oblasti síranových pojiv, dlouhodobě realizovaného na ÚTHD FAST VUT Brno, je vývoj průmyslového způsobu výroby  $\alpha$ -sádry beztlakovou metodou v roztoku solí, který se jeví jako provozně a technologicky rovnocenný či dokonce méně náročný než tradiční výroba tohoto pojiva hydrotermálním zpracováním sádrovce v autoklávu. Úkolem je vyvinout metodiku postupu a zařízení, v němž by dehydratace sádrovce byla efektivní, výsledný produkt kvalitní a hlavně byl tento proces energeticky nenáročný.

Fyzikálně chemický princip vyvíjené metody spočívá v tom, že přidavkem malého množství vhodné soli se docílí snížení napětí vodní páry na povrchu sádrovcových částic. Lze použít chlorid vápenatý, hořečnatý, draselný, sodný a další. Krystalová voda se pak může uvolňovat v kapalně formě. Tímto způsobem vznikající sádra je tvořena prizmatickými, hutnými, dobře vyvinutými krystalky  $\alpha$ -sádry.

Po dehydrataci provedené tímto způsobem je pro odstranění použité soli nutné důkladné promytí a následné vysušení vzniklého produktu. Během těchto procesů nesmí dojít k poklesu teploty pod kritický bod rozpustnosti dihydrát-hemihydrát ( $97^{\circ}\text{C}$ ), který by způsobil částečnou rehydrataci na sádrovec s následným vznikem  $\beta$ -sádry při sušení.

Pro přípravu  $\alpha$ -sádry v roztoku soli je definováno několik základních požadavků :

- snadná vymyvateľnosť soli z produktu
- zanedbatelné ovlivnění vlastností výsledného produktu
- dostatečné zvýšení bodu varu roztoku
- dostupnost a cena soli na trhu
- doba přeměny DH – HH

Snadno vymyvateľné soli se vyznačují dobrou rozpustností, co nejmenší molekulovou hmotností a svou štěpností v elektrolytu na velký počet částic. Velkou výhodou  $\text{CaCl}_2$  je skutečnost, že má stejný kation  $\text{Ca}^{2+}$  jako sádrovec, díky tomu snižuje riziko výsledného negativního působení na produkt.

Podmínky na dobrou rozpustnost nejlépe vyhovují chloridové soli:

- KCl  $M=74,55 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
- $\text{CaCl}_2$   $M=111,7 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
- NaCl  $M=58,44 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
- $\text{MgCl}_2$   $M=95,21 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Výslednou teplotu varu lze vypočítat z rovnice:

$$\Delta t_v = k_e \cdot c \cdot i \quad (14)$$

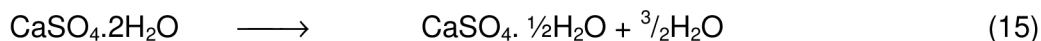
Kde je:

|                    |                            |                           |
|--------------------|----------------------------|---------------------------|
| $\Delta t_v$ ..... | zvýšení teploty varu       | [K]                       |
| $k_e$ .....        | ebulioskopická konstanta   | [K·kg·mol <sup>-1</sup> ] |
| $c$ .....          | molární koncentrace        | [mol·kg <sup>-1</sup> ]   |
| $i$ .....          | van Hoffův korekční faktor | [-]                       |

## 8.1 Stanovení doby přeměny

Pro zjištění nutné doby dehydratace se vycházelo z reakční kinetiky. Ta definuje reakční rychlost jako úbytek koncentrace některé z reagujících látek za časovou jednotku. V určitých případech se reakční rychlost vyjadřuje přírůstek koncentrace některého reakčního produktu za časovou jednotku. Reakční rychlost závisí na koncentraci reagujících látek, která se v průběhu reakce mění.

Přeměnu dihydrátu na hemihydrát lze chemicky popsat rovnicí



Zákon o chemickém působení aktivní hmoty, který propracovali C. M. Guldberg a P. Waage říká, že reakční rychlost je přímo úměrná součinu koncentrací výchozích (reagujících) látek.

Přeměnu dihydrátu na hemihydrát můžeme pak v obecné tvaru napsat takto:



kde: A..... výchozí látka ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )

B, C..... produkty ( $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ ,  $\frac{3}{2}\text{H}_2\text{O}$ )

Při popisu reakční rychlosti se vychází z koncentrací výchozí látky a produktu v počátečním čase  $t = 0$  a obecném čase  $t$ . Jestliže koncentraci výchozí látky v čase  $t=0$  označíme  $a$ , přičemž koncentrace produktu v tomto čase je nulová, a jestliže je v obecném čase  $t$  koncentrace vzniklého produktu označena  $x$ , pak v obecném čase  $t$  koncentrace výchozí látky nabývá hodnot  $a_t = (a-x)$ .

Řešením a úpravou diferenciálních rovnic dle reakční kinetiky, získáme vztah pro výpočet nutné doby přeměny ve tvaru: [2], [39]

$$t = \frac{a^{(1-n)} \cdot e^{\frac{E_a}{R \cdot T}}}{A' \cdot (n-1)}, \quad (17)$$

kde t..... nutná doba přeměny DH na HH [min]

a..... koncentrace výchozí látky [ $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ ]

n..... reakční řád

$E_a$ ..... aktivační energie [ $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ ]

R..... plynová konstanta [ $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ]

T..... teplota [K]

$A'$ ..... frekvenční faktor [ $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ]

$$A' = \overline{A'} \cdot c \cdot (T - T_0), \quad (18)$$

kde  $A'$ ..... frekvenční faktor [ $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ]

$\overline{A'}$ .....měrný frekvenční faktor pro jednotkovou koncentraci a teplotu dehydratačního roztoku [ $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ]

c.....koncentrace dehydratačního roztoku [%]

T.....dehydratační teplota [K]

Po dosazení a úpravách dostaneme rovnici ve tvaru:

$$t = \frac{\alpha \cdot e^{\frac{\beta}{T}}}{c \cdot S \cdot (T - T_0)}, \quad (19)$$

kde  $\alpha, \beta$ .....koeficienty

Na základě provedených experimentů a známé velikosti měrného povrchu použitého sádrovce  $80 \text{ m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$ , byla statisticky vyjádřena velikost koeficientů  $\alpha$  a  $\beta$ . Po jejich dosazení do rovnice (9) lze pro nutnou dobu přeměny dihydrátu na hemihydrát formulovat její závislost na vstupních proměnných takto: [51]

$$t = \frac{e^{\frac{25,35 \cdot 10^3}{T} - 50,265}}{S \cdot c \cdot (T - T_0)}, \quad (20)$$

kde  $t$ ..... nutná doba přeměny DH na HH [min]

S..... měrný povrch vstupní suroviny [ $\text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$ ]

c.....koncentrace dehydratačního roztoku [%]

T.....dehydratační teplota [K]

Na základě dalších experimentů byly konstanty  $\alpha$  a  $\beta$  dále upřesněny a nutná doba přeměny dihydrátu na hemihydrát byla stanovena vzorcem: [20]

$$t = \frac{e^{\frac{27698,31}{T} - 58,8184}}{S \cdot c \cdot (T - T_0)}, \quad (21)$$

## 8.2 Vývoj laboratorní aparatury pro výrobu $\alpha$ -sádry v roztoku solí

### 8.2.1 Experimentální prototyp

První laboratorní zařízení pro dehydrataci  $\alpha$ -sádry bylo relativně primitivní. Sestávalo ze dvou nádob umístěných na vařiči. Jedna nádoba sloužila jako temperanční lázeň a ve druhé byl umístěn sádrovec převrstvený dehydratačním roztokem. Toto zařízení umožňovalo regulovat dehydratační teplotu pouze prostřednictvím bodu varu temperančního roztoku. Tím bylo obtížné dodržet jak stabilní koncentraci temperančního roztoku, tak i snadnou a rychlou regulaci dehydratační teploty. Proto byla v roce 2000 sestavena nová dehydratační nádoba s možností regulovaného vyhřívání, která tyto problémy odstranila. [39]

## 8.2.2 První laboratorní zařízení

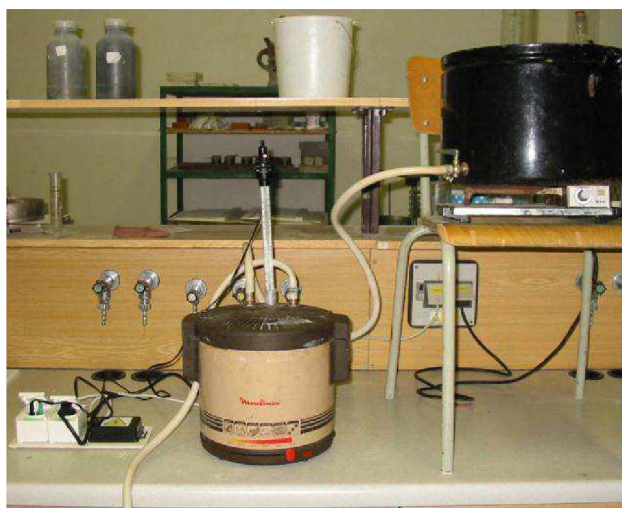
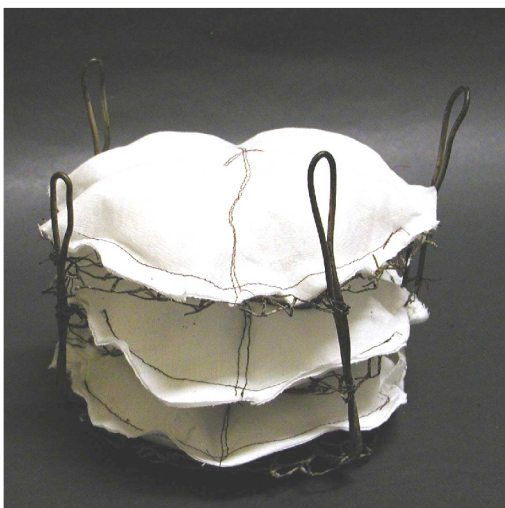
Dehydratační nádoba byla navržena jako nádoba s dvojitým dnem. Ve spodní části nádoby byla instalována topná spirála ovládaná regulační jednotkou, která sestávala z teploměru Vertex s nastavitelným spínacím kontaktem, ovládajícím spínač topné spirály. Dehydratační nádoba byla dále doplněna víkem osazeným nosičem teploměru Vertex, přívodní trubicí pro doplňování vody a otvorem pro sledování vodoznaku. Víko bylo spojeno s nádobou prostřednictvím bajonetového uzávěru, avšak pára měla možnost volně unikat otvory ve víku, proto sestava nevytvářela tlakovou nádobu. Vroucí voda se doplňovala manuálně na výši hladiny vymezenou vodoznakem ze zásobníku vody propojeného PE hadičkou s přívodní trubicí přes víko nádoby. Schéma aparatury je znázorněno na obr. 7.

Původně byl vzorek sádrovce vkládán do dehydratační nádoby ve třech sáčcích z filtrační tkaniny umístěných do drátěného nosiče (obr. 7). Z důvodu nedokonalého promytí byla navržena nová konstrukce nosiče, jež se skládala ze tří plošin umístěných nad sebou. Sáček ze silné filtrační tkaniny byl nahrazen podstatně tenčím a propustnějším sáčkem z lehkého plátna. Tyto sáčky se sádrovcem se ukládaly horizontálně, čímž se změnil původní, při dně velmi masivní, tvar vzorku na vcelku tenký a rovnoměrný deskovitý útvar. Tato změna vedla i ke zvýšení kvality a rychlosti samotné dehydratace a následného vymývání chloridů z dehydratované  $\alpha$ -sádry.

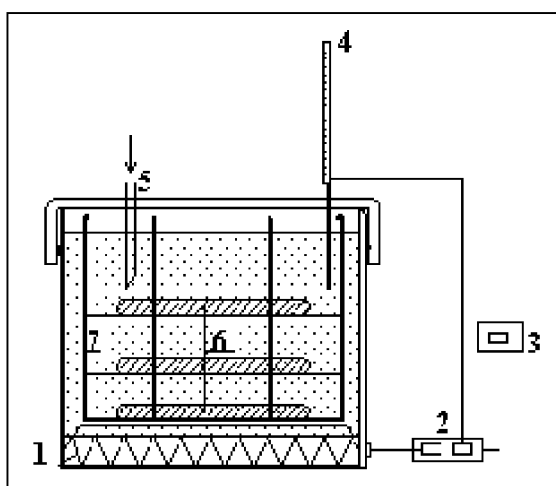
Princip vymývání chloridů spočíval v tom, že dehydratovaná  $\alpha$ -sádra, umístěna stále v tkaninovém sáčku, byla postupně vkládána do nádob s čistou vroucí vodou.

Bezprostředně po vymytí byly sáčky s  $\alpha$ -sádrovou vloženy k sušení do laboratorní sušárny.

Nedostatkem této aparatury byla příliš dlouhá doba dehydratace, která při koncentraci dehydratačního roztoku  $\text{CaCl}_2$  ve výši 35% činila 17 hodin. [39]



**Obr 7:** Nosič vsázky sádrovce u původního zařízení a statická verze laboratorního přístroje na výrobu  $\alpha$ -sádry



*Legenda:*

- 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 8:** schéma laboratorní aparatury

### 8.2.3 Druhé laboratorní zařízení

Z důvodu zkrácení nutné doby přeměny DH na HH se přistoupilo k převedení dosud statického způsobu dehydratace na způsob dynamický. Toto uspořádání umožnilo zvětšit reakční povrch nehydratujícího sádrovce, a tím zvýšit reakční rychlost. Tento dynamický způsob byl založen na principu dehydratace sádrovce ve vnosu dehydratačního roztoku a následném odfiltrování tohoto roztoku od vzniklého produktu.

#### **Kalolisová aparatura I – s filtračním košem**

Prvotní záměr byl takový, že dehydratační nádoba bude osazena mobilním míchadlem a filtračním košem, který bude mít menší průměr než dehydratační nádoba o tolik, aby ze vzniklého mezistění bylo možné odsávat dehydratační roztok. Tato varianta dále předpokládala, že přímo na dehydratační proces naváže odfiltrování dehydratačního

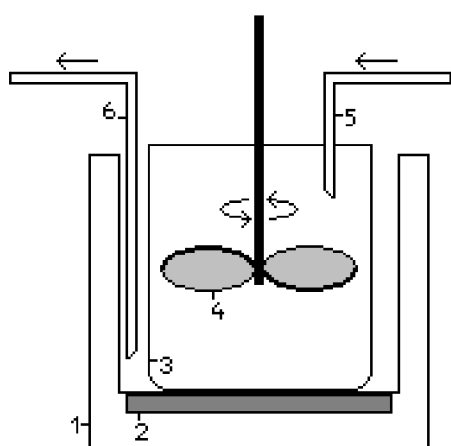
roztoku způsobem odsávání z venkovní strany koše za současného promývání vsázky dopouštěním čisté vroucí vody dovnitř koše.

Odzkoušení této aparatury (obr. 9) bylo provedeno s dehydratačním roztokem  $\text{CaCl}_2$  o koncentraci 45%, s teplotou dehydratace  $115^\circ\text{C}$ . Za těchto podmínek činila při statické vsázce nutná doba přeměny DH na HH cca 4 hodiny.

Dehydratace ve vznosu vedla k výraznému zkrácení nutné doby dehydratace. Pomocí RTG difrakční analýzy bylo zjištěno, že vzorek, orientačně odebraný po jedné hodině dehydratace, je již zcela přeměněn na hemihydrát. Avšak celkově toto konstrukční uspořádání aparatury nevyhovovalo z těchto neodstranitelných příčin:

- Výrazný rozdíl teplot uvnitř filtračního koše a v mezistěně. Toto bylo způsobeno umístěním topné spirály při obvodu dehydratační nádoby a také tím, že filtrační koš byl do jisté míry tepelně izolován použitou filtrační tkaninou.
- Snížení hladiny uvnitř filtračního koše oproti mezistěně. Nemohlo docházet k udržování požadované koncentrace roztoku. Když byla hladina suspenze doplněna po vodoznak došlo k okamžitému vytěsnění kapalné fáze do mezistěny. Tento jev je způsoben fyzikálními zákonitostmi, tzn. rozdílným hydrostatickým tlakem, resp. rozdílnou objemovou hmotností vsázky a roztoku  $\text{CaCl}_2$  v mezistěně.
- Ucpávání filtrační tkaniny. Při pokusech s odsáváním dehydratačního roztoku došlo k velice rychlému usazení částic vsázky na povrchu filtrační tkaniny, které zcela znemožnilo další pokračování filtrace.

Tyto problémy rozhodly o zavržení systému vnitřního filtračního koše a vedlo k dalšímu návrhu provedení filtrace. [33]



*Legenda:*

1 dehydratační nádoba

2 topné zařízení

3 filtrační koš

4 míchadlo

5 přívod čisté vody

6 odtah roztoku

**Obr 9:** Schéma prvního návrhu

## Kalolisová aparatura II – s vakuovým štítem

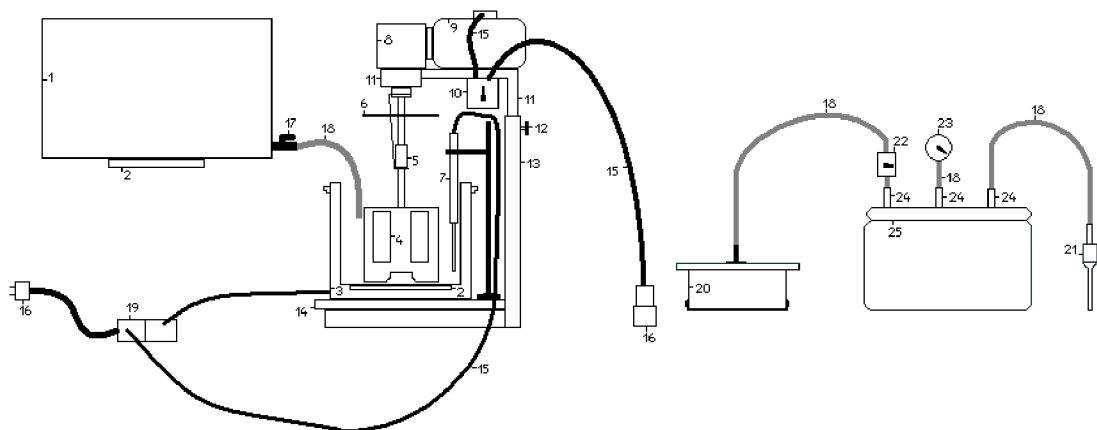
Při návrhu další varianty se vycházelo z předchozí navrhované aparatury. Funkční součásti jako dehydratační nádoba včetně vyhřívacího systému a mobilní míchadlo včetně pohonné jednotky se zachovaly. Byla řešena filtrační jednotka, která se neosvědčila. Předpokládalo se, že tato filtrační jednotka bude muset mít, stejně jako vyvinuté míchadlo, mobilní charakter.

Princip navrhované kalolisové filtrace spočíval v periodickém střídání dvou kroků, a to kroku filtrace a kroku vypírky odfiltrovaného produktu. Filtrace byla navržena tak, že na hladinu dehydratované suspenze se volně umístí filtrační vakuový štít sestávající z filtrační tkaniny v rámu s instalovanou trubičkou pro odsávání kapalné fáze vývěvou. Po uvedení vývěvy v činnost dojde vlivem odsávání kapaliny z prostoru nad tkaninou štítu k podtlaku, který vyvolá zahuštění suspenze až po hodnotu, empiricky stanovenou a řízenou poklesem hladiny. Tímto je ukončen krok filtrace a nastává krok vypírky. Během této periody se při vypnuté vývěvě, ale za nepřerušovaného vyhřívání dehydratační nádoby, doplní odfiltrovaná suspenze vroucí vodou až po vodoznak a náplň se rozmíchá. Oba kroky se opakují pokud je indikována přítomnost chloridů zkouškou na  $\text{AgNO}_3$ .

Dříve realizovaný postup sušení, spočívající v sušení sáčků z permeabilní tkaniny s  $\alpha$ -sádrou na roštech sušárny, již není možný. Protože byla nyní výsledným produktem hustá suspenze volně umístěná v dehydratační nádobě, bylo nutné navrhnout sušicí nádobu. Tato nádoba musela umožnit snadné odstranění přebytečné vody, a tím urychlit sušení. Nádoba byla vybavena dvojitým dnem a filtrační vložkou. Horní dno bylo perforované, a umožňovalo tak volné odkapání vody, spodní plné dno bylo vybaveno úchytkami pro snazší manipulaci při odběru odkapané vody.

Tato varianta se osvědčila co do zkrácení nutné doby přeměny za jinak stejných podmínek z řádu hodin na řád minut. Nevýhodou tohoto řešení však byla nutnost manipulace s  $\alpha$ -sádrou, která by měla být od okamžiku ukončení dehydratace až po uložení do sušárny co nejkratší. Z tohoto důvodu byla snaha při dalším návrhu dehydratačního zařízení převést všechny kroky přípravy  $\alpha$ -sádry do jedné nádoby. [33]





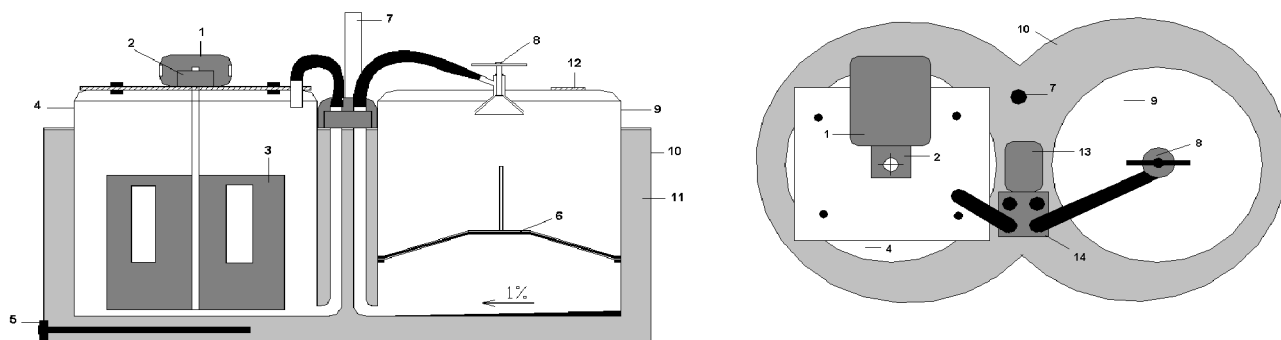
**Legenda:**

|   |                     |    |                  |    |                   |    |                  |
|---|---------------------|----|------------------|----|-------------------|----|------------------|
| 1 | zásobník horké vody | 9  | motor            | 18 | PE hadička        | 19 | spínací zařízení |
| 2 | topné zařízení      | 10 | spínač           | 20 | odsávací štít     | 21 | vodní vývěva     |
| 3 | dehydratační nádoba | 11 | nosič mot. části | 22 | kulový ventil     | 23 | manometr         |
| 4 | lopatka             | 12 | stavěcí šroub    | 24 | mosazný propustek | 25 | sběrná nádoba    |
| 5 | spojovací díl       | 13 | podstavec        |    |                   |    |                  |
| 6 | plastový disk       | 14 | deska podstavce  |    |                   |    |                  |
| 7 | teploměr Vertex     | 15 | el. kabely       |    |                   |    |                  |
| 8 | převodovka          | 16 | el. Koncovka     |    |                   |    |                  |
|   |                     | 17 | ventil na vodu   |    |                   |    |                  |

**Obr 10:** Schéma filtrační kalolisové aparatury

### Kalolisová aparatura III – návrh jednokomorového dehydrátoru

Konstrukční řešení jednokomorového dehydrátoru bylo navrženo alternativně ve dvou verzích. První verze předpokládala technickou obtížnost, protože jedna nádoba měla obsahovat dvě pracovní komory. První byla určena pro vlastní dehydrataci, druhá měla slučovat proces vymývání a sušení. Celek byl řešen jako kontinuální způsob výroby. Schéma této první konstrukční varianty je znázorněno na obr. 11.



|   |                     |   |                    |    |                           |
|---|---------------------|---|--------------------|----|---------------------------|
| 1 | el. motor           | 5 | el. topná spirála  | 9  | promývací a sušící komora |
| 2 | převodovka          | 6 | síto               | 10 | nádoba dehydrátoru        |
| 3 | lopatka             | 7 | regulační jednotka | 11 | temperační olejová lázeň  |
| 4 | dehydratační komora | 8 | roznášecí kužel    | 12 | odvod par                 |

**Obr 11:** Schéma kontinuálního dehydrátoru s daným uspořádáním

## 8.2.4 Třetí laboratorní zařízení

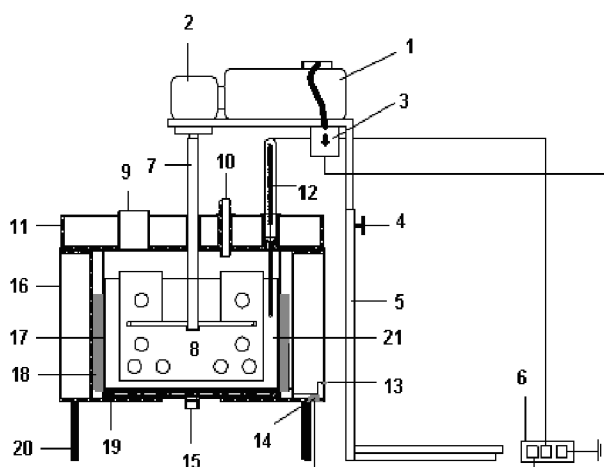
Na základě provedeného rozboru schůdnosti technického řešení i finanční dostupnosti se však přistoupilo k další variantě, a to jednokomorovému dehydrátoru.

Hlavním úkolem procesu přípravy  $\alpha$ -sádry v jediné dehydratační komoře bylo vyřešit způsob filtrace, který by na rozdíl od všech dříve realizovaných zařízení umožnil kontinuální vypírku dehydratačního roztoku. Předpokladem tohoto kontinuálního způsobu bylo odsávání roztoku z dehydratační komory za jejího současného doplňování promývací vodou, vše při neustálém míchání, kontrole a regulaci teploty suspenze.

Tento požadavek vedl k vytvoření nové koncepce konstrukčního řešení. Dehydratační zařízení, viz obr. 12, bylo navrženo jako nádoba složená ze čtyř základních částí společně tvořících funkční celek. Základní části tvoří:

- vnější plášť dehydrátoru
- vlastní dehydratační komora
- víko
- míchadlo

Dvouplášťová nádoba je vyhřívána elektrickým přítopovým tělesem (1) zabudovaným v meziplášti. Nádoba je osazena víkem (2) se zabudovaným míchadlem (3), regulační jednotkou (4), vpustí pro přívod promývací vody (5) a manipulačním otvorem (6). Dno nádoby bylo vyřešeno jako dvojité, přičemž jeho horní perforovaná část (7) je řešena jako vlastní filtrační jednotka. Odpadní voda je odváděna výpustí s ventilem (8) zabudovanou do spodní pevné části dna přes vývěvu. [20]



|                 |                                  |                |                                     |                              |                               |
|-----------------|----------------------------------|----------------|-------------------------------------|------------------------------|-------------------------------|
| <i>Legenda:</i> | 8                                | <i>lopatka</i> | 14                                  | <i>zásuvka pro el. kabel</i> |                               |
| 1               | <i>el. motor</i>                 | 9              | <i>otvor pro odběr vzorků</i>       | 15                           | <i>propustka pro odsávání</i> |
| 2               | <i>převodovka</i>                | 10             | <i>přívodní trubice vroucí vody</i> | 16                           | <i>vnější plášť</i>           |
| 3               | <i>spínač</i>                    | 11             | <i>plášť víka</i>                   | 17                           | <i>dehydratační nádoba</i>    |
| 4               | <i>stavěcí šroub</i>             | 12             | <i>teploměr Vertex</i>              | 18                           | <i>el. přímotopné těleso</i>  |
| 5               | <i>stojan</i>                    | 13             | <i>kontrolka topení</i>             | 19                           | <i>filtrační dno</i>          |
| 6               | <i>spínač el. topného tělesa</i> |                |                                     | 20                           | <i>nohy</i>                   |
| 7               | <i>hnací hřídel</i>              |                |                                     | 21                           | <i>vnitřní koš</i>            |

**Obr 12:** Schéma aparatury a fotografie celkového zařízení s jednokomorovým dehydrátorem

Na základě uskutečněného vývoje a návazných experimentálních prací se dospělo k závěrům:

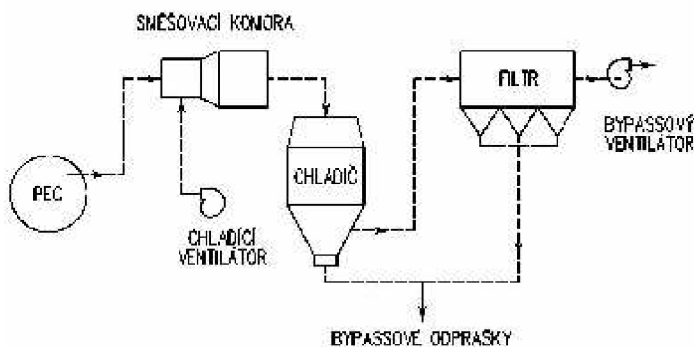
- vývojem a konstrukcí nového dehydrátoru bylo prokázáno, že je možné realizovat všechny fáze přípravy  $\alpha$ -sádry v jediné komoře, bez nutnosti transportu mezi jednotlivými technologickými uzly
- komora, která slouží k dehydrataci sádrovce, následně k jeho promytí a vysušení, je vyhřívána po celém obvodu pláště, tudíž výrazně rovnoměrněji než v předchozím zařízení, kde bylo vyhříváno pouze dno dehydratační nádoby
- technologicky nejdůležitější krok, který byl řešen, je realizace sušení produktu přímo v dehydratační komoře. Tento způsob bezpečně zamezí poklesu teploty vzniklého produktu pod bod ekvivalence HH-DH, a tím výrazně sníží možnost poklesu jeho kvality v důsledku dílčí hydratace a následné dehydratace na  $\beta$ -formu při transportu do sušárny. Teplota je během sušení v komoře nejenom dostatečně vysoká pro zabránění popsanému negativnímu efektu, ale jak se ukázalo, mnohdy až příliš vysoká pro uchování stability hemihydrátu, který pak zčásti přecházel na nežádoucí anhydrit III. Tomuto negativnímu efektu je však možné zabránit průběžným sledováním a regulací sušicí teploty na hodnotě maximálně 135°C.

## 9 Cementářské odprašky

Největší množství odprašků vzniká při výrobě cementu v bypassech rotačních pecí. Bypass je zařízení, které slouží k odtahu části pecních plynů v přechodovém kusu výměňkové rotační pece, kudy odcházejí plyny a prach o vysoké teplotě s obsahem par vydestilovaných klasických těkavých škodlivin a sloučeniny těžkých kovů. Tyto plyny jsou rychle odtahovány a chlazeny. Bypassy se aplikují z důvodu omezení nebo odstranění tvorby nálepků na stěnách výměníku a rotační pece odváděním alkálií vyskytujících se ve formě chloridů nebo síranů mimo pecní okruh. Vedou též k omezení obsahu alkálií ve slínku.

## 9.1 Konvenční řešení bypassu

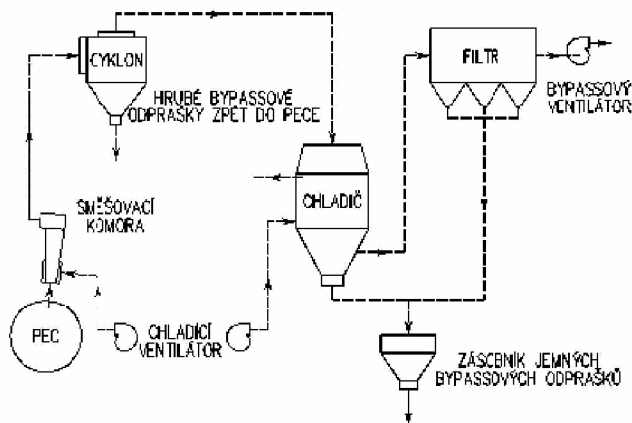
Při konvenčním řešení, viz obr. 13, vznikají bypassové odprašky jako vedlejší produkt výroby cementu. Tyto odprašky obsahují vysoký podíl alkálií a další prvky a sloučeniny. Nemohou tedy být přidávány zpět k surovinové moučce. Odtahové bypassové plyny jsou vedeny do směšovací komory, kde jsou chlazeny (chladným vzduchem, nebo vodní sprchou). Po částečném zchlazení jsou vedeny do chladiče a dále do filtrů, kde se oddělí prachové částice.



Obr 13: Konvenční řešení bypassu

## 9.2 Bypass se separací odtahových podílů

Toto řešení, viz obr. 14, umožňuje využití hrubých bypassových odprašků vrácením zpět do linky a přidáváním jemných podílů do cementu v mlýnici. Díky rychlému ochlazení kondenzují páry ve formě malých částic a hrubé jsou znečištěny výrazně méně. Je tedy možné hrubé prachové částice vracet zpět do linky. Množství odprašků je tedy oproti konvenčnímu řešení nižší.



Obr 14: Bypass se separací odtahových podílů

### 9.3 Vlastnosti bypassových odprašků

Tyto odprašky obsahují částice surovinové moučky, která tvoří jádra, na nichž kondenzují a ulpívají částice solí alkalických kovů (NaCl a KCl).

Jejich chemické složení se odvíjí od složení vstupních surovin, paliv použitých pro výpal portlandského slínku, podmínek výpalu, rychlosti chlazení odtahových plynů a také od třídění. Obsahují zejména tyto chemické sloučeniny:

- sloučeniny alkálií NaCl, KCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>
- zbytky nezreagované surovinové moučky a zbytky surovinové moučky po kalcinaci
- CaSO<sub>4</sub>
- slínekové minerály z pecních úletů
- zbytky popela z paliv.

## II. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

### 1 Cíl práce

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

### 2 Metodika práce

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

#### 2.1 Fázové složení a extrakce odprašků

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

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

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

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

## 2.2 Optimalizace dehydratačního roztoku

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

- samotný roztok KCl,
- směsný roztok KCl +  $\text{CaCl}_2$ ,
- směsný roztok KCl +  $\text{MgCl}_2$
- směsný roztok KCl + NaCl,

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

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

## 2.3 Vliv domletí sádry

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

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

- směsný dehydratační roztok KCl a NaCl (75% + 25%) s odstupňovanou koncentrací 16, 18 a 20%
- referenční roztok NaCl s odstupňovanou koncentrací 19, 21, 23 a 25%
- referenční roztok  $\text{CaCl}_2$  s odstupňovanou koncentrací 28, 30 a 32%

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

## 2.4 Optimalizace poměru dávkování mezi sádrovcem a dehydratačním roztokem

Optimalizovat technologické parametry, které podstatným způsobem ovlivňují ekonomii výroby, je nutné především z hlediska potenciálního přechodu vyvíjené technologie přípravy  $\alpha$ -sádry do poloprovozních, resp. provozních podmínek. V tomto

směru je nejdůležitějším bodem výtěžnost výroby, předurčená poměrem mezi obsahem sádrovce a dehydratačního roztoku, který však nelze extrémně zvyšovat na úkor kvality vyráběné  $\alpha$ -sádry především s ohledem fyzikálně-chemický průběh dehydratačního procesu.

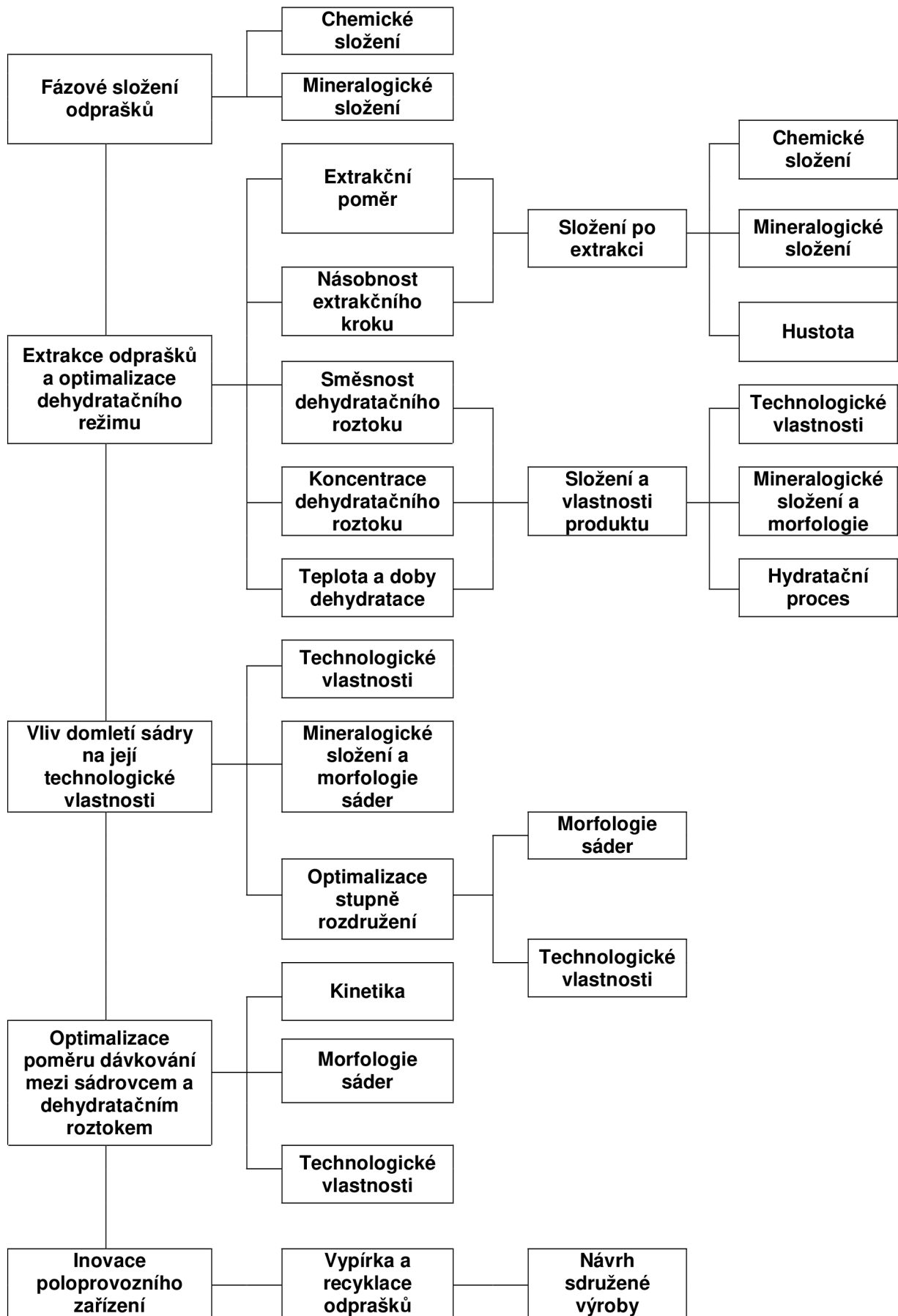
Metodicky bylo řešení uvedené problematiky navrženo tak, že do komory dehydrátoru bylo dávkováno vždy konstantní množství suspenze ze sádrovce a směsného dehydratačního roztoku KCl a NaCl (75% + 25%), u níž byl postupně měněn hmotnostní poměr mezi pevnou a kapalnou fází od výchozí hodnoty 3:6 na 4:6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

## **2.5 Návrh sdružené výroby $\alpha$ -sádry a portlandského cementu**

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



Schéma navržené metodiky



### 3 Postup prací a metodika výroby $\alpha$ -sádry beztlakou metodou v roztoku soli

Postup přípravy, zjištění morfologie, mineralogie a zkoušení technologických vlastností vzorků sádry byl v etapách, popsaných v předchozí kapitole, obdobný, viz níže.

Dodaný sádrovec TR Pregips byl nejprve volným rozložením v laboratoři převeden na vzduchosuchý stav. Současně z něj byl odebrán vzorek ke stanovení vlhkosti, morfologie a mineralogického složení. Dehydratační roztoky byly připraveny vždy z pitné vody a takové dávky příslušné soli anebo směsi solí (75% KCl + 25% NaCl), která odpovídala požadované koncentraci.

Samotný dehydratační proces probíhal tak, že do komory dehydrátoru byl nejprve nadávkován v množství 6 kg dehydratační roztok, který byl poté vytemperován na dehydratační teplotu, odpovídající jeho bodu varu. V dalším kroku byly za nepřetržitého chodu míchadla do vytemperovaného roztoku nadávkovány 3 kg vzduchosuchého sádrovce.<sup>1</sup> Vzniklá suspenze byla dehydratována za teploty těsně pod bodem varu po konstantní dobu 60 minut<sup>2</sup>, přičemž každých 15 minut byl proveden odběr vzorků pro stanovení mineralogického složení RTG-difrakční analýzou. Po ukončení dehydratace byl vzniklý produkt promyt 15 litry vroucí vody za současného nepřetržitého odsávání odpadního roztoku, resp. odpadní vody přes vývěvu dnem dehydratační komory. Závěrem byl vzniklý produkt přímo v dehydratační komoře vysušen při teplotě 110°C po dobu 8 hodin.

U vzniklých sáder bylo stanoveno mineralogické složení metodou RTG-difrakční analýzy a sledována morfologie elektronovou rastrovací mikroskopií. Následně byly sádry podrobeny stanovení technologických vlastností, přičemž ve třetí etapě prací bylo vždy ponecháno poloviční množství vzorku v původní granulometrii a zbylé množství vzorku bylo rozduženo po dobu 10 sekund v laboratorním vibračním mlýnku. Oba vzorky dané sádry, lišící se rozdílnou granulometrií, byly v dalším zkoušeny samostatně.

V rámci stanovení technologických vlastností byly uskutečněny tyto zkoušky:

- jemnost mletí, stanovená jako zbytek na sítě 0,08 a 0,063 mm dle ČSN 72 2301-Sádrová pojiva. Klasifikace. Všeobecné technické požadavky. Zkušební metody.

---

<sup>1</sup> Ve čtvrté etapě prací, zaměřené na optimalizaci poměru dávkování, činila celková náplň suspenze i nadále 9 kg, měnil se však poměr mezi dávkou vzduchosuchého sádrovce a daného roztoku na hodnoty 3,6 kg sádrovce + 5,4 kg roztoku (poměr 4:6) a 4,1 kg sádrovce + 4,9 kg roztoku (poměr 5:6)

<sup>2</sup> Ve čtvrté etapě prací probíhala dehydratace 150 minut pro poměr dávkování 4:6, resp. 180 minut pro poměr dávkování 5:6

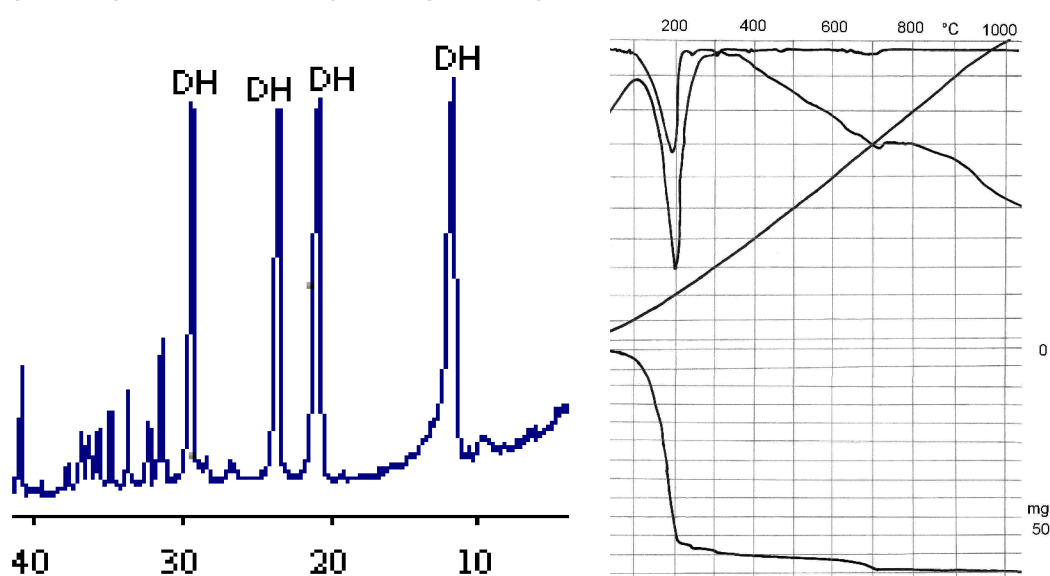
Odchylně od normového postupu byly místo síta 0,2 mm použity síta s velikostí oka 0,08 a 0,063 mm

- tuhnutí, zahrnující stanovení normální konzistence, počátek a dobu tuhnutí dle ČSN 72 2301-Sádrová pojiva. Klasifikace. Všeobecné technické požadavky. Zkušební metody
- pevnost v tlaku a v tahu za ohybu stanovena na zatvrdlých sádrových kaších připravených s vodním součinitelem odpovídajícím normální konzistenci dle ČSN 72 2301-Sádrová pojiva. Klasifikace. Všeobecné technické požadavky. Zkušební metody. Narozdíl od normového postupu byla zkušební tělesa zaformována do zkušebních těles rozměrů 20x20x100 mm.

## 4 Použité suroviny

### 4.1 Energosádrovec

K výrobě  $\alpha$ -sádry byl použit energosádrovec z tepelné elektrárny Počerady, u něhož bylo sledováno mineralogické složení pomocí RTG-difrakční analýzy, termické analýzy a elektronové rastrovací mikroskopie. Technologické vlastnosti udal výrobce. Při RTG-difrakční analýze, viz obr. 15, byl v rentgenogramu vzorku identifikován pouze sádrovec  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (dhkl = 7,56; 4,27; 3,059 Å ). Vzhledem k vysokému obsahu dihydrátu nebyly vedle jeho difrakce rozpoznány žádné jiné linie.



Obr 15: Rentgenogram a termogram sádrovce z tepelné elektrárny v Počeradech

Termogram vzorku energosádrovce vykázal na křivce DTA v rozmezí teplot 100 až 250°C hlubokou endotermickou prodlevu se dvěma maximy dehydratace sádrovce a hemihydrátu. Na tuto endoprodlevu navázal mělký endotermický efekt modifikační přeměny anhydritu III na anhydrit II s maximem při teplotě 380°C ukončený při zhruba

410°C. Následovalo dlouhé indiferentní pásmo a mělká endotermická prodleva rozkladu  $\text{CaCO}_3$  v rozmezí teplot 600 až 720°C. Malý ale ostrý endotermický efekt v rozmezí teplot 940 až 1000°C způsobila modifikační přeměna anhydritu II na anhydrit I. Z čáry TG byl na základě úbytku hmotnosti  $\text{H}_2\text{O}$  v intervalu první endotermie vypočten obsah  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ve vzorku a na základě úbytku  $\text{CO}_2$  obsah  $\text{CaCO}_3$  v intervalu jeho rozkladu. Výsledky uvádí tabulka 3.

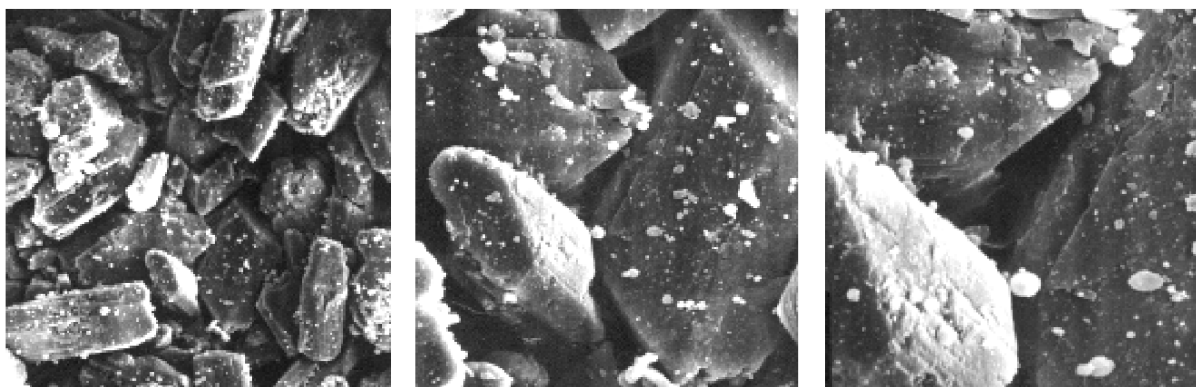
**Tab.3:** Obsah složek v energosádrovci z tepelné elektrárny v Počeradech

| Složka                                    | Obsah složky [%] |
|---|------------------|
| $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | 87               |
| $\text{CaCO}_3$                           | 1,5              |

**Tab.4:** Charakteristiky dodané výrobcem energosádrovce Počerady

| Charakteristika        | Kriterium  | Dodané hodnoty |
|------------------------|------------|----------------|
| Vlhkost [%]            | 6,0 - 8,0  | 7,8            |
| Bělost [%]             | 65 - 70    | 56,7           |
| pH                     | 6,5 - 8,0  | 6,35           |
| $\text{SO}_3^{2-}$ [%] | $\leq 0,2$ | 0              |
| Čistota [%]            | $\geq 95$  | 93,34          |
| $\text{CaCO}_3$ [%]    | $\leq 2$   | 0,5            |
| $\text{Cl}^-$ [Ppm]    | $\leq 100$ | 2,05           |

U energosádrovce byla pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu sledována jeho morfologie při zvětšení 600x, 2000x a 4000x, viz obr. 16. Zrna energosádrovce byla kompaktní, prakticky bez trhlin, kvádrového tvaru. Velikost zrn se pohybovala v rozmezí 30  $\mu\text{m}$  až 80  $\mu\text{m}$ .



600x

2000x

4000x

**Obr 16:** REM energosádrovce Počerady

## 4.2 Chemosádrovec

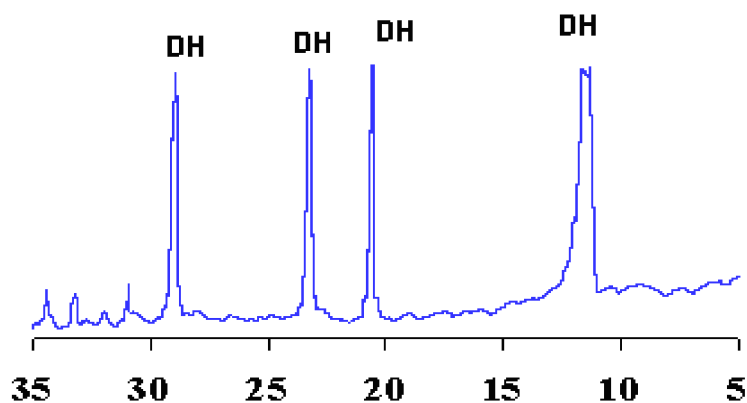
Pro experimentální práci byl použit chemický sádrovec TR Pregips od společnosti Precheza, a.s. Přerov, jehož garantované vlastnosti jsou uvedené v technologickém listu, viz tab. 5. Bílý průmyslový sádrovec TR Pregips se získává neutralizací vyčleněné použité kyseliny sírové z výroby titanové běloby. Používá se jako přísada do cementu, k výrobě sádry a sádrových pojiv [34].

Vlastnosti sádrovce udané výrobcem, byly doplněny o poznatky z mineralogického složení stanoveného RTG-difrakční analýzou a morfologie stanovené elektronovou mikroskopií, viz obr. 17 a obr. 18.

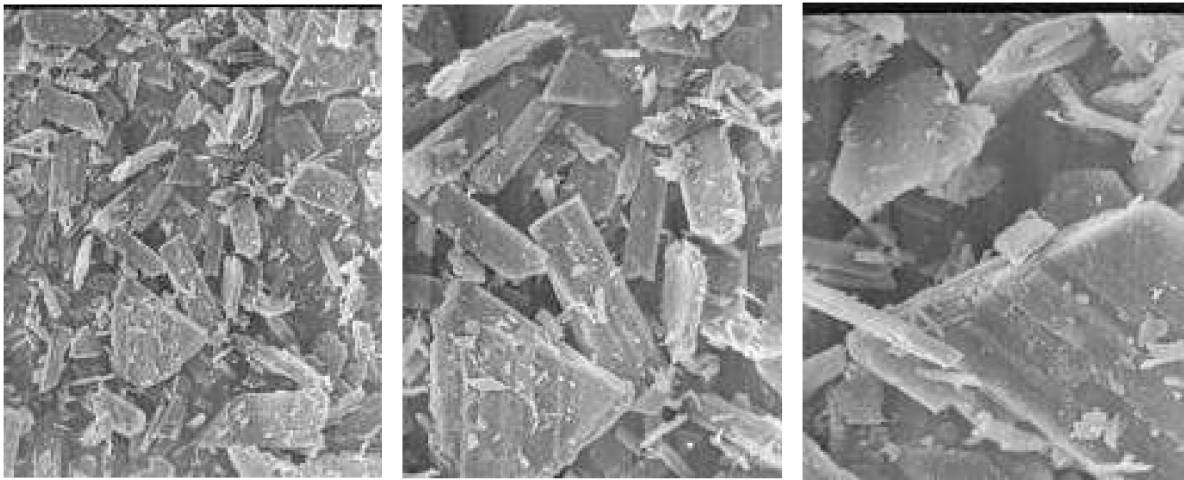
Vlhkost sádrovce ve vzduchosuchém stavu činila 6,1%.

**Tab.5:** Složení chemického sádrovce TR Pregips

| složka                                    | hm. %  |
|---|--------|
| $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | > 84,0 |
| $\text{H}_2\text{O}$                      | < 11,0 |
| $\text{CaSO}_3$                           | < 2,4  |
| $\text{TiO}_2$                            | < 1,2  |
| $\text{SiO}_2$                            | < 0,6  |
| $\text{Al}_2\text{O}_3$                   | < 0,4  |
| $\text{Fe}_2\text{O}_3$                   | < 0,3  |
| ostatní anorganické látky                 | < 0,1  |
| organické látky                           | žádné  |
| nebezpečné látky                          | žádné  |



**Obr 17:** Rentgenogram sádrovce TR Pregips



300x

600x

1200x

**Obr 18:** Morfologie sádrovce TR Pregips zachycená REM

Z rentgenogramu je patrné, že dodaná surovina představuje prakticky čistý sádrovec  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (dhkl = 7,56; 4,27; 3,059 Å).

Morfologie, sledovaná pomocí elektronové mikroskopie, představuje hypautomorfní zrna sádrovce velikosti cca 100~150 $\mu\text{m}$ , viz obr. 18.

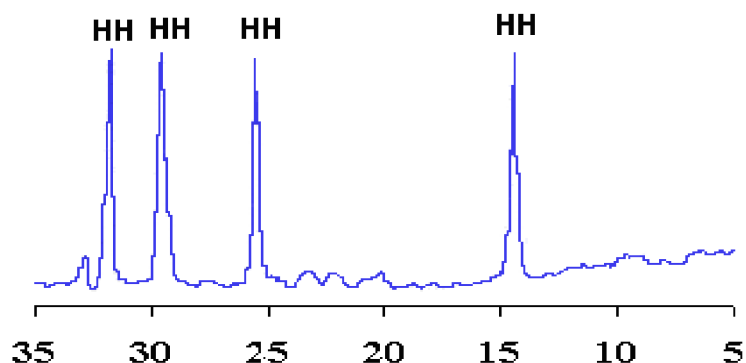
### 4.3 Referenční $\alpha$ -sádra

Jako referenční vzorek byla použita komerčně dodávaná  $\alpha$ -sádra Begostone firmy Bego. Fyzikálně mechanické vlastnosti referenční  $\alpha$ -sádry jsou uvedeny v tab. 6.

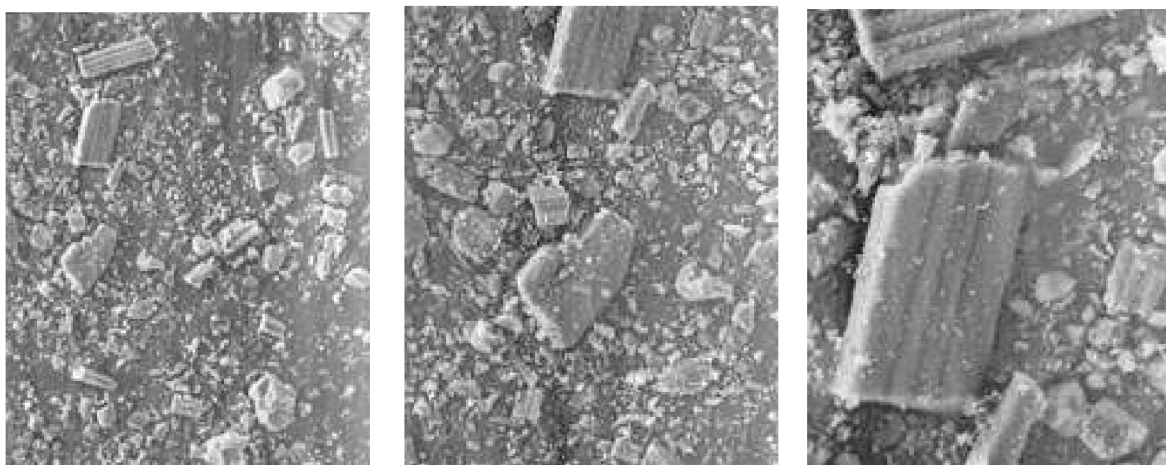
**Tab.6:** Fyzikálně mechanické vlastnosti referenční  $\alpha$ -sádry Begostone

| Sledovaná vlastnost                                   | Begostone |
|---|-----------|
| Sítový rozbor   |           |
| zbytek na síť 0,08 mm [%]                             | 2,18      |
| zbytek na síť 0,063 mm [%]                            | 2,00      |
| Tuhnutí   |           |
| w bez citranu sodného [-]                             | 0,30      |
| počátek tuhnutí [min:sec]                             | 11:45     |
| doba tuhnutí [min:sec]                                | 12:30     |
| Pevnosti  |           |
| v tlaku [MPa]   | 31,1      |
| v tahu za ohybu [MPa]                                 | 10,8      |
| Hmotnosti   |           |
| sypaná hmotnost [ $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ]   | 1160      |
| objemová hmotnost [ $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ] | 1690      |

Mimo zkoušek fyzikálně mechanických vlastností byla provedena i RTG-difrakční analýza a sledování morfologie elektronovým rastrovacím mikroskopem.



**Obr 19:** Rentgenogram referenční sádry Begostone



300x

600x

1200x

**Obr 20:** Morfologie referenční sádry Begostone při zvětšení

Jak je z rentgenogramu na obr. 19 zřejmé, hlavní složkou sledované sádry je hemihydrát síranu vápenatého  $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$  (dhkl = 5,98; 3,45; 2,98 Å).

Morfologie této sádry, patrná ze snímků na obr. 20, je tvořena xenomorfními zlomký původně automorfních zrn  $\alpha$ -sádry, vzniklými v procesu rozdužení.

#### 4.4 Soli pro dehydrataci

- Chlorid draselný - pro vytvoření dehydratačního roztoku bylo nejprve použito původní dodávky KCl, a to průmyslového chloridu draselného od výrobce EURO-Šarm spol. s r. o. Jak je patrné z tab. 7, výrobek neobsahuje čistý chlorid draselný,

nýbrž i 1,5% chloridu sodného. Z tohoto důvodu musel být poměr KCl:NaCl pro přípravu směsného dehydratačního roztoku přepočten<sup>3</sup>. [12]

**Tab.7:** Specifikace jakosti, parametry průmyslového chloridu draselného KCl

|   |            |
|---|------------|
| obsah chloridu draselného KCl                   | min. 98,0% |
| obsah chloridu sodného NaCl                     | max. 1,5%  |
| obsah iontů Mg <sup>2+</sup> , Ca <sup>2+</sup> | max. 0,1%  |

- Chlorid draselný – po vyřazení průmyslového chloridu draselného byl používán chemicky čistý chlorid draselný od výrobce PENTA-Ing. Petr Švec s čistotou větší než 99%. [42]
- Chlorid sodný - namísto chemicky čistého NaCl byl roztok připravován z běžné potravinářské formy kamenné soli z obchodní sítě.
- Chlorid vápenatý - pro dehydratační roztok byl používán bezvodý, práškový chlorid vápenatý CaCl<sub>2</sub> od výrobce PENTA-Ing. Petr Švec, jehož čistost činí min. 97%.
- Chlorid hořečnatý - roztok MgCl<sub>2</sub> byl připravován z chemicky čistého chloridu hořečnatého od výrobce Cheva s.r.o.

## 4.5 Ostatní použité látky

### 4.5.1 Citran sodný

Citran sodný byl používán ve formě dihydrátu C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Na<sub>3</sub>O<sub>7</sub>·2H<sub>2</sub>O s min. obsahem 99,0% od výrobce Lachema, a.s. Neratovice jako 1% retardační roztok pro kontrolní stanovení normální konzistence sádrových kaší, aby se vyloučil potenciální efekt zvýšení hodnot vodních součinitelů vlivem předčasného tuhnutí sádrových kaší.

## 5 Použité přístroje a zařízení

### 5.1 Jednokomorový dehydrátor pro přípravu α-sádry

Zařízení pro výrobu α-sádry beztlakovou metodou se skládá ze tří samostatných částí propojených hadicemi, kterými jsou:

jednokomorový dehydrátor

nádoba na přípravu vroucí promývací vody

nádoba na odsávání odpadního produktu.

---

<sup>3</sup> Tento průmyslový chlorid draselný byl použit pouze jednou, a to k přípravě vzorku dehydratovaného ve 20% směsném roztoku KCl + NaCl šarže 2.



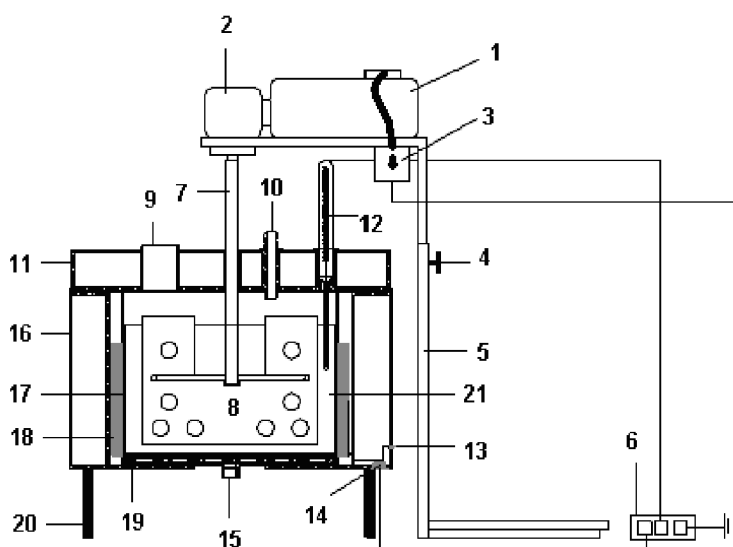


**Obr 21:** Celkový pohled na původní dehydratační aparaturu

### 5.1.1 Jednokomorový dehydrátor

Toto zařízení umožňuje provedení všech technologických kroků výroby  $\alpha$ -sádry v jediné komoře. Z technologického hlediska se jedná o dehydratační zařízení, které se skládá ze tří základních částí tvořících jeden funkční celek:

- vlastní dehydratační komora
- víko
- míchadlo



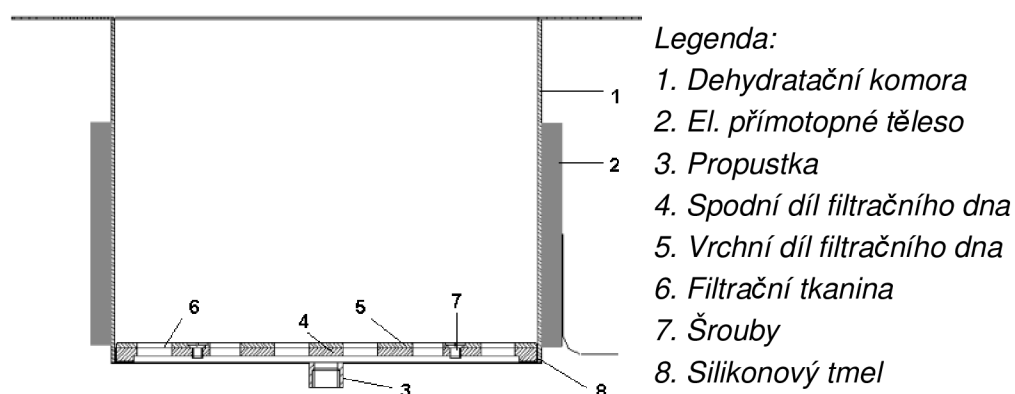
**Obr 22:** Schéma jednokomorového dehydrátoru

Legenda:

- |                              |                                  |                            |
|------------------------------|----------------------------------|----------------------------|
| 1. El. motor                 | 8. Lopatka                       | 15. Propustka pro odsávání |
| 2. Převodovka                | 9. Otvor pro odběr vzorků        | 16. Vnější plášť           |
| 3. Spínač                    | 10. Přívodní trubice vroucí vody | 17. Dehydratační nádoba    |
| 4. Stavěcí šroub             | 11. Plášť víka                   | 18. El. přímotopné těleso  |
| 5. Stojan                    | 12. Teploměr Vertex              | 19. Filtrační dno          |
| 6. Spínač el. topného tělesa | 13. Kontrolní topení             | 20. Nohy                   |
| 7. Hnací hřídel              | 14. Zásuvka pro el. kabel        | 21. Vnitřní koš            |

### Vlastní dehydratační komora

Dehydratační komoru tvoří dvouplášťová válcovitá nádoba. V jejím dně je otvor osazený propustkou s vnitřním závitem pro vypouštěcí ventil. Vytápění komory zajišťuje elektrické přímotopné těleso instalované mezi pláště komory. Přímotopné těleso je vyrobeno ze speciálních keramických tvarovek, jimiž byl provlečen odporový drát. K odfiltrování dehydratačního roztoku a následnému promytí sádry slouží speciální filtrační jednotka umístěná na dně nádoby. Ta se skládá ze dvou na sebe položených dílů kruhovitěho tvaru opatřená 32 otvory o průměru 20 mm. Tyto díly jsou spojeny pěti šrouby. Mezi oba díly je vložena vlastní filtrační tkanina z polyamidu. Celá filtrační jednotka je pevně spojena se dnem dehydratační komory těsnicím silikonovým tmelem.

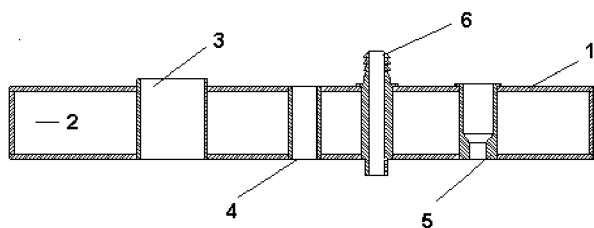


Obr 23: Schéma dehydratační komory

### Víko

Víko dehydrátoru slouží jako nosič míchadla a regulační jednotky v podobě teploměru Vertex a zároveň zamezuje úniku tepla. Samotné víko je kvůli zamezení tepelným ztrátám duté, svařené přes spojovací prstenec. Dále je doplněno manipulačním

otvorem, který slouží k odběru vzorku a zároveň umožňuje únik páry z dehydratační komory.



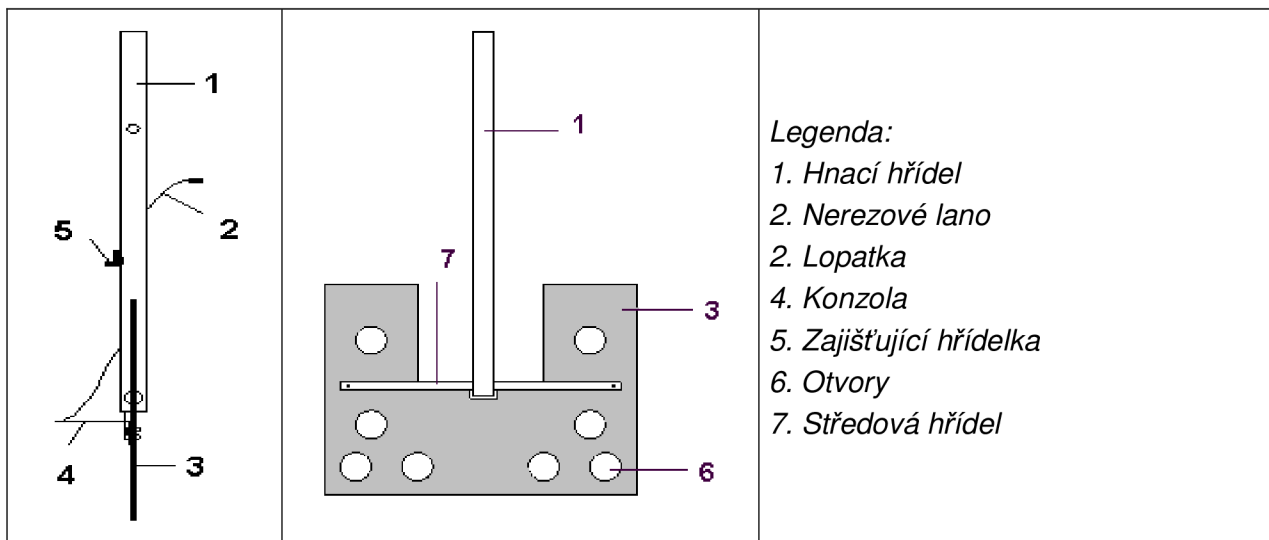
*Legenda:*

1. Plášť víka
2. Vzduchová mezera
3. Otvor pro odběr vzorků
4. Otvor pro osazení míchadla
5. Držák teploměru Vertex
6. Přívod teplé vody

**Obr 24:** Řez víkem

### Míchadlo

Míchadlo je odolné vůči korozivnímu prostředí dehydratační suspenze, což je zajištěno vhodnou volbou materiálů, z nichž je vyrobeno. Vlastní lopatka míchadla je z cuprexitové desky, spojovací nýty jsou měděné a zbylé součásti z duralu, popř. nerez. Pro zmenšení tlaku, jež působí na plochu lopatky, byl do ní vyvrtán systém otvorů. Propojení míchadla s hřídelí hnací jednotky je řešeno tak, že lopatka je napojena naprosto volně, pouze jako protikus hřídele. Pohon míchadla zajišťuje motor o výkonu 60W při napětí 380V se zapojením fází do trojúhelníku.



*Legenda:*

1. Hnací hřídel
2. Nerezové lano
3. Lopatka
4. Konzola
5. Zajišťující hřídelka
6. Otvory
7. Středová hřídel

**Obr 25:** Schéma míchadla

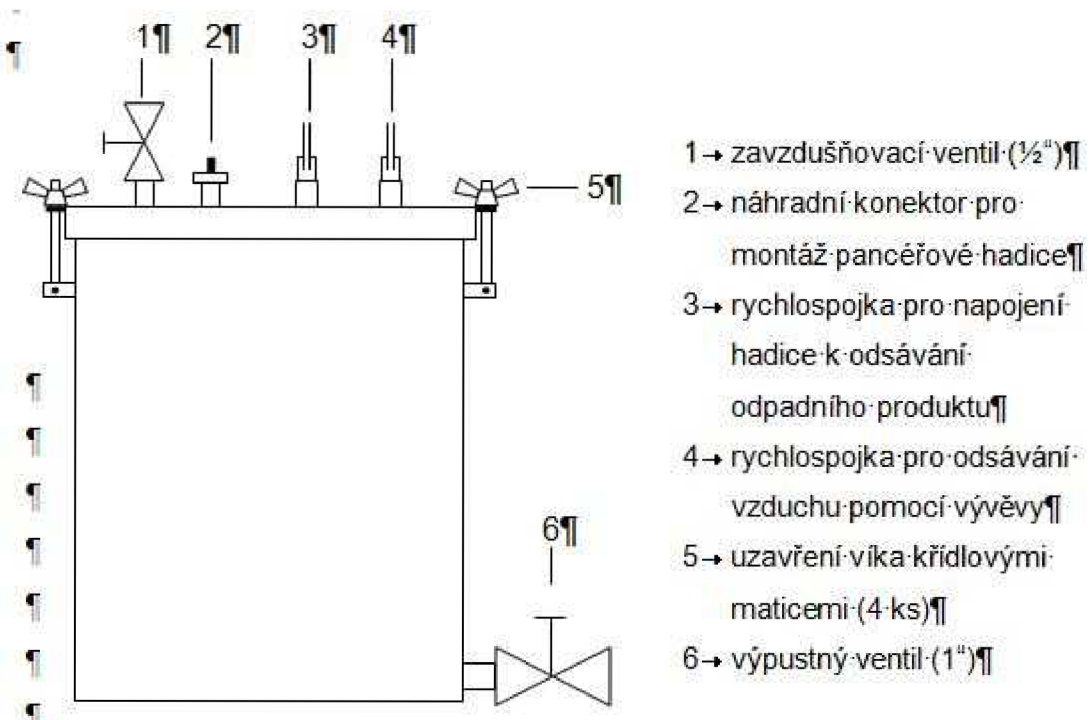
### 5.1.2 Nádoba na odsávání odpadního produktu

V rámci inovace aparatury a zkvalitnění výrobního procesu byla navržena a následně vyrobena nová nádoba, která slouží k odsávání odpadního produktu. Nádoba, viz obr. 26, byla vyrobená z nerezavějící oceli. Objem nové nádoby činí 21,2 litrů a jednotlivé gumové

hadice jsou připojeny pomocí rychlospojek, které umožňují snadné napojení či odpojení hadic. Víko nádoby je těsně uzamčeno pomocí čtyř šroubů s křídlovými maticemi.



**Obr 26:** Původní (vlevo) a nová nádoba na odsávání odpadního produktu



**Obr 27:** Schéma nové nádoby na odsávání odpadního produktu

## 5.2 Laboratorní přístroje a zařízení

### RTG difraktograf

Analýza je určena ke sledování kvalitativního mineralogického složení zkoušeného vzorku. Vzorek byl sledován na difraktografu Philips PV 1170 za podmínek:

- primární záření / vlnová délka:  $\text{Cu K } \alpha / \lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ ,
- napětí / žhavicí proud: 40 kV / 25 mA,
- skenování rychlost:  $2^\circ 2\theta / \text{min}$ ,
- vyhodnocení dle kartotéky ASTM.

### Elektronový rastrovací mikroskop

Metoda slouží ke sledování morfologie, tj. tvaru a velikosti zrn zkoušených vzorků.

Ke sledování bylo použito přístroje Tesla BS 301 při obvyklých rozlišeních 300x, 600x, 1200x a 4000x.

### Derivatograf

Termické analýzy byla uskutečněny na derivatografu Mettler Toledo TGA/SDTA851e za podmínek:

- DTA 1/5, DTG 1/10
- navážka vzorku 1g
- nárůst teploty  $10^\circ/\text{min}$

### Kulový mlýn

laboratorní kulový mlýn typ KM 1-93 na ÚTHD FAST VUT v Brně.

Technické parametry:

mlýn obsahuje 15 kg ocelových cylpebs a 15 kg ocelových koulí a maximální navážka do jednoho zásobníku je 7 kg.

### Vicatův přístroj

Pro stanovení vodního součinitele a počátku doby tuhnutí byl použit Vicatův přístroj

### Formy

Pro výrobu zkušebních vzorků pro zkoušení pevností a objemové hmotnosti byly použity formy 20x20x100mm.

### Zatěžovací lis

Stanovení pevnosti v tlaku a v tahu za ohybu zkušebních vzorků o velikosti 20x20x100 mm bylo uskutečněno na lisu s rozsahem 0 – 40 kN s přesností 0,01 kN.

## 6 VYHODNOCENÍ VÝSLEDKŮ

### 6.1 Fázové složení a extrakce odprašků

#### 6.1.1 Fázové složení odprašků

Úvodem této etapy byl uskutečněn orientační odběr odprašků z cementárny Mokrá pro stanovení chemického a mineralogického složení. Získané výsledky chemického rozboru byly konfrontovány s průměrným chemismem odprašků sledovaným samotnou cementárnou. Výsledky parciální chemické analýzy odebraných chloridových odprašků a průměrné chemické analýzy z cementárny za období srpen až prosinec 2006 uvádí tabulka 8:

**Tab.8:** chemická analýza odebraných chloridových odprašků

| Složka            | Obsah složky [%]  |                                   |
|-------------------|-------------------|-----------------------------------|
|                   | Odebrané odprašky | Průměrná analýza VIII. - XII.2006 |
| K <sub>2</sub> O  | 8,0               | 8,53                              |
| Na <sub>2</sub> O | 0,6               | 0,50                              |
| CaO               | 33,5              | nestanoven                        |
| Cl <sup>-</sup>   | 4,5               | 5,49                              |
| SO <sub>3</sub>   | 4,2               | 9,97                              |

Z výsledků uvedených v tabulce vyplývá, že chloridové odprašky obsahují vedle základních oxidů cementářské surovinové moučky, tj. CaO, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, především K<sub>2</sub>O, SO<sub>3</sub> a Cl<sup>-</sup>. Stechiometrickým přepočtem Cl<sup>-</sup> byl kvantifikován obsah KCl v odebraných odprašcích hodnotou cca 10%. Tato je dále ve velmi dobré shodě s průměrným chemismem odprašků, podle kterého činí obsah KCl cca 12%.

Nedílnou součástí této etapy bylo dlouhodobé sledování fázového složení odprašků. Odebrané odprašky byly po úpravě kvartací podrobeny chemické analýze, viz tab. 9, a RTG-difrakční analýze.

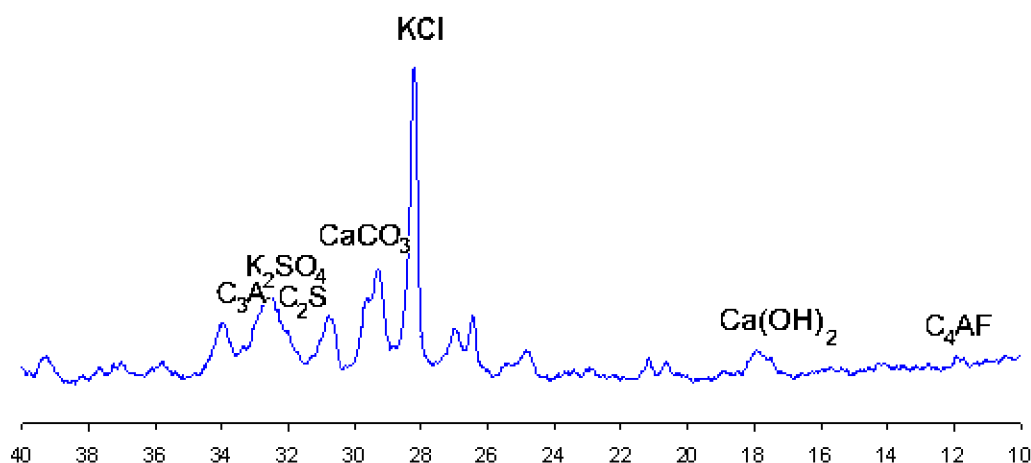
**Tab.9:** Chemická analýza odprašků

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

Na základě výše výsledků pro 2. pololetí 2008, které představují kompletní chemickou analýzu, lze učinit následující kvantifikaci. V té době odebrané chloridové odprašky obsahovaly cca 4% C<sub>4</sub>AF, 5% C<sub>3</sub>A, 32% C<sub>2</sub>S, 10% dosud nerozloženého CaCO<sub>3</sub> a 17 % Ca(OH)<sub>2</sub>, vzniklého působením vzdušné vlhkosti na volné vápno. Co se týče kvantifikace chemických složek, vztahujících se ke K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a KCl, byl oproti předešlým odběrům pozorován určitý rozdíl ve stanoveném obsahu K<sub>2</sub>O a podstatný rozdíl v obsahu Cl<sup>-</sup>. Zároveň však ze stechiometrických výpočtů vyplynulo, že obsah chloridových iontů patrně nebyl dostatečně přesně stanoven, neboť podíl oxidu draselného, teoreticky nutný k jeho vyvážení na KCl, je prakticky dvakrát vyšší (21,35%) než hodnota uvedená v chemickém rozboru. Z ostatních složek pak k vyvážení chloridových anionů přichází do úvahy pouze CaO, jehož stanovený obsah však velmi přesně koresponduje se ztrátou žíháním, obsahem CO<sub>2</sub> i ostatních hydraulických oxidů na výše popsané slínkové fáze, a proto jeho interakce s chloridovými ionty je jen málo pravděpodobná. Úměrně dřívějším rozborům by se měl obsah Cl<sup>-</sup> v odprašcích pohybovat kolem 7,5%, zbytek K<sub>2</sub>O po vysycení na KCl by tak vyvážal zhruba polovinu stanovených síranových iontů, o jejichž zbylé části lze dedukovat izomorfní substituci Si-tetraedrů v belitu.

Co se týče mineralogického složení, byly u všech odebraných vzorků odprašků metodou RTG-difrakční analýzy identifikovány obdobné minerály, viz rentgenogram na obr. 28:

- portlandit,  $\text{Ca(OH)}_2$  ( $d_{hkl} = 4,92; 3,108; 2,627 \text{ \AA}$ )
- kalcit,  $\text{CaCO}_3$  ( $d_{hkl} = 3,86; 3,035 \text{ \AA}$ )
- belit,  $\beta\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  ( $d_{hkl} = 2,78; 2,74; 2,602 \text{ \AA}$ )
- trikalciumaluminát,  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $d_{hkl} = 2,70 \text{ \AA}$ )
- brownmillerit,  $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $d_{hkl} = 7,24, 2,68 \text{ \AA}$ )
- arkanit,  $\text{K}_2\text{SO}_4$  ( $d_{hkl} = 3,001; 2,903 \text{ \AA}$ )
- sylvit,  $\text{KCl}$  ( $d_{hkl} = 3,16; 2,225; 1,816 \text{ \AA}$ )



**Obr 28:** Mineralogické složení odprašků

Přítomnost dosud nerozloženého kalcitu, volného vápna, prakticky zcela zhydratovaného na portlandit, a výše uvedených slínekových minerálů svědčí o tom, že 65 až 70% odprašků je tvořeno surovinovou moučkou převážně ve stádiu její kalcinace. V odprašcích jsou dále zastoupeny chloridové a síranové soli, především sylvit ( $\text{KCl}$ ), a poněkud méně arkanit ( $\text{K}_2\text{SO}_4$ ). Vzorek odprašků odebraný v r. 2010 se od předchozích neliší kvalitativně, ovšem co do kvantity vykazuje až 50% obsah alkalických chloridů a síranů.

Z provedených analýz je zřejmé, že v časové ose se kvalitativní složení odprašků prakticky nemění. Kvantitativní zastoupení surovinové směsi v různém stádiu výpalu na straně jedné a alkalických chloridů a síranů na straně druhé se však v souvislosti s množstvím alternativních paliv mění dosti významně. Přesto je třeba konstatovat, že i nejnižší stanovený podíl alkalických chloridů je pro potřeby desulfatace sádrovce



v roztoku soli dostatečně vysoký. Mimo výše uvedené výsledky analýz naznačují, že podíl alternativních paliv v celkové spotřebě paliva pro výpal slínku neustále stoupá.

### 6.1.2 Extrakce odprašků

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

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

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

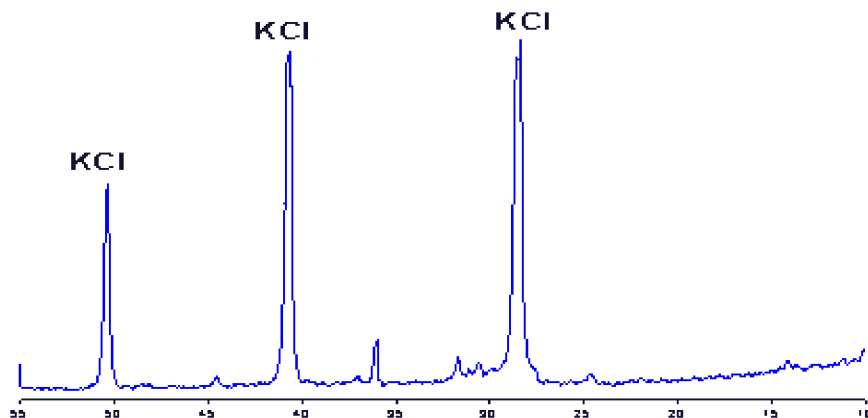
#### Primární extrakce

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

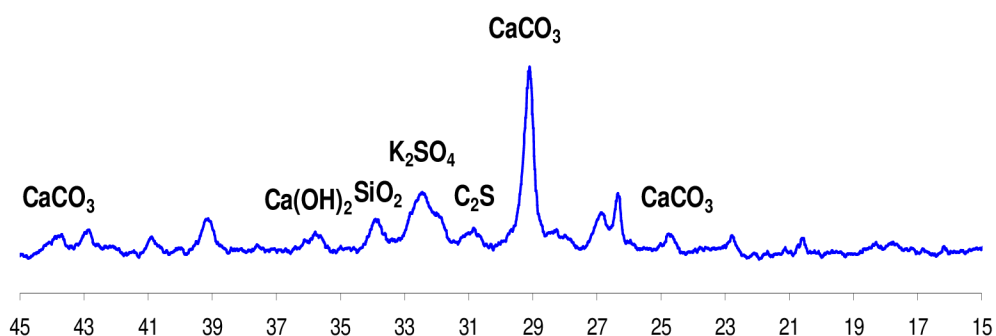
Chemické složení extrakcí vzniklých produktů, tj. chloridového extraktu a zbytku po extrakci, udává tab.10, jejich mineralogické složení je zřejmé z rentgenogramů na obr. 29 a 30.

**Tab.10:** Chemické složení extrakcí získaných produktů

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



**Obr 29:** Mineralogické složení vysušeného chloridového extraktu



**Obr 30:** Mineralogické složení zbytku po extrakci

V rentgenogramech obou vzorků byly identifikovány tyto minerály :

- Sylvit, KCl ( dhkl = 3,15; 2,22; 1,82 Å )
- Arkanit,  $K_2SO_4$  ( dhkl = 2,903; 4,16; 2,886 Å )
- Kalcit,  $CaCO_3$  ( dhkl = 3,86; 3,035 Å )
- Portlandit,  $Ca(OH)_2$  ( dhkl = 4,92; 3,108; 2,627 Å )
- Křemen,  $SiO_2$  ( dhkl = 4,21; 3,334 Å )
- Belit,  $\beta-C_2S$  ( dhkl = 2,78; 2,74 Å )
- Kalciumhydroaluminát,  $C_4AH_{13}$  ( dhkl = 8,04; 3,90; 2,86 Å )
- Ettringit,  $C_3A \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$  ( dhkl = 9,8; 5,6; 3,83 Å )
- Monosulfát,  $C_3A \cdot CaSO_4 \cdot 12H_2O$  ( dhkl = 8,9 Å )

Z výše uvedených fází byl v rentgenogramech chloridového extraktu identifikován pouze sylvit, KCl, a dále, v podstatně menší míře, arkanit,  $K_2SO_4$ .

Jako hlavní minerální fáze zbytku po extrakci byl určen dosud nerozložený kalcit, dále portlandit a belit. Mimo to byly ve vzorku identifikovány velmi nízké podíly  $C_4AH_{13}$ ,

ettringitu, příp. monosulfátu jako zplodin hydratace, ke které došlo při prováděné extrakci. Obsah KCl i  $K_2SO_4$  se ve vzorku zbytku po provedené extrakci snížil na minimum.

Z výsledků chemické analýzy je zřejmé, že ve shodě s průběhem mineralogické analýzy primární výluh obsahoval převážně KCl (cca 60%), ovšem vedle něj i  $K_2SO_4$  (cca 26%). Na základě stanoveného chemismu byla dále vypočtena měrná hmotnost odparku dle vztahu:

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

kde:

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

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

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

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

po dosazení prvního sloupce z tabulky č. 10:

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

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

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

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

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

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

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

U primárního výluhu byla dále zjišťována jeho koncentrace, a to jednak nepřímým pyknometrickým stanovením a přímým vysoušením výluhu do konstantní hmotnosti.

K nepřímému pyknometrickému stanovení byl odvozen následující postup:

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

odkud:

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

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

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

$$V_{H_2O} = V_o$$

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

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

po dosazení :

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

a úpravě:

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

Ize koncentraci vyjádřit rovnicí:

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

Výsledky pyknometrického stanovení koncentrace primárního výluhu, uskutečněného ve třech šaržích uvádí tabulka 11:

**Tab.11:** Pyknometrické stanovení koncentrace primárního výluhu

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

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

$$m_m = 15,878g$$

$$m_{me} = 20,883g$$

$$m_{mo} = 16,472g$$

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

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

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

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

pro naměřené hodnoty pak vypočtená koncentrace činila:

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

$$c = 11,9\%$$

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

### Sekundární extrakce

Kvůli nízké koncentraci KCl byl primární výluh v dalším experimentu použit jako kapalně médium pro extrakci dalších podílů odprašků. U tohoto sekundárního výluhu,

připraveného loužením odprašků v primárním extraktu, byla stanovena pouze koncentrace v něm přítomných solí, a to jednak ve dvou šaržích pyknometricky, viz tab. 12, a dále v jedné šarži přímým vážením odparku.

**Tab.12:** Stanovení koncentrace sekundárního výluhu

| Sledovaná veličina   | Jednotka              | Šarže 1 | Šarže 2 |
|----------------------|-----------------------|---------|---------|
| $m_p$                | [g]                   | 25,3057 | 25,1990 |
| $m_{pw}$             | [g]                   | 75,4114 | 74,7477 |
| $m_{pe}$             | [g]                   | 82,8120 | 81,4341 |
| $\rho_o$             | [g.cm <sup>-3</sup> ] | 2,156   | 2,156   |
| Koncentrace          | [%]                   | 24,0    | 22,2    |
| Průměrná koncentrace | [%]                   | 23,1    |         |

Přímým stanovením byla vypočtena koncentrace sekundárního výluhu:

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

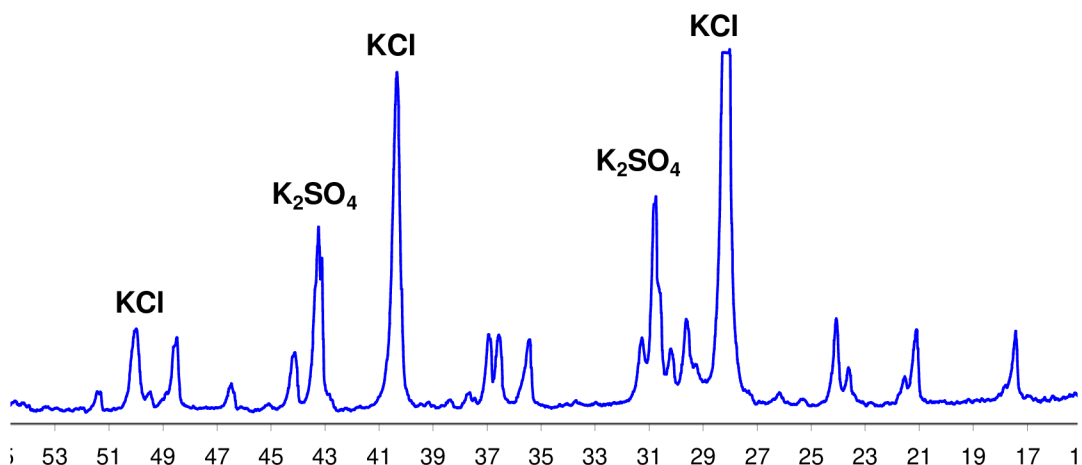
$$c = \frac{17,776 - 16,659}{21,825 - 16,659} \cdot 100 = 21,4\%$$

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

### **Terciární extrakce**

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

Z průběhu RTG-difrakční analýzy viz rentgenogram na obr. 31, je zřejmé, že zahuštění terciárního výluhu nastalo převážně jen zvýšením obsahu arkanitu.



**Obr 31:** Rentgenogram odparku z terciárního výluhu

Výsledky chemické analýzy uvádí tabulka 13:

**Tab.13:** Chemická analýza odparku terciárního výluhu

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

Ze stanoveného obsahu K<sub>2</sub>O, SO<sub>3</sub>, Cl<sup>-</sup> byla dále vypočtena hustota odparku z terciárního výluhu:

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

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

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

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

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

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

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

Podklady pro pyknometrické stanovení koncentrace terciárního výluhu uvádí tab.14:

**Tab.14:** Pyknometrické stanovení koncentrace primárního výluhu

| Sledovaná veličina | Jednotka              | Šarže 1 |
|--------------------|-----------------------|---------|
| $m_p$              | [g]                   | 25,199  |
| $m_{pw}$           | [g]                   | 74,761  |
| $m_{pe}$           | [g]                   | 83,512  |
| $\rho_0$           | [g.cm <sup>-3</sup> ] | 2,279   |
| Koncentrace        | [%]                   | 26,7    |

Ačkoli u terciárního výluhu došlo k dalšímu zvýšení koncentrace až na hodnotu 26,7%, bylo tohoto zahuštění dosaženo především vyšším obsahem K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Při obsahu KCl v odparku ve výši cca 42% tak činila koncentrace KCl v terciárním výluhu přibližně 11%.

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

Na základě výsledků výše uvedených analýz lze konstatovat že:

- z chemických složek, stanovených v odprašcích, přecházejí do extraktu výlučně alkálie, oxid sírový a chloridové ionty. Analýzou kvantifikované podíly těchto složek v podstatě odpovídají jejich proporčnímu zastoupení v síranu a chloridu



draselném, event. sodném. Proti příslušnému stechiometrickému poměru je však nepatrně zvýšen analyticky stanovený obsah  $\text{Cl}^-$  a naopak podíl  $\text{SO}_3$  se jeví jako nízký. I přes tyto rozdíly je však evidentní, že ve vztahu k extrakci, uskutečněné v rámci předchozí studie, obsahoval vzniklý výluh nižší podíl síranů a naopak více chloridů, takže zastoupení KCl v extraktu vzrostlo z cca 65% koncentrace původně připraveného vzorku až na cca 88% koncentraci současně připraveného výluhu

- celkový obsah alkalických chloridů a síranů se z původních 32% v odprašcích snížil na nejvýše 17% podíl ve zbytku po provedené extrakci. Z toho do výluhu přešlo zhruba 77% původního obsahu chloridů, cca 20%  $\text{K}_2\text{O}$ , 6%  $\text{Na}_2\text{O}$  a nejvýše 30% původního obsahu síranů. Z uvedeného vyplývá, že sekundární loužení zbytku po extrakci za účelem větší výtěžnosti KCl je nevhodné, neboť tímto procesem by se extrakt naopak zředil nově vylouženými podíly  $\text{K}_2\text{SO}_4$
- z výpočtu výtěžnosti v první řadě vyplynulo, že obsah  $\text{SO}_3$  v extraktu, stanovený ve výši 5,11%, je chybný, neboť jeho hodnota je téměř shodná s podílem  $\text{SO}_3$  v odprašcích za současně sníženého obsahu  $\text{SO}_3$  ve zbytku po extrakci. Přesto byla výpočtem přes obsah alkálií, chloridových iontů a chybou nezatížený podíl síranů ve zbytku po extrakci kontrolně vypočtena výtěžnost loužení, která činila cca 13,5%. Lze konstatovat, že tato kontrolně vypočtená hodnota velmi dobře korespondovala s výtěžností stanovenou experimentálně na cca 15%.

## 6.2 Optimalizace dehydratačního roztoku

### 6.2.1 Dehydratace sádrovce ve výluhu

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

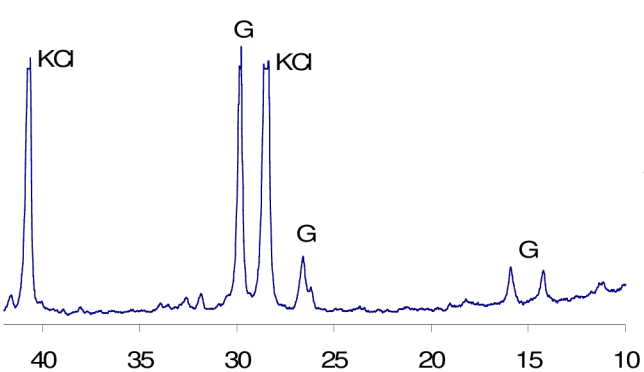
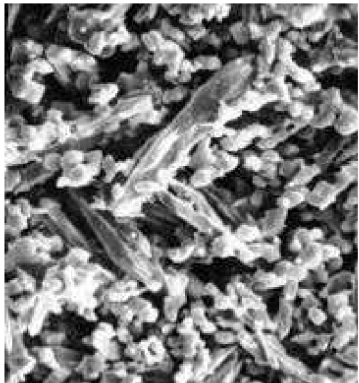
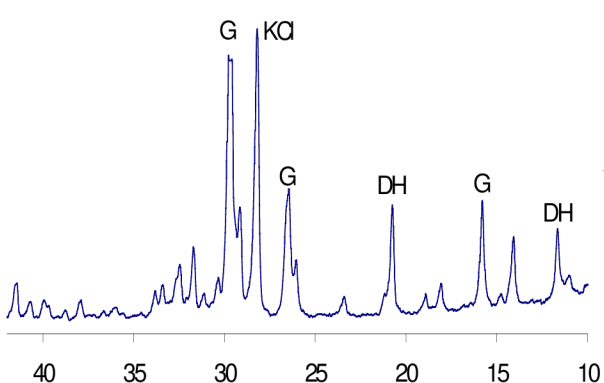
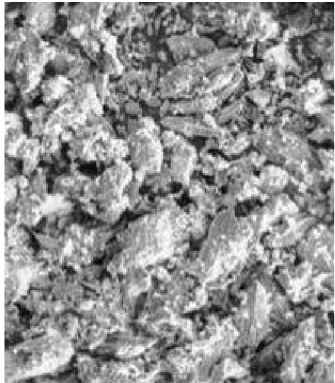
| Protokol č.1   | Protokol č.2  |
|--|---|
| Označení měření TV1<br>Dehydratační roztok:<br>terciární výluh<br>Koncentrace dehydratačního roztoku:<br>cca 27<br>Teplota dehydratačního roztoku: 105°C | Označení měření TV1<br>Dehydratační roztok:<br>primární výluh zahuštěný<br>Koncentrace dehydratačního roztoku:<br>cca.35%<br>Teplota dehydratačního roztoku:108°C |
|  |   |
| <b>Obr 32:</b> Rentgenogram vzorku odebraného po 40 minutách   | <b>Obr 33:</b> Rentgenogram vzorku odebraného po 40 minutách  |
|  |   |
| <b>Obr 34:</b> Rentgenogram vzorku odebraného po 150 minutách*   | <b>Obr 35:</b> Rentgenogram vzorku odebraného po 120 minutách   |

\* Legenda: KCl...chlorid draselný; G... Görgeyit

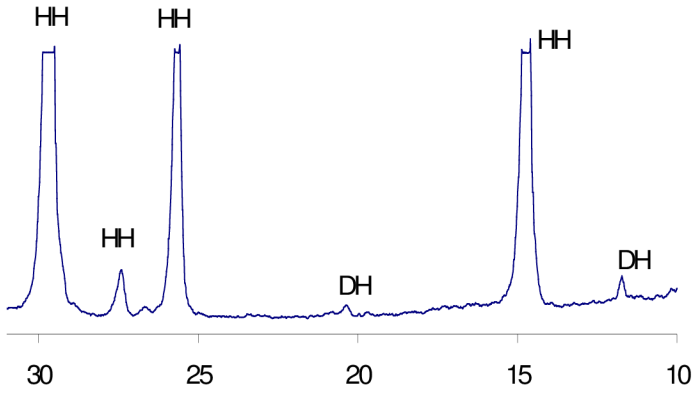
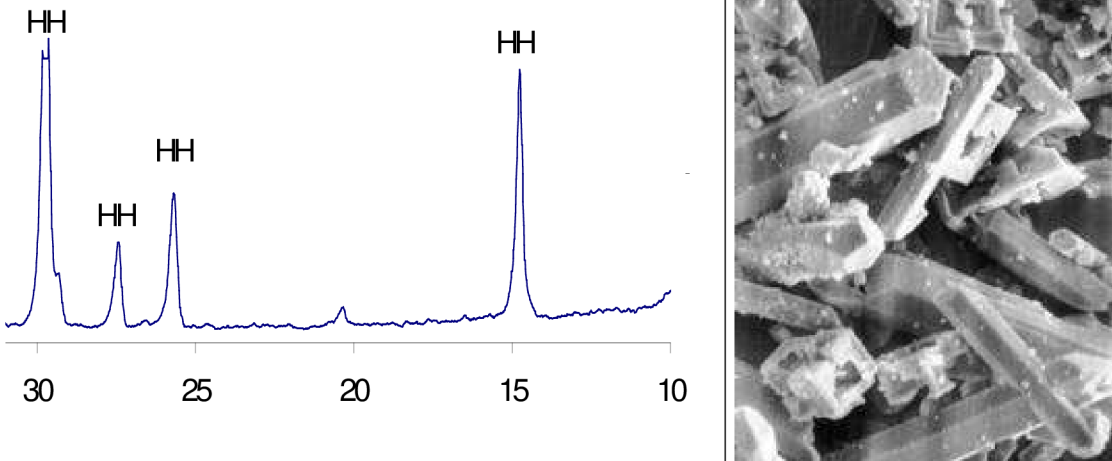
HH ...hemihydrát síranu vápenatého; DH ...dihydrát síranu vápenatého

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

Stejně jako při dehydrataci v terciárním výluhu došlo i při použití zahuštěného primárního výluhu nikoli ke tvorbě hemihydrátu, nýbrž minerálu görgeyitu. Vzhledem k tomu, že literatura uvádí jako jedno z možných dehydratačních médií roztok KCl [1] a jelikož primární výluh obsahoval převážně tento chlorid, byl v dalším kontrolně připraven dehydratační roztok z chemicky čistého KCl, o stejné koncentraci jako u zahuštěného primárního výluhu, tj. 35%, viz protokol č. 3.

| <b>Protokol č.3:</b>   |   |
|--|---|
| Dehydratační směs  | KCl   |
| Koncentrace dehydratačního roztoku   | 35%   |
| Označení měření  | TV3   |
| Teplota dehydratačního roztoku   | 107°C   |
| Skutečná doba přeměny  | > 540 min   |
| Vypočtená doba přeměny   | -   |
| Vodní součinitel pro kaši normální konzistence   | w = nestanoveno   |
|                               |  |
| <b>Obr 36:</b> Rentgenogram z elektronové mikroskopie (zvětšení 600x) vzorku odebraného po 40 minutách           |   |
|                               |  |
| <b>Obr 37:</b> Rentgenogram a snímek z elektronové mikroskopie (zvětšení 600x) vzorku odebraného po 200 minutách |   |

I za použití chemicky čistého chloridu draselného došlo při dehydrataci ke tvorbě gōrgeyitu. Aby se vyloučila možná systémová chyba při vlastním procesu dehydratace, byl dále připraven referenční roztok čistého NaCl v koncentraci 35%, viz protokol č. 4.

| <b>Protokol č.4:</b>  |                 |
|---|-----------------|
| Dehydratační směs   | NaCl            |
| Koncentrace dehydratačního roztoku  | 35%             |
| Označení měření   | TV4             |
| Teplota dehydratačního roztoku  | 107°C           |
| Skutečná doba přeměny   | > 40 min        |
| Vypočtená doba přeměny  | 35 min          |
| Vodní součinitel pro kaši normální konzistence  | w = nestanoveno |
|                               |                 |
| <b>Obr 38:</b> Rentgenogram vzorku odebraného po 40 minutách  |                 |
|                             |                 |
| <b>Obr 39:</b> Rentgenogram a snímek z elektronové mikroskopie (zvětšení 600x) vzorku odebraného po 80 minutách |                 |

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

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

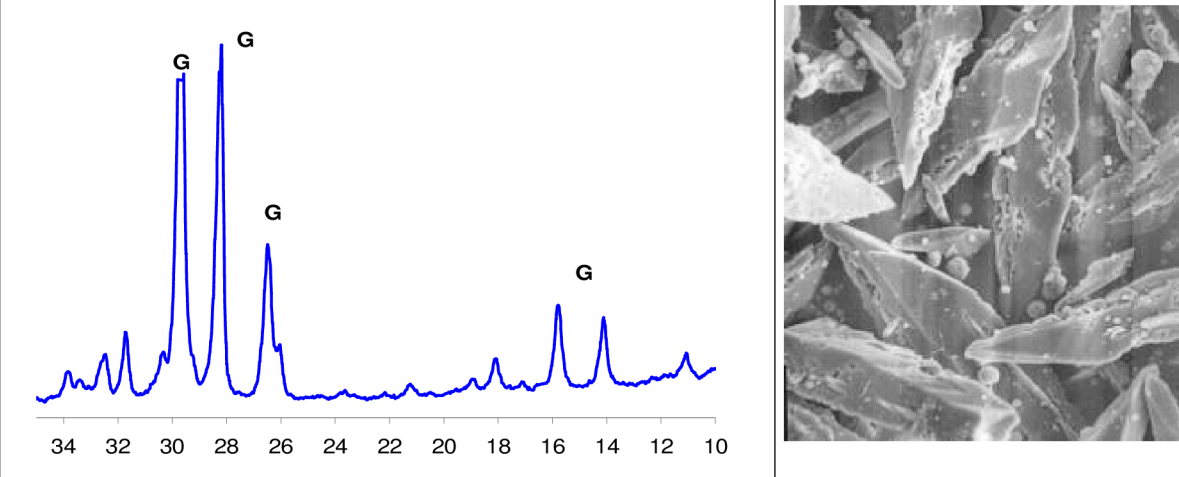
### 6.2.2. Dehydratace ve směsných roztocích

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

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

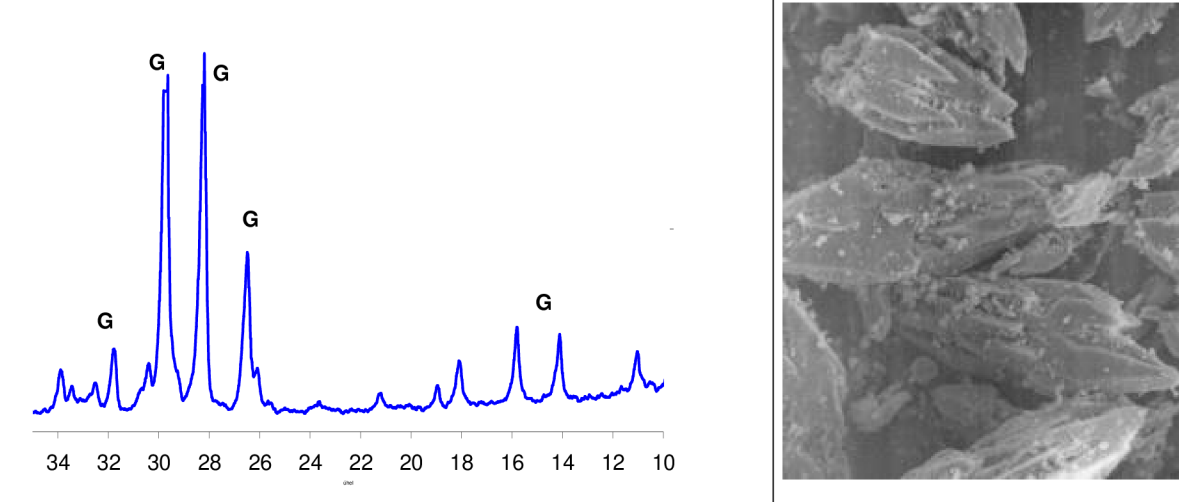
## Vliv CaCl<sub>2</sub>

Fázové složení a morfologii produktů vzniklých ve směsných roztocích na bázi KCl a CaCl<sub>2</sub> uvádějí protokoly č. 5 až 8.

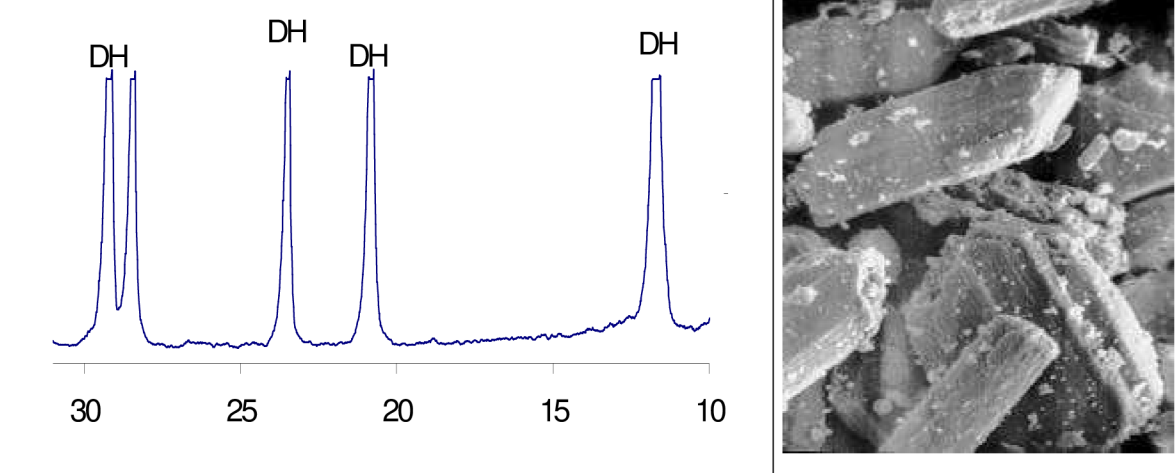
| Protokol č. 5   |   |
|---|---|
| Dehydratační směs   | 75% KCl + 25% CaCl <sub>2</sub>   |
| Koncentrace dehydratačního roztoku  | 20%   |
| Označení měření   | P2, vzorek G 0.2  |
| Teplota dehydratačního roztoku  | 102°C   |
| Skutečná doba přeměny   | nedošlo k přeměně > 300 min   |
| Vypočtená doba přeměny  | 170 min   |
| Vodní součinitel pro kaši normální konzistence                                      | w = nestanoveno   |
|  |   |
| <b>Obr 40:</b>  | Rentgenogram a snímek z elektronové mikroskopie (zvětšený 600x) vzorku odebraného po době dehydratace 300 minut |

Jak je patrné z průběhu rentgenogramu vzorku sádrovce dehydratovaného v prostředí 20% směsného roztoku na bázi 75% KCl a 25% CaCl<sub>2</sub>, byl jediným produktem této reakce minerál görgeyit, K<sub>2</sub>Ca<sub>5</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>·(H<sub>2</sub>O), ( $d_{hkl} = 3.01, 3.16, 2.817\text{Å}$ ).

Rovněž na snímcích, pořízených elektronovou mikroskopií, byla identifikována výhradně masivní, automorfní zrna této podvojně síranové soli.

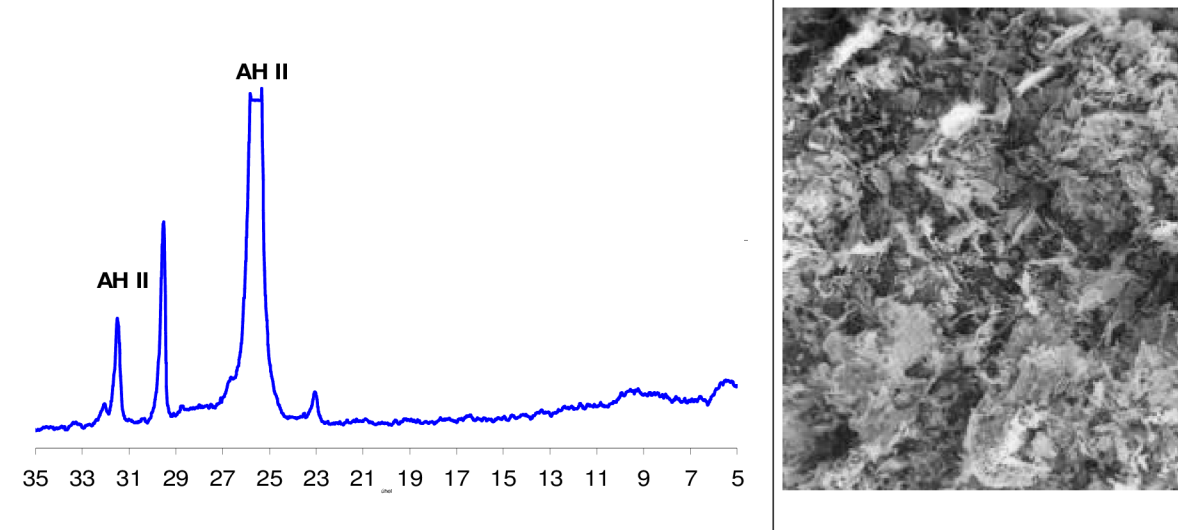
| <b>Protokol č. 6</b>   |                                 |
|--|---------------------------------|
| Dehydratační směs  | 75% KCl + 25% CaCl <sub>2</sub> |
| Koncentrace dehydratačního roztoku   | 35%                             |
| Označení měření  | P3, vzorek G 0.3                |
| Teplota dehydratačního roztoku   | 105°C                           |
| Skutečná doba přeměny  | nedošlo k přeměně < 180 min     |
| Vypočtená doba přeměny   | 52 min                          |
| Vodní součinitel pro kaši normální konzistence   | w = nestanoveno                 |
|   |                                 |
| <b>Obr 41:</b> Rentgenogram a snímek z elektronové mikroskopie (zvětšený 600x) vzorku odebraného po době dehydratace 180 minut |                                 |

Obdobně jako u předchozího dehydratačního režimu byl i po zvýšení koncentrace dehydratačního roztoku na hodnotu 35% jedinou fází, identifikovanou ve výsledném produktu, minerál görgeyit. Jeho masivní zrna, spíše hypautomorfní povahy, jsou dobře patrná i na výše uvedeném obrázku.

| <b>Protokol č.7</b>  |                                 |
|--|---------------------------------|
| Dehydratační směs  | 50% KCl + 50% CaCl <sub>2</sub> |
| Koncentrace dehydratačního roztoku   | 35%                             |
| Označení měření  | TV5                             |
| Teplota dehydratačního roztoku   | 106°C                           |
| Skutečná doba přeměny  | > 100 min                       |
| Vypočtená doba přeměny   | 46 min                          |
| Vodní součinitel pro kaši normální konzistence   | w = nestanoveno                 |
|                               |                                 |
| <b>Obr 42:</b> Rentgenogram a snímek z elektronové mikroskopie (zvětšení 600x) vzorku odebraného po 100 minutách |                                 |

Ani po 100 minutách expozice sádrovce v daném prostředí nedošlo k pozorovatelné změně fázového složení. Zdá se tedy, že zvolené dávkování obou solí představovalo mezní směsnost dehydratačního roztoku, která již zamezuje tvorbě gőrgeyitu, ale doposud je při dané koncentraci dehydratačního roztoku příliš nízká pro technicky vhodnou dobu dehydratace dihydrátu na hemihydrát. Lze totiž soudit, že za zvolených poměrů bude nutná doba přeměny výrazně delší než experimentálně odzkoušených 100 minut, a tudíž již zcela nevhodná pro možné praktické využití.



| <b>Protokol č. 8</b>   |                                 |
|--|---------------------------------|
| Dehydratační směs  | 25% KCl + 75% CaCl <sub>2</sub> |
| Koncentrace dehydratačního roztoku   | 35%                             |
| Označení měření  | P4, vzorek G 0.4                |
| Teplota dehydratačního roztoku   | 104°C                           |
| Skutečná doba přeměny  | > 240 min                       |
| Vypočtená doba přeměny   | 79 min                          |
| Vodní součinitel pro kaši normální konzistence   | w = nestanoveno                 |
|   |                                 |
| <b>Obr 43:</b> Rentgenogram a snímek z elektronové mikroskopie (zvětšený 600x) vzorku odebraného po době dehydratace 240 minut |                                 |

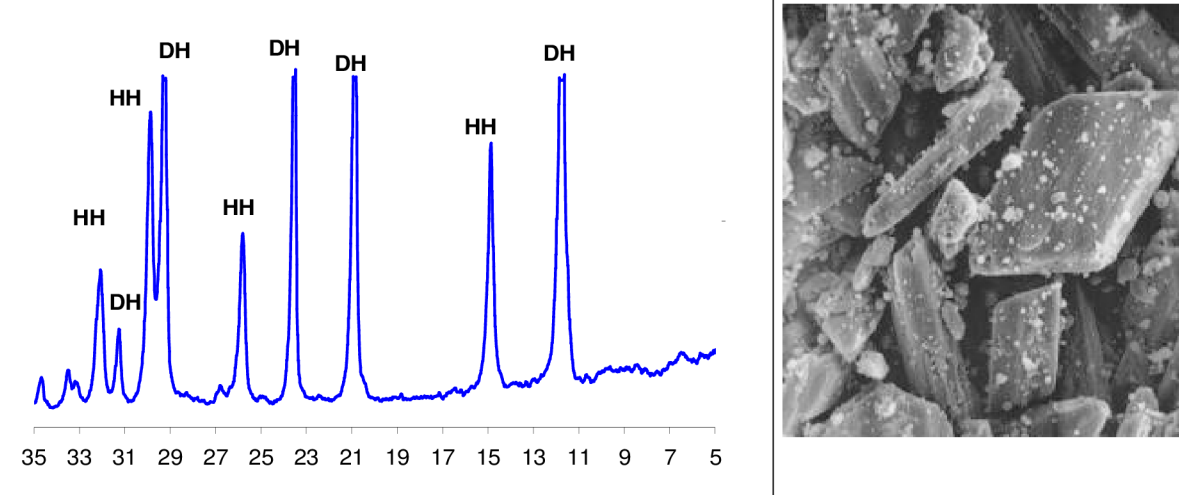
Působením tohoto silně agresivního roztoku a dlouhého reakčního času, který více než trojnásobně překračoval vypočtenou dobu přeměny, došlo k dlouhodobě termodynamicky nestabilním poměrům, v jejichž důsledku se sádrovec přeměnil až na anhydrit II. Morfologie vzniklého produktu se vyznačuje přítomností submikroskopických xenomorfních částic, které zcela vylučují jejich bližší identifikaci.

Lze říci, že kombinace chloridu draselného s parciálním podílem chloridu vápenatého není vhodná, neboť vápenaté ionty jsou stejně netečné k působení draslíku jako ze síranu vápenatého. Dehydratací sádrovce zde dochází až do směsnosti obou složek 50:50 prokazatelně jen ke tvorbě minerálu gorgeyitu  $K_2SO_4 \cdot 5CaSO_4 \cdot H_2O$ , při vyšší směsnosti ve prospěch CaCl<sub>2</sub> již patrně uvedený minerál nevzniká, ale použití tohoto roztoku je s ohledem na využití KCl z odprašků nezajímavé.

## Vliv $MgCl_2$

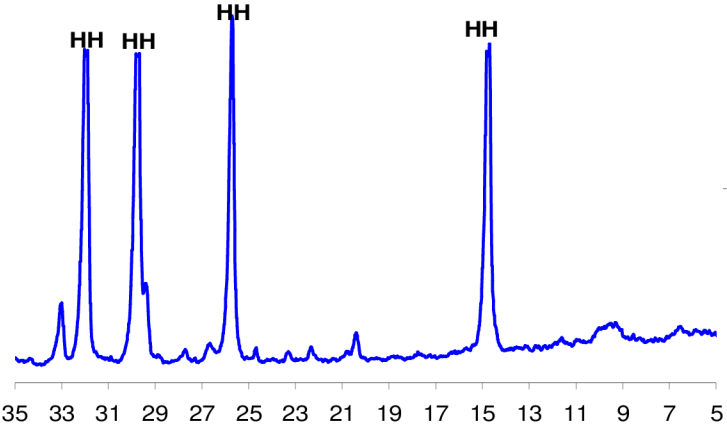
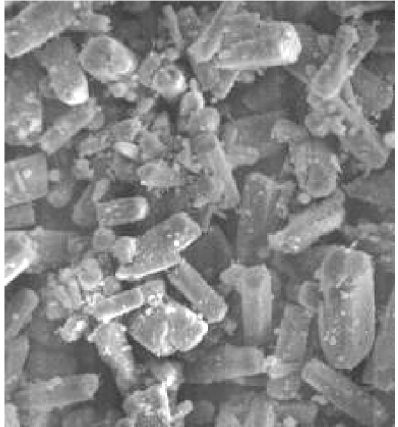
Jelikož použitelnost chloridu hořečnatého pro přípravu  $\alpha$ -hemihydrátu nebyla v dřívějších pracích zkoušena, byla úvodem této části realizována dehydratace sádrovce ve dvou různě koncentrovaných roztocích  $MgCl_2$ . Zvolená koncentrace roztoku se odvíjela od mezních koncentrací již dříve odzkoušených roztoků na bázi chloridu vápenatého, který díky své jednoznačné účinnosti lze chápat jako referenční dehydratační sůl. Dolní mez představoval 20% roztok  $MgCl_2$ , molárně odpovídající nejnižší používané, 25 % koncentraci roztoku  $CaCl_2$ , horní mez 35% roztok  $MgCl_2$ , molárně odpovídající horní mezní koncentraci  $CaCl_2$  ve výši cca 45%.

Vlastnosti produktů, získaných dehydratací v roztocích na bázi KCl a  $MgCl_2$ , uvádějí protokoly č. 9 až 13.

| Protokol č. 9  |                             |
|--|-----------------------------|
| Dehydratační směs  | $MgCl_2$                    |
| Koncentrace dehydratačního roztoku   | 20%                         |
| Označení měření  | P6, vzorek G 1.1            |
| Teplota dehydratačního roztoku   | 101°C                       |
| Skutečná doba přeměny  | nedošlo k přeměně < 360 min |
| Vypočtená doba přeměny   | 199 min                     |
| Vodní součinitel pro kaši normální konzistence   | w = nestanoveno             |
|    |                             |
| <b>Obr 44:</b> Rentgenogram a snímek z elektronové mikroskopie (zvětšený 600x) vzorku odebraného po době dehydratace 360 minut |                             |

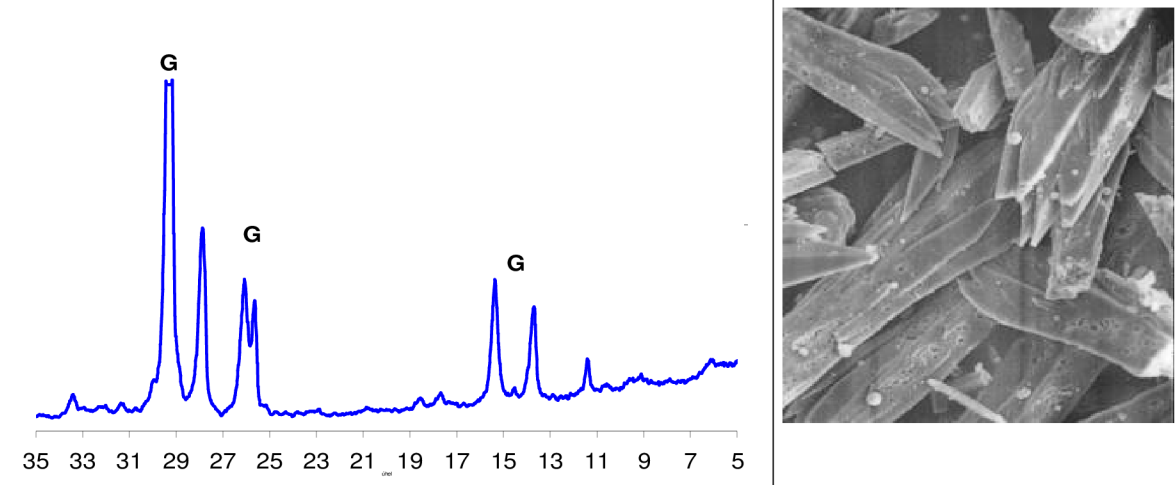
Dle průběhu záznamu, pořízeného RTG-difrakční analýzou, byl vedle původního sádrovce další fází vzniklého produktu hemihydrát síranu vápenatého,  $CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$ , mineralogicky bassanit ( $d_{hkl} = 5.98, 3.45, 2.98 \text{ \AA}$ ).

Jeho zrna však byla morfologicky zcela nevyhraněná, a místo typických ortorombických krystalů bassanitu více připomínala xenomorfní, ve směru (010) rozlístkovaná zrna  $\beta$ -sádry, event. anhydritu III. Nelze tedy vyloučit, že k dehydrataci došlo až v poslední fázi dehydratačního procesu, tj. po provedené vypírce dehydratačního roztoku za následujícího sušení. V každém případě však lze říci, že vzniklá sádra, kterou nelze dle morfologie považovat za  $\alpha$ -formu, bude vykazovat vysoký podíl nutné záměsové vody a následně jen nízké pevnosti.

| <b>Protokol č. 10</b>  |   |
|--|---|
| Dehydratační směs  | MgCl <sub>2</sub>   |
| Koncentrace dehydratačního roztoku   | 35%   |
| Označení měření  | P6, vzorek G 1.2  |
| Teplota dehydratačního roztoku   | 103°C   |
| Skutečná doba přeměny  | nedošlo k přeměně < 60 min  |
| Vypočtená doba přeměny   | 92 min  |
| Vodní součinitel pro kaši normální konzistence   | w = nestanoveno   |
|   |  |
| <b>Obr 45:</b> Rentgenogram a snímek z elektronové mikroskopie (zvětšený 600x) vzorku odebraného po době dehydratace 240 minut |   |

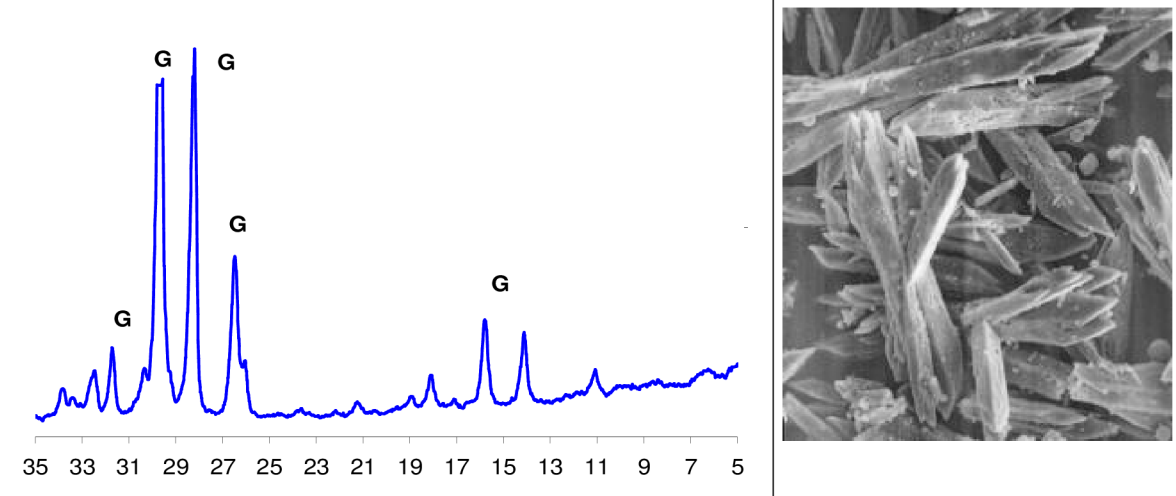
Fázové složení i morfologie vzorku, dehydratovaného v roztoku MgCl<sub>2</sub> s koncentrací zvýšenou na 35%, odpovídala opět více přítomnosti sádry v  $\beta$ -formě, typická zrna  $\alpha$ -formy se vyskytovala jen ojediněle.

Lze předpokládat, že i tento produkt bude svými projevy podstatně blíže  $\beta$ -sádre, tzn. že vlivem vysokých hodnot vodního součinitele bude vykazovat jen velmi nízké pevnosti.

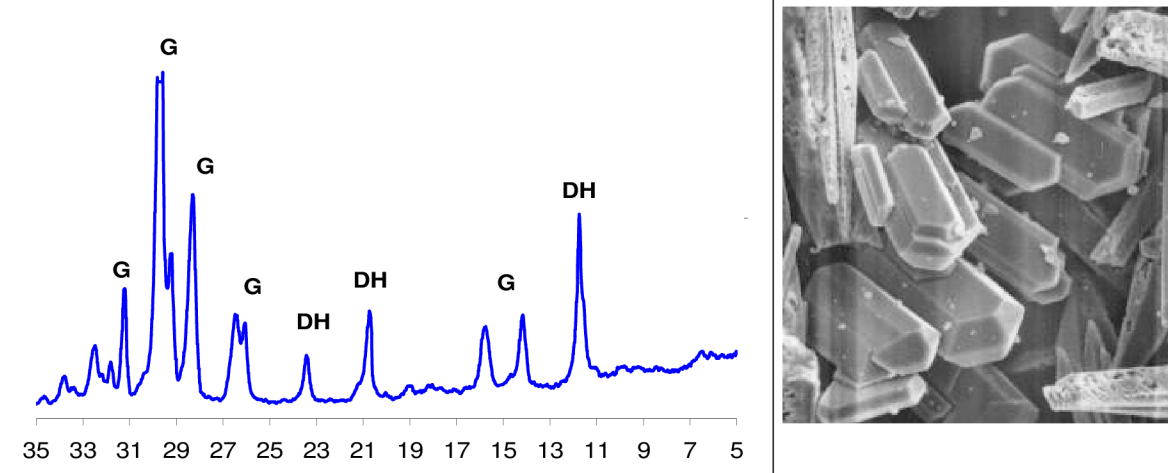
| <b>Protokol č. 11</b>   |                                 |
|---|---------------------------------|
| Dehydratační směs   | 75% KCl + 25% MgCl <sub>2</sub> |
| Koncentrace dehydratačního roztoku  | 20%                             |
| Označení měření   | P7, vzorek G 1.3                |
| Teplota dehydratačního roztoku  | 102°C                           |
| Skutečná doba přeměny   | nedošlo k přeměně < 360 min     |
| Vypočtená doba přeměny  | 164 min                         |
| Vodní součinitel pro kaši normální konzistence  | w = nestanoveno                 |
|    |                                 |
| <b>Obr 46:</b> Rentgenogram a snímek z elektronové mikroskopie (zvětšený 600x) vzorku odebraného po době dehydratace 360 minut. |                                 |

Při dehydrataci ve směsném 20% roztoku na bázi 75% KCl a 25% MgCl<sub>2</sub> došlo stejně jako při kombinaci chloridu draselného s chloridem vápenatým pouze ke tvorbě görgeyitu.

O přítomnosti görgeyitu svědčí nejen identifikace uskutečněná metodou RTG-difrakční analýzy, ale i přímý pohled na morfologii této fáze v podobě dokonale vyvinutých, automorfních zrn.

| <b>Protokol č. 12</b>  |                                 |
|--|---------------------------------|
| Dehydratační směs  | 75% KCl + 25% MgCl <sub>2</sub> |
| Koncentrace dehydratačního roztoku   | 35%                             |
| Označení měření  | P8, vzorek G 1.4                |
| Teplota dehydratačního roztoku   | 104°C                           |
| Skutečná doba přeměny  | nedošlo k přeměně < 240 min     |
| Vypočtená doba přeměny   | 62 min                          |
| Vodní součinitel pro kaši normální konzistence   | w = nestanoveno                 |
|   |                                 |
| <b>Obr 47:</b> Rentgenogram a snímek z elektronové mikroskopie (zvětšený 600x) vzorku odebraného po době dehydratace 240 minut |                                 |

Změna koncentrace výše uvedeného směsného roztoku z původních 20 na 35% nevyvolala žádnou kvalitativní změnu ve fázovém složení vzniklého produktu. I za těchto dehydratačních podmínek byl totiž jedinou v produktu přítomnou fází minerál görgeyit.

| <b>Protokol č. 13</b>  |                                 |
|--|---------------------------------|
| Dehydratační směs  | 50% KCl + 50% MgCl <sub>2</sub> |
| Koncentrace dehydratačního roztoku   | 20%                             |
| Označení měření  | P9, vzorek G 1.5                |
| Teplota dehydratačního roztoku   | 102°C                           |
| Skutečná doba přeměny  | nedošlo k přeměně < 360 min     |
| Vypočtená doba přeměny   | 175 min                         |
| Vodní součinitel pro kaši normální konzistence   | w = nestanoveno                 |
|   |                                 |
| <b>Obr 48:</b> Rentgenogram a snímek z elektronové mikroskopie (zvětšený 600x) vzorku odebraného po době dehydratace 360 minut |                                 |

Produkt, vzniklý za výše definovaných dehydratačních podmínek, je dle průběhu rentgenogramu směsí dosud přítomného sádrovce a nově vznikajícího görgeyitu.

Na snímku, pořízeném elektronovou mikroskopií, jsou sice v převažujícím množství patrná automorfní zrna dihydrátu, při okrajích snímku však lze pozorovat i typické jehlancovité krystaly görgeyitu.

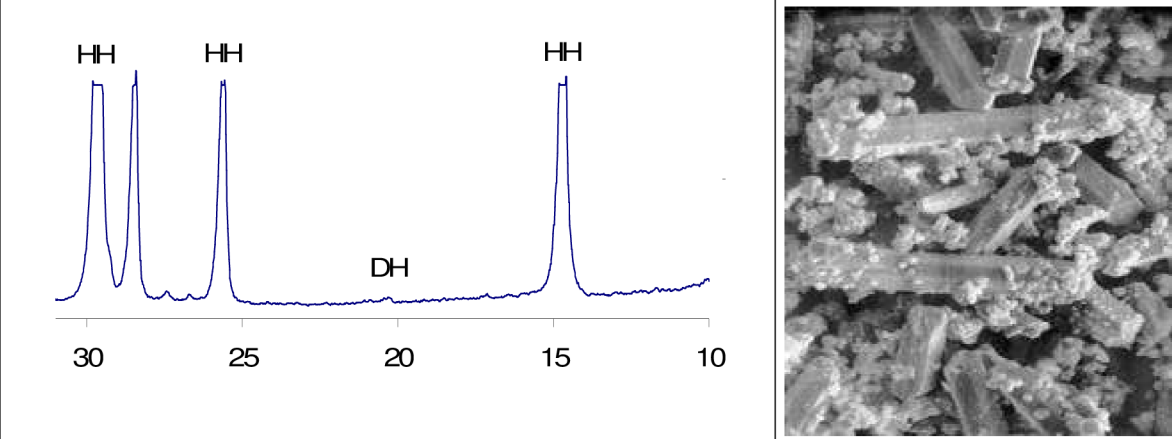
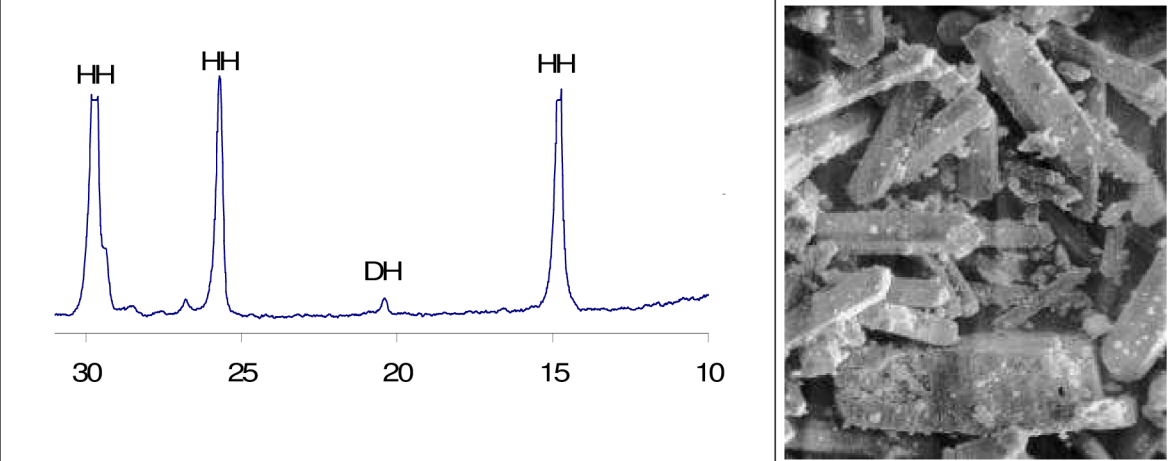
Na základě vyhodnocení průběhu dehydratačního procesu, vedeného ve směsných roztocích na bázi KCl s MgCl<sub>2</sub> (stejně jako s CaCl<sub>2</sub>) jako druhou složkou, lze konstatovat, že jejich přítomnost není schopna zamezit difuzi draselných iontů do struktury síranu vápenatého, v konečném důsledku vedoucí k transformaci dehydratačního procesu v reakci tvorby podvojného síranu vápenatodraselného, görgeyitu.

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



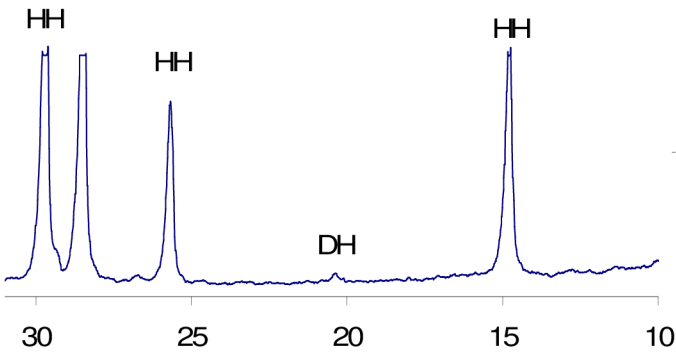
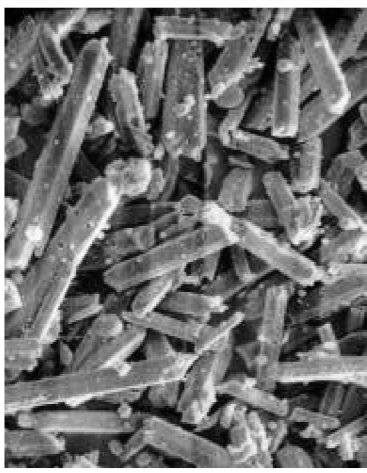
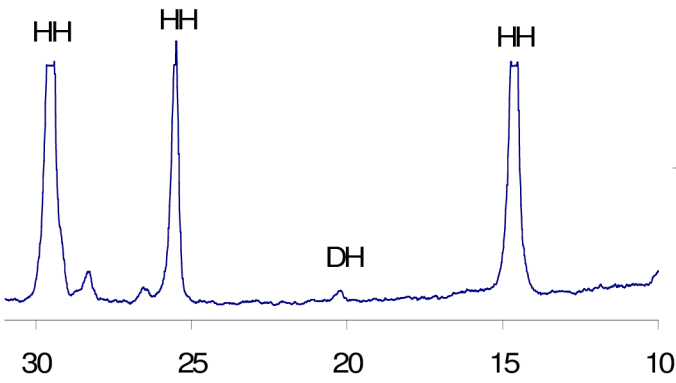
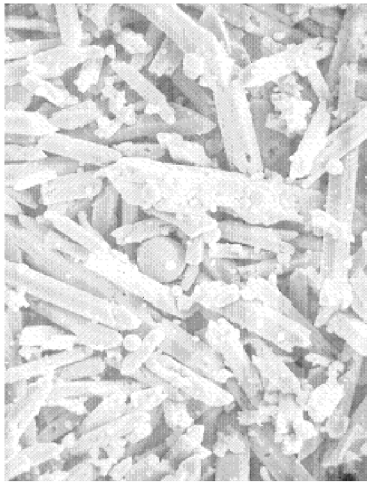
## Vliv NaCl

Vlastnosti produktů, získaných dehydratací ve směsných roztocích na bázi KCl a NaCl, uvádějí protokoly 14 až 19.

| Protokol č. 14   |   |
|--|---|
| Dehydratační směs  | 50% KCl + 50% NaCl  |
| Koncentrace dehydratačního roztoku   | 35%   |
| Označení měření  | TV6   |
| Teplota dehydratačního roztoku   | 106°C   |
| Skutečná doba přeměny  | < 40 min  |
| Vypočtená doba přeměny   | 34 min  |
| Vodní součinitel pro kaši normální konzistence                                       | w = 0,65  |
|   |   |
| <b>Obr 49:</b>   | Rentgenogram a snímek z elektronové mikroskopie (zvětšení 600x) vzorku odebraného po 40 minutách  |
|  |   |
| <b>Obr 50:</b>   | Rentgenogram a snímek z elektronové mikroskopie (zvětšení 600x) vzorku odebraného po 100 minutách |

Při použití tohoto směsného dehydratačního roztoku došlo k úplné přeměně dihydrátu na hemihydrát, a to již v čase do prvního provedeného odběru, tj. nejdéle do 40 minut. Připravený hemihydrát vykázal prakticky dokonalou shodu s morfologií minerálu

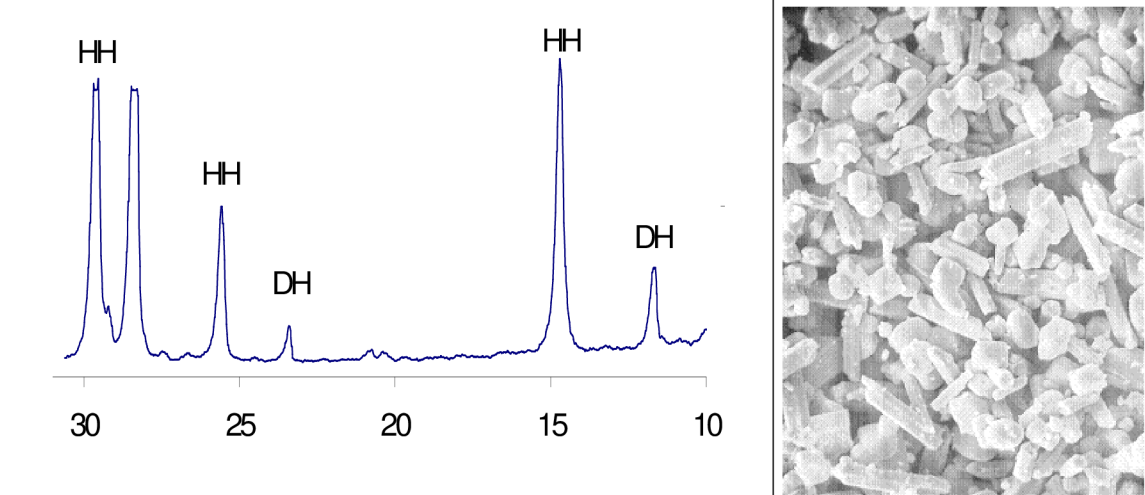
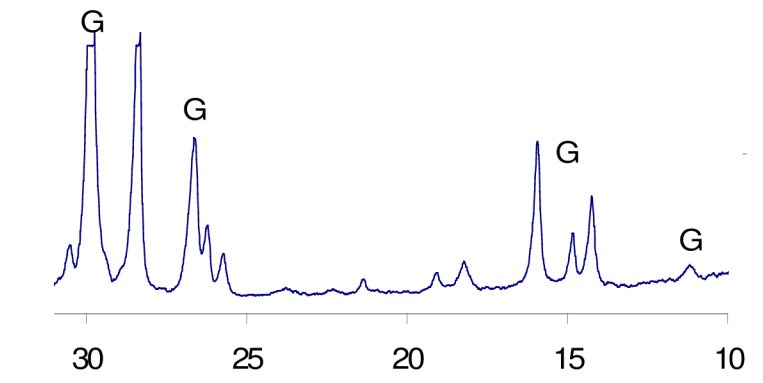
bassanitu. S ohledem na velmi krátkou dobu přeměny je však vysoce jemnozrný, a tudíž se vyznačuje velkou spotřebou záměsové vody  $w=0,65$ .

| <b>Protokol č.15</b>  |   |
|---|---|
| Dehydratační směs   | 75% KCl + 25% NaCl  |
| Koncentrace dehydratačního roztoku  | 35%   |
| Označení měření   | TV7   |
| Teplota dehydratačního roztoku  | 106°C   |
| Skutečná doba přeměny   | 10 až 30 min  |
| Vypočtená doba přeměny  | 45 min  |
| Vodní součinitel pro kaši normální konzistence  | $w = 0,67$  |
|                               |   |
| <b>Obr 51:</b> Rentgenogram a snímek z elektronové mikroskopie (zvětšení 600x) vzorku odebraného po 40 minutách |   |
|                              |  |
| <b>Obr 52:</b> Rentgenogram a snímek z elektronové mikroskopie (zvětšení 600x) vzorku odebraného po 80 minutách |   |

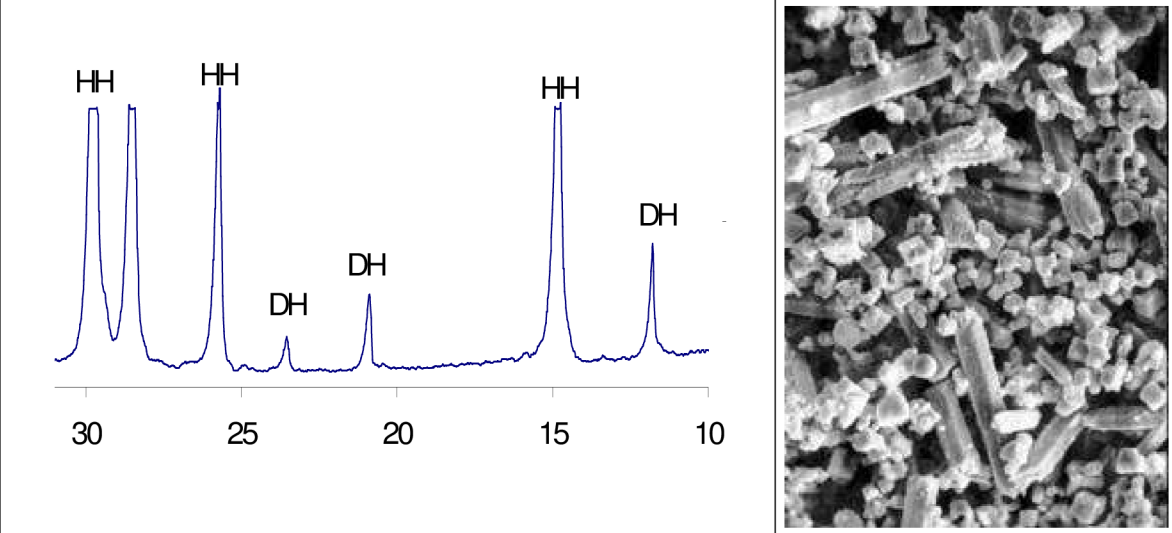
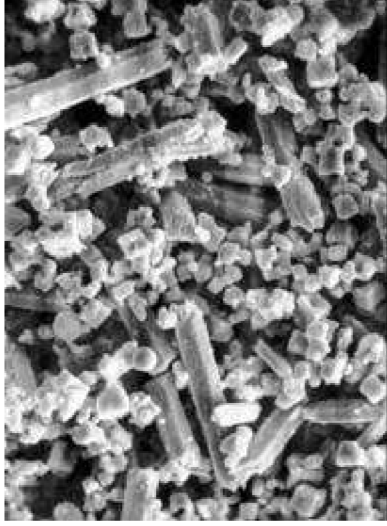
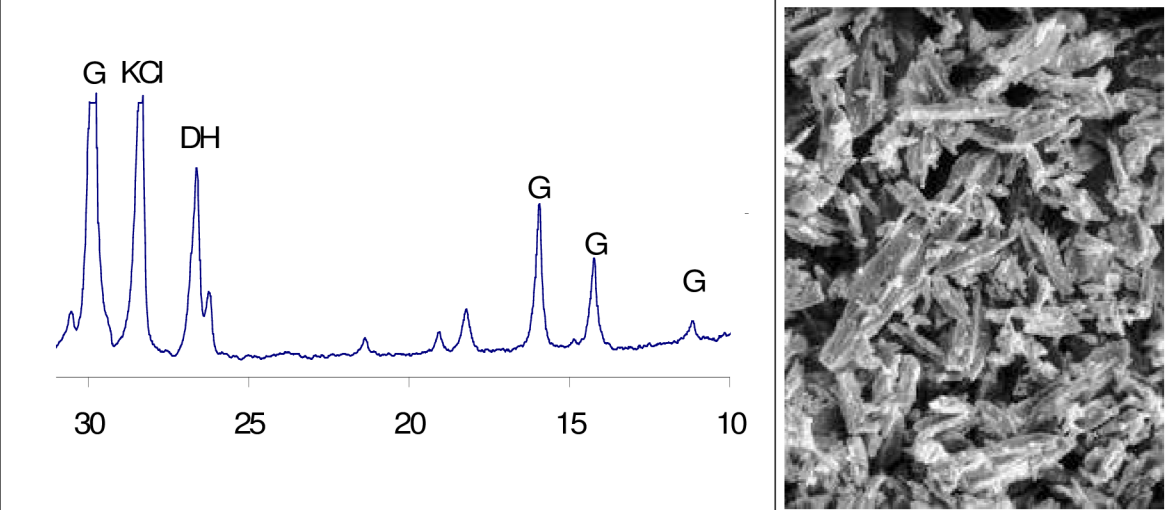
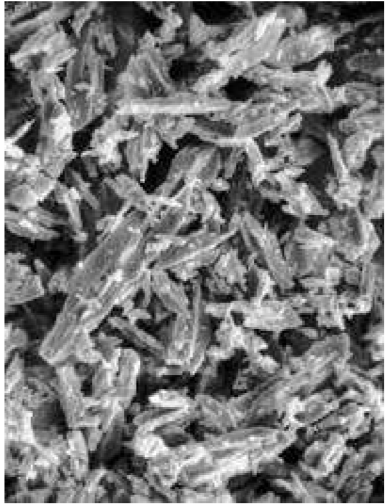
Dehydratací v tomto směsném roztoku došlo opět k úplné přeměně sádrovce na hemihydrát, a to ve vůbec nejkratší stanovené době, odhadnuté na 10 až 30 minut.



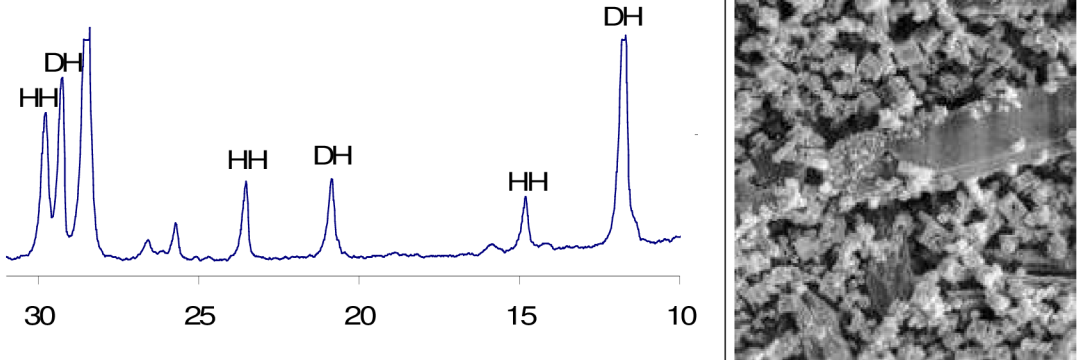
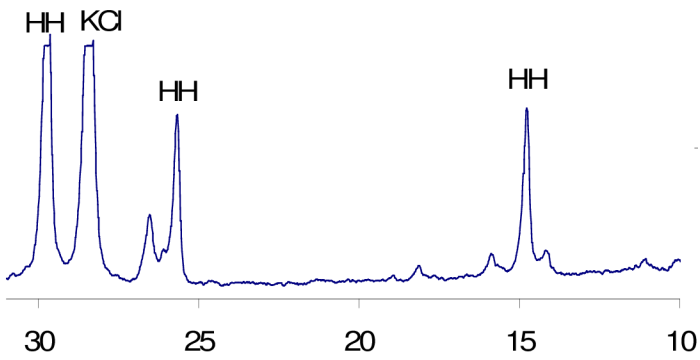
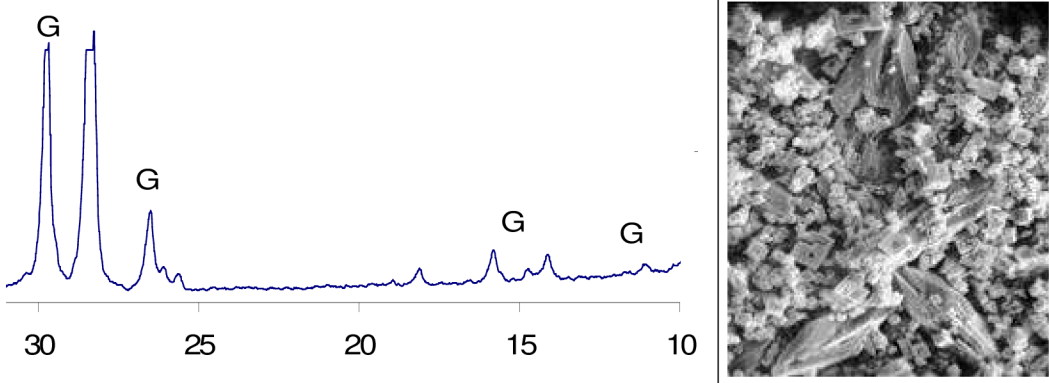
Morfologicky se vzorek vyznačoval velice jemnozrnnými hypautomorfními částicemi bassanitu, díky čemuž však vykázal vysokou hodnotu vodního součinitele  $w=0,67$ .

| <b>Protokol č. 16</b>   |                          |
|---|--------------------------|
| Dehydratační směs   | 80% KCl + 20% NaCl       |
| Koncentrace dehydratačního roztoku  | 35%                      |
| Označení měření   | TV8                      |
| Teplota dehydratačního roztoku  | 105°C                    |
| Skutečná doba přeměny   | 20 min                   |
| Vypočtená doba přeměny  | 45 min                   |
| Vodní součinitel pro kaši normální konzistence  | $w = \text{nestanoveno}$ |
|                              |                          |
| <b>Obr 53:</b> Rentgenogram a snímek z elektronové mikroskopie (zvětšení 600x) vzorku odebraného po 10 minutách |                          |
|                              |                          |
| <b>Obr 54:</b> Rentgenogram vzorku odebraného po 240 minutách   |                          |

Fyzikálně chemické pochody se při použití tohoto dehydratačního média ubíraly cestou primární tvorby hemihydrátu (identifikován již cca po 20 minutách), který se postupně transformoval do minerálu görgeyitu. Úplná transformace byla pozorována po 240 minutách.

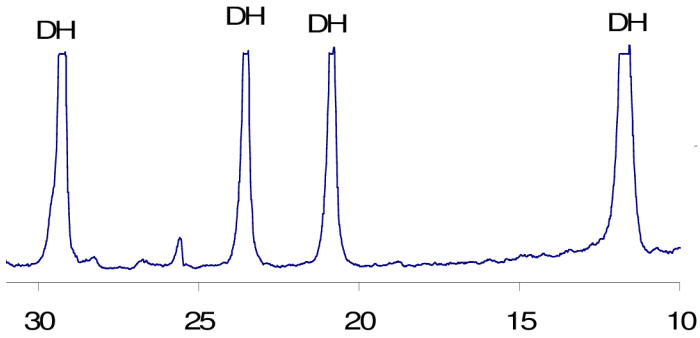
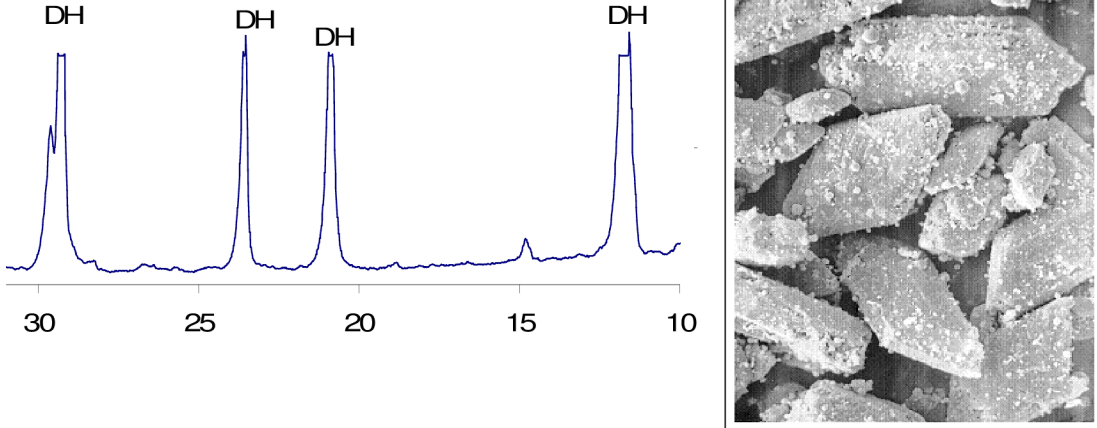
| <b>Protokol č. 17</b>   |   |
|---|---|
| Dehydratační směs   | 85% KCl + 15% NaCl  |
| Koncentrace dehydratačního roztoku  | 35%   |
| Označení měření   | TV9   |
| Teplota dehydratačního roztoku  | 106°C   |
| Skutečná doba přeměny   | 20 min  |
| Vypočtená doba přeměny  | 37 min  |
| Vodní součinitel pro kaši normální konzistence  | w = nestanoveno   |
|                              |   |
| <b>Obr 55:</b> Rentgenogram a snímek z elektronové mikroskopie (zvětšení 600x) vzorku odebraného po 10 minutách |   |
|                             |  |
| <b>Obr 56:</b> Rentgenogram a snímek z elektronové mikroskopie (zvětšení 600x) vzorku odebraného po 90 minutách |   |

Stejný proces transformace primárně vzniklého minerálu bassanitu do konečného produktu görgeyitu byl pozorován i při použití tohoto dehydratačního roztoku. Jediný rozdíl oproti předešlému spočíval v rychlosti transformačního procesu, která byla v tomto případě vyšší.

| <b>Protokol č.18</b>  |                    |
|---|--------------------|
| Dehydratační směs   | 90% KCl + 10% NaCl |
| Koncentrace dehydratačního roztoku  | 35%                |
| Označení měření   | TV10               |
| Teplota dehydratačního roztoku  | 106°C              |
| Skutečná doba přeměny   | < 30 min           |
| Vypočtená doba přeměny  | 38 min             |
| Vodní součinitel pro kaši normální konzistence  | w = nestanoveno    |
|                               |                    |
| <b>Obr 57:</b> Rentgenogram a snímek z elektronové mikroskopie (zvětšení 600x) vzorku odebraného po 40 minutách |                    |
|                              |                    |
| <b>Obr 58:</b> Rentgenogram a snímek z elektronové mikroskopie (zvětšení 600x) vzorku odebraného po 20 minutách |                    |
|                             |                    |
| <b>Obr 59:</b> Rentgenogram a snímek z elektronové mikroskopie (zvětšení 600x) vzorku odebraného po 30 minutách |                    |

Na rentgenogramech a snímcích z elektronové rastrovací mikroskopie je názorně patrný proces postupné přeměny sádrovce přes hemihydrát až na görgeyit. Úměrně dalšímu snížení podílu NaCl je rychlost zmíněné transformace opět vyšší než v předešlém.

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

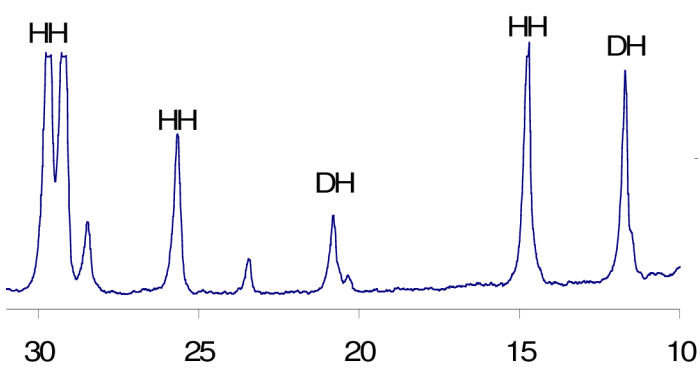
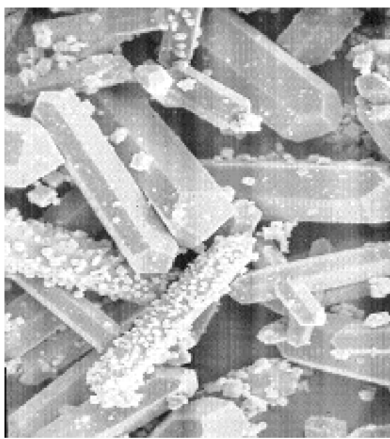
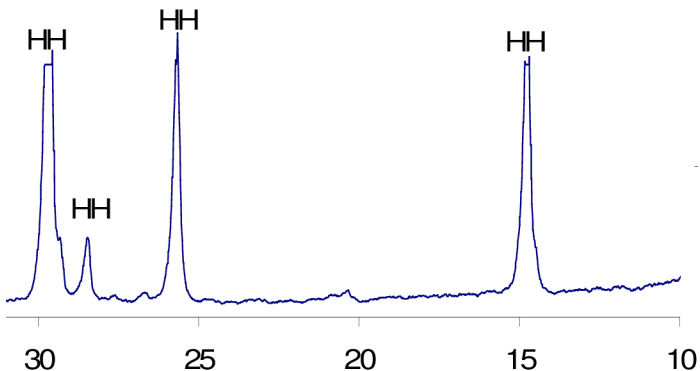
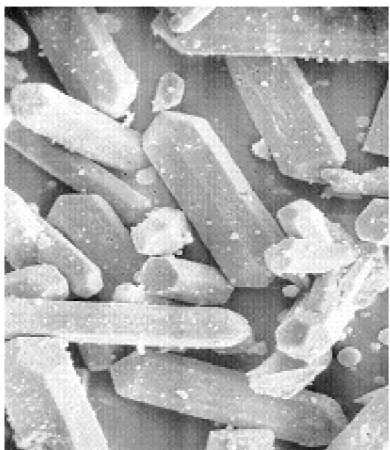
| <b>Protokol č.19</b>   |                 |
|--|-----------------|
| Dehydratační směs  | NaCl            |
| Koncentrace dehydratačního roztoku   | 9%              |
| Označení měření  | TV11            |
| Teplota dehydratačního roztoku   | 101°C           |
| Skutečná doba přeměny  | > 540 min       |
| Vypočtená doba přeměny   | 330 min         |
| Vodní součinitel pro kaši normální konzistence   | w = nestanoveno |
|                                |                 |
| <b>Obr 60:</b> Rentgenogram vzorku odebraného po 10 minutách   |                 |
|                              |                 |
| <b>Obr 61:</b> Rentgenogram a snímek z elektronové mikroskopie (zvětšení 600x) vzorku odebraného po 540 minutách |                 |

Jak patrně z dosažených výsledků bylo díky velmi nízkému bodu varu tohoto roztoku po době dehydratace 540 minut, tj. vůbec nejdelší, která byla experimentálně zkoušena, pozorováno pouze počáteční stádium přeměny sádrovce na hemihydrát. Tímto bylo ověřeno, viz protokol č.15, že chlorid draselný ve směsi s NaCl zvyšuje dehydratační rychlost.

### **6.2.3. Optimalizace směsnosti dehydratačního roztoku na bázi KCl a NaCl**

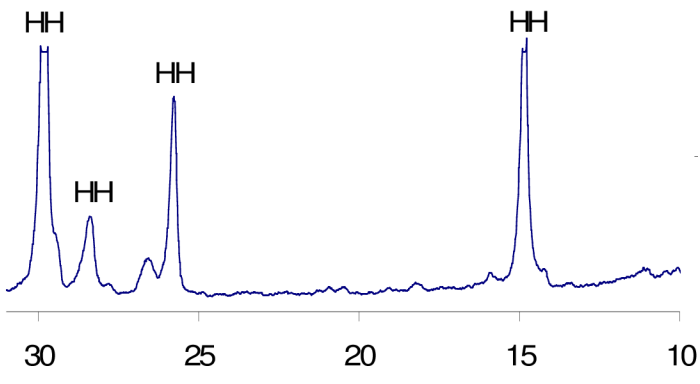
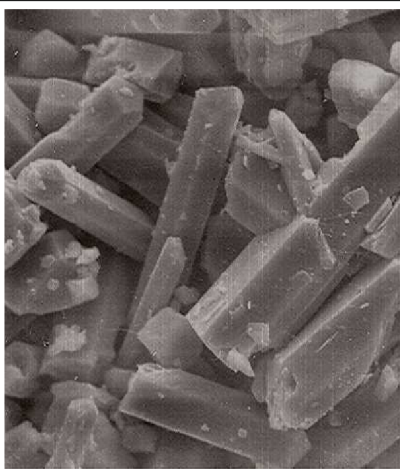
Pro zdárný průběh dehydratace sádrovce na hemihydrát byl jako jediný možný vyhodnocen chlorid sodný jako druhá složka směsného roztoku na bázi KCl, a to pouze ve dvou směsnostech, 50% KCl + 50%NaCl (viz protokol č. 14) a 75% KCl +25% NaCl (viz protokol č.15). Přestože oba vzorky vykázaly velmi dobrou morfologii vzniklého hemihydrátu, byl vzniklý produkt z důvodu velmi krátké doby přeměny příliš jemnozrný. Aby se docílilo prodloužení dehydratačního času, a tím i žádané tvorby hrubozrných částic, bylo nutné výrazně snížit koncentraci obou směsných roztoků. Provedení uvedeného zásahu pak muselo být spojeno s ověřením toho, zda pro zvolené směsnosti nevyvolá nízká koncentrace roztoku nežádoucí tvorbu görgeyitu.

Sledovaná optimalizace směsnosti spočívala ve snížení koncentrace obou směsných roztoků na hodnotu 20%, posouzení jejího vlivu na reakční dobu, velikost zrn, kvalitu, a morfologii vzniklého produktu, viz protokoly č.20 a č.21. Teprve na základě takto získaných parametrů mohlo být rozhodnuto, zda je možné směsnost dehydratačního roztoku optimalizovat vzhledem k technologickým i ekonomickým ukazatelům na příznivějším poměru 75% KCl a 25% NaCl.

| <b>Protokol č.20</b>   |   |
|--|---|
| Dehydratační směs  | 50% KCl + 50% NaCl  |
| Koncentrace dehydratačního roztoku   | 20%   |
| Označení měření  | TV12  |
| Teplota dehydratačního roztoku   | 102°C   |
| Skutečná doba přeměny  | 30 - 60 min   |
| Vypočtená doba přeměny   | 135 min   |
| Vodní součinitel pro kaši normální konzistence   | w = 0,50  |
|                                |   |
| <b>Obr 62:</b> Rentgenogram a snímek z elektronové mikroskopie (zvětšení 600x) vzorku odebraného po 30 minutách  |   |
|                               |  |
| <b>Obr 63:</b> Rentgenogram a snímek z elektronové mikroskopie (zvětšení 600x) vzorku odebraného po 360 minutách |   |

Na rozdíl od vypočteného prodloužení nutné doby přeměny byla skutečně stanovená dehydratační doba zhruba jen o třetinu delší než při dehydrataci v tomto roztoku s koncentrací 35%. I přesto však došlo k podstatnému zvětšení zrn vzniklého hemihydrátu, a tím i poklesu vodního součinitele z předchozí hodnoty  $w = 0,66$  až na hodnotu  $w = 0,50$ .



| <b>Protokol č.21</b>   |  |
|--|--|
| Dehydratační směs  | 75% KCl + 25% NaCl   |
| Koncentrace dehydratačního roztoku   | 20%  |
| Označení měření  | TV13   |
| Teplota dehydratačního roztoku   | 101°C  |
| Skutečná doba přeměny  | 165 min  |
| Vypočtená doba přeměny   | 178 min  |
| Vodní součinitel pro kaši normální konzistence   | w = 0,47   |
|                                |  |
| <b>Obr 64:</b> Rentgenogram a snímek z elektronové mikroskopie (zvětšení 600x) vzorku odebraného po 180 minutách |  |

Obdobně jako v předešlém případě vedlo snížení koncentrace dehydratačního roztoku k výraznému prodloužení nutné doby přeměny. Díky tomu se vzniklý hemihydrát vyznačoval masivními zrny a zároveň i nejnižší stanovenou hodnotou vodního součinitele  $w=0,47$ . Samotná morfologie hemihydrátu byla ve srovnání s předchozím vzorkem prakticky stejná.

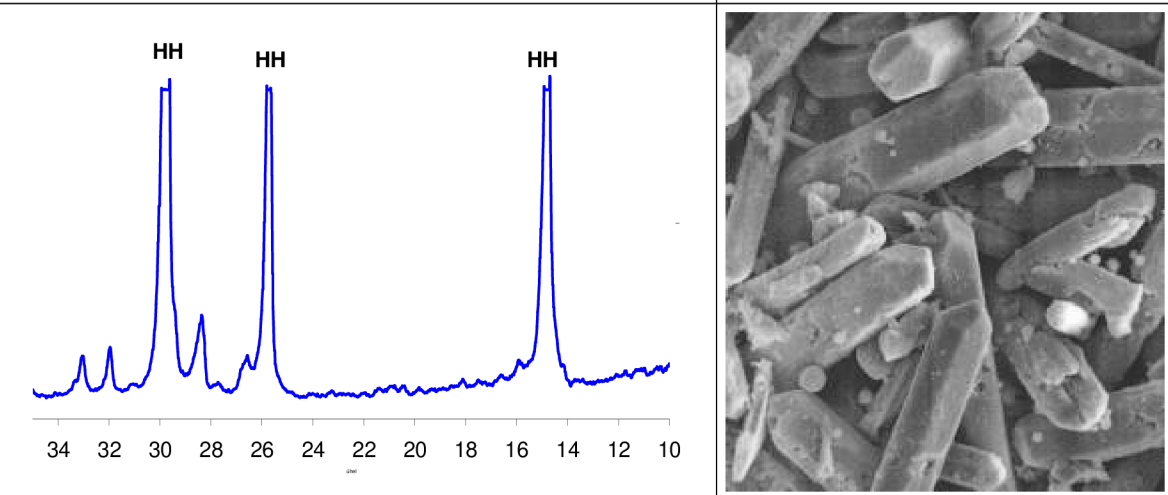
S přihlédnutím současně jak k pozorovaným procesům, probíhajícím při dehydrataci sádrovce ve směsném roztoku na bázi KCl a NaCl, tak k potenciálnímu praktickému výstupu řešení se dospělo k závěru, že pro další výzkum bude vhodné zaměřit se na optimalizaci směsného roztoku s co nejnižším obsahem NaCl,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

#### **6.2.4. Optimalizace koncentrace dehydratačního roztoku na bázi 75%KCl a 25%NaCl**

Koncentrace dehydratačního roztoku o směsnosti 75% KCl a 25% NaCl byla zkoušena v rozmezí hodnot 15 až 30% hm., kritériem její vhodnosti byla jednak kvalita,



velikost a morfologie vzniklého produktu a dále dosahované technologické vlastností<sup>4</sup>, viz protokoly 22 až 28 a tabulky 15 až 22 .

| <b>Protokol č.22</b>   |                    |
|--|--------------------|
| Dehydratační směs  | 75% KCl + 25% NaCl |
| Koncentrace dehydratačního roztoku   | 15%                |
| Označení měření  | P10, vzorek G 2.1  |
| Teplota dehydratačního roztoku   | 102°C              |
| Skutečná doba přeměny  | 90 - 120 min       |
| Vypočtená doba přeměny   | 194 min            |
| Vodní součinitel pro kaši normální konzistence   | w = 0,40           |
|                               |                    |
| <b>Obr 65:</b> Rentgenogram a snímek z elektronové mikroskopie (zvětšený 600x) vzorku odebraného po 180 minutách |                    |

<sup>4</sup> V první fázi technologických zkoušek byl průběh všech navazujících stanovení poznamenán chybným určením vodních součinitelů. Připravené sádry měly totiž vysokou reaktivitu, a při počátečním nedostatku informací o průběhu tuhnutí a respektování laboratorního postupu dle stávající normy v bodě použití čisté záměsové vody docházelo při rozmíchávání vzorků k neúmyslnému zředování již hydratující kaše, a tím zkresleně vysokým hodnotám vodního součinitele. Proto byly zkoušky zopakovány dle původní ČSN, kde je pro stanovení normové konzistence předepsáno použití citranu sodného jako zpomalovače tuhnutí. Vzhledem k malému zbytku archivovaných vzorků však byla normální konzistence stanovena pouze pro vzorek G 2.1, jenž byl archivován v dostatečném množství. Zjištěný vodní součinitel  $w = 0,38$  pak byl zaokrouhlen na hodnotu  $w=0,4$ , která byla dále jako konstantní parametr používána k přípravě všech ostatních sádrových kaší. Zároveň bylo kvůli porovnání konzistence u každé kaše připravené s tímto vodním součinitelem určeno rozlité koláče. U vzorků řady G.4 a dále pak byl zbytek archivního vzorku natolik nízký, že byly ponechány původní hodnoty vodního součinitele

**Tab.15:** Technologické vlastnosti vzorku G 2.1

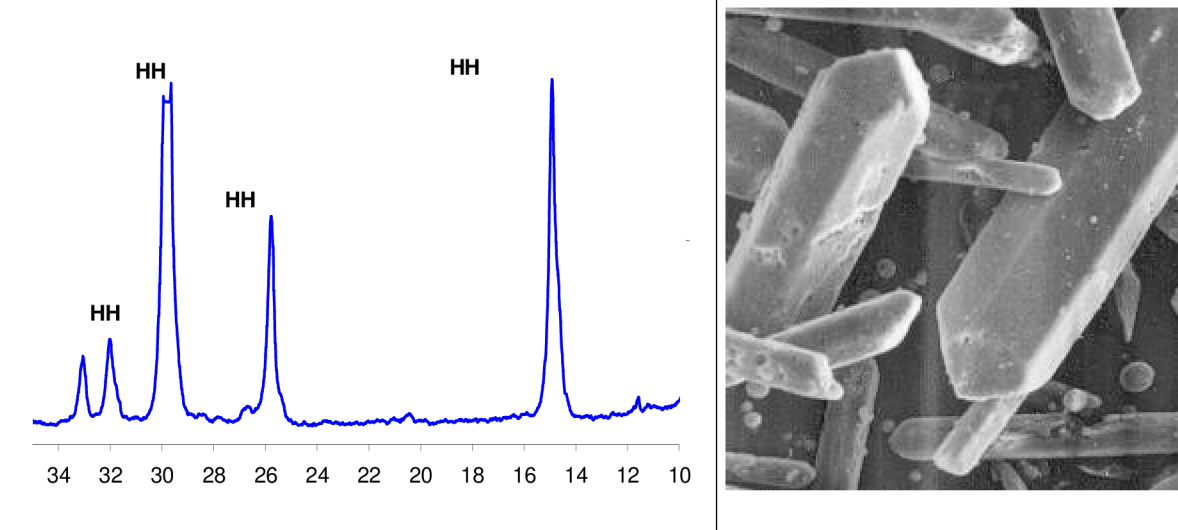
| Označení vzorku <sup>5</sup> | Sledovaná vlastnost  |                    |               |            |               |       |             |       |
|------------------------------|----------------------|--------------------|---------------|------------|---------------|-------|-------------|-------|
|                              | Tuhnutí              |                    |               |            | Pevnost [MPa] |       |             |       |
|                              | Norm. konzist. w [-] | Průměr koláče [mm] | Počátek [min] | Doba [min] | v tlaku       |       | v ohybu     |       |
|                              |                      |                    |               |            | 1 den         | 7 dní | 1 den       | 7 dní |
| G.2.1 R                      | 0,4                  | 150-160            |               |            | 9,4           | 24,0  | 3,0         | 6,5   |
| G. 2.1                       | 0,80                 |                    | 7             | 14         | 8,1           | 10,6  | nestanoveno |       |

V rentgenogramu vzorku je patrná přítomnost jediné fáze, a to hemihydrátu síranu vápenatého,  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ , mineralogicky bassanitu ( $d_{hkl} = 5.98, 3.45, 2.98 \text{ \AA}$ ).

Díky nepříliš vysoké rychlosti dehydratace, viz výše uvedená doba přeměny, odpovídá morfologie této sádry masivním, dokonale ohraničeným ortorombickým krystalům, kterou lze přisoudit formě  $\alpha$ -sádry vysoké kvality. Velká, hladká a neporušená zrna totiž vyžadují jen velmi nízký podíl záměsové vody, a vzhledem k velice těsné funkční závislosti následně vykazují vysoké pevnosti.

Z výsledků uskutečněných zkoušek technologických vlastností vyplývá, že s ohledem na velikost rozlité koláče vyhovuje zvolená hodnota vodního součinitele dosti dobře normativnímu požadavku na kaši normální konzistence. Dále lze říci, že sádra vykazuje jen velmi krátkou dobu tuhnutí, a proto by si její použití v komerčních podmínkách vyžádalo modifikaci vhodnou retardační přísadou, která by jen minimálně ovlivnila dosahované pevnosti. Více než 50% pokles 7 denních pevností vzorku, vyrobeného s použitím 1% retardačního roztoku citranu sodného, ve srovnání se vzorkem s čistou záměsovou vodou je však více než zvolenou retardační přísadou způsoben špatným vysušením zkušebních vzorků. Až v poslední části experimentálních prací se totiž prokázal negativní vliv reziduálního podílu chloridových iontů na kinetiku vysychání sádry, v jehož důsledku nenabýly vzorky během pevnostních zkoušek dosud tzv. vzduchosuchého stavu. Co se týká pevnosti vzorku neupraveného retardační přísadou, je možné jeho 7 denní hodnotu považovat za velmi dobrou.

<sup>5</sup> Písmeno „R“ v označení vzorků vyznačuje náhradu čisté záměsové vody 1% roztokem citranu sodného

| <b>Protokol č. 23</b>   |                    |
|---|--------------------|
| Dehydratační směs   | 75% KCl + 25% NaCl |
| Koncentrace dehydratačního roztoku  | 18%                |
| Označení měření   | P11, vzorek G 2.2  |
| Teplota dehydratačního roztoku  | 102°C              |
| Skutečná doba přeměny   | <60 min            |
| Vypočtená doba přeměny  | 162 min            |
| Vodní součinitel pro kaši normální konzistence  | w = 0,38           |
|    |                    |
| <b>Obr 66:</b> Rentgenogram a snímek z elektronové mikroskopie (zvětšený 600x) vzorku odebraného po době dehydratace 240 minut. |                    |

**Tab.16:** Technologické vlastnosti vzorku G 2.2

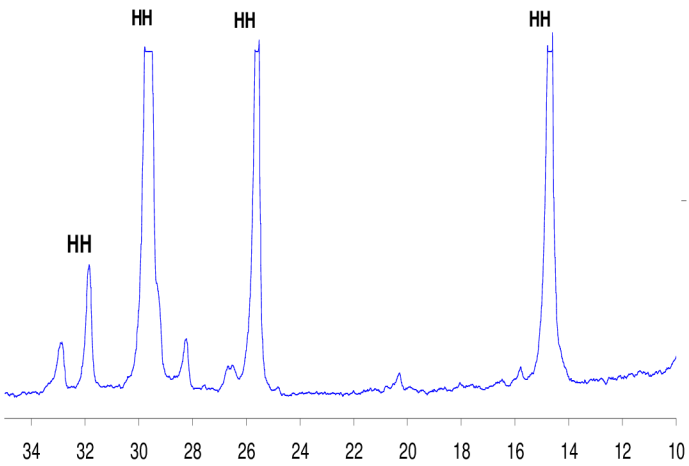
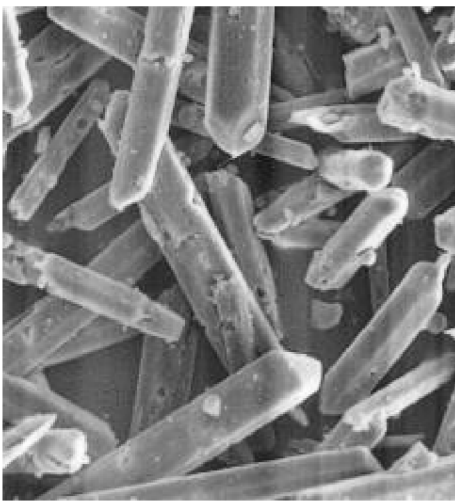
| Označení vzorku | Sledovaná vlastnost  |                    |               |            |               |       |             |       |
|-----------------|----------------------|--------------------|---------------|------------|---------------|-------|-------------|-------|
|                 | Tuhnutí              |                    |               |            | Pevnost [MPa] |       |             |       |
|                 | Norm. konzist. w [-] | Průměr koláče [mm] | Počátek [min] | Doba [min] | v tlaku       |       | v ohybu     |       |
|                 |                      |                    |               |            | 1 den         | 7 dní | 1 den       | 7 dní |
| G. 2.2 R        | 0,38                 | 160-170            |               |            | 9,0           | 21,0  | 2,2         | 7,5   |
| G. 2.2          | 0,80                 |                    | 7             | 14,5       | 8,6           | 9,0   | nestanoveno |       |

Zvýšení koncentrace směsného dehydratačního roztoku z původních 15% na 18% vykazovalo další, mírně pozitivní vliv na vlastnosti vzniklého produktu.

Po stránce mineralogické představoval dehydratací vzniklý produkt čistý hemihydrát síranu vápenatého s dokonalou morfologií masivních zrn bassanitu.

Co do technologických vlastností se vzorek této sádry vyznačoval nejnižší spotřebou záměsové vody, neboť při nejnižší hodnotě vodního součinitele vykázal největší průměr

koláče po rozlité kaše. S nízkou spotřebou záměsové vody pak byly v dobrém souladu stanovené pevnosti, které byly vyhodnoceny jako druhé nejvyšší v celém zkoušeném souboru.

| Protokol č. 24  |   |
|---|---|
| Dehydratační směs   | 75% KCl + 25% NaCl  |
| Koncentrace dehydratačního roztoku  | 22%   |
| Označení měření   | P12, vzorek G 2.3   |
| Teplota dehydratačního roztoku  | 102°C   |
| Skutečná doba přeměny   | 30 min  |
| Vypočtená doba přeměny  | 133 min   |
| Vodní součinitel pro kaši normální konzistence  | w = 0,40  |
|   |  |
| <b>Obr 67:</b> Rentgenogram a snímek z elektronové mikroskopie (zvětšený 600x) vzorku odebraného po době dehydratace 180 minut. |   |

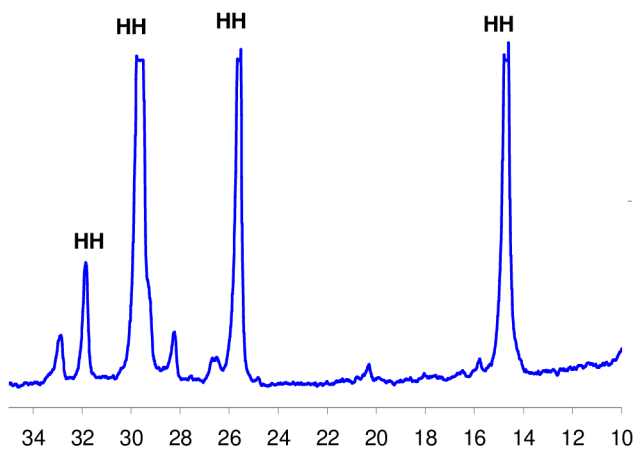
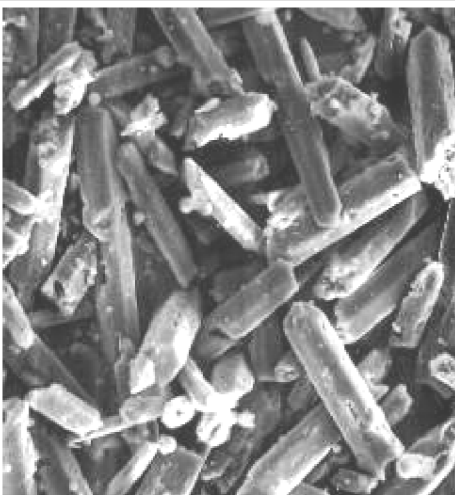
**Tab.17:** Technologické vlastnosti vzorku G 2.3

| Označení vzorku | Sledovaná vlastnost |                    |               |            |               |       |             |       |
|-----------------|---------------------|--------------------|---------------|------------|---------------|-------|-------------|-------|
|                 | Tuhnutí             |                    |               |            | Pevnost [MPa] |       |             |       |
|                 | Norm. konz w [-]    | Průměr koláče [mm] | Počátek [min] | Doba [min] | v tlaku       |       | v ohybu     |       |
|                 |                     |                    |               |            | 1 den         | 7 dní | 1 den       | 7 dní |
| G. 2.3 R        | 0,4                 | 130-140            |               |            | 3,2           | 19,0  | nestanoveno |       |
| G. 2.3          | 0,85                |                    | 8             | 17,5       | 6,0           | 11,0  | nestanoveno |       |

Přestože po chemicko mineralogické stránce představoval vzniklý produkt hemihydrát síranu vápenatého, došlo v důsledku vyšší koncentrace směsného roztoku ke zvýšení dehydratační rychlosti, a tím z morfologického hlediska ke tvorbě jemnozrnnějších

hypautomorfních zrn. Vzniklý produkt si svojí morfolgií sice stále uchoval charakter  $\alpha$ -formy hemihydrátové sádry, která však bude v důsledku jemnozrnější struktury vyžadovat vyšší podíl záměsové vody, s přímým dopadem na částečné snížení pevností oproti předchozím vzorkům.

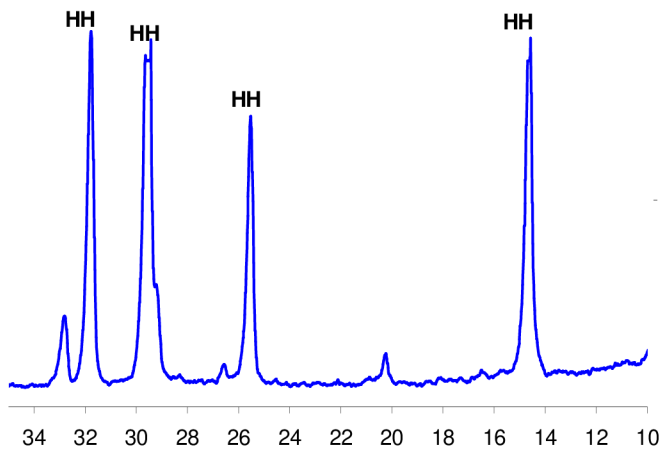
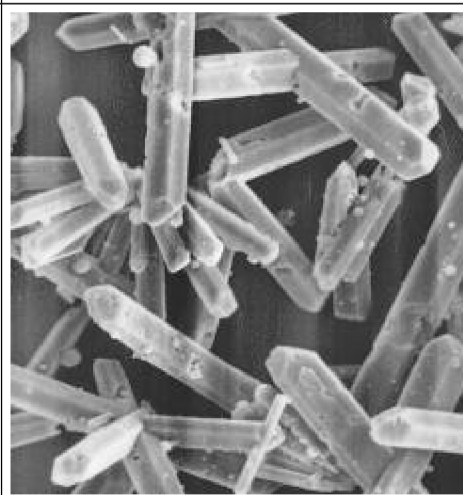
Výsledky zkoušek technologických vlastností potvrdily předpoklady o změně chování této sádry oproti předchozím vzorkům jako důsledku jejích změn morfolgických. Především byl potvrzen předpoklad o nutném zvýšení podílu záměsové vody, neboť při konstantním vodním součiniteli došlo ke zmenšení průměru kužele po rozlití sádrové kaše. Z uvedeného dále vyplývá, že naměřené pevnosti byly navíc díky částečně změněné konzistenci dokonce mírně nadhodnoceny. Negativní vliv zpomalovací přísady a hlavně přítomnosti zbytkové vlhkosti ve zkušebních tělesech na dosahované pevnosti byl u tohoto vzorku rovněž potvrzen.

| <b>Protokol č. 25</b>  |  |
|--|--|
| Dehydratační směs  | 75% KCl + 25% NaCl   |
| Koncentrace dehydratačního roztoku   | 24%  |
| Označení měření  | P13, vzorek G 2.4  |
| Teplota dehydratačního roztoku   | 102,5°C  |
| Skutečná doba přeměny  | 30 - 60 min  |
| Vypočtená doba přeměny   | 99 min   |
| Vodní součinitel pro kaši normální konzistence   | w = nestanoveno  |
|   |  |
| <p><b>Obr 68:</b> Rentgenogram a snímek z elektronové mikroskopie (zvětšený 600x) vzorku odebraného po době dehydratace 180 minut.</p> |  |

U vzorku připraveného dehydratací ve stejném směsném roztoku jako v předchozím, jehož koncentrace však byla zvýšena na 24%, lze i přes jednoznačnou chemicko

mineralogickou podstatu hemihydrátu síranu vápenatého pozorovat určité zhoršení tvaru zrn i snížení jejich velikosti jako důsledku nárůstu kinetiky tohoto procesu.

Technologické vlastnosti tohoto vzorku nebyly zkoušeny.

| Protokol č. 26  |   |
|---|---|
| Dehydratační směs   | 75% KCl + 25% NaCl  |
| Koncentrace dehydratačního roztoku  | 26%   |
| Označení měření   | P14, vzorek G 2.5   |
| Teplota dehydratačního roztoku  | 102,5°C   |
| Skutečná doba přeměny   | 30 - 60 min   |
| Vypočtená doba přeměny  | 91 min  |
| Vodní součinitel pro kaši normální konzistence  | w = 0,40  |
|   |  |
| <b>Obr 69:</b> Rentgenogram a snímek z elektronové mikroskopie (zvětšený 600x) vzorku odebraného po době dehydratace 120 minut. |   |

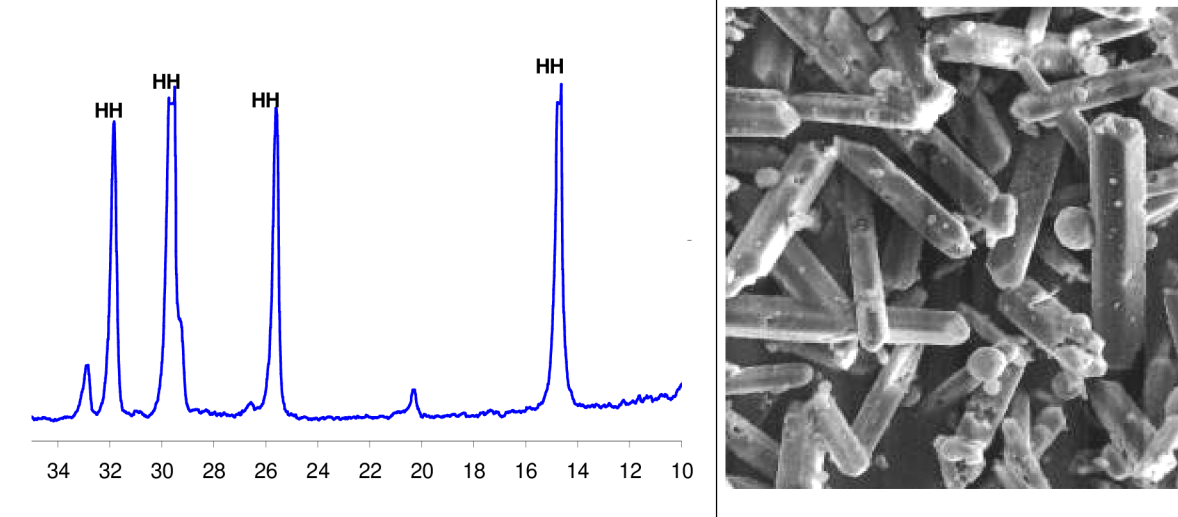
**Tab.18:** Technologické vlastnosti vzorku G 2.5

| Označení vzorku | Sledovaná vlastnost  |                    |               |            |               |       |             |       |
|-----------------|----------------------|--------------------|---------------|------------|---------------|-------|-------------|-------|
|                 | Tuhnutí              |                    |               |            | Pevnost [MPa] |       |             |       |
|                 | Norm. konzist. w [-] | Průměr koláče [mm] | Počátek [min] | Doba [min] | v tlaku       |       | v ohybu     |       |
|                 |                      |                    |               |            | 1 den         | 7 dní | 1 den       | 7 dní |
| G. 2.5 R        | 0,40                 | 110-120            |               |            | 3,8           | 17,0  | nestanoveno |       |
| G. 2.5          | 0,90                 |                    | 8             | 16,5       | 3,8           | 4,7   | nestanoveno |       |

Vzorek se svým složením i morfologií velmi podobal předchozímu, tzn. že i přes jemnozrnější strukturu a ne zcela vyhraněnou morfologii zrn jej lze jednoznačně kategorizovat jako α-formu hemihydrátové sádry.



Technologické vlastnosti tohoto vzorku pak byly opět ovlivněny poněkud horší morfologií zrn s přednostním vlivem na zvýšenou spotřebu záměsové vody a následné snížení pevností. Co se týče vlivu použitého zpomalovače i vlivu zbytkové vlhkosti ve zkušebních tělesech, platí pro tento vzorek stejné relace jako u vzorků předchozích.

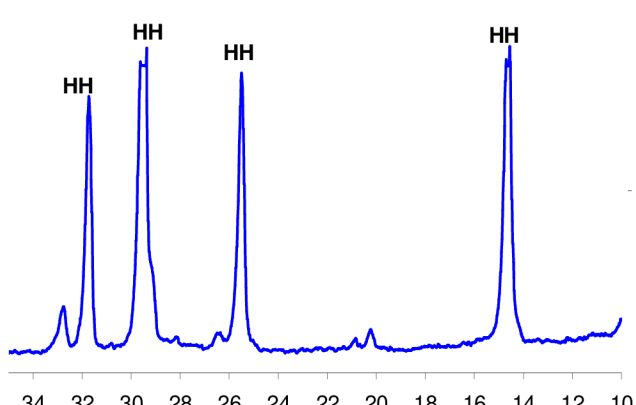

| Protokol č. 27  |                    |
|---|--------------------|
| Dehydratační směs   | 75% KCl + 25% NaCl |
| Koncentrace dehydratačního roztoku  | 28%                |
| Označení měření   | P15, vzorek G 2.6  |
| Teplota dehydratačního roztoku  | 102°C              |
| Skutečná doba přeměny   | 60 - 90 min        |
| Vypočtená doba přeměny  | 104 min            |
| Vodní součinitel pro kaši normální konzistence  | w = 0,40           |
|    |                    |
| <b>Obr 70:</b> Rentgenogram a snímek z elektronové mikroskopie (zvětšený 600x) vzorku odebraného po době dehydratace 120 minut. |                    |

**Tab.19:** Technologické vlastnosti vzorku G 2.6

| Označení vzorku | Sledovaná vlastnost  |                    |               |            |               |       |             |       |
|-----------------|----------------------|--------------------|---------------|------------|---------------|-------|-------------|-------|
|                 | Tuhnutí              |                    |               |            | Pevnost [MPa] |       |             |       |
|                 | Norm. konzist. w [-] | Průměr koláče [mm] | Počátek [min] | Doba [min] | v tlaku       |       | v ohybu     |       |
|                 |                      |                    |               |            | 1 den         | 7 dní | 1 den       | 7 dní |
| G. 2.6 R        | 0,40                 | 110-120            |               |            | 3,5           | 16,7  | nestanoveno |       |
| G. 2.6          | 0,92                 |                    | 9             | 19         | 3,8           | 10,0  | nestanoveno |       |

Po chemicko mineralogické stránce i z hlediska morfologie představoval tento vzorek  $\alpha$ -formu hemihydrátu síranu vápenatého nižší kvality. Lze konstatovat, že i za výše

uvedených parametrů dehydratačního režimu, tj. při dalším zvýšení koncentrace směsného roztoku, se vzorek veškerými svými projevy prakticky shodoval s předchozí  $\alpha$ -sádrou.

| <b>Protokol č. 28</b>   |   |
|---|---|
| Dehydratační směs   | 75% KCl + 25% NaCl  |
| Koncentrace dehydratačního roztoku  | 30%   |
| Označení měření   | P16, vzorek G 2.7   |
| Teplota dehydratačního roztoku  | 102°C   |
| Skutečná doba přeměny   | 30 - 60 min   |
| Vypočtená doba přeměny  | 96 min  |
| Vodní součinitel pro kaši normální konzistence  | w = 0,40  |
|   |  |
| <b>Obr 71:</b> Rentgenogram a snímek z elektronové mikroskopie (zvětšený 600x) vzorku odebraného po době dehydratace 120 minut. |   |

**Tab.20:** Technologické vlastnosti vzorku G 2.7

| Označení vzorku | Sledovaná vlastnost  |                    |               |            |               |       |             |       |
|-----------------|----------------------|--------------------|---------------|------------|---------------|-------|-------------|-------|
|                 | Tuhnutí              |                    |               |            | Pevnost [MPa] |       |             |       |
|                 | Norm. konzist. w [-] | Průměr koláče [mm] | Počátek [min] | Doba [min] | v tlaku       |       | v ohybu     |       |
|                 |                      |                    |               |            | 1 den         | 7 dní | 1 den       | 7 dní |
| G. 2.7 R        | 0,40                 | 100-110            |               |            | 3,4           | 14,6  | nestanoveno |       |
| G. 2.7          | 0,94                 |                    | 5,5           | 8          | 2,4           | 9,6   | nestanoveno |       |

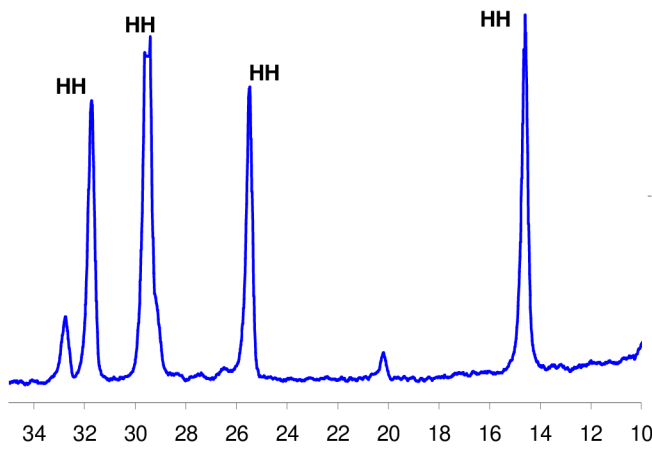

Oproti předchozím dvěma dehydratačním režimům bylo důsledkem velmi razantní kinetiky dehydratačního procesu další zhoršení morfologie vzniklé  $\alpha$ -sádry i jejích technologických projevů.

Jelikož popsané rozdíly mezi posledními čtyřmi vzorky byly vcelku nevýrazné, lze učinit závěr, že mezní hodnota vhodné koncentrace dehydratačního roztoku na bázi 75%



KCl a 25% NaCl se nachází kolem hodnoty cca 22%. Zároveň lze konstatovat, že úměrně zvýšení koncentrace dehydratačního roztoku vzrůstá kinetika dehydratačního procesu, viz skutečné i teoreticky stanovené hodnoty doby přeměny, jejímž přímým důsledkem je vznik jemnozrnnějšího a morfologicky poněkud hůře vyhraněného produktu.

Kvůli upřesnění chování směsného roztoku na bázi KCl a NaCl byl závěrem připraven dehydratační roztok o směšovací poměru 70% KCl a 30% NaCl v nízké koncentraci 20%, která, jak výše uvedeno, napomáhá tvorbě dobře vyvinutých hrubozrnných částic  $\alpha$ -sádry.

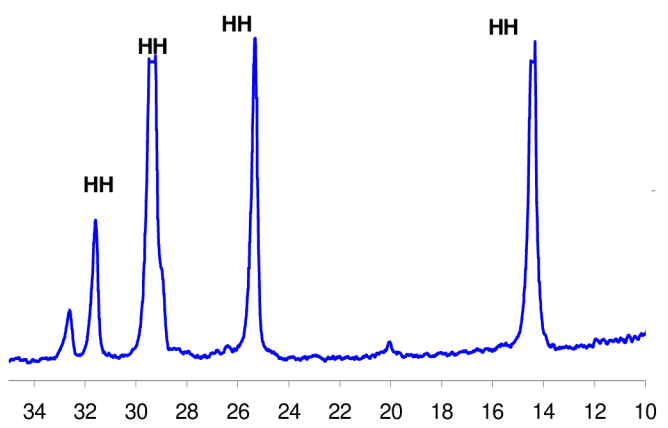
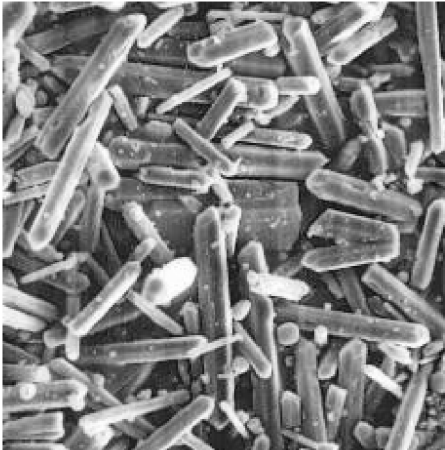
| <b>Protokol č. 29</b>   |  |
|---|--|
| Dehydratační směs   | 70% KCl + 30% NaCl   |
| Koncentrace dehydratačního roztoku  | 20%  |
| Označení měření   | P17, vzorek G 2.8  |
| Teplota dehydratačního roztoku  | 103°C  |
| Skutečná doba přeměny   | <60 min  |
| Vypočtená doba přeměny  | 117 min  |
| Vodní součinitel pro kaši normální konzistence  | w = 0,40   |
|    |  |
| <b>Obr 72:</b> Rentgenogram a snímek z elektronové mikroskopie (zvětšený 600x) vzorku odebraného po době dehydratace 120 minut. |  |

**Tab.21:** Technologické vlastnosti vzorku G 2.8

| Označení vzorku | Sledovaná vlastnost  |                    |               |            |               |       |             |       |
|-----------------|----------------------|--------------------|---------------|------------|---------------|-------|-------------|-------|
|                 | Norm. konzist. w [-] | Průměr koláče [mm] | Tuhnutí       |            | Pevnost [MPa] |       |             |       |
|                 |                      |                    | Počátek [min] | Doba [min] | v tlaku       |       | v ohybu     |       |
|                 |                      |                    |               |            | 1 den         | 7 dní | 1 den       | 7 dní |
| G. 2.8 R        | 0,4                  | 150-160            |               |            | nestanoveno   |       | nestanoveno |       |
| G. 2.8          | 0,86                 |                    | 7,5           | 14         | nestanoveno   |       | nestanoveno |       |

Jak je patrné z průběhu rentgenogramu i přímého pohledu na strukturu vzniklého produktu, vykázal tento vzorek velmi podobné chemicko mineralogické i morfologické charakteristiky jako sádry připravené dehydratací ve směsném roztoku podobné koncentrace a se směšovací poměrem 75%KCl / 25%NaCl.

Závěrem této etapy byl připraven optimalizovaný dehydratační roztok o směsnosti 75% KCl a 25% NaCl s hmotnostní koncentrací 20%, na jehož přípravu byl použit chlorid draselný extrahovaný z cementářských odprašků, viz protokol 30 a tab. 22.

| <b>Protokol č. 30</b>   |  |
|---|--|
| Dehydratační směs   | 75% KCl-extrakt z odprašků + 25% NaCl  |
| Koncentrace dehydratačního roztoku  | 20%  |
| Označení měření   | P18, vzorek G 3.1  |
| Teplota dehydratačního roztoku  | 101°C  |
| Skutečná doba přeměny   | >60 min  |
| Vypočtená doba přeměny  | 179 min  |
| Vodní součinitel pro kaši normální konzistence  | w = 0,40   |
|    |  |
| <b>Obr 73:</b> Rentgenogram a snímek z elektronové mikroskopie (zvětšený 600x) vzorku odebraného po době dehydratace 150 minut. |  |

**Tab.22:** Technologické vlastnosti vzorku G 3.1

| Označení vzorku | Sledovaná vlastnost  |                    |               |            |               |       |             |       |
|-----------------|----------------------|--------------------|---------------|------------|---------------|-------|-------------|-------|
|                 | Tuhnutí              |                    |               |            | Pevnost [MPa] |       |             |       |
|                 | Norm. konzist. w [-] | Průměr koláče [mm] | Počátek [min] | Doba [min] | v tlaku       |       | v ohybu     |       |
|                 |                      |                    |               |            | 1 den         | 7 dní | 1 den       | 7 dní |
| G. 3.1 R        | 0,4                  | 150-160            |               |            | 3,2           | 17,0  | 2,1         | 5,3   |
| G. 3.1          | 0,85                 |                    | 8             | 16         | nestanoveno   |       | nestanoveno |       |

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

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

#### **6.2.5. Závěrečné zpřesnění koncentrace dehydratačního roztoku na bázi 75%KCl a 25%NaCl**

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

#### **Technologické vlastnosti**

Technologické vlastnosti sáder, připravených ve směsném dehydratačním roztoku KCl a NaCl 75% a+ 25% uvádí tab. 23.

**Tab.23:** Technologické vlastnosti sáder připravených ve směsném roztoku KCl a NaCl zvolené koncentrace

| Sledovaná vlastnost                               | Označení vzorku |       |       |       |
|---|-----------------|-------|-------|-------|
|   | Begostone       | G 4.1 | G 4.2 | G.4.3 |
| Koncentrace dehydratačního roztoku KCl a NaCl [%] |                 | 16    | 18    | 20    |
| Sítový rozbor                                     |                 |       |       |       |
| zbytek na síť 0,08 mm [%]                         | 2,18            | 0,18  | 0,32  | 0,50  |
| zbytek na síť 0,063 mm [%]                        | 2,00            | 0,20  | 0,14  | 0,18  |
| Tuhnutí   |                 |       |       |       |
|   |                 |       |       |       |
| vodní součinitel [-]                              | 0,30            | 0,80  | 0,90  | 0,85  |
| počátek tuhnutí [min:sec]                         | 11:45           | 5:30  | 14:00 | 19:30 |
| doba tuhnutí [min:sec]                            | 12:30           | 9:00  | 19:15 | 24:30 |
| Pevnosti  |                 |       |       |       |
| v tlaku [MPa]                                     | 31,1            | 2,8   | 8,2   | 7,9   |
| v tahu za ohybu [MPa]                             | 10,8            | 0,7   | 0,7   | 0,9   |
| Hmotnosti   |                 |       |       |       |
| sypaná hmotnost [kg.m <sup>-3</sup> ]             | 1160            | 870   | 770   | 700   |
| objemová hmotnost [kg.m <sup>-3</sup> ]           | 1690            | 930   | 970   | 970   |

Na základě výsledků uvedených v tabulce, lze konstatovat:

- granulometrie připravených sáder, sledovaná pomocí zbytků na sítích, byla u všech vzorků přibližně stejná a nepřesahovala hodnotu 1%. Vzorky byly co do velikosti zrn homogenní a nadsítné podíly nevykazovaly přítomnost žádných vizuálně cizorodých částic. Narozdíl od uvedeného bylo nadsítné referenčního vzorku Begostone podstatně vyšší. Ve zbytcích na sítích převažovaly evidentně cizorodé částice, které by mohly náležet modifikační přísadě
- vodní součinitele, stanovené pro kaši normální konzistence, si byly velmi blízké, avšak jejich hodnoty byly mimořádně vysoké vlivem přípravy sádrové kaše bez použití citranu sodného, viz výše. Oproti tomu byl vodní součinitel referenční sádry Begostone natolik nízký, že je pravděpodobná jeho modifikace ztekucující přísadou
- podstatný rozdíl ve sledovaných vzorcích byl pozorován v průběhu jejich tuhnutí. Vzorky, připravené v roztocích o 18 a 20% koncentraci, vykazaly dostatečně

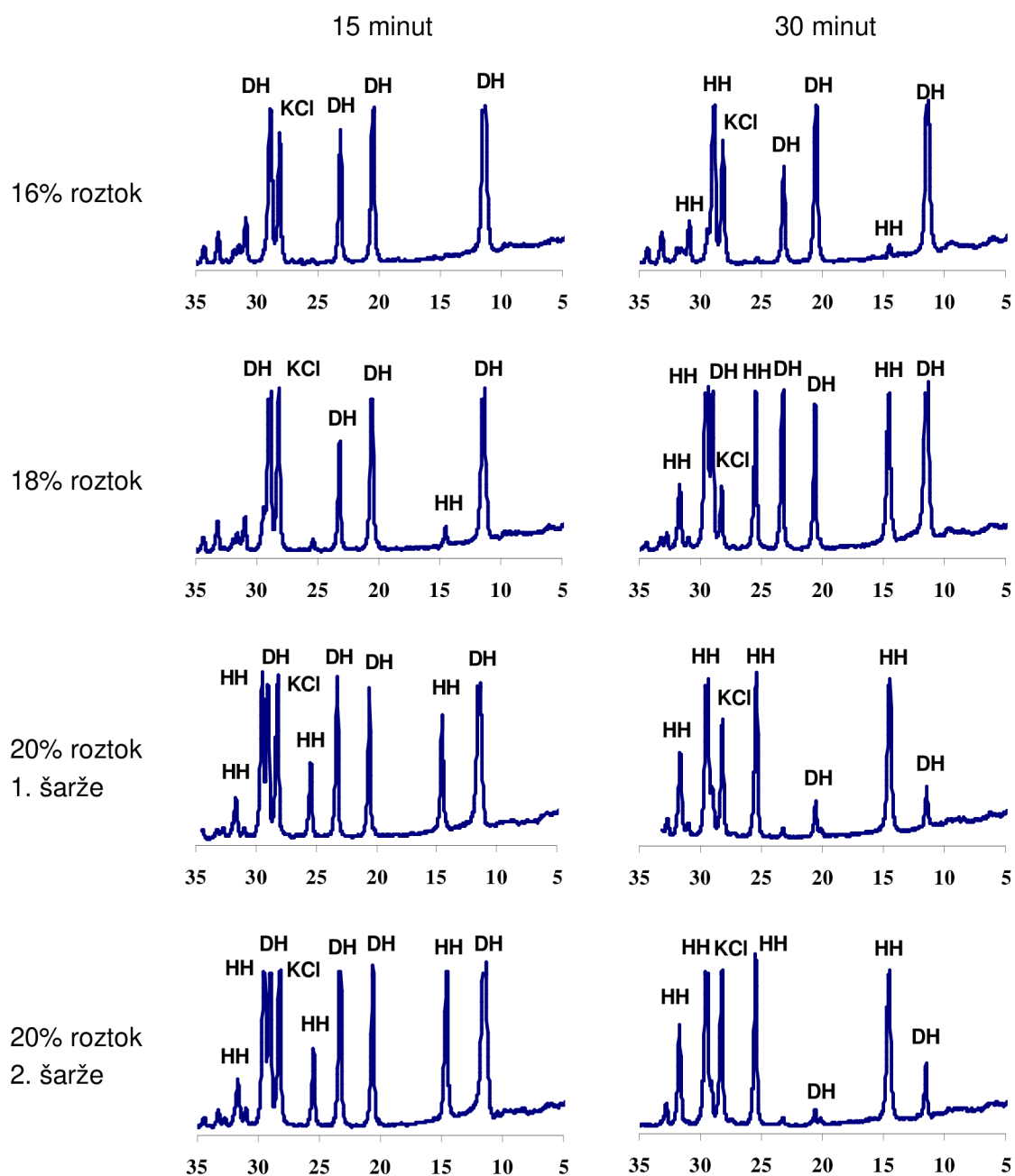
dlouhý jak počátek, tak i dobu tuhnutí. Vzorek, dehydratovaný v 16% směsném roztoku, měl však oproti předchozím natolik zkráceno tuhnutí, že vzniklý rozdíl poukazuje na odlišnou formu i morfologii takto připravené sádry

- podobný rozdíl v dosažených výsledcích jako u tuhnutí byl zaznamenán i při stanovení pevností. Zatímco vzorky, dehydratované v roztocích koncentrace 18 a 20% vykazaly pevnosti v rozmezí 7 až 8 MPa, byla pevnost vzorku, připraveného v 16% směsném roztoku velmi nízká, a svojí hodnotou 2,8 MPa i průběhem tuhnutí se blížila více vlastnostem  $\beta$ -sádry než  $\alpha$ -sádry. Vysvětlení uvedených rozdílů lze spatřovat ve stupni přeměny dihydrátu na hemihydrát, na který poukazuje jejich mineralogické složení a morfologie, viz níže.

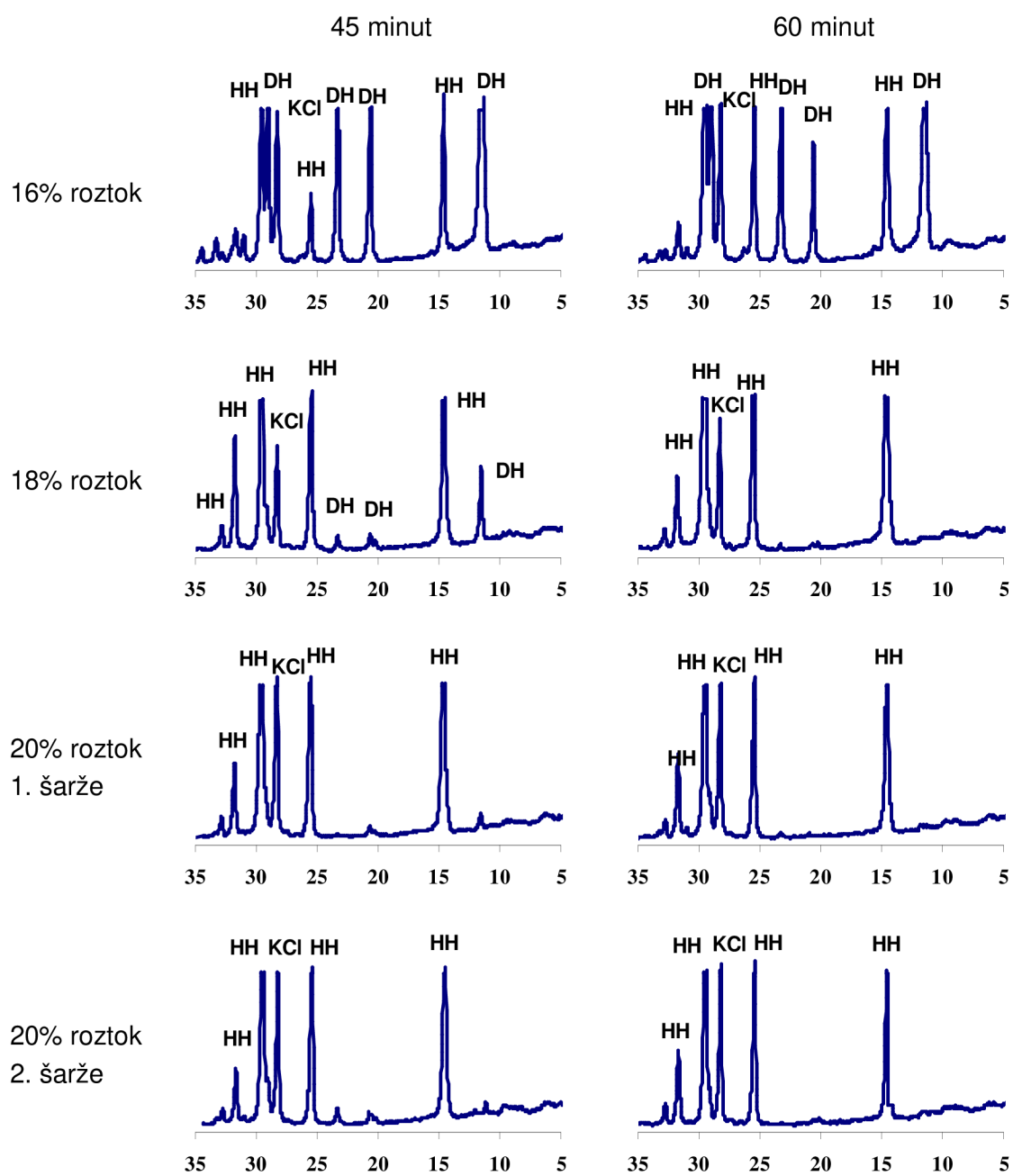
## Mineralogické složení a morfologie

Mineralogické složení bylo stanovováno metodou RTG-difrakční analýzy u vzorků odebraných jednak v 15 minutových intervalech během vlastní dehydratace, dále po závěrečném promytí vzniklého produktu a závěrem i po jeho vysušení, viz rentgenogramy na obr. 74, obr. 75 a obr. 76.

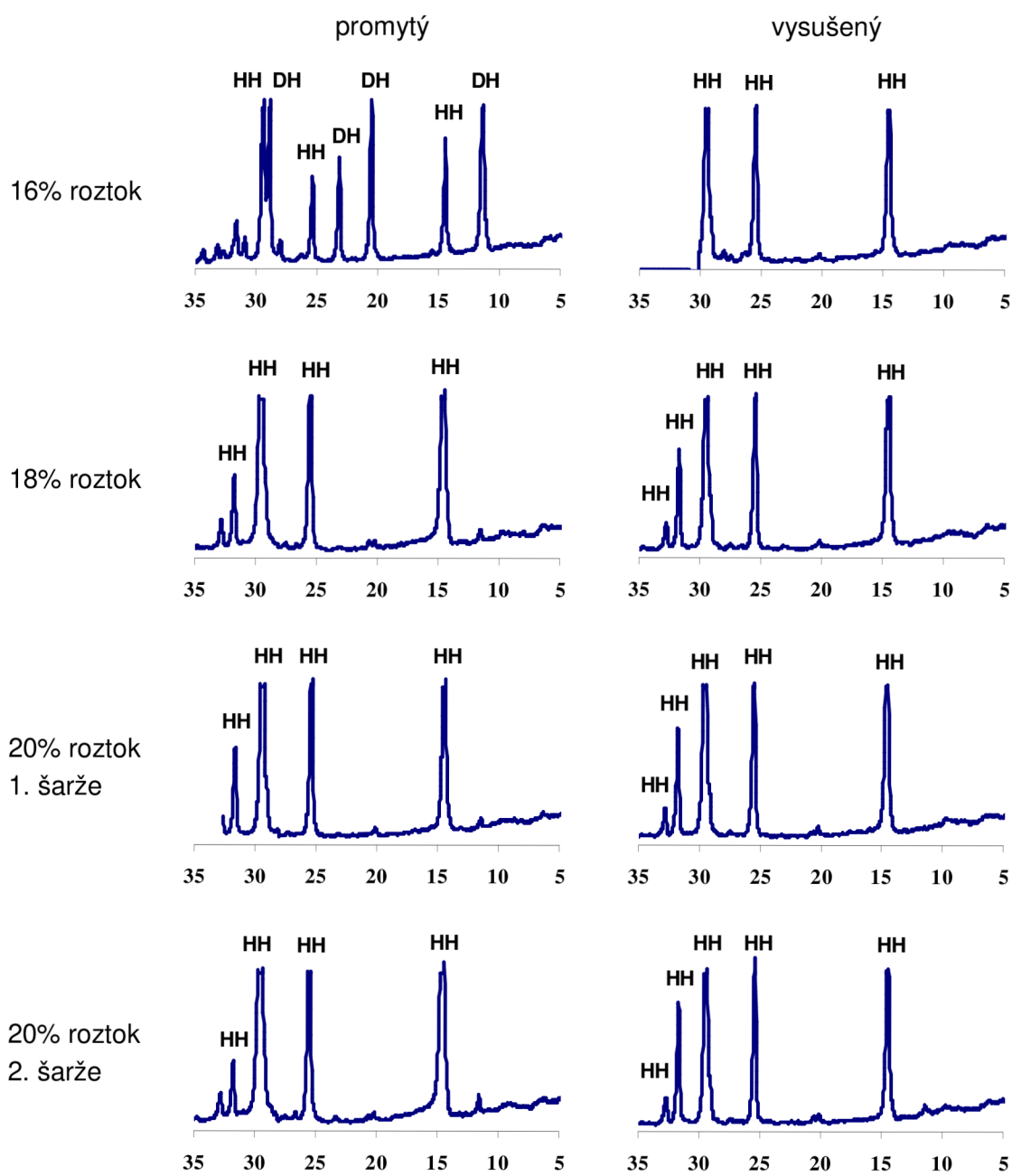
Morfologie vzniklých sáder byla sledována pomocí elektronové rastrovací mikroskopie, viz snímky na obr. 77 a obr. 78.



**Obr 74:** Rentgenogramy vzorků, připravených ve směsném roztoku (75% KCl + 25% NaCl) dané koncentrace po době dehydratace 15 minut a 30 minut

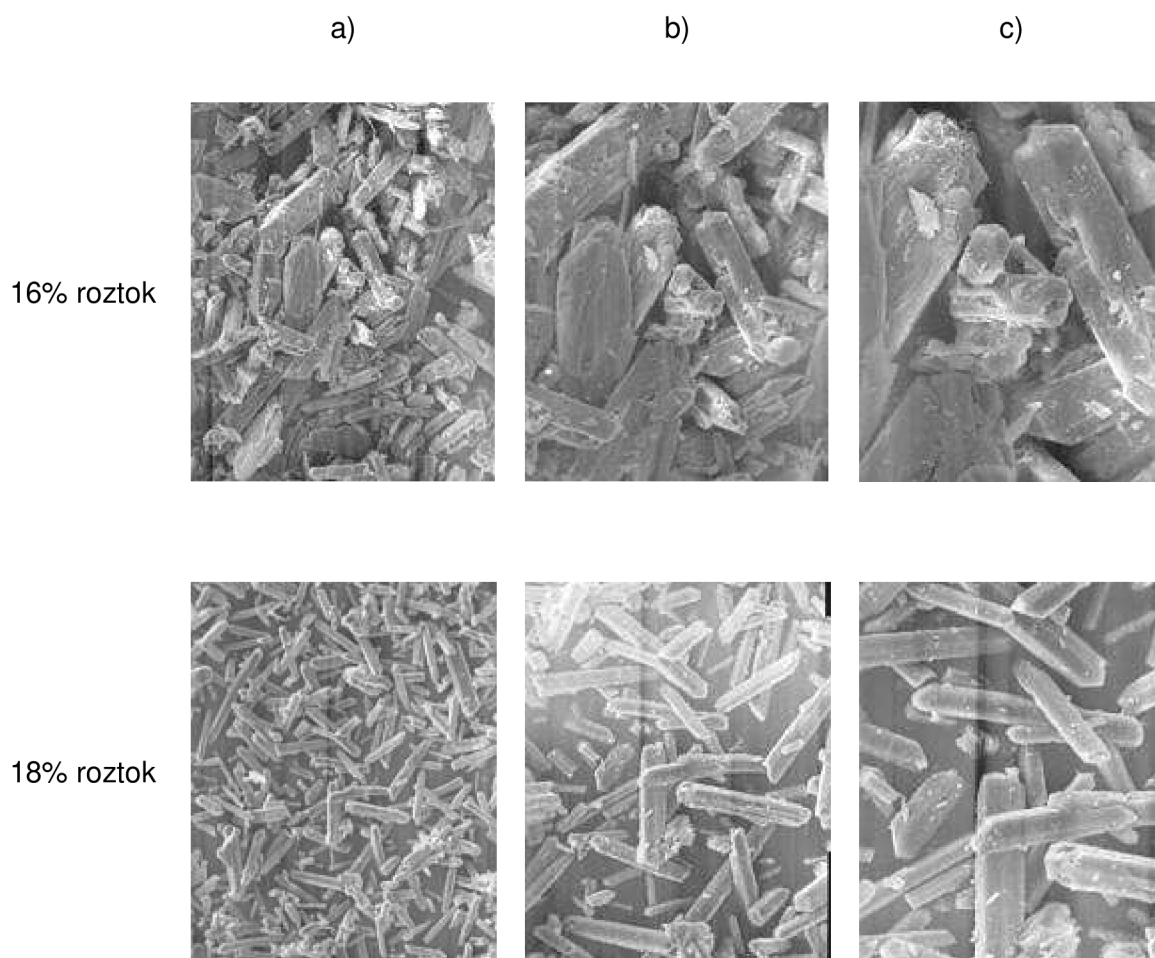


**Obr 75:** Rentgenogramy vzorků, připravených ve směsném roztoku (75% KCl + 25% NaCl) dané koncentrace po době dehydratace 45 minut a 60 minut



**Obr 76:** Rentgenogramy vzorků, připravených ve směsném roztoku (75% KCl + 25% NaCl) dané koncentrace po promytí a vysušení





**Obr 77:** Morfologie sáder připravených ve směsných roztocích KCl a NaCl v daných koncentracích v nedomletém stavu při zvětšení a) 300x, b) 600x, c) 1200x



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

### **6.3. Vliv domletí sádry**

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

Vliv domletí byl zkoušen u vzorků připravených dehydratací ve směsném roztoku (75% KCl + 25% NaCl) dané koncentrace a dále u referenčních vzorků připravených v dehydratačních roztocích NaCl a  $\text{CaCl}_2$  dané koncentrace. Základní čas domletí v laboratorním vibračním mlýnku činil 10 sekund. Jako základní reference byla vždy použita komerčně vyráběná  $\alpha$ -sádra Begostone.

#### **6.3.1 Technologické vlastnosti**

Vliv domletí na technologické vlastnosti sáder připravených v jednotlivých dehydratačních roztocích je uveden v tab. 24 - 29.

**Tab.24:** Technologické vlastnosti sáder připravených ve směsném roztoku KCl a NaCl dané koncentrace před domletím

| Sledovaná vlastnost                               | Označení vzorku |       |       |       |
|---|-----------------|-------|-------|-------|
|   | Begostone       | G.4.1 | G.4.2 | G.4.3 |
| Koncentrace dehydratačního roztoku KCl a NaCl [%] |                 | 16    | 18    | 20    |
| Síťový rozbor                                     |                 |       |       |       |
| zbytek na síti 0,08 mm [%]                        | 2,18            | 0,18  | 0,32  | 0,50  |
| zbytek na síti 0,063 mm [%]                       | 2,00            | 0,20  | 0,14  | 0,18  |
| Tuhnutí   |                 |       |       |       |
| Vodní součinitel [-]                              | 0,30            | 0,80  | 0,90  | 0,85  |
| počátek tuhnutí [min:sec]                         | 11:45           | 5:30  | 14:00 | 19:30 |
| doba tuhnutí [min:sec]                            | 12:30           | 9:00  | 19:15 | 24:30 |
| Pevnosti  |                 |       |       |       |
| v tlaku [MPa]                                     | 31,1            | 2,8   | 8,2   | 7,9   |
| v tahu za ohybu [MPa]                             | 10,8            | 0,7   | 0,7   | 0,9   |
| Hmotnosti   |                 |       |       |       |
| sypná hmotnost [kg.m <sup>-3</sup> ]              | 1160            | 870   | 770   | 700   |
| objemová hmotnost [kg.m <sup>-3</sup> ]           | 1690            | 930   | 970   | 970   |

**Tab.25:** Technologické vlastnosti sáder připravených ve směsném roztoku KCl a NaCl dané koncentrace po domletí

| Sledovaná vlastnost                               | Označení vzorku |         |         |         |
|---|-----------------|---------|---------|---------|
|   | Begostone       | G.4.1 M | G.4.2.M | G.4.3.M |
| Koncentrace dehydratačního roztoku KCl a NaCl [%] |                 | 16      | 18      | 20      |
| Síťový rozbor                                     |                 |         |         |         |
| zbytek na síť 0,08 mm [%]                         | 2,18            | 0,00    | 0,00    | 0,00    |
| zbytek na síť 0,063 mm [%]                        | 2,00            | 0,80    | 0,51    | 0,26    |
| Tuhnutí   |                 |         |         |         |
| vodní součinitel [-]                              | 0,30            | 0,60    | 0,475   | 0,50    |
| počátek tuhnutí [min:sec]                         | 11:45           | 3:45    | 6:30    | 9:00    |
| doba tuhnutí [min:sec]                            | 12:30           | 5:30    | 8:30    | 10:45   |
| Pevnosti  |                 |         |         |         |
| v tlaku [MPa]                                     | 31,1            | 5,3     | 15,3    | 15,2    |
| v tahu za ohybu [MPa]                             | 10,8            | 1,5     | 2,8     | 2,4     |
| Hmotnosti   |                 |         |         |         |
| sypná hmotnost [kg.m <sup>-3</sup> ]              | 1160            | 1220    | 1080    | 990     |
| objemová hmotnost [kg.m <sup>-3</sup> ]           | 1690            | 1100    | 1310    | 1260    |

**Tab.26:** Technologické vlastnosti sáder připravených v roztoku NaCl dané koncentrace před domletím

| Sledovaná vlastnost                         | Označení vzorku |       |       |       |       |
|---|-----------------|-------|-------|-------|-------|
|   | Begostone       | G.5.1 | G.5.2 | G.5.3 | G.5.4 |
| Koncentrace dehydratačního roztoku NaCl [%] |                 | 19    | 21    | 23    | 25    |
| Síťový rozbor                               |                 |       |       |       |       |
| zbytek na síť 0,08 mm [%]                   | 2,18            | 0,26  | 0,24  | 0,45  | 0,21  |
| zbytek na síť 0,063 mm [%]                  | 2,00            | 0,12  | 0,30  | 0,07  | 0,07  |
| Tuhnutí                                     |                 |       |       |       |       |
| vodní součinitel [-]                        | 0,30            | 0,80  | 0,80  | 0,83  | 0,80  |
| počátek tuhnutí [min:sec]                   | 11:45           | 6:00  | 9:30  | 11:45 | 15:45 |
| doba tuhnutí [min:sec]                      | 12:30           | 10:00 | 14:00 | 15:30 | 17:30 |
| Pevnosti                                    |                 |       |       |       |       |
| v tlaku [MPa]                               | 31,1            | 6,5   | 7,1   | 6,9   | 5,4   |
| v tahu za ohybu [MPa]                       | 10,8            | 1,5   | 1,5   | 1,5   | 0,9   |
| Hmotnosti                                   |                 |       |       |       |       |
| sytná hmotnost [kg.m <sup>-3</sup> ]        | 1160            | 760   | 820   | 810   | 770   |
| objemová hmotnost [kg.m <sup>-3</sup> ]     | 1690            | 950   | 1020  | 1040  | 980   |

**Tab.27:** Technologické vlastnosti sáder připravených v roztoku NaCl dané koncentrace po domletí

| Sledovaná vlastnost                         | Označení vzorku |         |         |         |         |
|---|-----------------|---------|---------|---------|---------|
|   | Begostone       | G.5.1.M | G.5.2.M | G.5.3.M | G.5.4.M |
| Koncentrace dehydratačního roztoku NaCl [%] |                 | 19      | 21      | 23      | 25      |
| Síťový rozbor                               |                 |         |         |         |         |
| zbytek na síť 0,08 mm [%]                   | 2,18            | 0,00    | 0,00    | 0,00    | 0,00    |
| zbytek na síť 0,063 mm [%]                  | 2,00            | 0,40    | 0,38    | 0,38    | 0,24    |
| Tuhnutí                                     |                 |         |         |         |         |
| vodní součinitel [-]                        | 0,30            | 0,475   | 0,45    | 0,475   | 0,45    |
| počátek tuhnutí [min:sec]                   | 11:45           | 5:00    | 6:45    | 8:15    | 5:45    |
| doba tuhnutí [min:sec]                      | 12:30           | 6:00    | 9:30    | 9:45    | 7:00    |
| Pevnosti                                    |                 |         |         |         |         |
| v tlaku [MPa]                               | 31,1            | 15,9    | 11,9    | 11,4    | 14,0    |
| v tahu za ohybu [MPa]                       | 10,8            | 3,8     | 2,4     | 3,0     | 2,0     |
| Hmotnosti                                   |                 |         |         |         |         |
| sypaná hmotnost [kg.m <sup>-3</sup> ]       | 1160            | 1070    | 1150    | 1130    | 1080    |
| objemová hmotnost [kg.m <sup>-3</sup> ]     | 1690            | 1290    | 1290    | 1180    | 1290    |

**Tab.28:** Technologické vlastnosti sáder připravených v roztoku  $\text{CaCl}_2$  dané koncentrace před domletím

| Sledovaná vlastnost                                    | Označení vzorku |            |       |       |
|--|-----------------|------------|-------|-------|
|  | Begostone       | G.6.1      | G.6.2 | G.6.3 |
| Koncentrace dehydratačního roztoku $\text{CaCl}_2$ [%] |                 | 28         | 30    | 32    |
| Síťový rozbor  |                 |            |       |       |
| zbytek na síť 0,08 mm [%]                              | 2,18            | 0,10       | 0,40  | 0,24  |
| zbytek na síť 0,063 mm [%]                             | 2,00            | 0,08       | 0,08  | 0,05  |
| Tuhnutí  |                 |            |       |       |
|  |                 |            |       |       |
| vodní součinitel [-]                                   | 0,30            | 0,95       | 0,70  | 0,725 |
| počátek tuhnutí [min:sec]                              | 11:45           | > 2 hodiny | 26:30 | 24:00 |
| doba tuhnutí [min:sec]                                 | 12:30           | > 2 hodiny | 33:00 | 30:15 |
| Pevnosti   |                 |            |       |       |
| v tlaku [MPa]  | 31,1            | 0          | 16,0  | 12,5  |
| v tahu za ohybu [MPa]                                  | 10,8            | 0          | 6,0   | 5,2   |
| Hmotnosti  |                 |            |       |       |
| sypná hmotnost [ $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ]       | 1160            | 820        | 770   | 655   |
| objemová hmotnost [ $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ]    | 1690            | 1290       | 1200  | 1140  |



**Tab.29:** Technologické vlastnosti sáder připravených v roztoku  $\text{CaCl}_2$  dané koncentrace po domletí

| Sledovaná vlastnost                                    | Označení vzorku |            |        |        |
|--|-----------------|------------|--------|--------|
|  | Begostone       | G.6.1M     | G.6.2M | G.6.3M |
| Koncentrace dehydratačního roztoku $\text{CaCl}_2$ [%] |                 | 28         | 30     | 32     |
| Síťový rozbor  |                 |            |        |        |
| zbytek na síť 0,08 mm [%]                              | 2,18            | 0,00       | 0,00   | 0,00   |
| zbytek na síť 0,063 mm [%]                             | 2,00            | 0,40       | 0,28   | 0,27   |
| Tuhnutí  |                 |            |        |        |
| Vodní součinitel [-]                                   | 0,30            | 0,75       | 0,50   | 0,50   |
| počátek tuhnutí [min:sec]                              | 11:45           | > 2 hodiny | 18:45  | 18:00  |
| doba tuhnutí [min:sec]                                 | 12:30           | > 2 hodiny | 24:15  | 22:15  |
| Pevnosti   |                 |            |        |        |
| v tlaku [MPa]  | 31,1            | 0          | 24,5   | 17,8   |
| v tahu za ohybu [MPa]                                  | 10,8            | 0          | 7,7    | 7,2    |
| Hmotnosti  |                 |            |        |        |
| sypaná hmotnost [ $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ]      | 1160            | 1210       | 1080   | 940    |
| objemová hmotnost [ $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ]    | 1690            | 1390       | 1330   | 1310   |

Na základě výsledků uvedených v tabulkách lze konstatovat:

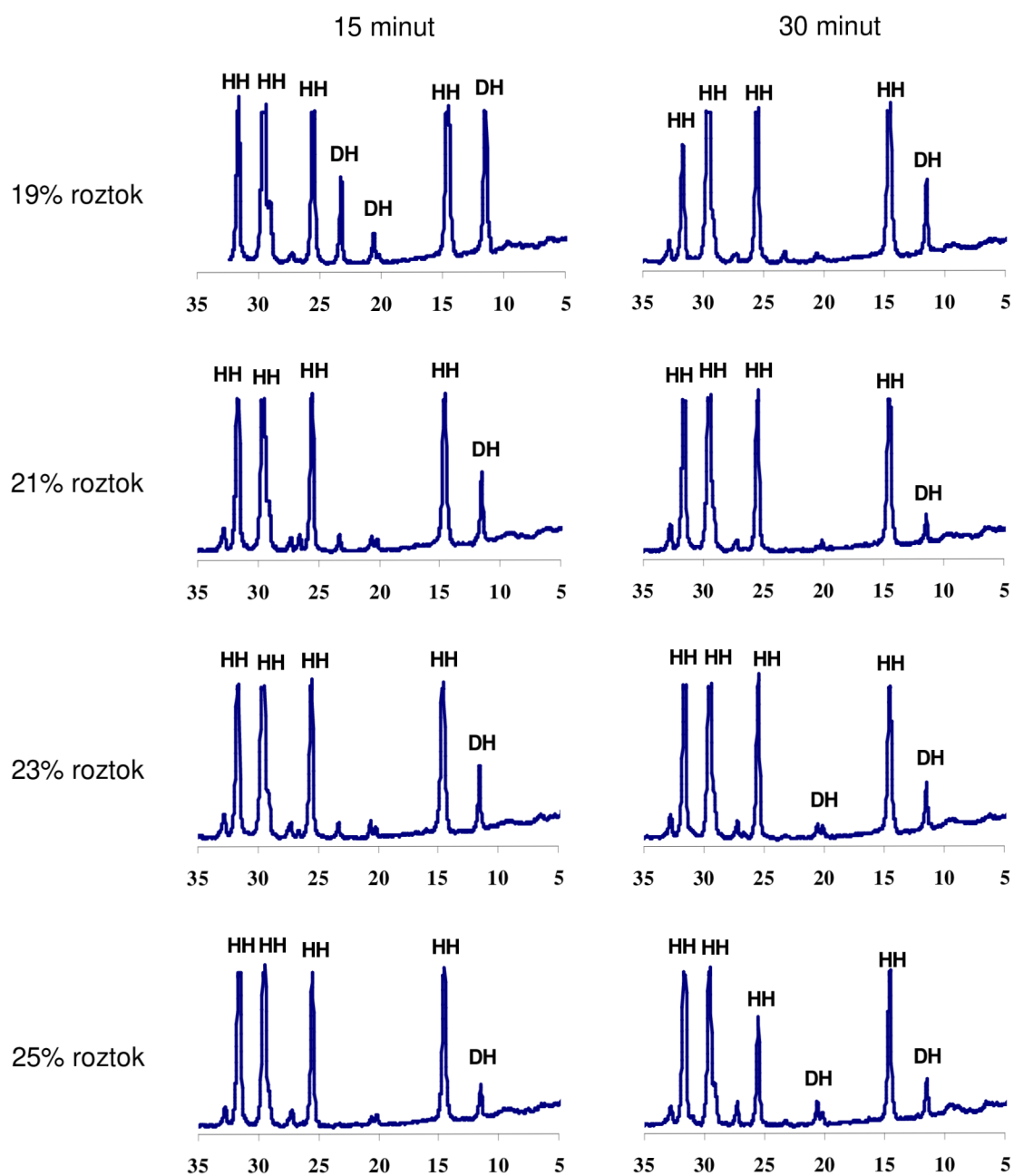
- při daném způsobu stanovení se vliv domletí na granulometrii vzorku projevil tak, že zbytek na síť s větší velikostí oka 0,08 mm byl již u všech zkoušených sáder nulový a většinou též poklesla i hodnota nadsítného podílu na síť s velikostí oka 0,063 mm
- domletí vzorků, připravených ve směsných roztocích na bázi KCl a NaCl i v roztocích na bázi NaCl, způsobilo významný cca 40% pokles vodního součinitele. Jedinou výjimkou byly poměry u vzorku připraveného dehydratací v 16% směsném roztoku KCl + NaCl, v němž totiž co do formy převládal  $\beta$ -hemihydrát. U sáder dehydratovaných v roztocích na bázi  $\text{CaCl}_2$  se domletí projevilo rovněž poklesem vodního součinitele, který však nebyl tak výrazný jako v předešlém, a činil cca 32%. Důvod nižší účinnosti domletí na snížení vodního součinitele lze zde spatřovat ve vysoké hygroskopičnosti zbytkového podílu  $\text{CaCl}_2$ , který v sádrách zůstává i přes jejich důkladné promytí. Co se týče účinnosti provedeného rozdužení sáder, je z porovnání s vodním součinitelem referenční sádry Begostone zřejmé, že domletí uskutečněné ve vibračním mlýnku po dobu 10 sekund bylo k rovnocennému ztekucení dosud nedostatečné

- v důsledku zvětšení reakčního povrchu se domletí projevilo u všech vzorků též zkrácením jak počátku, tak i doby tuhnutí. Z hlediska porovnání vlivu kvality dehydratačního roztoku na průběh tuhnutí lze dále konstatovat, že nejdelší počátek i doba byla pravidelně stanovena pro sádry připravené v roztoku  $\text{CaCl}_2$
- domletí a následné snížení vodního součinitele způsobilo mimořádný nárůst pevností, které se zvýšily až na dvojnásobek původních hodnot. Z hlediska kvality dehydratačního roztoku byly nejlepší výsledky pravidelně dosahovány s dehydratačním roztokem  $\text{CaCl}_2$ . Rozdíly v pevnostech sáder připravených v obou zbylých dehydratačních roztocích nebyly tak výrazné, poněkud lepší výsledky poskytovaly vzorky ze směsného roztoku na bázi  $\text{KCl}$  a  $\text{NaCl}$ .

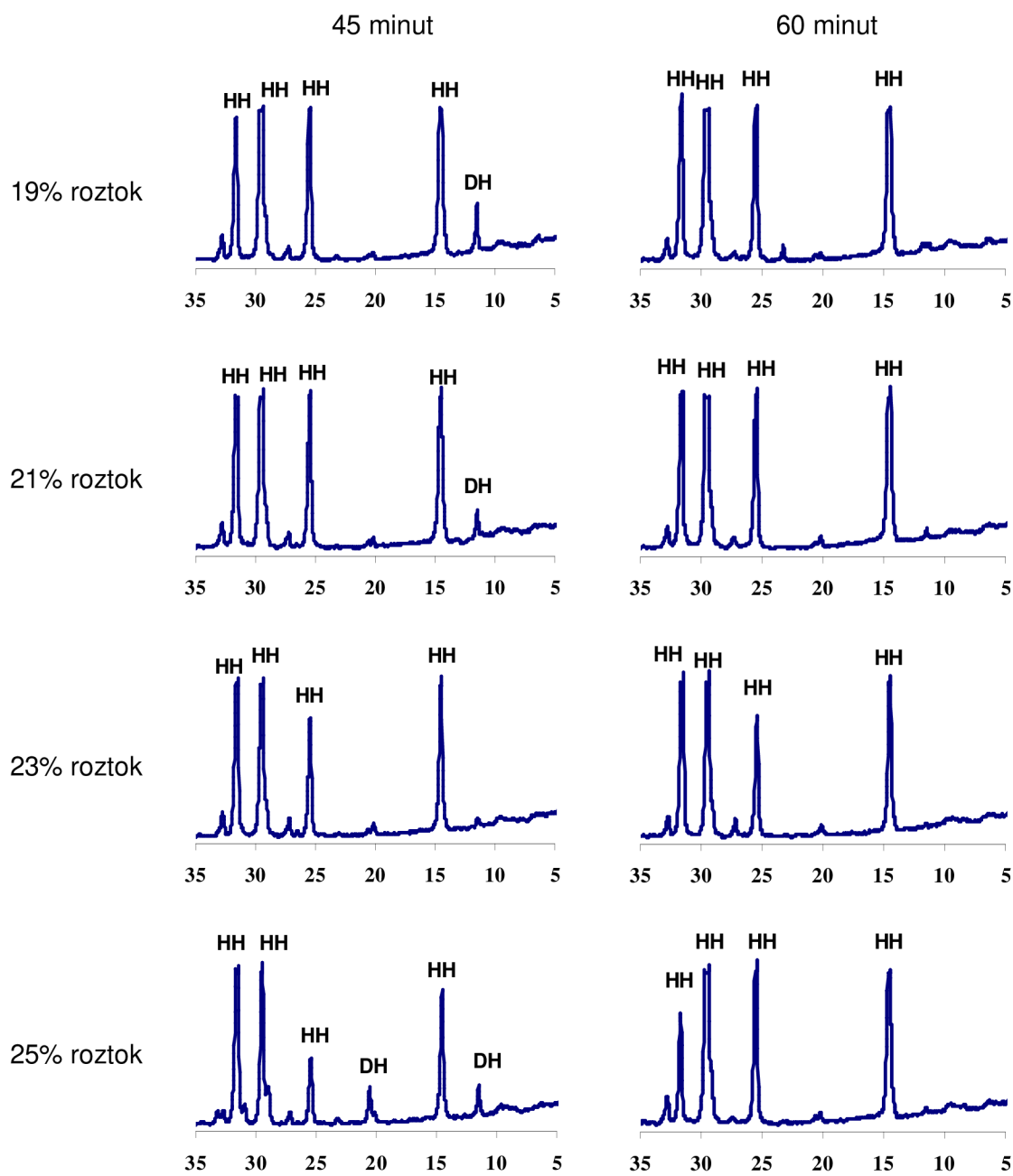
### **6.3.2. Mineralogické složení a morfologie**

Rentgenogramy sáder připravených ve směsném roztoku  $\text{KCl}$  a  $\text{NaCl}$  dané koncentrace jsou uvedeny na obr. 74, obr. 75 a obr. 76, viz kapitola 6.2.5. Rentgenogramy sáder připravených v referenčních roztocích  $\text{NaCl}$  a  $\text{CaCl}_2$  jsou uvedeny na obr. 79 - 84. Obrázky zahrnují rentgenogramy vzorků odebraných jednak v 15 minutových intervalech během vlastní dehydratace, po závěrečném promytí vzniklého produktu a dále i po jeho vysušení.

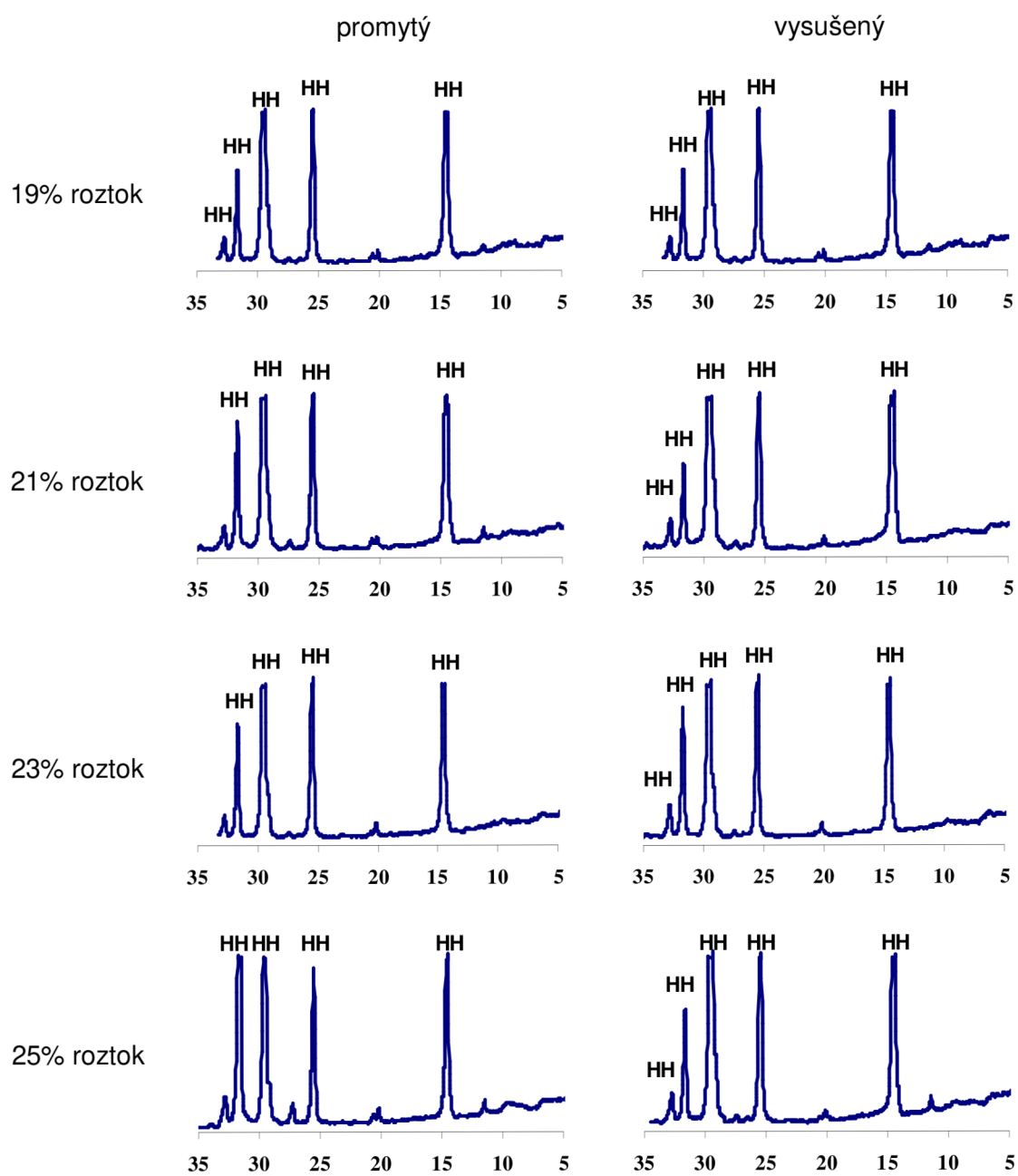
Morfologie vzniklých sáder byla sledována elektronovou rastrovací mikroskopií. Morfologie sáder připravených ve směsném roztoku  $\text{KCl}$  a  $\text{NaCl}$  dané koncentrace jsou uvedeny na obr. 77 a 78 viz kapitola 6.2.5. Snímky sáder připravených v referenčních roztocích  $\text{NaCl}$  a  $\text{CaCl}_2$  jsou uvedeny na obr. 85 - 87.



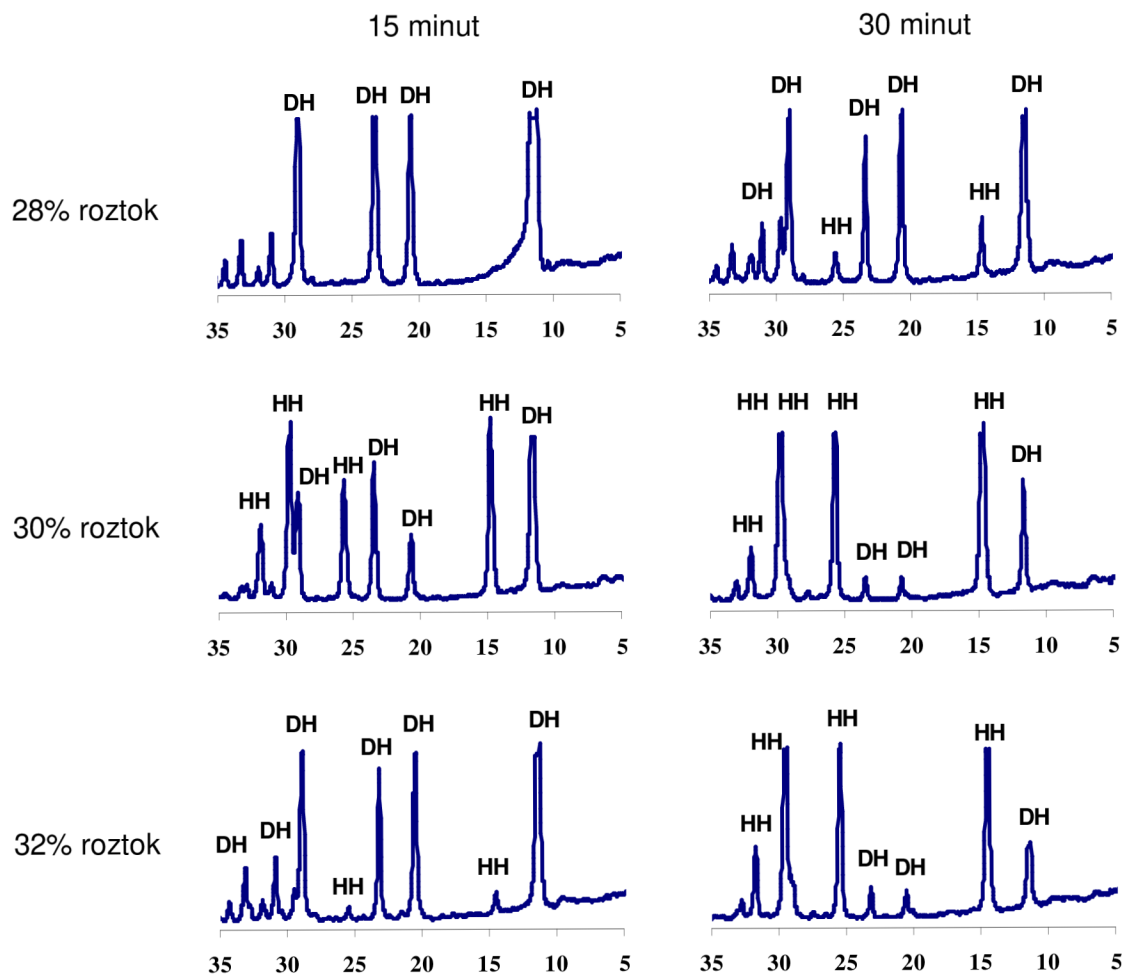
**Obr 79:** Rentgenogramy vzorků, připravených v dehydratačním roztoku NaCl dané koncentrace po době dehydratace 15 minut a 30 minut



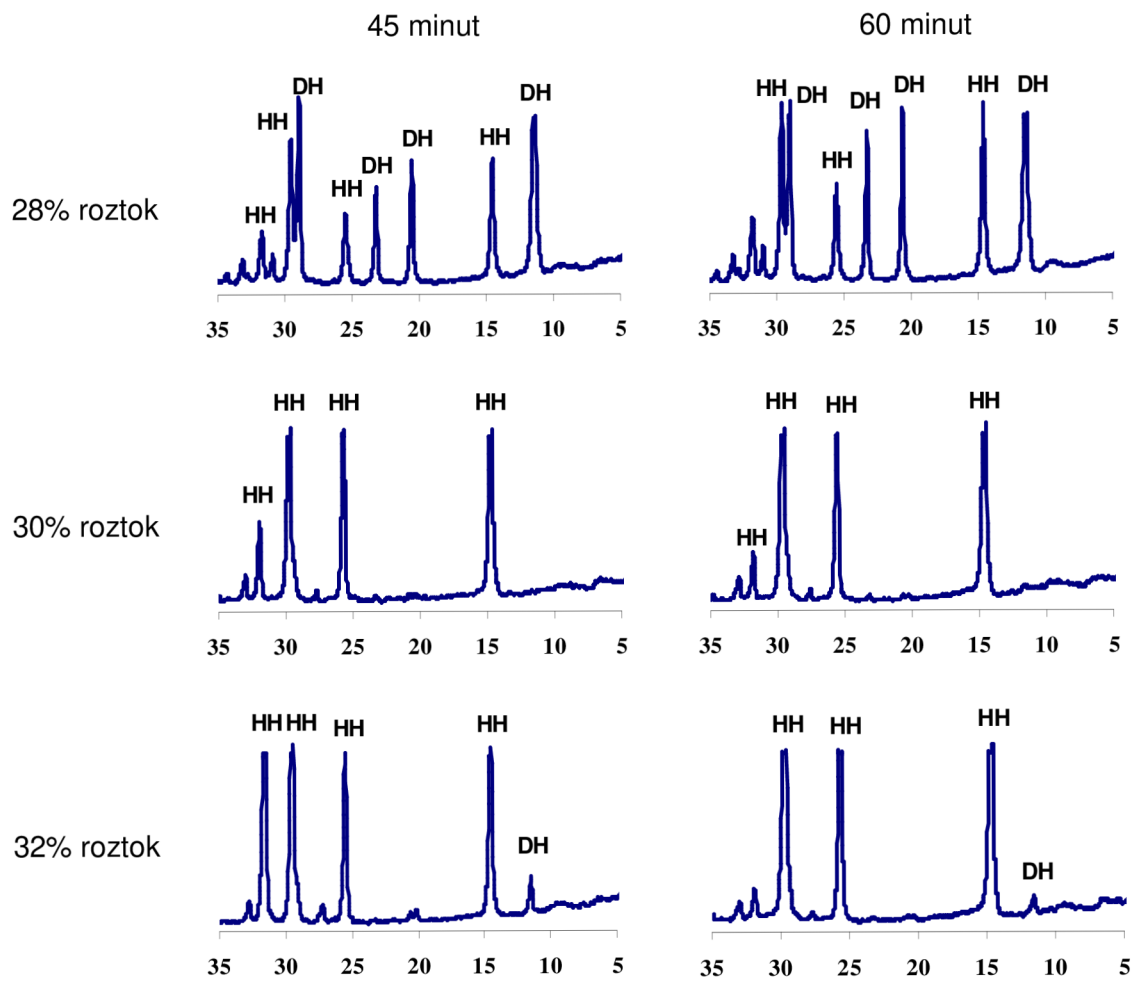
**Obr 80:** Rentgenogramy vzorků, připravených v dehydratačním roztoku NaCl dané koncentrace po době dehydratace 45 minut a 60 minut



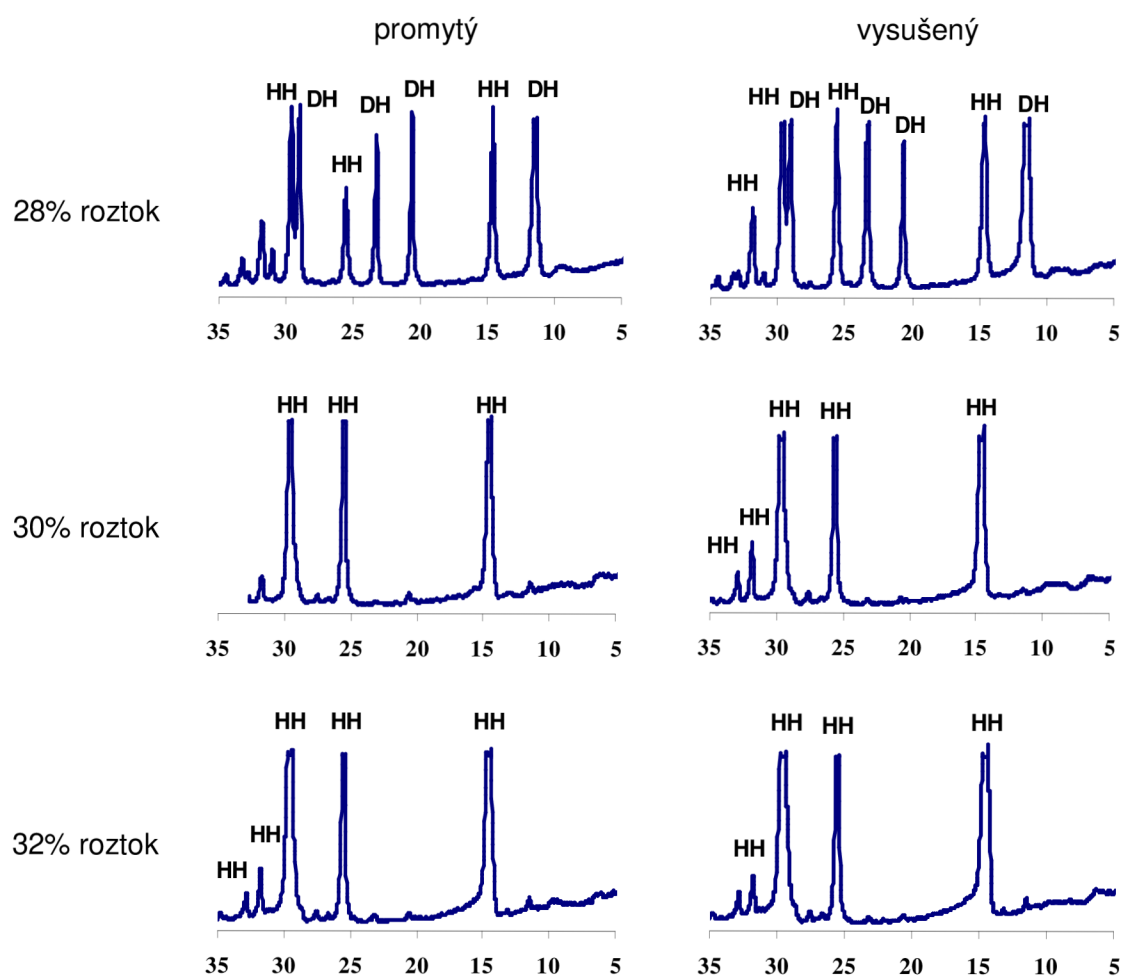
**Obr 81:** Rentgenogramy vzorků, připravených v dehydratačním roztoku NaCl dané koncentrace po promytí a vysušení



**Obr 82:** Rentgenogramy vzorků, připravených v dehydratačním roztoku  $\text{CaCl}_2$  dané koncentrace po době dehydratace 15 minut a 30 minut

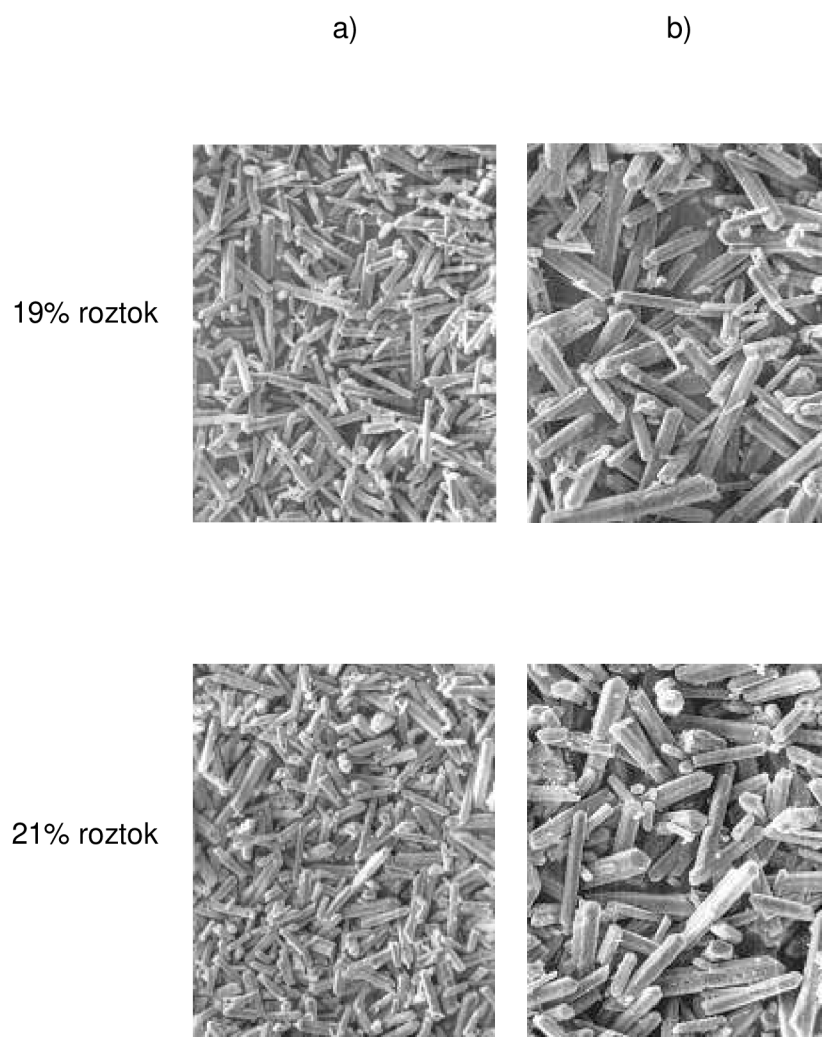


**Obr 83:** Rentgenogramy vzorků, připravených v dehydratačním roztoku CaCl<sub>2</sub> dané koncentrace po době dehydratace 45 minut a 60 minut

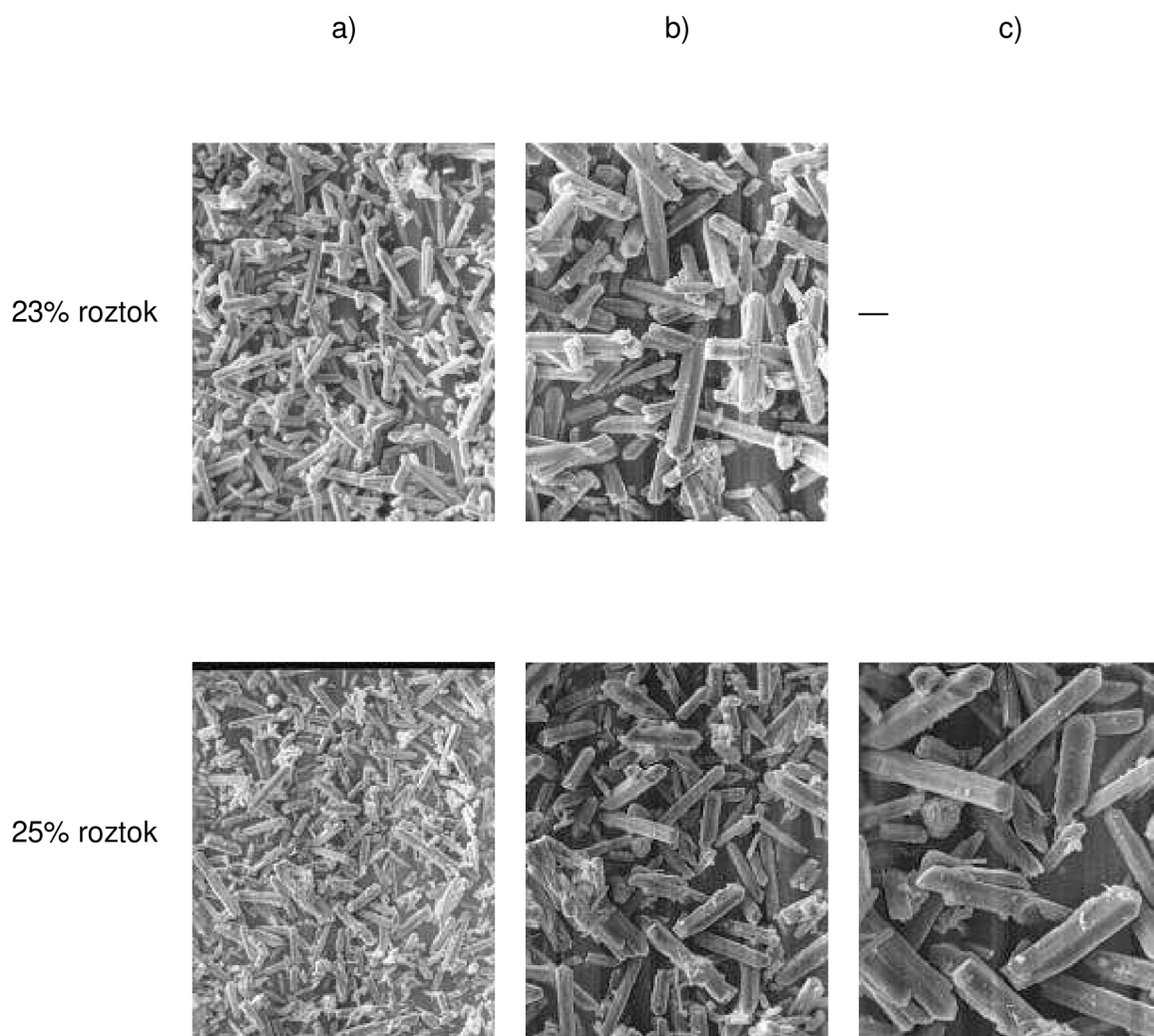


**Obr 84:** Rentgenogramy vzorků, připravených v dehydratačním roztoku  $\text{CaCl}_2$  dané koncentrace po promytí a vysušení

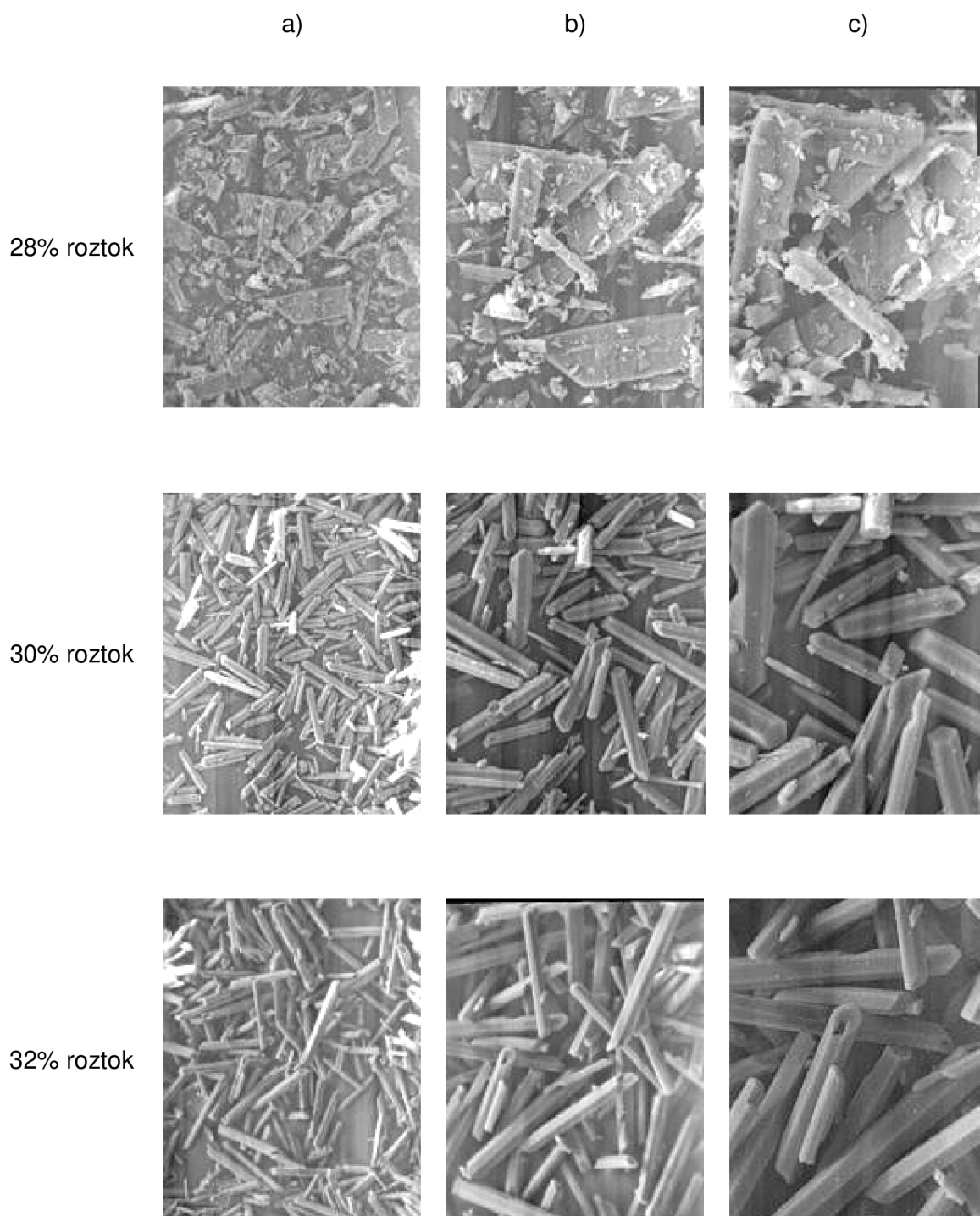




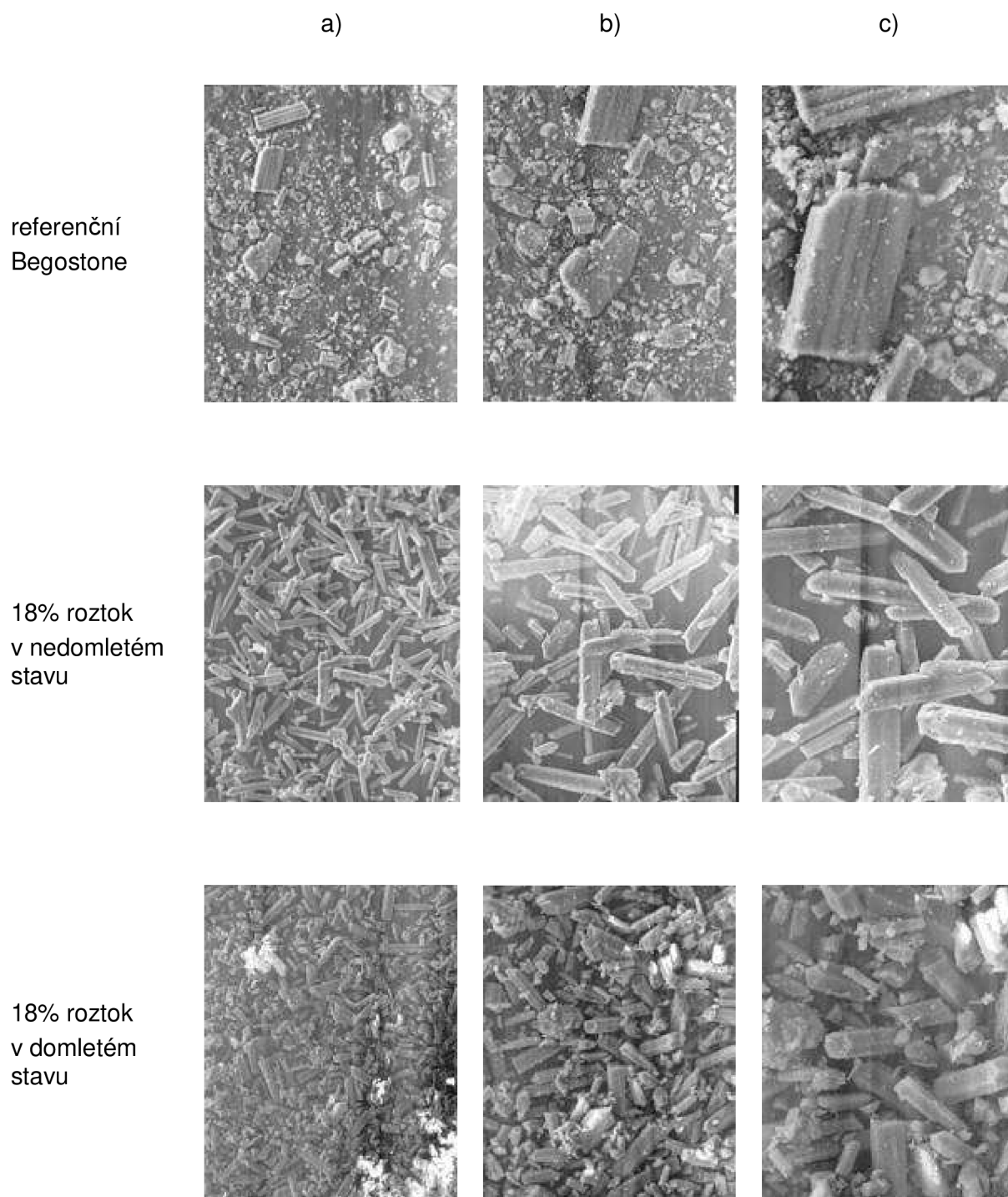
**Obr 85:** Morfologie sáder připravených v dehydratačním roztoku NaCl v daných koncentracích v nedomletém stavu při zvětšení a) 300x, b) 600x



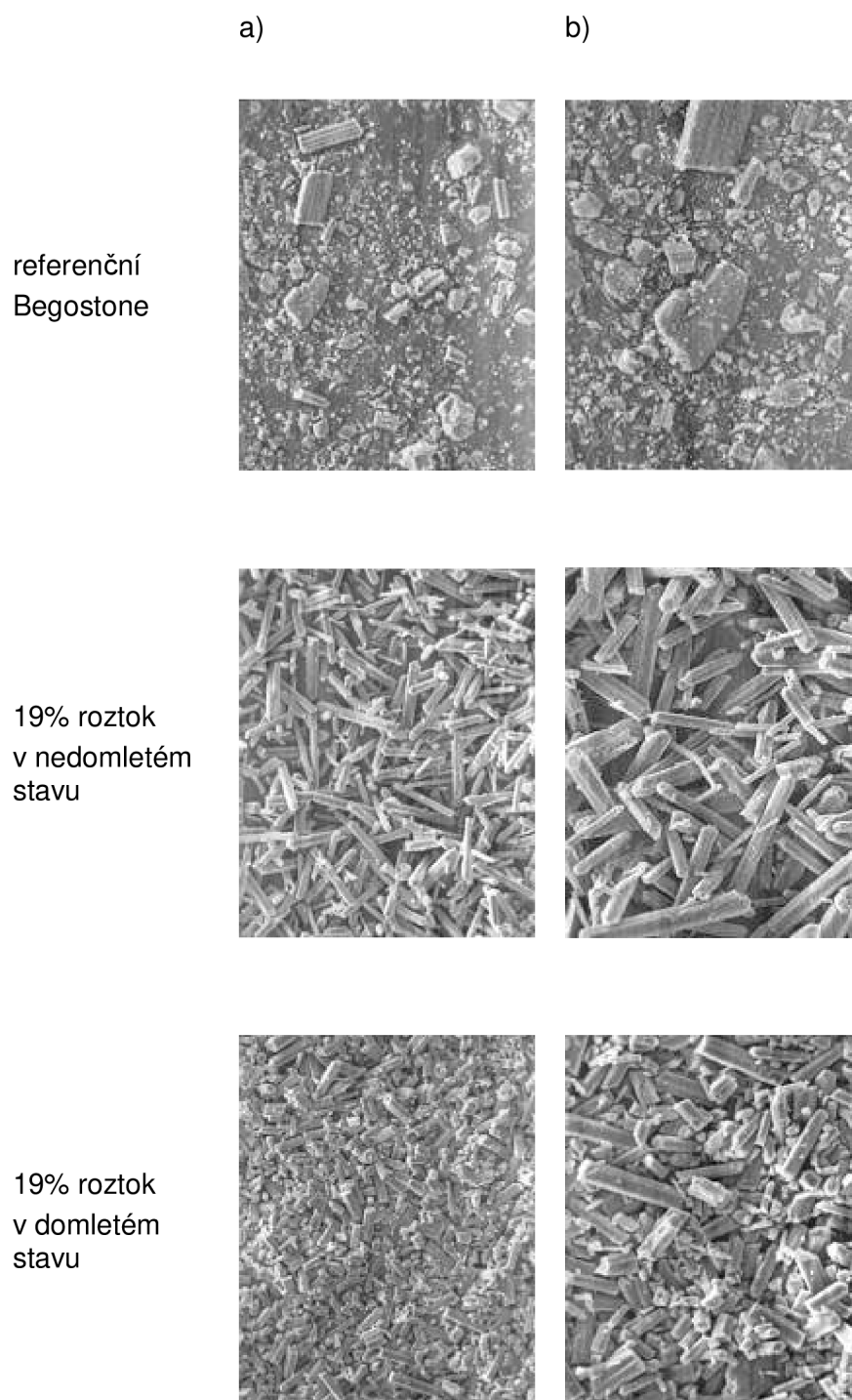
**Obr 86:** Morfologie sáder připravených v dehydratačním roztoku NaCl v daných koncentracích v nedomletém stavu při zvětšení a) 300x, b) 600x, c) 1200x



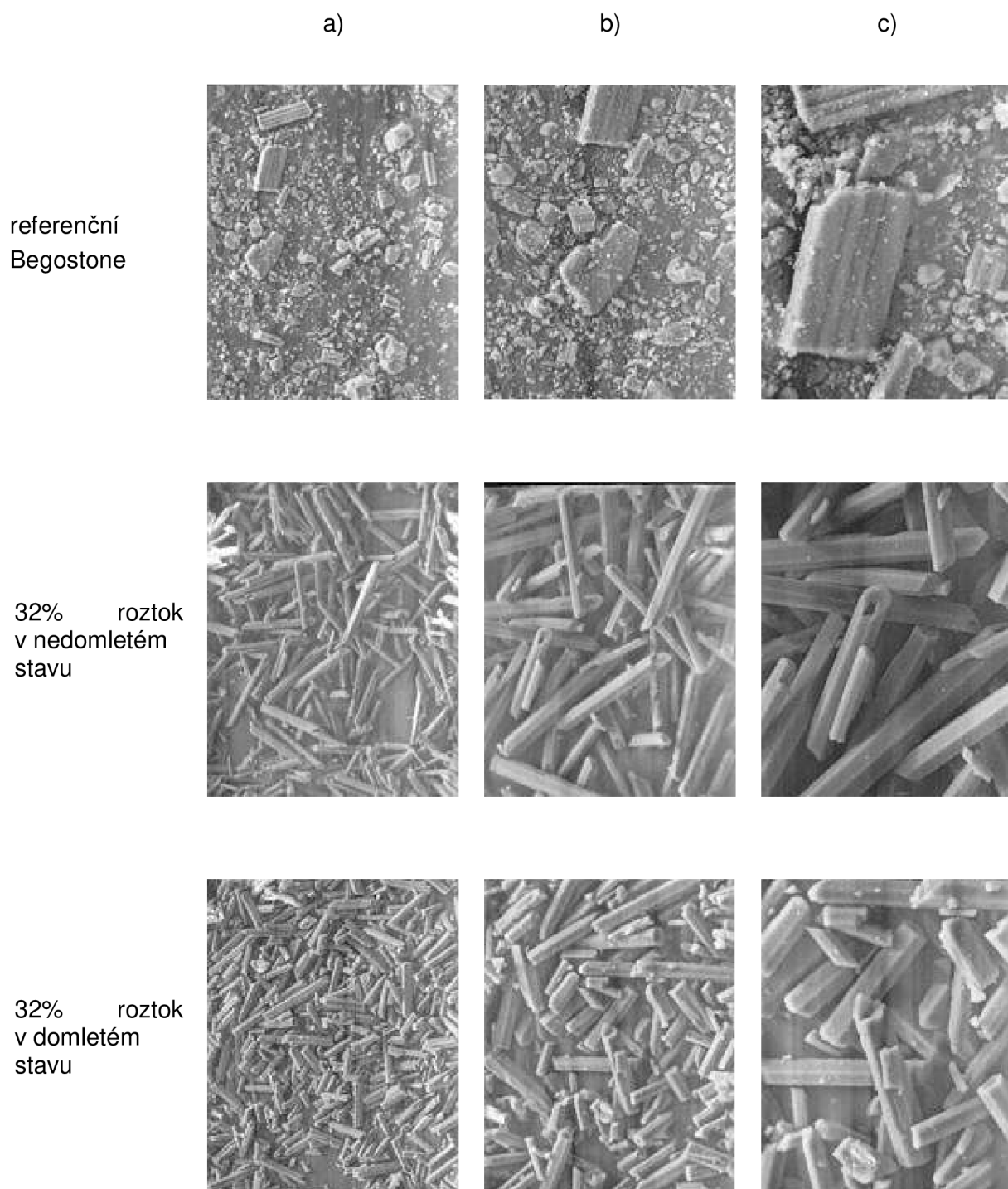
**Obr 87:** Morfologie sáder připravených v dehydratačním roztoku  $\text{CaCl}_2$  v daných koncentracích v nedomletém stavu při zvětšení a) 300x, b) 600x, c) 1200x



**Obr 88:** Morfologie sádry připravené ve směsném roztoku KCl + NaCl o koncentraci 18% v nedomletém a domletém stavu při zvětšení a) 300x, b) 600x, c) 1200x



**Obr 89:** Morfologie sádry připravené v dehydratačním roztoku NaCl o koncentraci 19% v nedomletém a domletém stavu při zvětšení a) 300x, b) 600x



**Obr 90:** Morfologie sádry připravené v dehydratačním roztoku  $\text{CaCl}_2$  o koncentraci 32% v nedomletém a domletém stavu při zvětšení a) 300x, b) 600x, c) 1200x

V rentgenogramech byly identifikovány tyto minerály:

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

U vzorků dehydratovaných v roztoku NaCl došlo při všech koncentracích během 30 minutového dehydratačního intervalu k dokonalé přeměně dihydrátu na hemihydrát. Lze tedy předpokládat, že všechny takto připravené vzorky budou existovat ve formě  $\alpha$ -sádry. Obdobně jako v předchozím však i zde byl patrný vliv koncentrace roztoku na rychlost probíhajícího dehydratačního děje. Tak např. zatímco k úplné dehydrataci došlo při použití 20% roztoku již po 15 minutách, obsahoval vzorek připravený v 19% roztoku ve stejném čase ještě zhruba polovinu dihydrátu, jehož dokonalá přeměna byla pozorována až po 60 minutách. Obdobná závislost na koncentraci byla zřejmá i při použití dehydratačního roztoku na bázi  $\text{CaCl}_2$ . Zatímco 30 i 32% roztok umožnil během dehydratačního 60 minutového intervalu úplnou přeměnu dihydrátu na hemihydrát, byla u vzorku připraveného v 28% roztoku pozorována jen dílčí dehydratační přeměna. U tohoto vzorku pak lze předpokládat, že převážná část přítomného hemihydrátu se bude vyskytovat ve formě beta.

Morfologie všech dehydratačních produktů vzniklých v roztocích na bázi NaCl byla přibližně stejná. Vyznačovala se dobře vyvinutými poměrně subtilními zrny  $\alpha$ -sádry, u nichž byl vliv koncentrace roztoku jen málo zřejmý. Projevoval se jen náznakem toho, že úměrně zvyšující se koncentraci byla zrna poněkud masivnější. Ve skupině vzorků připravených v roztocích na bázi  $\text{CaCl}_2$  byla morfologie dobře vyvinutých automorfních zrn  $\alpha$ -sádry pozorována u produktů dehydratovaných při koncentraci 30 a 32%. Rozdíly mezi oběma vzorky byly přítom minimální. Zcela odlišnou morfologii však vykázal vzorek připravený v 28% roztoku  $\text{CaCl}_2$ , neboť jeho zrna odpovídala převážně hypautomorfně vyvinutému dihydrátu destruovanému trhlinami při jeho dílčí přeměně na  $\beta$ -hemihydrát. U vybraných vzorků bylo rovněž provedeno pozorování morfologie sáder po jejich 10 sekundovém domletí v laboratorním vibračním mlýnku, viz obr. 85, obr. 86 a obr. 87. Ze všech výše uvedených snímků je patrné, že 10 sekundové domletí bylo ve vztahu k referenční sádře Begostone naprosto nedostačující. Zatímco referenční sádra vykázala charakter velmi jemnozrnných xenomorfních částic, byl u domletých vzorků sáder stále dobře patrný jejich původní prizmatický charakter.

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

### **6.3.3. Optimalizace stupně rozdužení $\alpha$ -sádry**

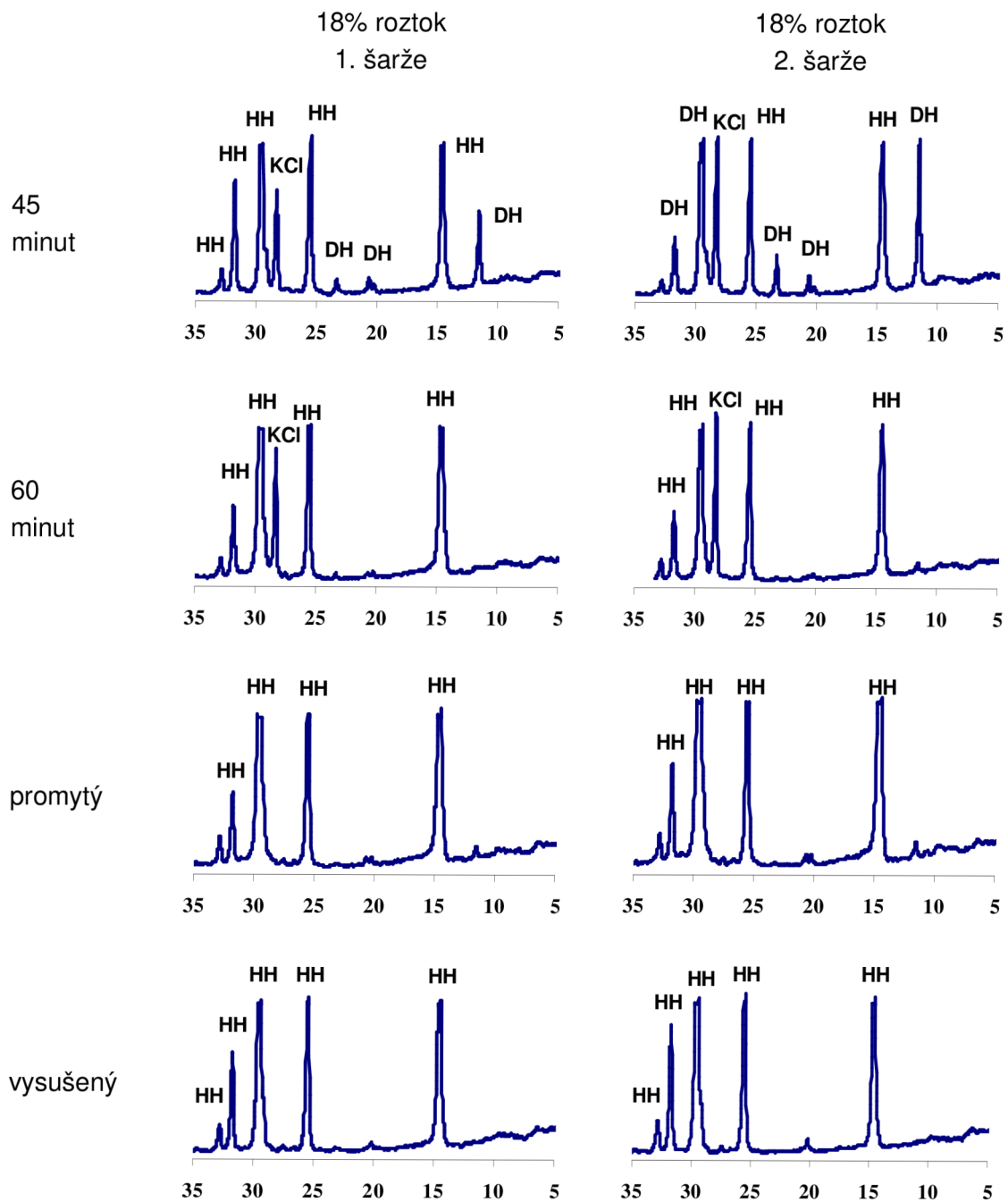
#### **Příprava vzorku**

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

Jelikož výtěžnost z jedné šarže připravené v laboratorním dehydrátoru nepostačovala k realizaci tohoto experimentu, bylo nutné ke stávající 1. šarži, jejíž výsledky jsou interpretovány v kap. 6.3.1, připravit obdobným způsobem i 2. šarži. Kvůli objektivitě přípravy a vyhodnocení dalších zkoušek bylo nejprve nutné posoudit shodu vlastností  $\alpha$ -sádry připravené v 1. a 2. šarži

Průběh dehydratace vzorků sádry, připravené v 1. a 2. šarži, je dokumentován rentgenogramy na obr. 91. Z jejich pozorování vyplývá, že kinetika dehydratačního procesu byla v obou případech obdobná.





**Obr 91:** Rentgenogramy vzorků, připravených ve směsném roztoku (75% KCl + 25% NaCl) dané koncentrace po době dehydratace 45 minut, 60 minut a dále po promytí a vysušení



Technologické vlastnosti obou šarží uvádí tab. 30.

**Tab.30:** Technologické vlastnosti sáder připravených ve směsném roztoku KCl a NaCl o koncentraci 18% v nedomletém stavu (2 šarže)

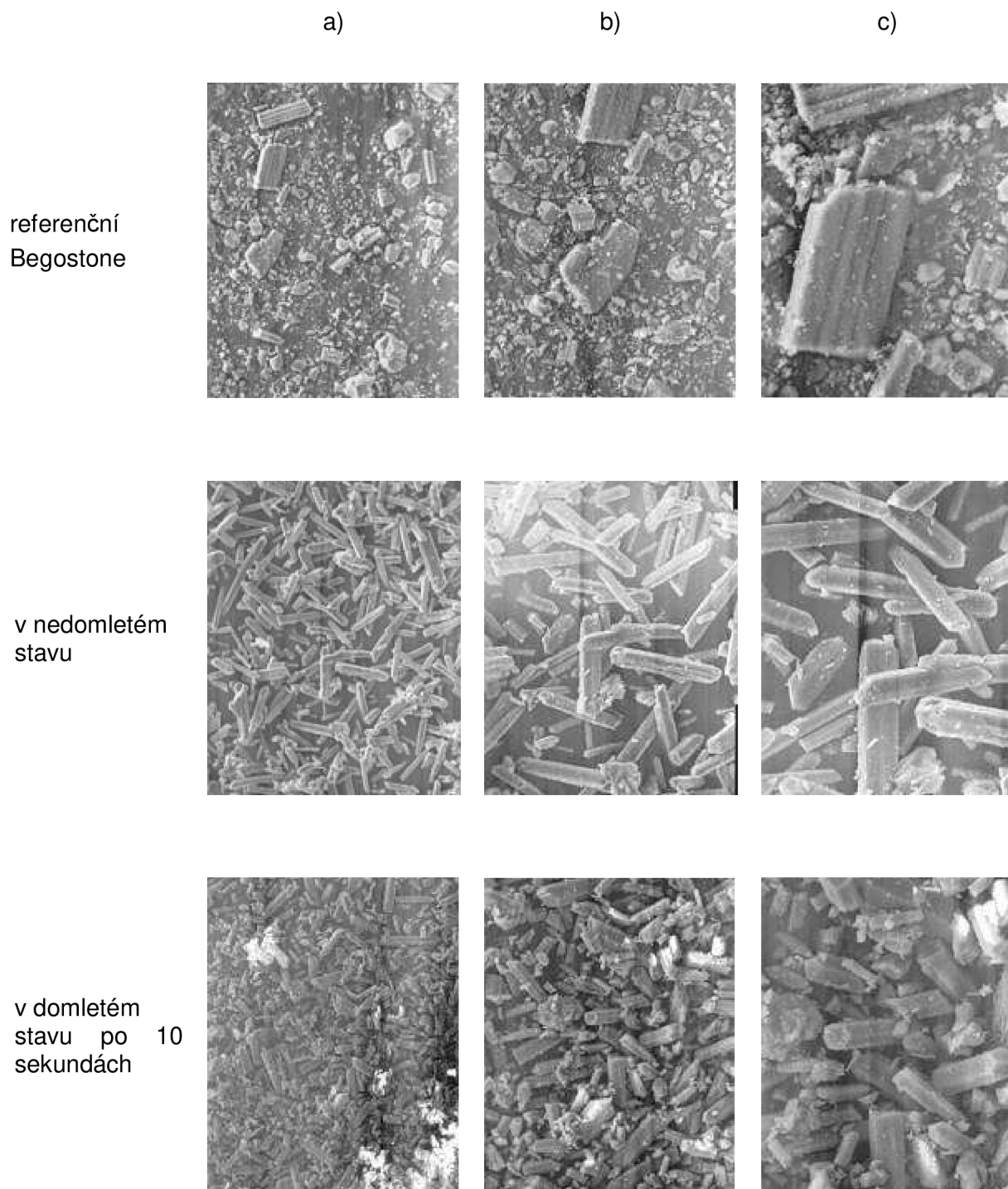
| Sledovaná vlastnost                         |       |       |
|---|-------|-------|
|   | G.7.1 | G.7.2 |
| Koncentrace směsného roztoku KCl a NaCl [%] | 18    | 18    |
| Sítový rozbor                               |       |       |
| zbytek na síť 0,08 mm [%]                   | 0,32  | 0,36  |
| zbytek na síť 0,063 mm [%]                  | 0,14  | 0,12  |
| Tuhnutí                                     |       |       |
| vodní součinitel [-]                        | 0,90  | 0,875 |
| počátek tuhnutí [min:sec]                   | 14:00 | 14:15 |
| doba tuhnutí [min:sec]                      | 19:15 | 19:30 |
| Pevnost                                     |       |       |
| v tlaku [MPa]                               | 8,2   | 8,9   |
| v tahu za ohybu [MPa]                       | 0,7   | 0,9   |
| Objemová hmotnost                           |       |       |
| sypaná hmotnost [kg.m <sup>-3</sup> ]       | 770   | 760   |
| objemová hmotnost [kg.m <sup>-3</sup> ]     | 970   | 950   |

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

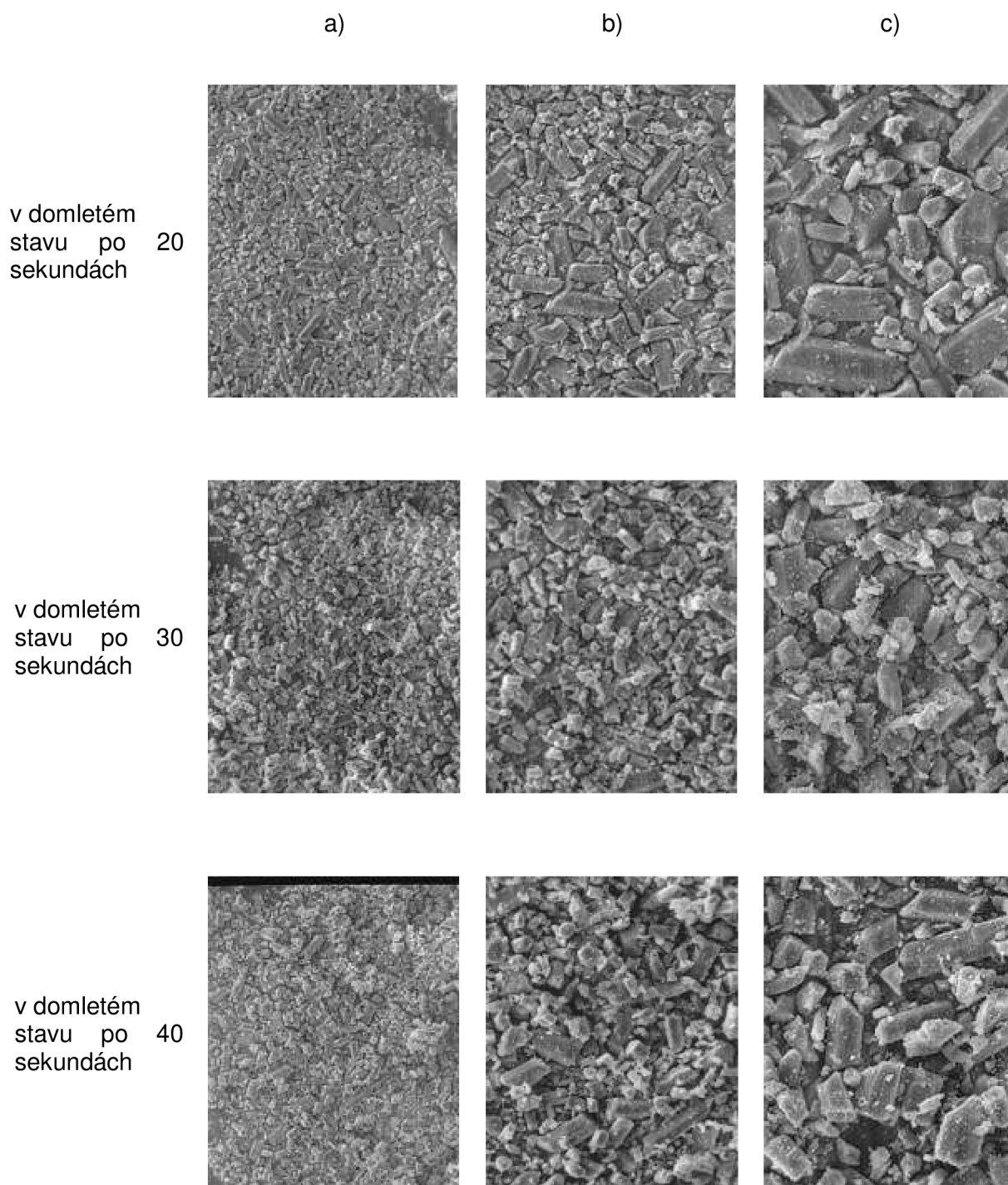
Vzhledem k tomu, že obě šarže sádry připravené ve směsném roztoku 75% KCl a 25% NaCl o koncentraci 18% vykázaly shodné mineralogické složení, morfologii i technologické vlastnosti, byly dále zhomogenizovány a takto použity k navazujícím experimentálním pracím.

## Morfologie domílaných sáder

Morfologie domílaných sáder byla posuzována pomocí přímého pohledu elektronovou rastrovací mikroskopií při zvětšení 300x, 600x, a 1200x, viz obr. 93 a 94.



**Obr 93:** Morfologie sádry připravené v směsném roztoku (75% KCl + 25% NaCl) o koncentraci 18% v nedomletém a domletém stavu při zvětšení a) 300x, b) 600x, c) 1200x



**Obr 94:** Morfologie sádry připravené v směsném roztoku (75% KCl + 25% NaCl) o koncentraci 18% v domletém stavu při zvětšení a) 300x, b) 600x, c) 1200x

Jak je ze snímků patrné, domletí po dobu 10 sekund vedlo k poměrně výraznému zkrácení původních prizmatických zrn. S prodlužujícím se mlecím časem se prizmatická zrna sice ještě poněkud zkracovala, zároveň však poměrně značně narůstal podíl submikroskopických xenomorfních částic. Uvedené pozorování vede k závěru, že použitý

laboratorní vibrační mlýnek není principiálně vhodný k rozduřování relativně měkkých zrn sádry, neboť namísto postupného zkracování dlouhých prizmatických zrn vede od určitého okamžiku již jen ke zvětšování podílu submikroskopických částic vznikajících vzájemným otěrem mikro a makroskopických zrn. Submikroskopické částice pak budou, obdobně jako u  $\beta$ -sádry či anhydritu III, negativně ovlivňovat technologické vlastnosti i celkové chování takto upravené sádry.

## Technologické vlastnosti

Technologické vlastnosti sádry rozduřené v laboratorním vibračním mlýnku po dobu 10 až 40 sekund včetně referenčního vzorku nerozduřené sádry a referenčního vzorku komerčně vyráběné sádry Begostone uvádí tab. 31.

**Tab.31:** Technologické vlastnosti sáder připravených ve směsném roztoku KCl a NaCl o 18% koncentraci v závislosti na době mletí

| Sledovaná vlastnost                     | Označení vzorku |       |       |       |       |       |
|---|-----------------|-------|-------|-------|-------|-------|
|   | Begostone       | G.8.1 | G.8.2 | G.8.3 | G.8.4 | G.8.5 |
| Doba mletí [sec]                        |                 | 0     | 10    | 20    | 30    | 40    |
| Síťový rozbor                           |                 |       |       |       |       |       |
| zbytek na síti 0,08 mm [%]              | 2,18            | 0,32  | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  |
| zbytek na síti 0,063 mm [%]             | 2,00            | 0,14  | 0,50  | 0,52  | 0,49  | 0,48  |
| Tuhnutí                                 |                 |       |       |       |       |       |
| vodní součinitel [-]                    | 0,30            | 0,90  | 0,475 | 0,475 | 0,45  | 0,425 |
| počátek tuhnutí [min:sec]               | 11:45           | 14:00 | 6:30  | 3:30  | 2:15  | 2:00  |
| doba tuhnutí [min:sec]                  | 12:30           | 19:15 | 8:30  | 5:00  | 3:15  | 2:30  |
| Pevnosti                                |                 |       |       |       |       |       |
| v tlaku [MPa]                           | 31,1            | 8,2   | 15,3  | 21,2  | 21,5  | 21,7  |
| v tahu za ohybu [MPa]                   | 10,8            | 0,7   | 2,8   | 2,8   | 2,9   | 2,8   |
| Hmotnosti                               |                 |       |       |       |       |       |
| sypaná hmotnost [kg.m <sup>-3</sup> ]   | 1160            | 770   | 1080  | 1090  | 1090  | 1100  |
| objemová hmotnost [kg.m <sup>-3</sup> ] | 1690            | 970   | 1310  | 1320  | 1340  | 1350  |

Na základě výsledků uvedených v tabulce lze říci:

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

## **6.4. Optimalizace poměru dávkování mezi sádrovcem a dehydratačním roztokem**

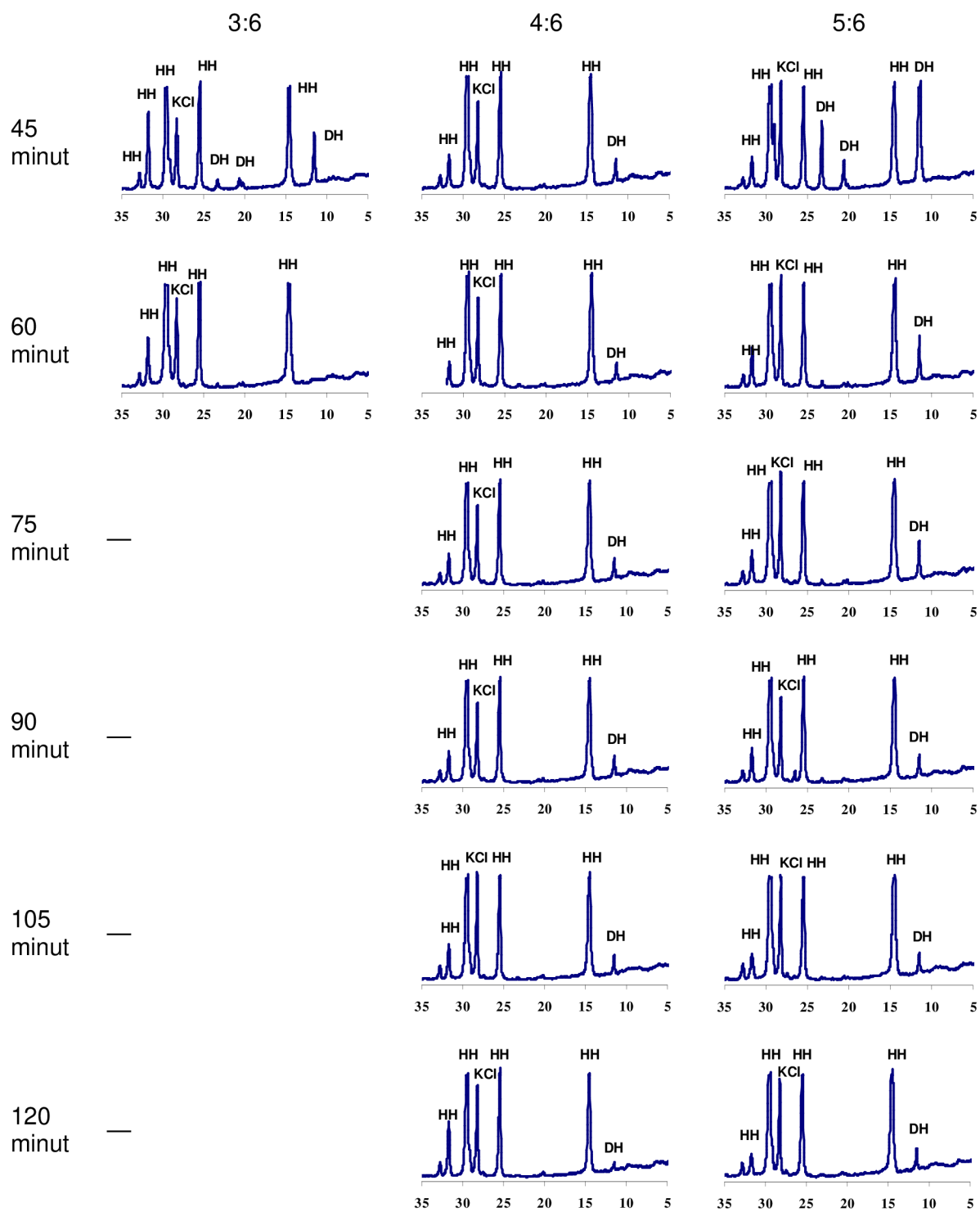
Optimalizace poměru dávkování mezi vstupním sádrovcem a dehydratačním roztokem byla uskutečněna pro směsný roztok na bázi 75% KCl a 25% NaCl, který byl připraven ve dvou koncentracích, a to 18 a 20%.

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

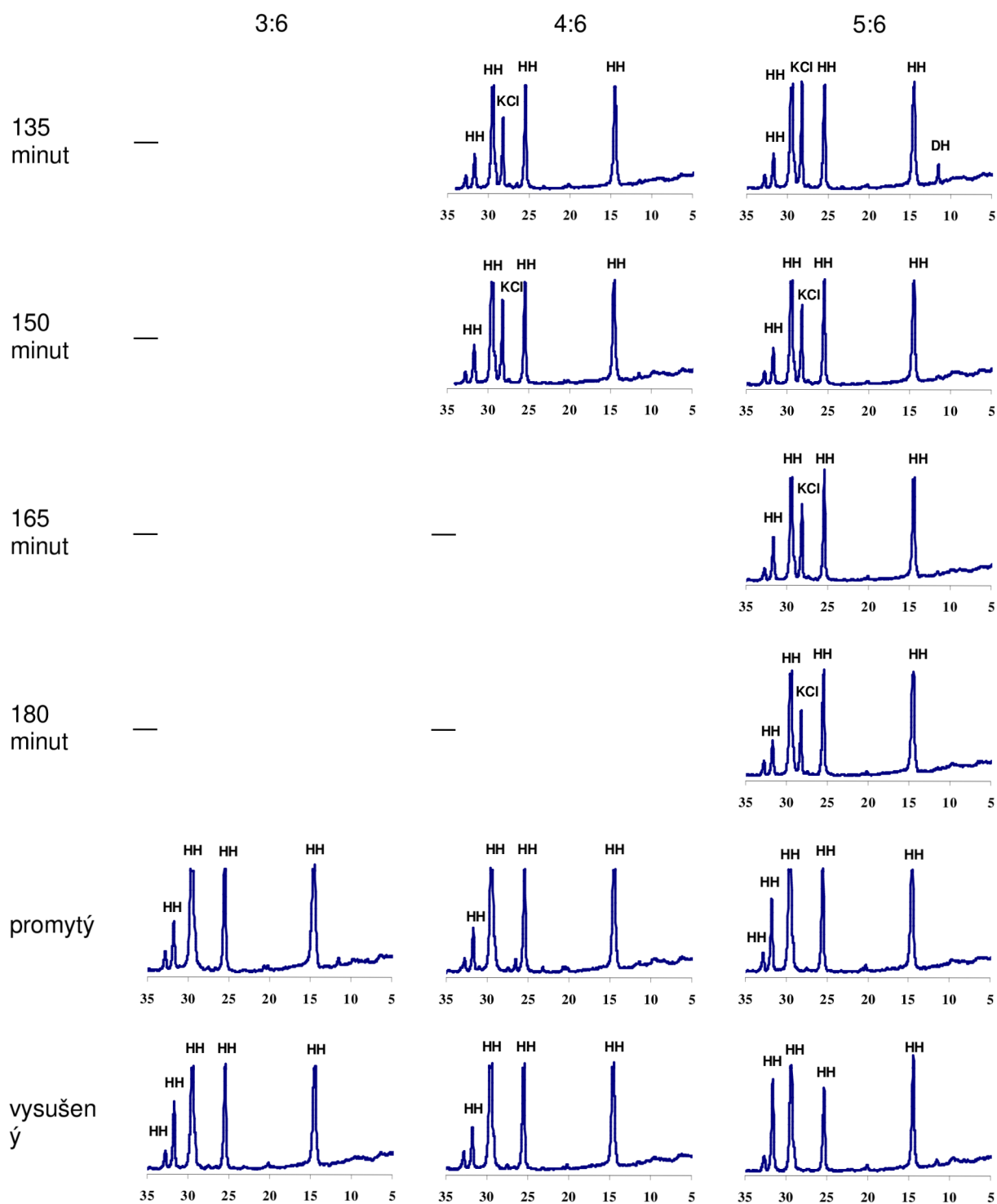
### **6.4.1 Kinetika dehydratačního procesu**

Kinetika dehydratačního procesu v závislosti na poměru dávkování sádrovce a dehydratačního roztoku byla sledována na základě vyhodnocení mineralogického složení semiproduktů odebíraných během dehydratace v 15 časových minutových intervalech. Současně bylo kontrolně vyhodnoceno i mineralogické složení vzniklého produktu, a to jednak hned po jeho promytí a dále po závěrečném vysušení, viz rentgenogramy na obr. 95 až obr. 98. Z vyhodnocení tohoto experimentu vyplývající nutnou dobu přeměny dihydrátu na hemihydrát uvádí tab. 32.

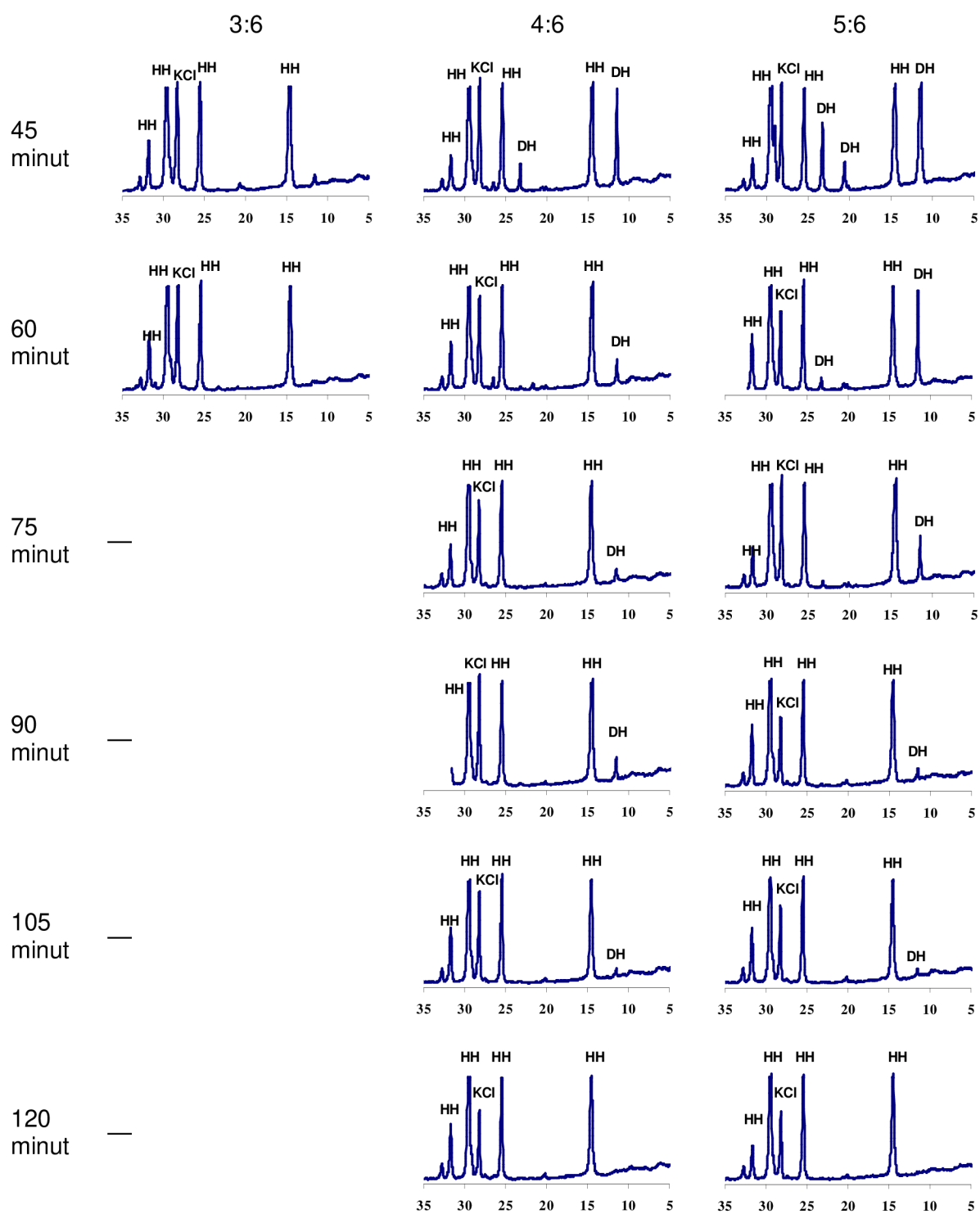




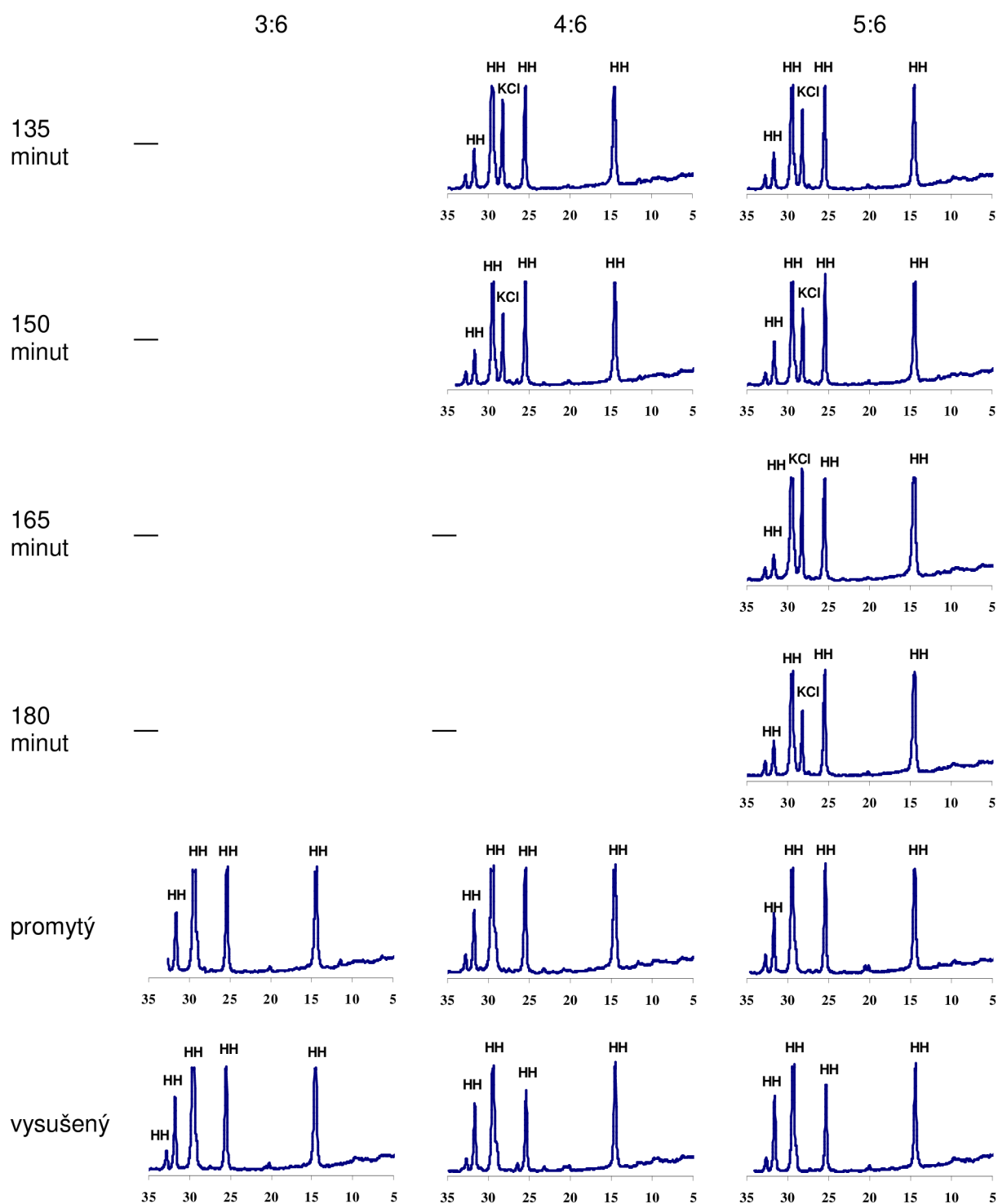
**Obr 95:** Rentgenogramy vzorků, připravených ve směsném roztoku KCl a NaCl o koncentraci 18% odebíraných během dehydratace v 15 minutových časových intervalech při různém dávkovacím poměru (sádrovec: roztoku)



**Obr 96:** Rentgenogramy vzorků, připravených ve směsném roztoku KCl a NaCl o koncentraci 18% odebíraných během dehydratace v 15 minutových časových intervalech při různém dávkovacím poměru (sádrovec: roztok)



**Obr 97:** Rentgenogramy vzorků, připravených ve směsném roztoku KCl a NaCl o koncentraci 20% odebíraných během dehydratace v 15 minutových časových intervalech při různém dávkovacím poměru (sádrovec: roztok)



**Obr 98:** Rentgenogramy vzorků, připravených ve směsném roztoku KCl a NaCl o koncentraci 20% odebíraných během dehydratace v 15 minutových časových intervalech při různém dávkovacím poměru (sádrovec: roztok)

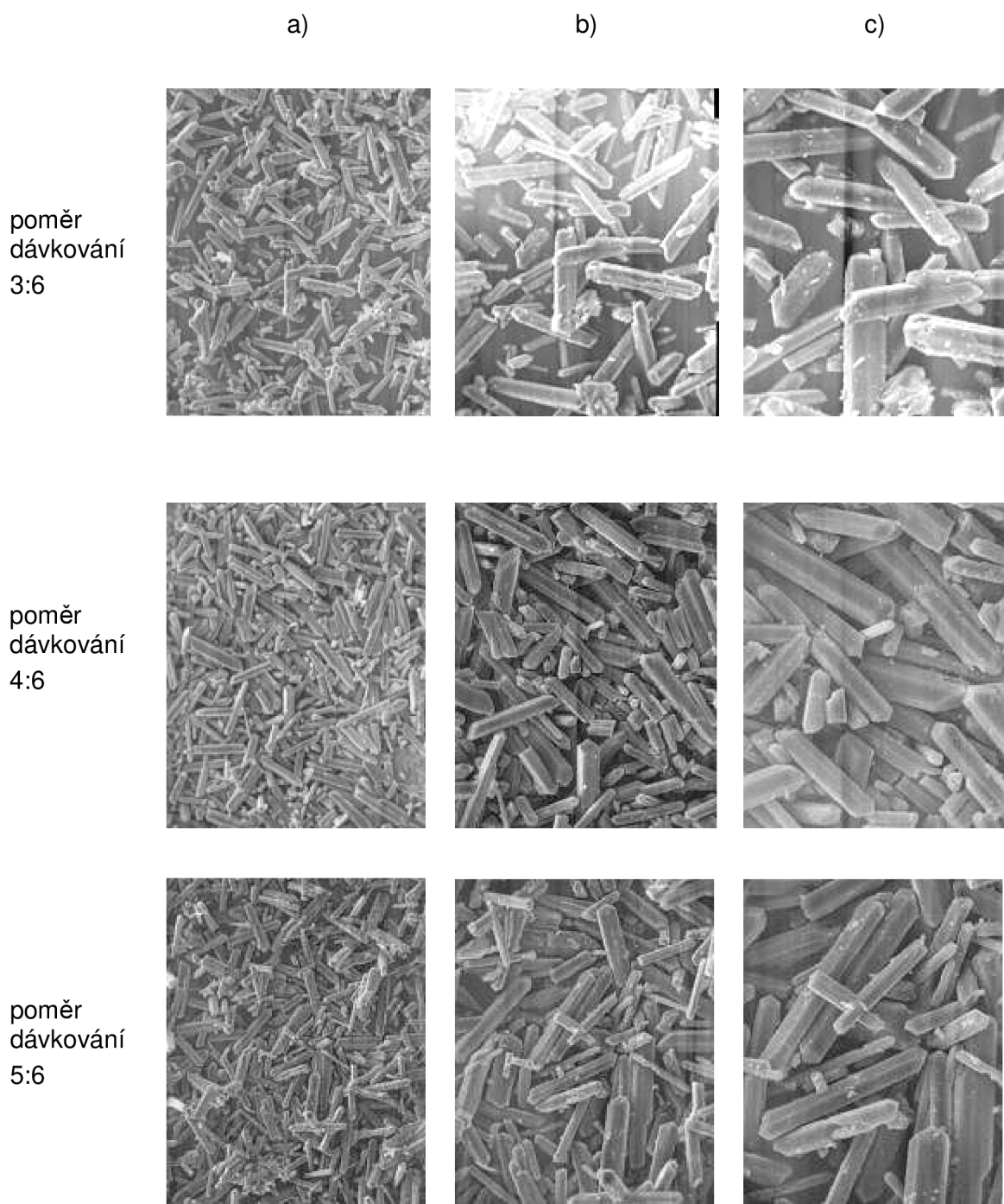
**Tab.32:** Vliv poměru dávkování vstupního sádrovce a dehydratačního roztoku na dobu přeměny dihydrátu na hemihydrát

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

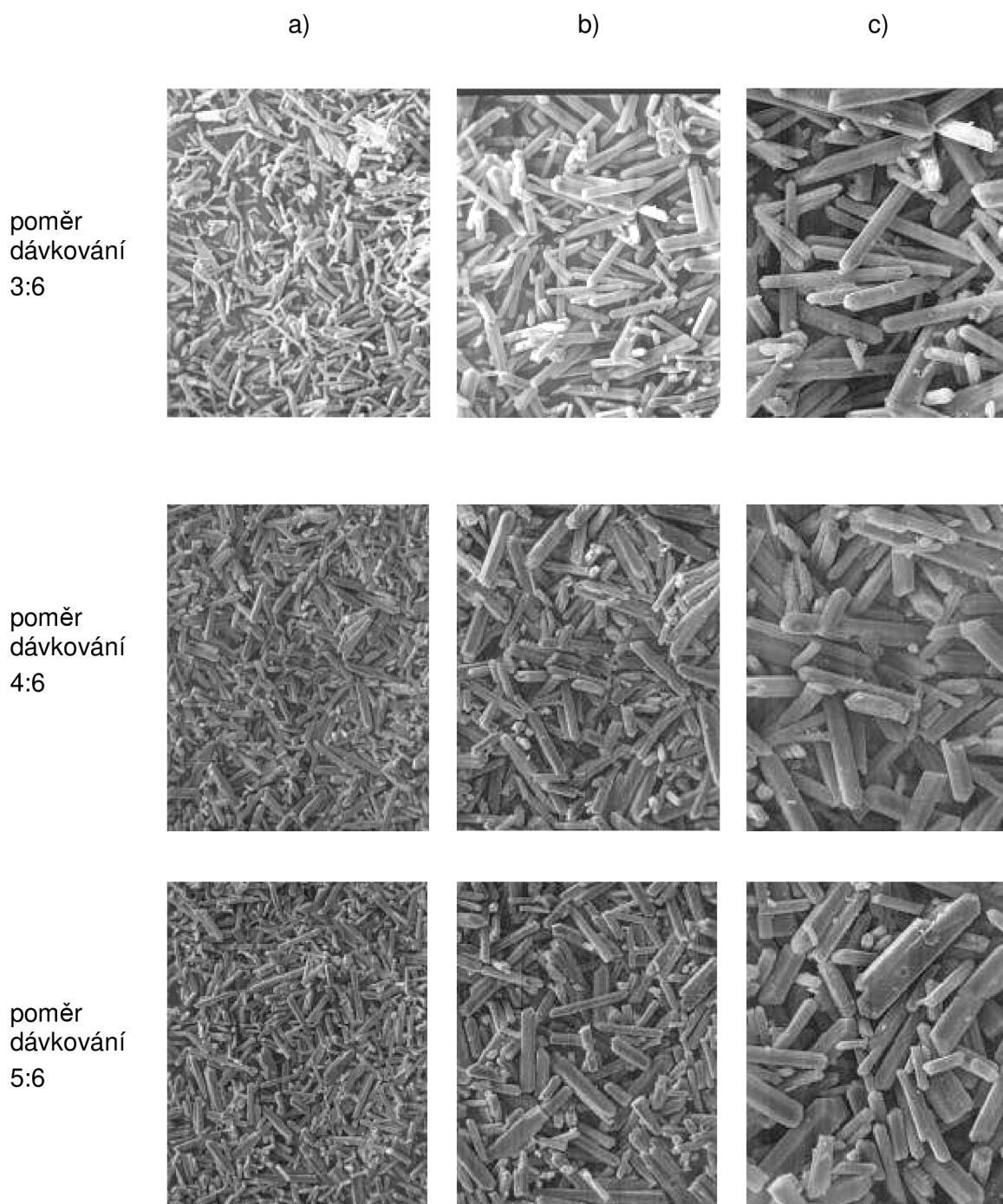
Jak je z tabulky patrné, dochází vlivem zvýšené dávky sádrovce v dehydratační suspenzi k prodloužení nutné doby dehydratace z původních 45 minut u 20% roztoku, resp. 60 minut u 18% roztoku až na 120 minut u 20% roztoku, resp. 150 minut u 18% roztoku. Z uvedeného vyplývá, že kinetika dehydratačního procesu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

#### 6.4.2. Morfologie sáder

Změna dávkování sádrovce do dehydratační suspenze se projevila i určitou změnou morfologie, resp. změnou velikosti prizmatických částic  $\alpha$ -sádry. Ze snímků pořízených elektronovou mikroskopií, viz obr. 99 a obr. 100, je zřejmé, že největší rozdíly vykazují sádrová zrna vzniklá v 18% a ve 20% dehydratačním roztoku.



**Obr 99:** Morfologie sáder připravených ve směsných roztocích KCl a NaCl o koncentraci 18% s různým poměrem dávkování sádrovce a roztoku při zvětšení a) 300x, b) 600x, c) 1200x



**Obr 100:** Morfologie sáder připravených ve směsných roztocích KCl a NaCl o koncentraci 20% s různým poměrem dávkování sádrovce a roztoku při zvětšení a) 300x, b) 600x, c) 1200x

Z hlediska poměru dávkování byla při dehydrataci ve 20% roztoku vlivem nejkratší doby přeměny nejvíce subtilní zrna sádry připravená při poměru sádrovec: roztoku 3:6. Se zvyšující se dávkou sádrovce pak vznikala zrna poněkud masivnější, avšak ještě ani při

oměru 5:6 vznikající prizmatická zrna nedosahovala mohutnosti částic vzniklých v dehydratačním roztoku o koncentraci 18%.

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

### 6.4.3. Technologické vlastnosti

Vliv poměru dávkování mezi sádrovcem a dehydratačním roztokem na technologické vlastnosti sáder připravených v jednotlivých dehydratačních roztocích je uveden v tab. 33 a tab. 34.

**Tab.33:** Technologické vlastnosti sáder připravených ve směsném roztoku KCl + NaCl o koncentraci 18% s různým poměrem dávkování sádrovce a roztoku při dehydrataci v nedomletém stavu

| Sledovaná vlastnost                     | Označení vzorku |       |       |       |
|---|-----------------|-------|-------|-------|
|   | Begostone       | G.9.1 | G.9.2 | G.9.3 |
| Poměr dávkování sádrovce a roztoku      |                 | 3:6   | 4:6   | 5:6   |
| Síťový rozbor                           |                 |       |       |       |
| zbytek na síť 0,08 mm [%]               | 2,18            | 0,32  | 0,16  | 0,23  |
| zbytek na síť 0,063 mm [%]              | 2,00            | 0,14  | 0,06  | 0,07  |
| Tuhnutí                                 |                 |       |       |       |
| vodní součinitel [-]                    | 0,30            | 0,90  | 0,80  | 0,80  |
| počátek tuhnutí [min:sec]               | 11:45           | 14:00 | 15:45 | 14:45 |
| doba tuhnutí [min:sec]                  | 12:30           | 19:15 | 20:30 | 18:30 |
| Pevnosti                                |                 |       |       |       |
| v tlaku [MPa]                           | 31,1            | 8,2   | 12,5  | 10,4  |
| v tahu za ohybu [MPa]                   | 10,8            | 0,7   | 2,5   | 2,3   |
| Hmotnosti                               |                 |       |       |       |
| sypaná hmotnost [kg.m <sup>-3</sup> ]   | 1160            | 770   | 760   | 790   |
| objemová hmotnost [kg.m <sup>-3</sup> ] | 1690            | 970   | 1110  | 1070  |



**Tab.34:** Technologické vlastnosti sáder připravených ve směsném roztoku KCl + NaCl o koncentraci 20% s různým poměrem dávkování sádrovce a roztoku při dehydrataci v nedomletém stavu

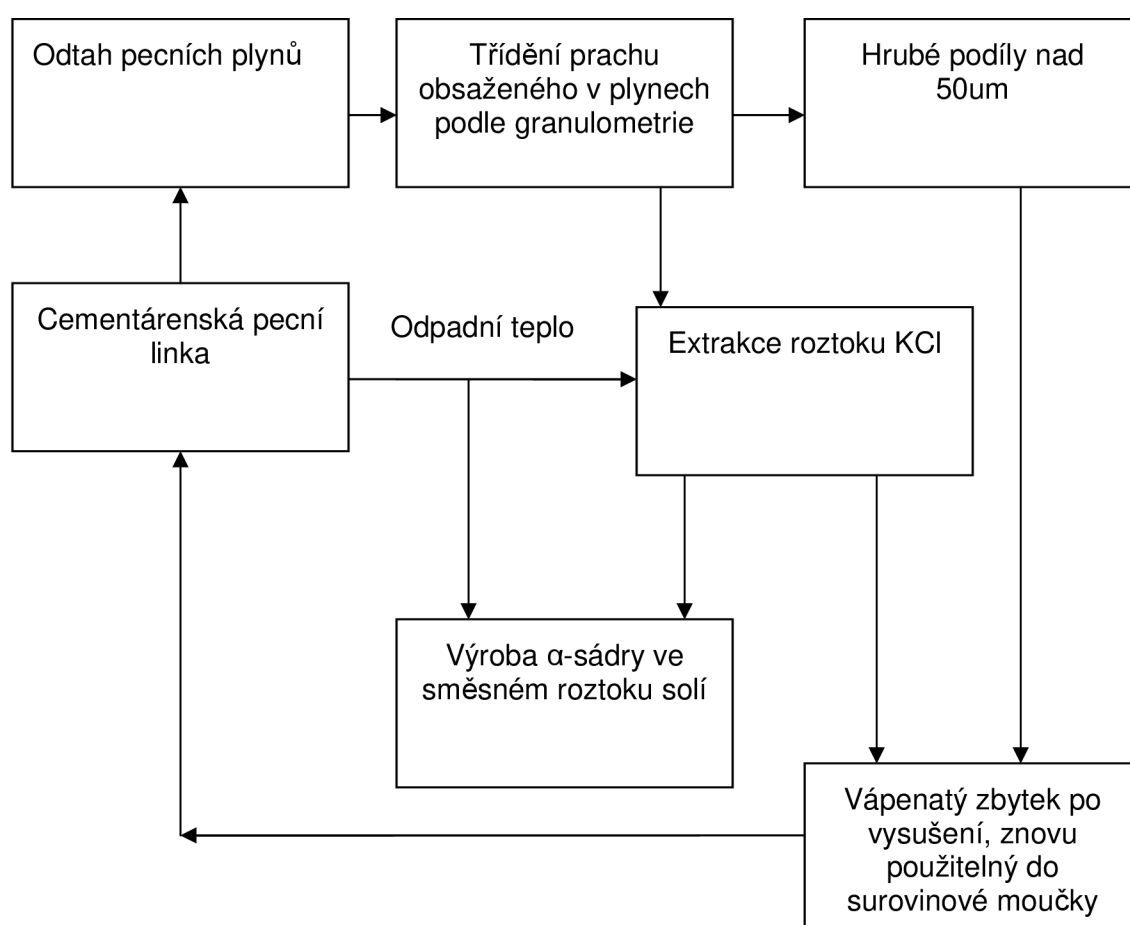
| Sledovaná vlastnost                     | Označení vzorku |        |        |        |
|---|-----------------|--------|--------|--------|
|   | Begostone       | G.10.1 | G.10.2 | G.10.3 |
| Poměr dávkování sádrovce a roztoku      |                 | 3:6    | 4:6    | 5:6    |
| Sítový rozbor                           |                 |        |        |        |
| zbytek na síť 0,08 mm [%]               | 2,18            | 0,50   | 0,21   | 0,14   |
| zbytek na síť 0,063 mm [%]              | 2,00            | 0,18   | 0,12   | 0,10   |
| Tuhnutí                                 |                 |        |        |        |
| vodní součinitel [-]                    | 0,30            | 0,85   | 0,825  | 0,825  |
| počátek tuhnutí [min:sec]               | 11:45           | 19:30  | 12:00  | 12:45  |
| doba tuhnutí [min:sec]                  | 12:30           | 24:30  | 16:00  | 18:45  |
| Pevnosti                                |                 |        |        |        |
| v tlaku [MPa]                           | 31,1            | 7,9    | 7,3    | 10,7   |
| v tahu za ohybu [MPa]                   | 10,8            | 0,9    | 1,6    | 1,9    |
| Hmotnosti                               |                 |        |        |        |
| sypná hmotnost [kg.m <sup>-3</sup> ]    | 1160            | 700    | 660    | 660    |
| objemová hmotnost [kg.m <sup>-3</sup> ] | 1690            | 970    | 970    | 1060   |

Na základě výše uvedených výsledků lze konstatovat:

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

## 6.5. Návrh sdružené výroby $\alpha$ -sádry a portlandského cementu

Jelikož zbytek odprašků po vyloužení chloridových, event. síranových solí lze vrátit na surovinovou stranu cementářské pecní linky, je možné konstatovat, že využití chloridových odprašků pro přípravu dehydratačního roztoku k výrobě  $\alpha$ -sádry představuje komplexní využití tohoto odpadu. S ohledem na značný podíl odpadního tepla při provozu cementářského pecního systému lze obě tyto technologie propojit, a tím docílit výrazné úspory energie, viz schéma na obr. 101.



**Obr 101:** Návrh sdružené výroby  $\alpha$ -sádry a portlandského cementu

## 7. DISKUZE VÝSLEDKŮ

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

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

Kvůli dostatečné čistotě chloridového výluhu je nutné realizovat vždy jednostupňovou extrakci, protože během sekundárního loužení odprašků dochází k extrakci větší části alkalických síranů, a tím znehodnocení roztoku chloridu draselného. Výtěžnost extrahovaného KCl z odebraných vzorků odprašků se pohybovala kolem 15%, což je pro potřeby technologie výroby  $\alpha$ -sádry v roztoku solí postačující. Zároveň lze konstatovat, že při dobře vedeném dvojnásobném vyluhování odprašků dojde díky rozdílným rozpustnostem k vytěžení dvou téměř čistých solí, tj. v prvním stupni chloridu draselného a ve druhém stupni síranu draselného s event. nízkou příměsí síranu sodného. Zbylá surovina po provedeném prvním stupni extrakce je zbavena více než dvou třetin původně přítomných chloridů. Sírany v něm obsažené, včetně zbytkových chloridů, mohou být bez problému odstraněny druhým stupněm extrakce, po jehož realizaci je možno extrakční zbytek, tvořený prakticky již jen surovinovou moučkou v různém stupni výpalu, vrátit zpět do cementářské surovinové báze.

Provedenými zkouškami dehydratace sádrovce v roztocích na bázi KCl bylo potvrzeno, že samotný chlorid draselný je díky své elektrochemické povaze pro tento účel zcela nevhodný. Vlivem vysoké pohyblivosti draslíku ( $7,62 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1}$ ) bude totiž jeho

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

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

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

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

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

## ZÁVĚR

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

Důležitým výstupem experimentálních prací bylo vypracování postupu loužení výše zmiňovaných odprašků, kterým je získáván téměř čistý roztok chloridu draselného. Jelikož

při správně vedené extrakci je zbytek po loužení tvořen kalcinovanou surovinou prakticky prostou alkalických solí, kterou je možné bez problémů vrátit zpět na surovinovou stranu pece, představuje navrhované zpracování chloridových odprašků komplexní způsob využití tohoto odpadu.

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

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

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

## Literatura

- [1] VAVŘÍN, F.: *Maltoviny*, Brno: VUT Brno, 1987. 240 s. ISBN 80-5417-0215-1
- [2] BRANDŠTETR, J.; ŠAUMAN, Z.: *Teorie struktury stavebních látek*, VUT Brno 1979. 258 s.
- [3] HLAVÁČ, J.: *Základy technologie silikátů*, SNTL 1988. 516 s.
- [4] ŠATAVA, V.: *Úvod do fyzikální chemie silikátů* SNTL 1965. 407 s.
- [5] ŠKVÁRA, F., *Technologie anorganických pojiv I*, VŠCHT, Praha, 1995. 150 s. ISBN 978-80-708-0224-3
- [6] LACH, V. ; DAŇKOVÁ, M.: *Mikrostruktura stavebních látek*, VUT Brno 1991, 178 s. ISBN 978-80-214-0309-3
- [7] SVOBODA, L. a kol. *Stavební hmoty*. 1. vyd. Bratislava: Jaga group, 2005. 471 s. ISBN 80-8076-007-1.
- [8] MOORE, W. J: *Fyzikální chemie* SNTL 1979. 974 s.
- [9] SCHULZE, W., Tischnet, W., Lach, V., Ettel, P., *Necementové malty a betony*, SNTL, Praha, 1990. 271 s. ISBN 978-80-030-0188-0
- [10] LOSOS, L., BAVENA, M., *Štukatérství*, nakladatelství GRADA, Praha 2010, ISBN 978-80-247-2175-0
- [11] FRIDRICHOVÁ, M., NOVÁK, J., DVOŘÁKOVÁ, V. Možnost retardace hemihydrátové sádry, Retardation of setting of hemihydrate gypsum. In *Hoffmann, O. X.Silichem. Symposium on Science and Research in The Chemistry and Technology Application*. 1st ed.Brno:VUT v Brně Fakulta stavební, 2000, ISBN 80-214-1643-2, p.35-36.
- [12] FRIDRICHOVÁ, M., KULÍSEK, K., ZELENKOVÁ, R. Studium tvorby  $\alpha$ -sádry, The study of  $\alpha$ -gypsum formation. In *Hoffmann, O. X.Silichem. Symposium on Science and Research in The Chemistry and Technology Application*. 1st ed.Brno:VUT v Brně Fakulta stavební, 2000, ISBN 80-214-1643-2, p.41-42.
- [13] FRIDRICHOVÁ, M. GREGOROVÁ, A. ŘIČÁNEK, M. Využití energosádrovce pro přípravu  $\alpha$ -sádry. In *Paříková, M. Informační zpravodaj 3/4 Sborník přednášek ze semináře „Vápno, cement, ekologie“* 1sted.Skalský Dvůr, 2001,p.69-71.
- [14] FRIDRICHOVÁ, M., Dvořáková, V., NOVÁK J, KULÍSEK K.: Modifikace vlastností energosádry. In *Antoš, P. Anorganické pigmenty a pojiva*, 1sted. Ústí n.Labem:Silchem s.r.o. 2001,
- [15] FRIDRICHOVÁ, m., NOVÁK, J., DVOŘÁKOVÁ, V. Vývoj zpomalovače tuhnutí sádry. *Beton Technologie konstrukce Sanace 2001*, vol. 1, no. 5, ISSN 1213-3116, p 35-37.
- [16] ŘIČÁNEK, M., KULÍSEK, K., OSTRÁDECKÝ, I.: Tepelné ošetření  $\alpha$ -sádry po autoklávové dehydrataci. In *VUSTAII Sborník přednášek VI. konference „Nové stavební hmoty a výrobky“*. 1sted. Brno: Výzkumný ústav stavebních hmot, 2002, p. 200-2004.
- [17] FRIDRICHOVÁ, M.; ZLÁMAL, P.; KALIVODA, K. Využití chloridových odprašků při přípravě alfa sádry. In *Sborník XII. symposia SILICHEM 2007*. Brno, Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební. 2007. p. 291 - 298. ISBN 978-80-214-3475-2.
- [18] TVRDÍK, L. Výroba alfa sádry beztlakovou metodou s využitím druhotných surovin, Brno, 2007. 71 s. Diplomová práce na Fakultě Stavební Vysokého učení

- technického v Brně na Ústavu stavebních hmot a dílců. Vedoucí diplomové práce Ing. Jan Novák.
- [19] ZLÁMAL, P.: Diplomová práce, FAST, VUT Brno 2004
- [20] PAPEŽ, F.: *Využití chloridových odprašků k přípravě dehydratačního roztoku pro výrobu alfa sádry beztlakovou metodou*, Brno, 2008. 67 s. Diplomová práce na Fakultě Stavební Vysokého učení technického v Brně na Ústavu stavebních hmot a dílců. Vedoucí diplomové práce Ing. Jan Novák.
- [21] ČSN 72 23 01: Sádrová pojiva, ÚNM 1979
- [22] FRIDRICHOVÁ, M., NOVÁK, J. ; ZEMÁNKOVÁ, Š.: Využití reakční kinetiky pro výpočet dehydratační doby  $\alpha$ -sádry v roztoku solí, In *Sborník konference VÚSH*. Brno 2002
- [23] ZLÁMAL, P.; FRIDRICHOVÁ, M.; KALIVODA, K. Sdružená výroba alfa sádry a portlandského cementu. In *Informační zpravodaj: sborník 2/2007*. Výzkumný ústav maltovin. 2007. p. 142 - 146.
- [24] ZLÁMAL, P.; KULÍSEK, K. Studium tvorby alfa sádry s využitím odpadů z cementářské výroby. In *Odpadové fórum 2007*. 1. Milovy, Devět Skal, str. 3241-3246. ISBN 978-80-02-01894-4.
- [25] Bárta, R., Technologie silikátů. *Sborník výzkumných prací III*, SNTL, Praha, 1957. 284 s.
- [26] ČSN EN 13279-2 (722486)/2005 Sádrová pojiva a sádrové malty pro vnitřní omítky - Část 2: Zkušební metody.
- [27] ČSN 722301 Sádrová pojiva – Klasifikace, všeobecné technické požadavky a zkušební metody
- [28] ČSN EN 13279-1 (722486) Sádrová pojiva a sádrové malty pro vnitřní omítky - Část 1: Definice a požadavky
- [29] ČSN EN 13279-2 (722486) Sádrová pojiva a sádrové malty pro vnitřní omítky - Část 2: Zkušební metody
- [30] FRIDRICHOVÁ, M., DVOŘÁKOVÁ, V., NOVÁK, J., KULÍSEK, K. Draselné vodní sklo jako budič hydratace anhydritových maltovin, In *Sborník 4. mezinár. konfer. SILCHEM - Anorganické pigmenty a pojiva*, Silchem, Ústí nad Labem, 2000
- [31] BRANDŠTETR, J. a kol. Chemie stavebních látek, skriptum VUT Brno, 1993
- [32] DVOŘÁK, K. *Příprava alfa sádry v roztoku solí*. Brno. 2003. Diplomová práce na Fakultě Stavební Vysokého učení technického v Brně na Ústavu stavebních hmot a dílců.
- [33] Lapáček, M.: Diplomová práce, FMML, VŠB-TU Ostrava 2006
- [34] <http://www.precheza.cz/pregips/>
- [35] <http://www.eurosarm.cz/web/structure/chemicka-vyroba-31.html?state=LIST&editing=0&paging.pageNo=0>
- [36] FRIDRICHOVÁ, M.; ZLÁMAL, P.: Příprava alfa-sádry beztlakovou metodou. VUSTAH 2005. 1. Telč, VUSTAH. 2005. str. 270-273. ISBN 80-239-4905-5.
- [37] FRYE, K. *The encyklopedia of mineralogy*. Encyklopedia of earth science, Vol. IVB, Hutchinson Ross, Pennsylvania.1981
- [38] KOZLER, J.; a kol.: *Výzkum a vývoj technologie alfa modifikace hemihydrátu síranu vápenatého umožňující zpracování odpadních sádrovcových kalů na sádrové výrobky*, Zpráva VÚAnCh VZ-S-1535, Ústí nad Labem 2005



- [39] <http://www.pentachemicals.eu/ciste-laboratorni-chemikalie.php?id=346&subcat=9&pism=CH&jazyk=cz>
- [40] BRADNA, P. Sádry 2009. [http://che1.lf1.cuni.cz/html/Sadry\\_2009\\_cz.pdf](http://che1.lf1.cuni.cz/html/Sadry_2009_cz.pdf)
- [41] BAOHONG GUAN, GUANGMING JIANG, ZHONGBIAO WU, JINGWEI MAO, BAO KONG: Preparation of  $\alpha$ -Calcium Sulfate Hemihydrate from Calcium Sulfate Dihydrate in Methanol–Water Solution under Mild Conditions, *Journal of the American Ceramic Society Volume 94*, Issue 10, pages 3261–3266, October 2011
- [42] BAOHONG GUAN; LI YANG; HAILU FU; BAO KONG; TINGYING LI; LIUCHUN LIUCHUN YANG:  $\alpha$ -calcium sulfate hemihydrate preparation from FGD gypsum in recycling mixed salt solutions, *Chemical Engineering Journal* (October 2011), 174 (1), pg. 296-303
- [43] LIUCHUN YANG; ZHONGBIAO WU; BAOHONG GUAN; HAILU FU; QINGGING YE: Growth rate of  $\alpha$ -calcium sulfate hemihydrate in K–Ca–Mg–Cl–H<sub>2</sub>O systems at elevated temperature, *Journal of Crystal Growth* (October 2009), 311 (20), pg. 4518-4524
- [44] BARTUSKOVÁ, K., *Využití cementárenských odprašků pro přípravu dehydrtačního roztoku k výrobě alfa sádry*, Brno, 2008. 58 s. Bakalářská práce na Fakultě Stavební Vysokého učení technického v Brně na Ústavu stavebních hmot a dílců. Vedoucí bakalářské práce Prof. Ing. Marcela Fridrichová, CSc.
- [45] BARTUSKOVÁ, K., *Alfa sádra vyráběná způsobem dehydratace v roztoku solí*, Brno, 2010. 111 s. Diplomová práce na Fakultě Stavební Vysokého učení technického v Brně na Ústavu stavebních hmot a dílců. Vedoucí diplomové práce Prof. Ing. Marcela Fridrichová, CSc.
- [46] REMY H.: *Anorganická chemie I*, SNTL, Praha 1971
- [47] <http://www.eurochem.cz/polavolt/anorg/systemat/h/remy.htm>

## Seznam tabulek

|                |  |     |
|----------------|--|-----|
| <b>Tab.1:</b>  | Fázové složení některých druhů sáder (Knauf) v závislosti na způsobu výroby..                                  | 14  |
| <b>Tab.2:</b>  | Požadavky na doby tuhnutí a jemnosti mletí sádry podle ČSN 72 2301 .....                                       | 15  |
| <b>Tab.3:</b>  | Obsah složek v energosádrovci z tepelné elektrárny v Počeradech .....  | 46  |
| <b>Tab.4:</b>  | Charakteristiky dodané výrobcem energosádrovce Počeradý .....  | 46  |
| <b>Tab.5:</b>  | Složení chemického sádrovce TR Pregips .....   | 47  |
| <b>Tab.6:</b>  | Fyzikálně mechanické vlastnosti referenční $\alpha$ -sádry Begostone .....                                     | 48  |
| <b>Tab.7:</b>  | Specifikace jakosti, parametry průmyslového chloridu draselného KCl .....                                      | 50  |
| <b>Tab.8:</b>  | chemická analýza odebraných chloridových odprašků .....  | 56  |
| <b>Tab.9:</b>  | Chemická analýza odprašků .....  | 57  |
| <b>Tab.10:</b> | Chemické složení extrakcí získaných produktů .....   | 59  |
| <b>Tab.11:</b> | Pyknometrické stanovení koncentrace primárního výluhu .....  | 63  |
| <b>Tab.12:</b> | Stanovení koncentrace sekundárního výluhu .....  | 64  |
| <b>Tab.13:</b> | Chemická analýza odparku terciárního výluhu .....  | 65  |
| <b>Tab.14:</b> | Pyknometrické stanovení koncentrace primárního výluhu .....  | 66  |
| <b>Tab.15:</b> | Technologické vlastnosti vzorku G 2.1 .....  | 92  |
| <b>Tab.16:</b> | Technologické vlastnosti vzorku G 2.2 .....  | 93  |
| <b>Tab.17:</b> | Technologické vlastnosti vzorku G 2.3 .....  | 94  |
| <b>Tab.18:</b> | Technologické vlastnosti vzorku G 2.5 .....  | 96  |
| <b>Tab.19:</b> | Technologické vlastnosti vzorku G 2.6 .....  | 97  |
| <b>Tab.20:</b> | Technologické vlastnosti vzorku G 2.7 .....  | 98  |
| <b>Tab.21:</b> | Technologické vlastnosti vzorku G 2.8 .....  | 99  |
| <b>Tab.22:</b> | Technologické vlastnosti vzorku G 3.1 .....  | 101 |
| <b>Tab.23:</b> | Technologické vlastnosti sáder připravených ve směsném roztoku KCl a NaCl zvolené koncentrace .....            | 102 |
| <b>Tab.24:</b> | Technologické vlastnosti sáder připravených ve směsném roztoku KCl a NaCl dané koncentrace před domletím ..... | 110 |
| <b>Tab.25:</b> | Technologické vlastnosti sáder připravených ve směsném roztoku KCl a NaCl dané koncentrace po domletí .....    | 111 |
| <b>Tab.26:</b> | Technologické vlastnosti sáder připravených v roztoku NaCl dané koncentrace před domletím .....                | 112 |
| <b>Tab.27:</b> | Technologické vlastnosti sáder připravených v roztoku NaCl dané koncentrace po domletí .....                   | 113 |
| <b>Tab.28:</b> | Technologické vlastnosti sáder připravených v roztoku $\text{CaCl}_2$ dané koncentrace před domletím .....     | 114 |

|  |     |
|--|-----|
| <b>Tab.29:</b> Technologické vlastnosti sáder připravených v roztoku $\text{CaCl}_2$ dané koncentrace po domletí .....   | 115 |
| <b>Tab.30:</b> Technologické vlastnosti sáder připravených ve směsném roztoku KCl a NaCl o koncentraci 18% v nedomletém stavu (2 šarže) .....  | 133 |
| <b>Tab.31:</b> Technologické vlastnosti sáder připravených ve směsném roztoku KCl a NaCl o 18% koncentraci v závislosti na době mletí .....  | 136 |
| <b>Tab.32:</b> Vliv poměru dávkování vstupního sádrovce a dehydratačního roztoku na dobu přeměny dihydrátu na hemihydrát .....   | 143 |
| <b>Tab.33:</b> Technologické vlastnosti sáder připravených ve směsném roztoku KCl + NaCl o koncentraci 18% s různým poměrem dávkování sádrovce a roztoku při dehydrataci v nedomletém stavu..... | 146 |
| <b>Tab.34:</b> Technologické vlastnosti sáder připravených ve směsném roztoku KCl + NaCl o koncentraci 20% s různým poměrem dávkování sádrovce a roztoku při dehydrataci v nedomletém stavu..... | 147 |

## Seznam obrázků

|                 |  |    |
|-----------------|--|----|
| <b>Obr 1:</b>   | Schéma všech forem produktů, které vznikají při dehydrataci sádrovce.....  | 17 |
| <b>Obr 2:</b>   | Schéma krystalu sádrovce a) hlavní směr krystalových os b) dokonalá štěpnost podle (010)c) zřetelná štěpnost podle (111) ..... | 19 |
| <b>Obr 3:</b>   | $\beta$ -sádra ve formě silně rozlískované pseudomorfozy po sádrovci (zvětšení 4000x).....                                     | 19 |
| <b>Obr 4:</b>   | $\alpha$ -sádra ve formě automorfních zrn bassanitu (hemihydrátu) (zvětšení 4000x)...  | 19 |
| <b>Obr 5:</b>   | Rozpustnost hydratovaného dihydrátu, hemihydrátu a anhydritu síranu vápenatého v závislosti na teplotě [5].....                | 22 |
| <i>Legenda:</i> | <i>DH – dihydrát, pH – hemihydráty obou forem, A III – anhydrit III, A II – anhydrit II</i> .....                              | 22 |
| <b>Obr 6:</b>   | Časová závislost stupně hydratace ve vodní suspenzi hemihydrátové sádry .....  | 23 |
| <b>Obr 7:</b>   | Nosič vsázky sádrovce u původního zařízení a statická verze laboratorního přístroje na výrobu $\alpha$ -sádry.....             | 32 |
| <b>Obr 8:</b>   | schéma laboratorní aparatury.....  | 32 |
| <b>Obr 9:</b>   | Schéma prvního návrhu .....  | 33 |
| <b>Obr 10:</b>  | Schéma filtrační kalolisové aparatury .....  | 35 |
| <b>Obr 11:</b>  | Schéma kontinuálního dehydrátoru s daným uspořádáním .....   | 35 |
| <b>Obr 12:</b>  | Schéma aparatury a fotografie celkového zařízení s jednokomorovým dehydrátorem.....  | 37 |
| <b>Obr 13:</b>  | Konvenční řešení bypassu .....   | 38 |
| <b>Obr 14:</b>  | Bypass se separací odtahových podílů .....   | 38 |
| <b>Obr 15:</b>  | Rentgenogram a termogram sádrovce z tepelné elektrárny v Počeradech.....   | 45 |
| <b>Obr 16:</b>  | REM energosádrovce Počeradý.....   | 46 |
| <b>Obr 17:</b>  | Rentgenogram sádrovce TR Pregips .....   | 47 |
| <b>Obr 18:</b>  | Morfologie sádrovce TR Pregips zachycená REM.....  | 48 |
| <b>Obr 19:</b>  | Rentgenogram referenční sádry Begostone .....  | 49 |
| <b>Obr 20:</b>  | Morfologie referenční sádry Begostone při zvětšení .....   | 49 |
| <b>Obr 21:</b>  | Celkový pohled na původní dehydratační aparaturu.....  | 51 |
| <b>Obr 22:</b>  | Schéma jednokomorového dehydrátoru.....  | 51 |
| <b>Obr 23:</b>  | Schéma dehydratační komory.....  | 52 |
| <b>Obr 24:</b>  | Řez víkem .....  | 53 |
| <b>Obr 25:</b>  | Schéma míchadla .....  | 53 |
| <b>Obr 26:</b>  | Původní (vlevo) a nová nádoba na odsávání odpadního produktu .....   | 54 |
| <b>Obr 27:</b>  | Schéma nové nádoby na odsávání odpadního produktu.....   | 54 |
| <b>Obr 28:</b>  | Mineralogické složení odprašků .....   | 58 |

|  |    |
|--|----|
| <b>Obr 29:</b> Mineralogické složení vysušeného chloridového extraktu .....  | 60 |
| <b>Obr 30:</b> Mineralogické složení zbytku po extrakci .....  | 60 |
| <b>Obr 31:</b> Rentgenogram odparku z terciárního výluhu .....   | 65 |
| <b>Obr 32:</b> Rentgenogram vzorku odebraného po 40 minutách .....   | 68 |
| <b>Obr 33:</b> Rentgenogram vzorku odebraného po 40 minutách .....   | 68 |
| <b>Obr 34:</b> Rentgenogram vzorku odebraného po 150 minutách .....  | 68 |
| <b>Obr 35:</b> Rentgenogram vzorku odebraného po 120 minutách .....  | 68 |
| <b>Obr 36:</b> Rentgenogram z elektronové mikroskopie (zvětšení 600x) vzorku odebraného po 40 minutách .....                         | 69 |
| <b>Obr 37:</b> Rentgenogram a snímek z elektronové mikroskopie (zvětšení 600x) vzorku odebraného po 200 minutách.....                | 69 |
| <b>Obr 38:</b> Rentgenogram vzorku odebraného po 40 minutách .....   | 70 |
| <b>Obr 39:</b> Rentgenogram a snímek z elektronové mikroskopie (zvětšení 600x) vzorku odebraného po 80 minutách.....                 | 70 |
| <b>Obr 40:</b> Rentgenogram a snímek z elektronové mikroskopie (zvětšený 600x) vzorku odebraného po době dehydratace 300 minut ..... | 72 |
| <b>Obr 41:</b> Rentgenogram a snímek z elektronové mikroskopie (zvětšený 600x) vzorku odebraného po době dehydratace 180 minut ..... | 73 |
| <b>Obr 42:</b> Rentgenogram a snímek z elektronové mikroskopie (zvětšení 600x) vzorku odebraného po 100 minutách.....                | 74 |
| <b>Obr 43:</b> Rentgenogram a snímek z elektronové mikroskopie (zvětšený 600x) vzorku odebraného po době dehydratace 240 minut ..... | 75 |
| <b>Obr 44:</b> Rentgenogram a snímek z elektronové mikroskopie (zvětšený 600x) vzorku odebraného po době dehydratace 360 minut ..... | 76 |
| <b>Obr 45:</b> Rentgenogram a snímek z elektronové mikroskopie (zvětšený 600x) vzorku odebraného po době dehydratace 240 minut ..... | 77 |
| <b>Obr 46:</b> Rentgenogram a snímek z elektronové mikroskopie (zvětšený 600x) vzorku odebraného po době dehydratace 360 minut. .... | 78 |
| <b>Obr 47:</b> Rentgenogram a snímek z elektronové mikroskopie (zvětšený 600x) vzorku odebraného po době dehydratace 240 minut ..... | 79 |
| <b>Obr 48:</b> Rentgenogram a snímek z elektronové mikroskopie (zvětšený 600x) vzorku odebraného po době dehydratace 360 minut ..... | 80 |
| <b>Obr 49:</b> Rentgenogram a snímek z elektronové mikroskopie (zvětšení 600x) vzorku odebraného po 40 minutách.....                 | 81 |
| <b>Obr 50:</b> Rentgenogram a snímek z elektronové mikroskopie (zvětšení 600x) vzorku odebraného po 100 minutách.....                | 81 |

|  |    |
|--|----|
| <b>Obr 51:</b> Rentgenogram a snímek z elektronové mikroskopie (zvětšení 600x) vzorku odebraného po 40 minutách.....                 | 82 |
| <b>Obr 52:</b> Rentgenogram a snímek z elektronové mikroskopie (zvětšení 600x) vzorku odebraného po 80 minutách.....                 | 82 |
| <b>Obr 53:</b> Rentgenogram a snímek z elektronové mikroskopie (zvětšení 600x) vzorku odebraného po 10 minutách.....                 | 83 |
| <b>Obr 54:</b> Rentgenogram vzorku odebraného po 240 minutách .....  | 83 |
| <b>Obr 55:</b> Rentgenogram a snímek z elektronové mikroskopie (zvětšení 600x) vzorku odebraného po 10 minutách.....                 | 84 |
| <b>Obr 56:</b> Rentgenogram a snímek z elektronové mikroskopie (zvětšení 600x) vzorku odebraného po 90 minutách.....                 | 84 |
| <b>Obr 57:</b> Rentgenogram a snímek z elektronové mikroskopie (zvětšení 600x) vzorku odebraného po 40 minutách.....                 | 85 |
| <b>Obr 58:</b> Rentgenogram a snímek z elektronové mikroskopie (zvětšení 600x) vzorku odebraného po 20 minutách.....                 | 85 |
| <b>Obr 59:</b> Rentgenogram a snímek z elektronové mikroskopie (zvětšení 600x) vzorku odebraného po 30 minutách.....                 | 85 |
| <b>Obr 60:</b> Rentgenogram vzorku odebraného po 10 minutách .....   | 87 |
| <b>Obr 61:</b> Rentgenogram a snímek z elektronové mikroskopie (zvětšení 600x) vzorku odebraného po 540 minutách.....                | 87 |
| <b>Obr 62:</b> Rentgenogram a snímek z elektronové mikroskopie (zvětšení 600x) vzorku odebraného po 30 minutách.....                 | 89 |
| <b>Obr 63:</b> Rentgenogram a snímek z elektronové mikroskopie (zvětšení 600x) vzorku odebraného po 360 minutách.....                | 89 |
| <b>Obr 64:</b> Rentgenogram a snímek z elektronové mikroskopie (zvětšení 600x) vzorku odebraného po 180 minutách.....                | 90 |
| <b>Obr 65:</b> Rentgenogram a snímek z elektronové mikroskopie (zvětšený 600x) vzorku odebraného po 180 minutách.....                | 91 |
| <b>Obr 66:</b> Rentgenogram a snímek z elektronové mikroskopie (zvětšený 600x) vzorku odebraného po době dehydratace 240 minut. .... | 93 |
| <b>Obr 67:</b> Rentgenogram a snímek z elektronové mikroskopie (zvětšený 600x) vzorku odebraného po době dehydratace 180 minut. .... | 94 |
| <b>Obr 68:</b> Rentgenogram a snímek z elektronové mikroskopie (zvětšený 600x) vzorku odebraného po době dehydratace 180 minut. .... | 95 |
| <b>Obr 69:</b> Rentgenogram a snímek z elektronové mikroskopie (zvětšený 600x) vzorku odebraného po době dehydratace 120 minut. .... | 96 |

|  |     |
|--|-----|
| <b>Obr 70:</b> Rentgenogram a snímek z elektronové mikroskopie (zvětšený 600x) vzorku odebraného po době dehydratace 120 minut. ....   | 97  |
| <b>Obr 71:</b> Rentgenogram a snímek z elektronové mikroskopie (zvětšený 600x) vzorku odebraného po době dehydratace 120 minut. ....   | 98  |
| <b>Obr 72:</b> Rentgenogram a snímek z elektronové mikroskopie (zvětšený 600x) vzorku odebraného po době dehydratace 120 minut. ....   | 99  |
| <b>Obr 73:</b> Rentgenogram a snímek z elektronové mikroskopie (zvětšený 600x) vzorku odebraného po době dehydratace 150 minut. ....   | 100 |
| <b>Obr 74:</b> Rentgenogramy vzorků, připravených ve směsném roztoku (75% KCl + 25% NaCl) dané koncentrace po době dehydratace 15 minut a 30 minut.....                        | 104 |
| <b>Obr 75:</b> Rentgenogramy vzorků, připravených ve směsném roztoku (75% KCl + 25% NaCl) dané koncentrace po době dehydratace 45 minut a 60 minut.....                        | 105 |
| <b>Obr 76:</b> Rentgenogramy vzorků, připravených ve směsném roztoku (75% KCl + 25% NaCl) dané koncentrace po promytí a vysušení .....   | 106 |
| <b>Obr 77:</b> Morfologie sáder připravených ve směsných roztocích KCl a NaCl v daných koncentracích v nedomletém stavu při zvětšení a) 300x, b) 600x, c) 1200x .....          | 107 |
| <b>Obr 78:</b> Morfologie sáder připravených ve směsných roztocích KCl a NaCl v daných koncentracích v nedomletém stavu při zvětšení a) 300x, b) 600x, c) 1200x .....          | 108 |
| <b>Obr 79:</b> Rentgenogramy vzorků, připravených v dehydratačním roztoku NaCl dané koncentrace po době dehydratace 15 minut a 30 minut .....                                  | 117 |
| <b>Obr 80:</b> Rentgenogramy vzorků, připravených v dehydratačním roztoku NaCl dané koncentrace po době dehydratace 45 minut a 60 minut .....                                  | 118 |
| <b>Obr 81:</b> Rentgenogramy vzorků, připravených v dehydratačním roztoku NaCl dané koncentrace po promytí a vysušení .....  | 119 |
| <b>Obr 82:</b> Rentgenogramy vzorků, připravených v dehydratačním roztoku CaCl <sub>2</sub> dané koncentrace po době dehydratace 15 minut a 30 minut .....                     | 120 |
| <b>Obr 83:</b> Rentgenogramy vzorků, připravených v dehydratačním roztoku CaCl <sub>2</sub> dané koncentrace po době dehydratace 45 minut a 60 minut .....                     | 121 |
| <b>Obr 84:</b> Rentgenogramy vzorků, připravených v dehydratačním roztoku CaCl <sub>2</sub> dané koncentrace po promytí a vysušení .....                                       | 122 |
| <b>Obr 85:</b> Morfologie sáder připravených v dehydratačním roztoku NaCl v daných koncentracích v nedomletém stavu při zvětšení a) 300x, b) 600x.....                         | 123 |
| <b>Obr 86:</b> Morfologie sáder připravených v dehydratačním roztoku NaCl v daných koncentracích v nedomletém stavu při zvětšení a) 300x, b) 600x, c) 1200x .....              | 124 |
| <b>Obr 87:</b> Morfologie sáder připravených v dehydratačním roztoku CaCl <sub>2</sub> v daných koncentracích v nedomletém stavu při zvětšení a) 300x, b) 600x, c) 1200x ..... | 125 |

|   |     |
|---|-----|
| <b>Obr 88:</b> Morfologie sádry připravené ve směsném roztoku KCl + NaCl o koncentraci 18% v nedomletém a domletém stavu při zvětšení a) 300x, b) 600x, c) 1200x.....   | 126 |
| <b>Obr 89:</b> Morfologie sádry připravené v dehydratačním roztoku NaCl o koncentraci 19% v nedomletém a domletém stavu při zvětšení a) 300x, b) 600x.....  | 127 |
| <b>Obr 90:</b> Morfologie sádry připravené v dehydratačním roztoku CaCl <sub>2</sub> o koncentraci 32% v nedomletém a domletém stavu při zvětšení a) 300x, b) 600x, c) 1200x .....  | 128 |
| <b>Obr 91:</b> Rentgenogramy vzorků, připravených ve směsném roztoku (75% KCl + 25% NaCl) dané koncentrace po době dehydratace 45 minut, 60 minut a dále po promytí a vysušení .....  | 131 |
| <b>Obr 92:</b> Morfologie sáder připravených ve směsném roztoku KCl a NaCl o 18% koncentraci v nedomletém stavu při zvětšení a) 300x, b) 600x, c) 1200x.....  | 132 |
| <b>Obr 93:</b> Morfologie sádry připravené v směsném roztoku (75% KCl + 25% NaCl) o koncentraci 18% v nedomletém a domletém stavu při zvětšení a) 300x, b) 600x, c) 1200x .....   | 134 |
| <b>Obr 94:</b> Morfologie sádry připravené v směsném roztoku (75% KCl + 25% NaCl) o koncentraci 18% v domletém stavu při zvětšení a) 300x, b) 600x, c) 1200x....  | 135 |
| <b>Obr 95:</b> Rentgenogramy vzorků, připravených ve směsném roztoku KCl a NaCl o koncentraci 18% odebíraných během dehydratace v 15 minutových časových intervalech při různém dávkovacím poměru (sádrovec: roztoku) ..... | 139 |
| <b>Obr 96:</b> Rentgenogramy vzorků, připravených ve směsném roztoku KCl a NaCl o koncentraci 18% odebíraných během dehydratace v 15 minutových časových intervalech při různém dávkovacím poměru (sádrovec: roztok) .....  | 140 |
| <b>Obr 97:</b> Rentgenogramy vzorků, připravených ve směsném roztoku KCl a NaCl o koncentraci 20% odebíraných během dehydratace v 15 minutových časových intervalech při různém dávkovacím poměru (sádrovec: roztok) .....  | 141 |
| <b>Obr 98:</b> Rentgenogramy vzorků, připravených ve směsném roztoku KCl a NaCl o koncentraci 20% odebíraných během dehydratace v 15 minutových časových intervalech při různém dávkovacím poměru (sádrovec: roztok) .....  | 142 |
| <b>Obr 99:</b> Morfologie sáder připravených ve směsných roztocích KCl a NaCl o koncentraci 18% s různým poměrem dávkování sádrovce a roztoku při zvětšení a) 300x, b) 600x, c) 1200x .....                                 | 144 |
| <b>Obr 100:</b> Morfologie sáder připravených ve směsných roztocích KCl a NaCl o koncentraci 20% s různým poměrem dávkování sádrovce a roztoku při zvětšení a) 300x, b) 600x, c) 1200x.....                                 | 145 |
| <b>Obr 101:</b> Návrh sdružené výroby α-sádry a portlandského cementu .....   | 148 |