VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STAVEBNÍ
FACULTY OF CIVIL ENGINEERING

ÚSTAV TECHNOLOGIE STAVEBNÍCH HMOT A DÍLCŮ
INSTITUTE OF TECHNOLOGY OF BUILDING MATERIALS AND COMPONENTS

TECHNOLOGIE BEZTLAKOVÉ VÝROBY ALFA HEMIHYDRÁTU SÍRANU VÁPENATÉHO
TECHNOLOGY FOR THE NON-PRESSURE PRODUCTION OF ALPHA CALCIUM SULFATE HEMIHYDRATE

HABILITAČNÍ PRÁCE
HABILITATION THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

Ing. KAREL DVOŘÁK, Ph.D.

BRNO 2017

ABSTRAKT

Habilitační práce se zabývá procesem vzniku a technologií výroby alfa formy hemihydrátu síranu vápenatého beztlakovými metodami. Jedná se o technologie, při kterých sádrovec dehydratuje na hemihydrát v kapalném prostředí při teplotách vyšších než 100 °C bez působení zvýšeného tlaku. Odcházející voda tak nemůže narušit zrna výsledného produktu. Výsledná sádra pak dosahuje vynikajících fyzikálně mechanických vlastností. V práci jsou shrnuty dostupné teoretické podklady a je podrobně popsán vývoj technologie dehydrátoru pro výrobu sádry v solných roztocích až do poloprovozního stádia. Zároveň je zpracována oblast reakční kinetiky reakce dihydrát-hemihydrát za působení koncentrovaných solných roztoků a zvýšených teplot.

KLÍČOVÁ SLOVA

Alfa sádra; Hemihydrát síranu vápenatého; sádrovec; dihydrát síranu vápenatého, Dehydratace; Solný roztok; Dehydrátor; Chlorid vápenatý; Chlorid sodný; Chlorid draselný

ABSTRACT

Habilitation thesis deals with the process and technologies of the production of alpha calcium sulphate hemihydrate by non-pressure methods. These are technologies in which gypsum dehydrates to hemihydrate in a liquid medium at temperatures above 100 °C without increased pressure. Crystalline water released during dehydration can not in this case disturbs the grains of the resulting product. Aplha plaster obtaned by this method then achieves excellent physico-mechanical properties. The thesis summarizes available theoretical backgrounds and there are also sumarized details the development of dehydrator technology for the production of gypsum in salt solutions up to the pilot phase. At the same time, the reaction kinetics of dihydrate to hemihydrate reaction in concentrated salt solutions and elevated temperatures is solved

KEYWORDS

Alpha plaster; Calcium sulphate hemihydrate; Gypsum; Calcium sulfate dihydrate, Dehydration; Salt solution; Dehydrator; Calcium chloride; Sodium chloride; Potassium Chloride

BIBLIOGRAFICKÁ CITACE VŠKP

DVOŘÁK, Karel. *Technologie beztlakové výroby alfa hemihydrátu síranu vápenatého*. Brno, 2017. 146 s., Habilitační práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební, Ústav technologie stavebních hmot a dílců.

© Karel Dvořák, 2017

Vysoké učení technické v Brně

Fakulta stavební

Veveří 331/95, 602 00, Brno

PROHLÁŠENÍ

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

V Brně dne 15. 11. 2017

Ing. Karel Dvořák, Ph.D.

autor práce

PODĚKOVÁNÍ

Na tomto místě bych rád poděkoval své rodině za veškerou podporu a trpělivost nejen v době sepisování habilitační práce, ale i v průběhu celého profesního života. Rovněž bych rád poděkoval paní prof. Ing. Marcele Fridrichové, CSc. Za veškerou pomoc, cenné rady odborné připomínky zejména v závěrečné části sepisování práce. Také bych rád poděkoval svým kolegům z ÚTHD FAST VUT v Brně a centra AdMaS, kteří mi v průběhu habilitační práce pomáhali a bez jejichž pomoci by tato práce nemohla vzniknout.

Obsah

Úvod 1

1 Sádra ... 3

1.1 Suroviny pro výrobu sádry ... 3

1.2 Výroba sádry ... 4

1.3 Srovnání vlastností α a β – hemihydrátu ... 7

1.4 Využití α – sádry ... 10

1.4.1 Využití ve stavebnictví ... 10

1.4.2 Využití mimo oblast stavebnictví ... 11

2 Krystalizace a fázová stabilita ... 12

2.1 Systém $CaSO_4 – xH_20$ ... 12

2.1.1 Struktura ... 12

2.1.2 Termodynamická stabilita ... 13

2.1.3 Vliv elektrolytů na rozpustnost ... 17

2.1.4 Vliv tlaku na rozpustnost ... 18

2.2 $CaSO_4 . 0,5H_20$ ... 18

2.2.1 Krystalizace ... 18

3 Možnosti přípravy α sádry v roztocích solí za normálního tlaku ... 21

4 Podvojné soli síranu vápenatého ... 26

5 Vývoj zařízení pro výrobu α-sádry beztlakovou metodou ... 29

5.1 Statická verze laboratorního přístroje na výrobu α – sádry ... 29

5.1.1 Statické uspořádání - první verze ... 30

5.1.2 Statické uspořádání - druhá verze ... 32

5.2 Dynamická verze laboratorního přístroje na výrobu α – sádry v suspenzi ... 36

5.2.1 Dynamické uspořádání - první verze: filtrační koš ... 36

5.2.2 Dynamické uspořádání - druhá verze: kalolisová filtrace ... 40

5.2.3 Dynamické uspořádání – třetí verze: dvoukomorový dehydrátor 48
5.2.4 Dynamické uspořádání – čtvrtá verze: jednokomorový dehydrátor 50
5.3 Poloprovozní verze přístroje na výrobu α – sádry 57
6 Optimalizace složení dehydratačního roztoku pro výrobu α-sádry 70
6.1 Příprava α-sádry v roztocích chloridových solí 71
6.1.1 Dehydratace v $CaCl_2$ 71
6.1.2 Dehydratace v NaCl 72
6.1.3 Dehydratace v $MgCl_2$ 74
6.1.4 Dehydratace v KCl 75
6.2 Příprava α-sádry v roztocích nechloridových solí 76
6.2.1 Dehydratace v Na_2CO_3 76
6.2.2 Dehydratace v K_2CO_3 77
6.2.3 Dehydratace v $MgSO_4$ 78
6.2.4 Dehydratace v KNO_3 79
6.2.5 Dehydratace v $NaNO_3$ 79
6.3 Příprava α-sádry ve směsných roztocích 81
6.3.1 Směsný roztok KCl – $CaCl_2$ 82
6.3.2 Směsný roztok KCl – $MgCl_2$ 83
6.3.3 Směsný roztok KCl – NaCl 83
7 Návrh sdružené výroby α sádry a portlandského cementu 89
7.1.1 Extrakce KCl z chloridových odprašků 90
7.1.2 Ověření účinnosti směsného dehydratačního roztoku na bázi výluhu z bypassových odprašků. 94
7.1.3 Možnosti integrace výroby α-sádry do výroby portlandského cementu. 96
8 Odvození vztahu pro výpočet nutné doby přeměny dihydrátu síranu vápenatého na hemihydrát v roztocích chloridových solí 97
8.1 Úprava vztahu pro statickou variantu dehydrátoru. 100

8.2 Úprava vztahu pro dynamický dehydratační proces. 102
8.2.1 Rozšíření vztahu o veličinu měrný povrch vsázky 102
8.2.2 Zobecnění vztahu převodem na molální koncentraci 103
8.2.3 Úprava odvozeného vztahu pro poloprovozní dehydrátor 105
8.2.4 Využitelnost odvozeného vztahu pro směsné dehydratační roztoky . 106
9 Shrnutí 109
Závěr 115
Reference 116
Seznam obrázků 126
Seznam tabulek 130
Přílohy 133
Příloha č. 1 „Užitný vzor CZ 22623 U1“ 133
Příloha č. 2 Schéma zapojení řídící jednotky poloprovozní verze dehydrátoru 138
Příloha č. 3 „Užitný vzor CZ 26914 U1“ 139

Úvod

Moderní společnost stále důrazněji vyžaduje použití technologií a technologických procesů, které jsou šetrné k životnímu prostředí. Oblast stavebního průmyslu a výroby stavebních hmot není v této oblasti výjimkou. Kromě emisí skleníkových plynů je produkce stavebních hmot charakteristická značným vytěžováním zásob nerostných surovin, proto je zde silná tendence omezit tyto negativní dopady náhradou primárních surovin za suroviny druhotné.

Světově nejvýznamnějším producentem druhotných surovin je energetický průmysl. Zejména výroba elektrické energie v uhelných elektrárnách vytváří širokou škálu takzvaných vedlejších energetických produktů. Jedná se zejména o energosádrovec a různé druhy popílků. Těchto produktů vzniká enormní množství, které s sebou nese potřebu vytvářet jejich deponie. Vzniká tak další značná ekologická zátěž krajiny a s ní i společenská poptávka tuto zátěž řešit.

Sádra jako pojivo patří mezi nejstarší vyráběné stavební hmoty. Pro svou energetickou nenáročnost a jednoduchost výroby byla a je velmi výhodným stavivem. K rozvoji sádrařství došlo v zemích s bohatými a dostupnými ložisky přírodního sádrovce. Česká Republika bohužel nedisponuje téměř žádnými významnými zdroji této přírodní suroviny. Tato skutečnost byla důvodem, proč se technologie sádrových pojiv u nás příliš nerozvíjela. Situace se změnila se zavedením odsiřování kouřových plynů v tepelných elektrárnách metodou mokré vápencové vypírky. Česká Republika tak získala významný zdroj vysoce čistého energosádrovce.

Energosádrovec je z pohledu dalšího využití poměrně zajímavou surovinou. Jedná se o velmi čistý sádrovec, který je snadno využitelný pro výrobu sádrových pojiv. V současnosti se energosádrovec využívá pro výrobu sádry, sádrokartonových desek a tvarovek. Dále je využíván jako regulátor tuhnutí cementu v cementárnách a při výrobě keramiky. Většina energosádrovce však stále končí v deponiích nebo smíchaný s popílkem jako výplň ve vytěžených dolech.

Jedním ze zajímavých pojiv, které lze ze sádrovce vyrobit, je alfa forma hemihydrátu síranu vápenatého, takzvaná α-sádra. Tato forma je běžně vyráběna hydrotermálním způsobem v autoklávech. Ve stavebnictví především používána v oblasti samonivelačních podlah. Uvedený způsob výroby je však poměrně časově i technologicky náročný.

Další možností je výroba alfa formy sádry takzvaným beztlakovým způsobem v roztocích solí nebo kyselin. Tato metoda není ve světě příliš běžná a plně popsaná. Problematická je zejména samotná technologie výroby, která souvisí zejména s volbou vhodných a zároveň levných dehydratačních roztoků. Zajímavou variantou jsou díky svojí výborné rozpustnosti roztoky chloridových solí, zvláště pak solí alkalických kovů a alkalických zemin, tj. KCl, NaCl, $MgCl_2$ a $CaCl_2$. Chloridové soli jsou také poměrně dobře dostupné. Existuje totiž jeden potenciálně významný zdroj, kterým jsou tzv. bypassové odprašky. Tyto vznikají při výrobě cementu v chloridových bypassech a jsou v současnosti jen velmi omezeně využitelné. Bypassové odprašky obsahují vysoký podíl solí chloridového typu, které by bylo možné využít k přípravě dehydratačních roztoků. Zároveň recyklací tohoto odpadu a při využití energetických přebytků z výroby cementu pro výrobu α-sádry by bylo možné snížit celkové dopady cementářské výroby na životní prostředí.

Tato práce se v prvé řadě zabývá návrhem a optimalizací zařízení, které by umožnilo výrobu α-sádry beztlakovým způsobem v průmyslovém měřítku včetně návrhu na sdruženou výrobu sádry a cementu. Zároveň je však věnována pozornost rychlosti a průběhu chemických a mineralogických dějů, které při této metodě výroby probíhají.

1 Sádra

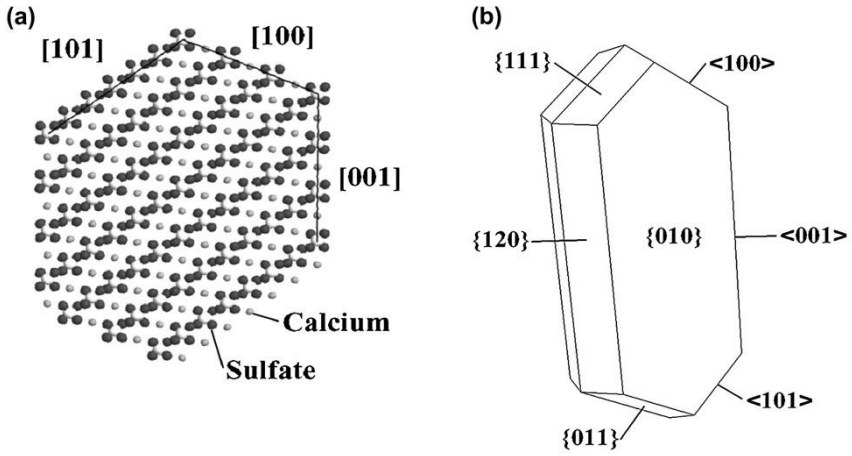
1.1 Suroviny pro výrobu sádry

Síran vápenatý v modifikaci sádrovce nebo anhydritu je v přírodě nejvíce zastoupený síranový minerál v přírodě. Vzniká nejčastěji vysrážením přesycených vodních roztoků v mělkých mořích a zálivech a následnou sedimentací. Dále může vznikat hydrotermálně z vulkanických plynů a příležitostně i jako druhotný minerál v oxidační zóně sulfátových usazenin. Sádrovec nebo anhydrit jsou v ložiscích, která vznikla evaporací z mořské vody, často doprovázeny dalšími síranovými minerály, které jsou tvořeny podvojnými solemi jako jsou $K_2SO_4.CaSO_4.H_2O$, glauberit, $Na_2SO_4.CaSO_4$, polyhalit nebo trojnou solemi $K_2SO_4.MgSO_4.2CaSO_4.2H_2O$. Kromě uvedených minerálů bývá přírodní sádrovec často znečištěn uhličitanem vápenatým, hlinitanem vápenohořečnatým, jílovými minerály, chloridem sodným a živci.

Kromě přírodních sádrovců existuje druhý velmi významný surovinový zdroj, kterým jsou tzv. sádrovce průmyslové. Sem patří sádrovec, který vzniká při odsíření kouřových plynů metodou mokré vápencové vypírky spalin. Tento sádrovec je označován jako energosádrovec. Sádrovce, které vznikají jako vedlejší produkt v chemickém průmyslu, jsou označovány souhrnným názvem jako chemosádrovce. Vznikají nejčastěji jako produkt čištění kyselých vod s obsahem rozpustných síranů, eventuálně neutralizací zbytkové kyseliny sírové z technologických procesů. Patří sem takzvaný fosfosádrovec z produkce kyseliny fosforečné a fosfátů, dále titanosádrovec z výroby titanové běloby, citrosádrovec z výroby kyseliny citronové, sádrovec vzniklý při odsolovacím procesu mořské vody, sádrovec z hydrometalurgické výroby zinku a mědi nebo sádrovec a další síranové fáze, které vznikají při těžbě zemního plynu a ropy. (Rovnaníková, a další, 2009)

Sádrovec je průhledný bezbarvý, bílý nebo i zabarvený minerál. Krystalizuje v monoklinické soustavě. Krystaly se vyskytují v mnoha formách. Jsou hrubě nebo jemně lupenité, tabulkovité, sloupcovité nebo též čočkovité v případě selenitu vláknité. Často se vyskytuje dvojčatý růst takzvaný „vlaštovčí ocas“. Lesk tohoto minerálu je skelný na štěpných plochách perleťový. Chemicky čistý sádrovec se skládá z 32,56 % CaO, 46,51 % SO_3, 20,93 % H_2O. Tvrdost přírodního sádrovce dle Mohse je 1,5 až 2,0 a měrná hmotnost 2300 až 2320 $kg.m^{-3}$ (Charola, a další, 2007).

Sádrovec je velmi dobře štěpný podle roviny (010). Strukturu a morfologie zrna sádrovce uvádí (Bosbach, a další, 1996), viz obrázek č. 1.



Obr 1. a) Atomová struktura sádrovce (010); b) Morfologie krystalu sádrovce

1.2 Výroba sádry

Sádrová pojiva, někdy též označována jako síranová, vznikají dehydratací nebo výpalem sádrovce $CaSO_4.2H_2O$. Často jsou označována souhrnným názvem sádra.

Pojem sádra zahrnuje jak hemihydrát síranu vápenatého (bassanit), tak jeho bezvodé formy (anhydrit). Reakce rozkladu sádrovce probíhá ve dvou fázích, viz rovnice (1) a (2).

$$CaSO_4 \cdot 2H_2O \rightarrow CaSO_4 \cdot 0{,}5H_2O + 1{,}5H_2O \quad (1)$$

$$CaSO_4 \cdot 0{,}5H_2O \rightarrow CaSO_4 + 0{,}5H_2O \quad (2)$$

Samotný reálný proces dehydratace je však mírně odlišný od uvedených jednoduchých chemických rovnic. Odlišnosti v průběhu dehydratační reakce lze pak pozorovat i mezi chemicky čistým sádrovcem a sádrovcem z přírodního zdroje, který je, do jisté míry, vždy znečištěn jistým podílem hlinitokřemičitanů. Jak uvádí (Hudson-Lamb, a další, 1996), oba typy začínají ztrácet vodu již při 60°C. Nad touto teplotou již lze ve vzorcích pozorovat malé množství hemihydrátu ($CaSO_4.0{,}5H_2O$). Zvyšováním teploty až na 170 °C podíl hemihydrátu roste a začíná se objevovat anhydrit III. Dle zmíněných autorů je ve směsi pravděpodobně přítomen i $CaSO_4.0{,}62H_2O$ a $CaSO_4.0{,}15H_2O$. Dalším zahříváním až na teplotu 240 °C výrazně klesá v přírodním vzorku podíl $CaSO_4.0{,}5H_2O$ a je přítomno větší množství $CaSO_4.0{,}15H_2O$. Naproti tomu je v chemicky čistém vzorku při této teplotě poměr

obou zmíněných sloučenin přibližně stejný. Zvyšováním teploty postupně vodnaté minerály mizí. Kolem teploty 450 °C byl v chemicky čistém vzorku přítomen již pouze anhydrit. Ve vzorku, který byl připraven z přírodní suroviny, byl však i při této teplotě pozorován malý podíl hemihydrátu. Obdobný průběh teplotní dekompozice pozoroval (Gazdič, a další, 2014) v případě chemosádrovce z výroby titanové běloby.

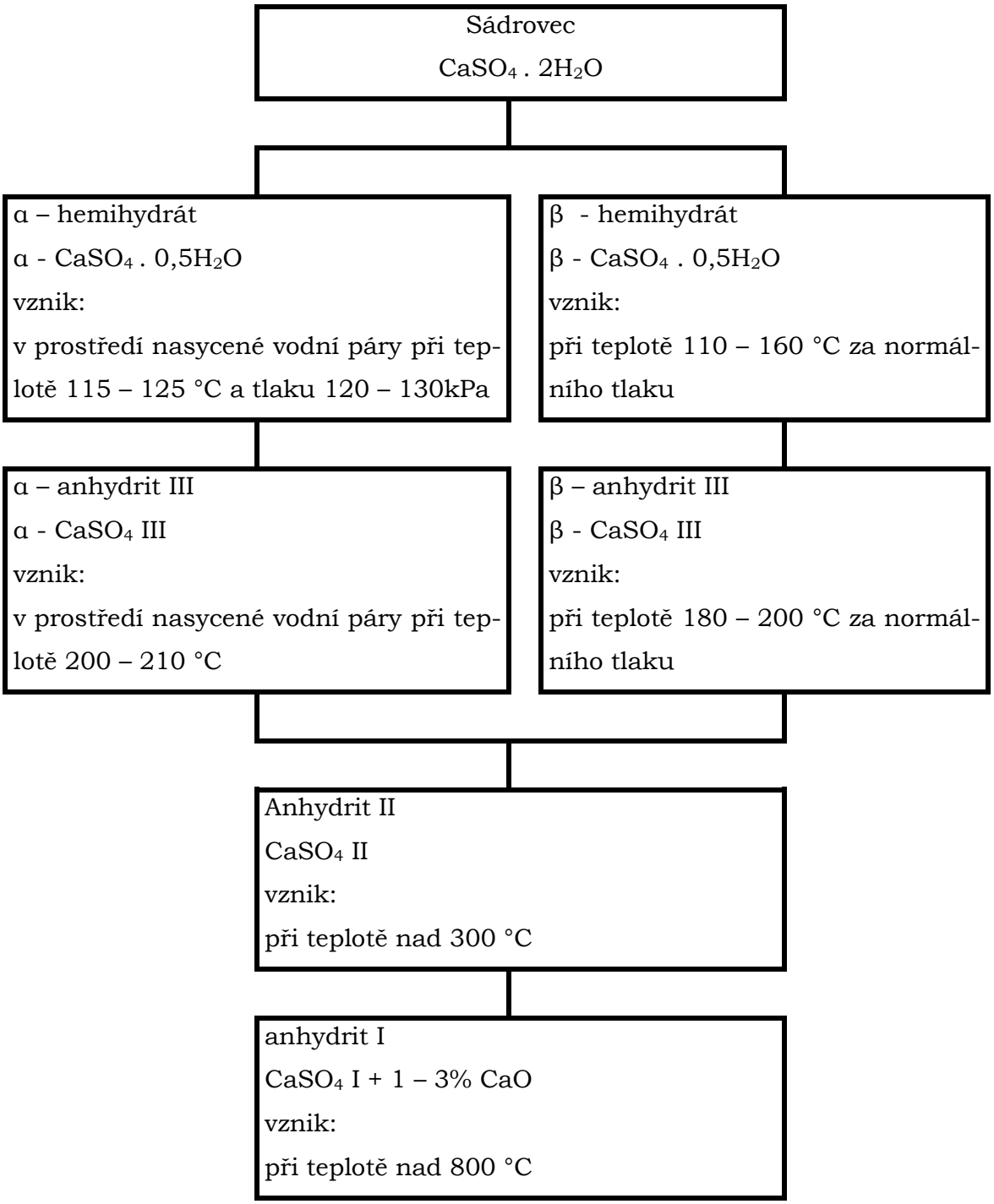
Rozklad sádrovce lze popsat jednoduchým schématem, které je uvedeno na obrázku č. 2. (Schulze, a další, 1990).

Technicky lze sádrová pojiva rozdělit podle chemicko-mineralogického složení na:

- rychle tuhnoucí sádru – sádra na bázi hemihydrátu síranu vápenatého
- anhydritové maltoviny – sádra na bázi anhydritu II, které vyžadují budič. Podskupinou jsou i historické „sádroviny“, Scottova, de Wyldeho, boraxová a Keenův cement
- pomalu tuhnoucí sádru - sádra na bázi anhydritu I, která nevyžaduje budič, protože v procesu výpalu vzniká malé procento CaO rozkladem $CaSO_4$. CaO působí na proces hydratace katalyticky jako vnitřní budič.

Jak je zřejmé ze schématu na obrázku č. 2, rychle tuhnoucí sádrová pojiva jsou vyráběna dehydratací sádrovce za teplot 120 až 180°C. Jejich hlavní složkou je hemihydrát síranu vápenatého $CaSO_4.0{,}5H_2O$. Vyskytující se ve dvou morfologických formách, označovaných jako α a β – hemihydrát.

Alfa forma $CaSO_4.0{,}5H_2O$ vzniká v případě snížení tenze vodní páry na povrchu zrn $CaSO_4$ .2 H_2O při teplotách 115 – 125°C. Krystalicky vázaná voda je pak během procesu dehydratace uvolňována v kapalné formě a nedochází k nenarušení struktury zrn vznikajícího hemihydrátu. Jeho krystaly jsou hutné a dobře vyvinuté, tvoří jehličkovité nebo prizmatické tvary, měrná hmotnost činí 2,757 g.cm-3. Uvedené podmínky mohou být za-jištěny buďto v prostředí nasyceném vodní párou za mírného přetlaku 0,12 - 0,3 MPa v autoklávech, nebo za normálního tlaku a nižší tepoty v roztocích některých solí a kyselin. Technologie výroby autoklávováním je velmi rozšířená, naproti tomu beztlaková technologie dehydratace sádrovce v roztocích příliš používaná není. (Wiley, a další, 2011).



Obr 2. Schéma všech forem a modifikací produktů, které vznikají při dehydrataci sádrovce

Beta-forma $CaSO_4.0,5H_2O$ se vyrábí za teplot 100 až 160 °C za normálního tlaku. Krystalická voda se proto uvolňuje přeměněná na páru. Při této skupenské přeměně nastává výrazná změna objemu, která vede k mechanickému poškození zrn a narušení jejich struktury. Zrna se stanou porézněji a mají velmi drsný povrch. Vznikající krystaly hemihydrátu jsou menší než u α-sádry a nemají tak vyhraněný tvar. Měrná hmotnost se pohybuje mezi 2,619 a 2,637 $g.cm^{-3}$. Průmyslová

výroba této formy sádry probíhá v kalcinátorech, které mohou být kontinuální nebo periodické. Typickou kontinuální technologií je rotační kalcinátor. Pro výrobu lze použít rovněž sušicí mlýn nebo upravenou bubnovou sušárnu. Periodický systém reprezentují vařáky například typu Pfeiffer (Wiley, a další, 2011).

1.3 Srovnání vlastností α a β – hemihydrátu

Z hlediska strukturního uspořádání nebyly dosud nalezeny jednoznačné rozlišovací znaky mezi α a β formou hemihydrátu.

Na základě výsledků rentgenové difrakce (XRD) uvádí (Morris, 1963) jediný rozdíl v difrakční linii pro rovinu (212). V případě α-hemihydrátu je tato linie výrazně ostřejší a jsou zde dobře rozlišitelné i další dvě boční linie menší intenzity. V případě β-formy je uvedená difrakce značně difuzní a obě boční linie s ní splývají. Rozdíly jsou vysvětleny přítomností defektů v krystalech, které jsou způsobeny procesem dehydratace β-formy. K podobným závěrům došel (Aleksey, a další, 2016) na základě analýzy velikosti krystalitů a mikro napětí v krystalech obou modifikací pomocí Williamson-Hallových grafů.

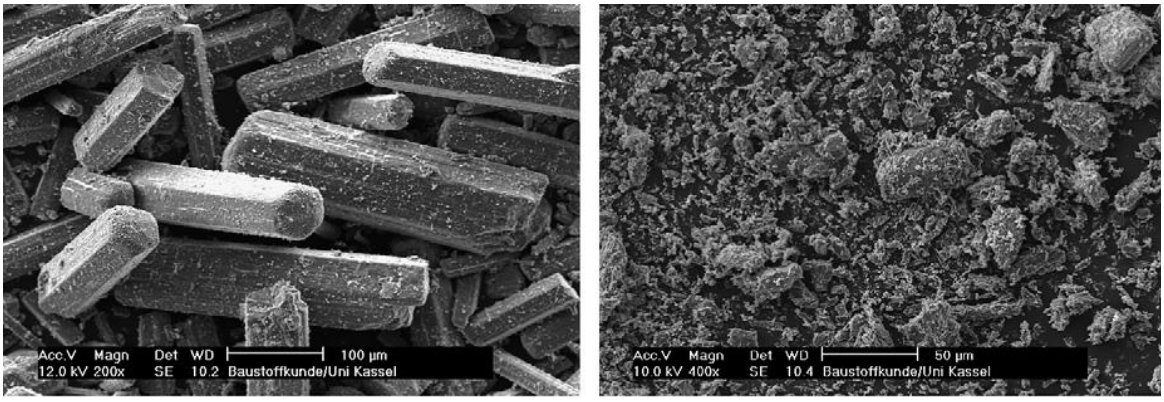
Infračervenou spektroskopií (IR) se rozdíly mezi oběma formami hemihydrátu dosud nepodařily jednoznačně prokázat.

Rozdíly mezi oběma formami byly nalezeny pomocí Ramanovy spektroskopie (RS). Rozdíly ve struktuře jsou v tomto případě vysvětlovány tím, že v monoklinické struktuře mohou existovat oblasti, kde jsou molekuly vody zachycovány odlišným způsobem pro obě formy hemihydrátu. Strukturní rozdíly lze rovněž zachytit pomocí nukleární magnetické rezonance (NMR) při frekvenci 400 MHz a teplotě 295 K. V případě β-hemihydrátu jsou molekuly vody začleněny do struktury odlišným způsobem než u α formy (Singh, a další, 2007).

Diferenční termickou analýzou (DTA), kterou se zabývalo několik autorů (Lehmann, 1967), (Flörke, 1952), (McAdie, 1964) (Clifton, 1972), byly zjištěny a popsány mírné rozdíly v teplotách transformace hemihydrátu na anhydrit III. Nicméně výsledky nebyly úplně průkazné.

Jedinou spolehlivou metodou pro odlišení α a β formy hemihydrátové sádry je přímé pozorování morfologie zrn pomocí skenovací elektronové mikroskopie (SEM). Odlišnosti v morfologii zrna jsou projevem rozdílného způsobu uvolňování krystalové vody, protože vznik α či β formy přímo souvisí se štěpností sádrovce podle roviny (020). Zrna α-sádry jsou tvořena velmi dobře vyvinutými masivními

krystaly s ostrými hranami. Naproti tomu zrna β-sádry jsou značně poškozena unikající vodní párou a tvoří je převážně částice destičkovitého tvaru se zjevným sklonem k „rozlístkování“, viz obrázek č. 3.



α-sádra β-sádra

Obr 3. SEM snímky α a β formy hemihydrátu (Singh, a další, 2007)

Z pohledu krystalografie lze najít mezi oběma formami hemihydrátu jisté odlišnosti. Jako základní krystalografická struktura je uváděna nejčastěji struktura monoklinická (Kuzel, a další, 1987) (Ballirano, a další, 2001). V případě β-sádry lze nalézt, ale i zmínky o soustavě trigonální nebo pseudo-trigonální (Follner, a další, 2002) eventuálně hexagonální (Christensen, a další, 2008). Odlišnosti jsou však malé a mají spojitost s umístěním molekul vody ve struktuře hemihydrátu. (Freyer, a další, 2003). Všechny výše uvedené poznatky jsou přehledně uvedeny v tabulce č. 1.

Tab 1. Rozlišení α a β formy hemihydrátu pomocí mikrostrukturálních metod

Metoda	A-sádra	β-sádra
XRD	Lépe vymezené difrakční linie Větší velikost krystalitů, méně defektu v mřížce	Difuzní difrakční linie Menší velikost krystalitů, více defektu v mřížce
IR	Bez zjevných rozdílů	
RS	Malé rozdíly v ramanových spektrech	
NMR	^{1}H linie při 400 MHz a teplotě 295 K je velmi nízká	^{1}H linie při 400 MHz a teplotě 295 K je vysoká a ostře vymezená
DTA	Rozdíly jsou neprůkazné	
SEM	Masivní, dobře vymezené krystaly bez zjevných poruch	Silně porušené velmi drobné krystaly, rozlístkovaná struktura

Přestože jsou chemické i mineralogické složení obou hemihydrátů shodné, liší se tyto dvě formy svými fyzikálně mechanickými vlastnostmi.

Díky rozsáhlému poškození vykazují zrna β-sádry vysoký měrný povrch. Ten se projevuje ve vysokém množství potřebné záměsové vody pro dosažení stejné konzistence. Běžně dosahovaný vodní součinitel stanovený v souladu s ČSN 722301 Sádrová pojiva dosahuje u α-sádry hodnot 0,35 až 0,5, kdežto u β-sádry činí 0,8 až 1,1. Proto mají výrobky ze sádry, která obsahuje převážně α - hemihydrát, vysokou hutnost a také výrazně vyšší konečnou pevnost než stejné výrobky ze sádry na bázi β – hemihydrátu. Pevnost stanovená v souladu s uvedenou normou dosahuje po dvou hodinách v případě β-sádry hodnot do 3 MPa, v případě α-sádry pak hodnot kolem 20 MPa. Z hlediska počátku a doby tuhnutí není mezi oběma formami podstatný rozdíl. Rychlost hydratace je vysoká, doba tuhnutí se pohybuje v obou případech mezi 2 až 30-ti minutami. (Fridrichová, a další, 2007).

Česká, stále platná norma ČSN 722301 Sádrová pojiva sleduje tři základní parametry sádry, a to pevnost, granulometrii a tuhnutí. Sádru lze podle této normy zařadit dle dosahované pevnosti v tlaku do 12 tříd, jak je uvedeno v tabulce č. 2.

Tab 2. Rozdělení sádrových pojiv dle pevnosti v tlaku

Třída pojiva	Pevnost v tlaku (MPa)	Třída pojiva	Pevnost v tlaku (MPa)
G - 2	2	G -10	10
G - 3	3	G -13	13
G - 4	4	G - 16	16
G - 5	5	G -19	19
G - 6	6	G - 21	21
G - 7	7	G - 25	25

Dále do tří kategorií z hlediska jemnosti mletí, viz tabulka č. 3, protože granulometrie pojiva je významným parametrem, který výrazně ovlivňuje množství záměsové vody a dosahované pevnosti (Dvořák, a další, 2014).

Tab 3. Rozdělení sádrových pojiv dle jemnosti mletí

Druh pojiva	Označení	Max. zbytek na sítě 0,2 mm [%]
Hrubě mleté	I	30
Středně mleté	II	15
Jemně mleté	III	2

Posledním sledovanou vlastností je počátek a doba tuhnutí. Zde je sádra rozdělena do tří skupin na rychle tuhnoucí, normálně tuhnoucí a pomalu tuhnoucí, viz tabulka č. 4.

Tab 4. Rozdělení sádrových pojiv dle rychlosti tuhnutí

Druh pojiva	Označení doby tuhnutí	Počátek tuhnutí nejdříve [min]	Konec tuhnutí nejpozději [min]
Rychle tuhnoucí	A	2	15
Normálně tuhnoucí	B	6	30
Pomalu tuhnoucí	C	20	Nepožaduje se

1.4 Využití α – sádry

1.4.1 Využití ve stavebnictví

Z technického hlediska je možno hemihydrát síranu vápenatého zařadit mezi vzdušná pojiva. Toto zatřídění determinuje jeho použití. Běžnější β-hemihydrát, který je známější pod termíny „stavební sádra“ nebo „sádrové pojivo“ má poměrně široké uplatnění. Využívá se pro výrobu:

- Sádrokartonových desek
- Sádrovláknitých desek
- Sádrových tvarovek
- Spárovacích materiálů a tmelů pro sádrokartonové desky
- Sádrová pojiva a malty
- Sádrové omítky, tenkovrstvé omítky a stěrky

Naproti tomu využití α-hemihydrátu je ve stavebnictví omezené. V současnosti se využívá v podstatě pouze pro výrobu litých potěrů a stěrek pro samonivelační podlahy a dále se využívá v keramickém průmyslu pro odlévání forem.

Lité potěry jsou průmyslově vyráběné suché směsi, které obsahují pojivo, plnivo různé zrnitosti a přísady. Přísady usnadňují zpracování a zaručují samonivelaci a požadované technické parametry. Vzhledem ke svým technickým a technologickým parametrům je alfa hemihydrát vhodným pojivem pro výrobu těchto směsí. Často se také používá ve směsi s anhydritem II. Výhodami jsou samonivelační schopnost, rovinnost povrchu, rychlost pokládky s minimální dilatací a beze

spár, velmi dobrá přilnavost, rychlý proces tuhnutí a vysoké výsledné pevnosti (Svoboda, a další, 2009).

1.4.2 Využití mimo oblast stavebnictví

Značný objem z produkce α-sádry se spotřebovává ve zdravotnictví, a to ve stomatologii.

Alfa sádra se používá k mnoha účelům. Mezi ně patří hlavně otiskování a příprava modelů. Z hlediska stomatologie se sádra řadí mezi modelové hmoty, eventuálně otiskovací sádra patří k hmotám otiskovacím (Dostálová, 2004).

Sádra se pro stomatologické účely dělí na 5 typů:

- Typ I – otiskovací sádra – na bázi β-hemihydrátu

  Použití: předběžné otisky pro laboratorní výrobu celkových snímatelných náhrad. Pevnost v tlaku cca 4 MPa

- Typ II – alabastrové sádry – na bázi β-hemihydrátu

  Použití: zhotovování předběžných, situačních modelů. Pevnost v tlaku cca 9 MPa.

- Typ III – hydrokaly – na bázi α–hemihydrátu, výroba hydrotermálně v autoklávu

  Použití: zhotovování pracovních modelů bez nutnosti maximální pevnosti a nízkého otěru. Pevnost v tlaku cca 20 – 21 MPa

- Typ IV – denzity/stone - na bázi α–hemihydrátu, výroba roztokovou metodou

  Použití: přesné a namáhané práce v laboratoři. Pevnost v tlaku 34,5 MPa.

- Typ V – stone - na bázi α–hemihydrátu, výroba roztokovou metodou

  Použití: modely pro tvorbu inlejí a náhrad ze slitin obecných kovů. Pevnost v tlaku 48,3 MPa. (Hubálková, a další, 2009)

2 Krystalizace a fázová stabilita

2.1 Systém $CaSO_4 – xH_20$

2.1.1 Struktura

Síran vápenatý se dle množství molekul vody přítomné v jeho struktuře vyskytuje ve třech modifikacích, a to jako sádrovec, $CaSO_4.2H_2O$, hemihydrát $CaSO_4.0,5H_2O$, a anhydrit, $CaSO_4$.

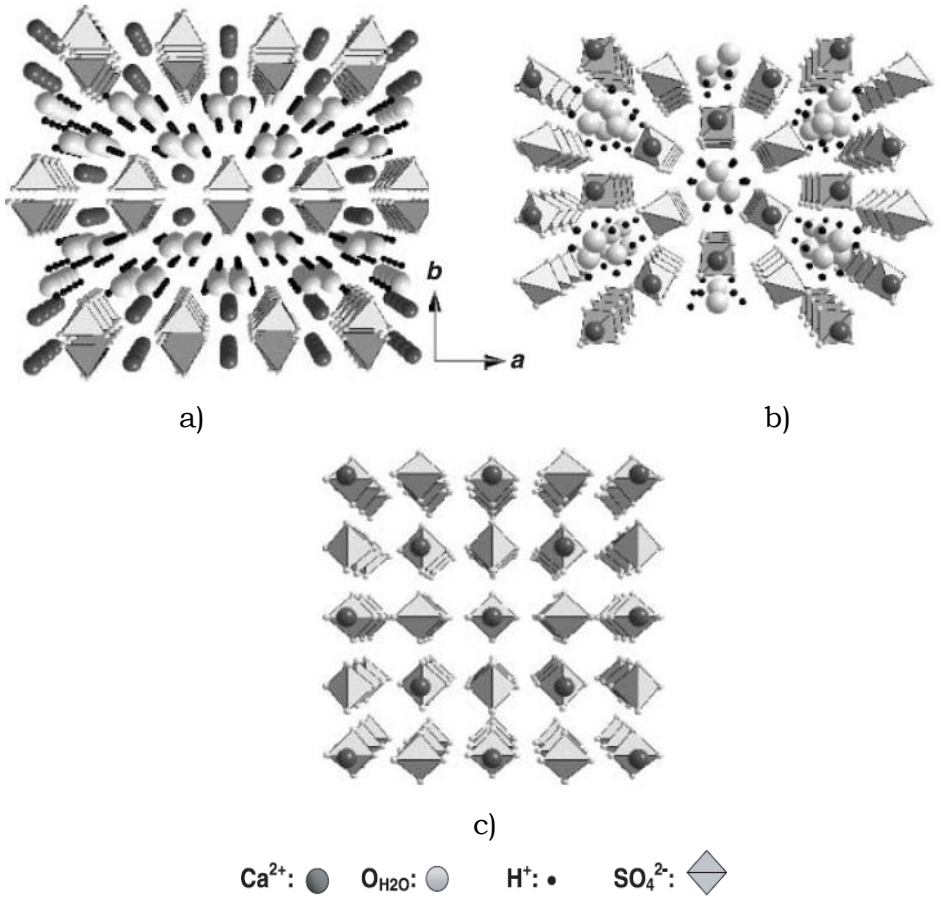
Základním strukturním motivem síranu vápenatého je ve všech třech případech řetězec [-Ca-SO_4-Ca-SO_4-]. Síranový tetraedr je zde spojen přes atomy kyslíku se sousedními Ca ionty. Základní strukturní uspořádání všech tří typů, viz obrázek č. 4.

Sádrovec se vyznačuje vrstevnatým uspořádáním s vynikající štěpností dle roviny 010. Mezi tyto roviny se snadno váží vrstvičky molekul vody. Pomocí vibrační spektroskopie byla zjištěna fázová změna struktury sádrovce vyvolaná tlakem přibližně 5 až 6 GPa. Tato změna je vyvolána právě porušením vrstev vodních molekul (Kinttle, a další, 2001).

V případě struktury hemihydrátu je řetězec Ca^{2+}-SO_4^{2-} uspořádán v paralelních kruzích podél osy c. Molekuly vody jsou zachyceny ve středu kruhu o průměru cca 4 Å, viz obrázek 4b. Poruchy symetrie mřížky dobře korelují s obsahem vázané vody. Molekuly vody také mohou být relativně snadno nahrazeny jinou malou molekulou, například metanolem (Reisdorf, a další, 1988).

Mírným výpalem/sušením hemihydrátu, při relativně nízké teplotě do cca 200 °C, dochází k dehydrataci zbytku vody při zachování původní struktury. Vzniká tak rozpustná forma anhydritu s hexagonální symetrií, která je označována jako anhydrit III nebo také γ-$CaSO_4$.

Nerozpustný anhydrit označovaný jako anhydrit II krystalizuje v ortorombické soustavě. Řetězce Ca-SO_4-Ca jsou orientovány ve směru osy c. Ve směru os a a b jsou řetězce spojeny přes rohy SO_4 tetraedrů, jak je zřejmé z obrázku 4c (Freyer, a další, 2003).

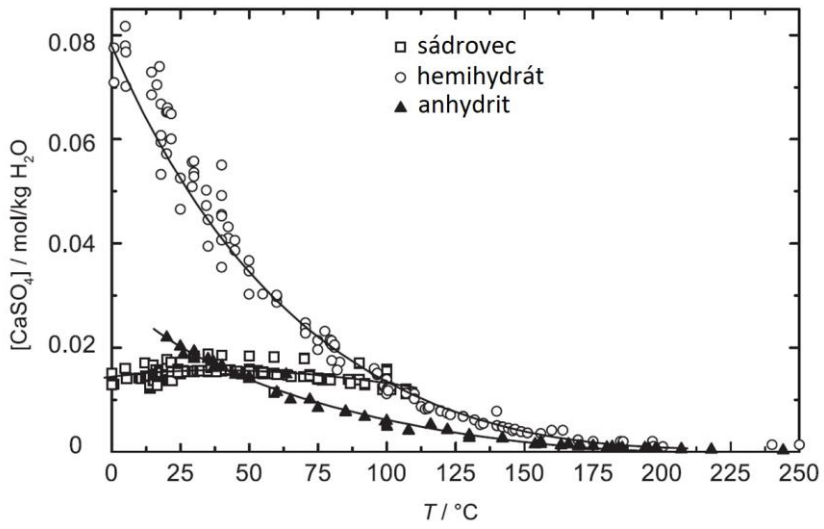


Obr 4. Struktura a) sádrovce; b) hemihydrátu a c) anhydritu (Freyer & Voigt, 2003)

2.1.2 Termodynamická stabilita

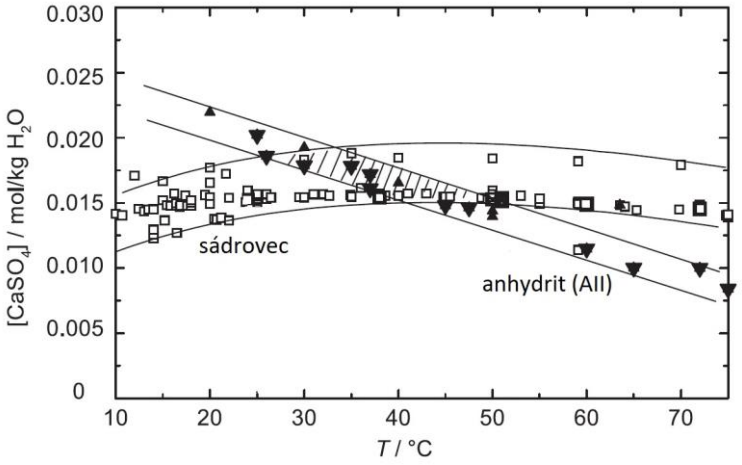
Rozpustnost sádrovce, hemihydrátu a anhydritu II úzce souvisí s teplotou. Graf rozpustnosti sádrovce, hemihydrátu a anhydritu II sestavili (Freyer, a další, 2003) na základě dat uvedených v literatuře různými autory, viz obrázek č. 5 (D'Ans, 1933) (D'Ans, a další, 1955) (Sborgi, a další, 1940) (Hill, 1937) (Bock, 1961).

Na uvedeném grafu fáze s nejnižší rozpustností pro danou teplotu reprezentuje stabilní fázi. Při nízkých teplotách je touto fází sádrovec. Při vysokých teplotách je touto fází naopak anhydrit. Lze říci, že hemihydrát zůstává v celém rozsahu uvedených teplot fází metastabilní. Průsečíky uvedených křivek určují oblasti teploty transformace sádrovce na anhydrit, respektive sádrovce na hemihydrát a vice versa. Obě oblasti teplot jsou velmi důležité. První zmíněná oblast má zásadní důležitost v problematice geologie evaporitů. Druhá oblast, oblast přechodu sádrovec – hemihydrát vymezuje chování tohoto systému při výrobě nebo aplikaci síranových pojiv.



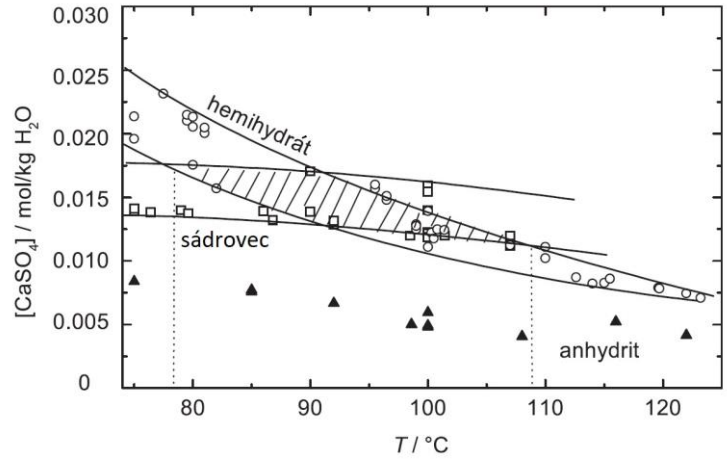
Obr 5. Graf rozpustnosti sádrovce, hemihydrátu a anhydritu II v závislosti na teplotě (Freyer, a další, 2003)

Diskuze o správné hodnotě teploty, kdy se mění rozpustnost sádrovce a anhydritu má poměrně dlouhou historii. Potíže s jejím exaktním určením pramení zejména z faktu, že anhydrit v podstatě nekrystalizuje ve vodním prostředí měřitelnou rychlostí při teplotách nižších než 70 °C, a to ani v případě že jsou přítomny krystalizační zárodky. Takže okamžik, kdy nastává rovnováha mezi rozpustností sádrovce a anhydritu nelze jednoznačně určit. Na základě termodynamické úvahy navrhl (van't Hoff, a další, 1903) jako kritický bod teplotu 63°C. Nicméně tato teplota se zdála být příliš vysoká, jak později prokázali (D'Ans, 1933) (Hill, 1937) (Posnjak, 1938) a (D'Ans, a další, 1955). Na základě jejich výsledků měření a termodynamického modelování byla navržena značně nižší teplota cca 42°C. Tato hodnota byla později zpochybněna různými autory. (Hardie, 1967), určil jako bod ekvivalence teplotu cca 58 °C. (Knacke, a další, 1977) na základě měření elektrické vodivosti směsi sádrovce a anhydritu určili jako bod ekvivalence 55,5°C. Na základě analýzy dat měření rozpustnosti a termochemických dat určili (Robie, a další, 1989) jako bod změny rozpustnosti teplotu 41,5 ± 3,5°C. Celkově lze říci, že bod ekvivalence rozpustnosti bude nejpravděpodobněji ležet blízko teplotě 42°C. (Charola, a další, 2007). Nicméně přesné určení teploty ekvivalence rozpustnosti sádrovce a anhydritu stále zůstává neuzavřeno. Graf pravděpodobné oblasti sestavil na základě dostupných dat (Freyer, a další, 2003) a je uveden na obrázku č. 6.



Obr 6. Oblast změny rozpustnosti sádrovce a anhydritu II v závislosti na teplotě (Freyer, a další, 2003)

Stejně jako v případě teploty, kdy se mění rozpustnost sádrovce a anhydritu, i teplota změny rozpustnosti sádrovce a hemihydrátu je studována již poměrně dlouho. V této oblasti je však situace jednodušší než v předchozím případě. Krystalizační rychlost obou komponent je při této teplotě dostatečně vysoká a umožňuje tak důkaz z obou stran. Jak je zřejmé z obrázku č. 7, který reprezentuje zvětšenou oblast průsečíku křivek rozpustnosti sádrovce a hemihydrátu, nalézá se bod změny rozpustnosti v oblasti teplot mezi 80 a 110 °C (Freyer, a další, 2003).



Obr 7. Oblast změny rozpustnosti sádrovce a hemihydrátu v závislosti na teplotě (Freyer, a další, 2003)

Již počátkem dvacátého století (van't Hoff, a další, 1903) určili na základě dilatometrických a tenzometrických měření pravděpodobnou teplotu 106°C. Později (Posnjak, 1938) na základě analýzy rozpustnosti a sledování kompletní pře-

měny sádrovce na hemihydrát při různých teplotách zpřesnil tuto teplotu na hodnotu 97±1°C. K podobné teplotě dospěl i (D'Ans, a další, 1955), který uvádí teplotu 97°C. V dobré shodě je hodnota 99 ± 4 °C, kterou uvádí (Power, a další, 1964).

Technologicky pak byl hemihydrát připraven dehydratací sádrovce při teplotě 100 °C ve vodném prostředí, kdy doba úplné přeměny činila 2 dny, připravena byla α forma hemihydrátu (Charola, a další, 2007).

Velikost rovnovážné konstanty K reakce dehydratace sádrovce na hemihydrát dle rovnice (3) je dána rovnicí (4).

$$CaSO_4 \cdot 2H_2O \leftrightarrow CaSO_4 \cdot 0{,}5H_2O + 1{,}5H_2O \quad (3)$$

$$lnK = -\frac{\Delta\mu_0}{RT} = ln\frac{p}{p_0} \quad (4)$$

Kde: μ_0 reprezentuje chemické potenciály sádrovce, hemihydrátu a vody

p je tlak vodní páry

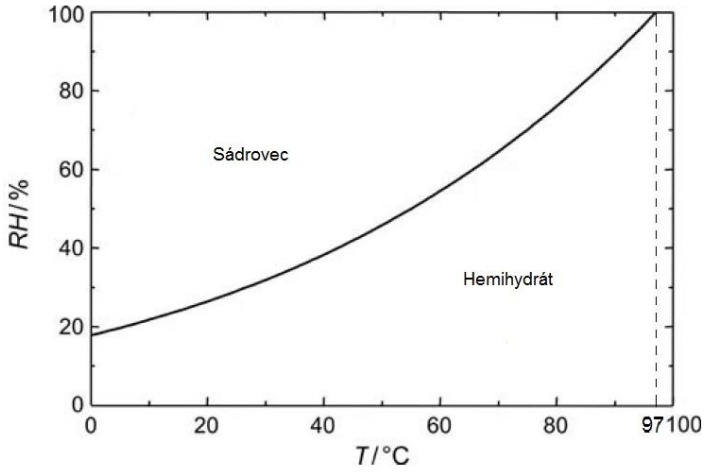
p_0 je tlak nasycené vodní páry

R je molární plynová konstanta

T je termodynamická teplota

Podíl p/p° je tedy vyjádřením aktivity vodní páry za ideálních podmínek (Charola, a další, 2007).

Na základě této rovnice (D'Ans, a další, 1955) zpracovali fázový diagram rovnovážné rozpustnosti sádrovec - hemihydrát v závislosti na relativní vlhkosti a teplotě, viz obrázek č. 8.



Obr 8. Fázový diagram rozpustnosti sádrovec - hemihydrát v závislosti na relativní vlhkosti a teplotě (D'Ans, a další, 1955)

Z obrázku č. 8 je zřejmé, že při teplotách nižší než 97 °C je hemihydrát fází metastabilní, a naopak sádrovec fází stabilní. Při teplotách vyšších, než je teplota přeměny sádrovec – hemihydrát, tedy dochází k dehydrataci sádrovce na hemihydrát při jakékoliv relativní vlhkosti. V případě absence roztoku pak, z důvodu skupenské přeměny voda – pára, vzniká jeho β modifikace.

2.1.3 Vliv elektrolytů na rozpustnost

Vliv různých elektrolytů na rozpustnost sádrovce studovalo postupně několik autorů (Linke, a další, 1965) (Pel'sh, 1973) (Pel'sh, 1975). Další poznatky v této oblasti a zejména vymezení trendů lze nalézt u autorů (Marshall, a další, 1973) (Kalyanaraman, a další, 1973) (Kruchenko, a další, 1980) (Arslan, a další, 1993) (Safari, a další, 2014) (Dai, a další, 2017). Na základě výsledků těchto autorů lze říci, že obecně přítomnost iontů elektrolytu zvyšuje rozpustnost sádrovce. Nárůst rozpustnosti může být až desetinásobný oproti čisté vodě. Přičemž snížení rozpustnosti koreluje s hydratační schopností elektrolytu.

Nejčastěji byl zkoumán vliv NaCl, KCl, $MgCl_2$ a některých silných kyselin. Výše uvedení autoři studovali, jak vliv elektrolytu na teplotu, při které se vzájemně mění rozpustnost anhydritu a sádrovce, tak teploty, při které se mění rozpustnosti sádrovce a hemihydrátu. Na základě srovnání účinků různých elektrolytů na teplotu, kdy dochází ke změně rozpustnosti systému sádrovec – hemihydrát lze vyvodit, že jediným vlivem, který musí být brán v potaz, je aktivita volně vázané vody (Freyer, a další, 2003). V případě, že uvažujeme, že interakcí mezi $CaSO_4.xH_2O$ a elektrolytem nevznikají nové pevné fáze, lze pomocí Gibbsovy energie vyjádřit teplotu vzájemné změny rozpustnosti jako funkci aktivity vody.

$$\Delta G = \Delta G^{\emptyset} - 2RT \cdot \ln a_W = 0 \tag{5}$$

Pro nasycený roztok NaCl (D'Ans, a další, 1955) určili na základě hodnot tlaků vodní páry teplotu pro změnu vzájemné rozpustnosti sádrovce a hemihydrátu 76°C. Tato hodnota je v dobré shodě s empirickými poznatky (Freyer, 2000).

Lze předpokládat, že v případě použití roztoků s nižší aktivitou volně vázané vody, jako jsou roztok $MgCl_2$ nebo koncentrované roztoky silných kyselin, může vznikat hemihydrát již při teplotách blízkých laboratorní teplotě. Tato problematika však stále ještě není uzavřena a výzkum v této oblasti dále probíhá a věnuje se jí několik týmů (Guan, a další, 2009).

2.1.4 Vliv tlaku na rozpustnost

Vztahy mezi rozpustností solí ve vodě při působení tlaku se široce zabývají zejména geologové, oceánologové a vědecké týmy, které se pohybují v oblasti těžby nerostných surovin. Výzkum je samozřejmě zaměřen více na oblast rozpustnosti sádrovce a anhydritu než na oblast hemihydrátu. Detailní termodynamickou analýzu vlivu tlaku na rozpustnost sádrovce v širokém teplotním rozsahu, a to včetně interakcí s hlavními složkami obsaženými v mořské vodě, zpracoval (Monnin, 1990) (Monnin, 1999). (Krumgalz, a další, 1999) sestavil termodynamický model vlivu tlaku na rozpustnost při teplotě 25°C. Termodynamické modely zpřesnili a rozšířili (Li, a další, 2011). (Dai, a další, 2017) stanovili hodnoty viriálního koeficientu pro systém Ca^{2+} a SO_4^{2-} ve velmi široké oblasti teplot a tlaků. S použitím jimi stanovených koeficientů bude možné přesněji odhadovat rozpustnost tohoto systému v různých podmínkách pomocí rovnic dle teorie, kterou zpracoval (Pitzer, 1991). Rozpustnost všech fází síranu vápenatého stoupá s rostoucím tlakem, přičemž nárůst rozpustnosti je u anhydritu vyšší než v případě sádrovce. (Freyer, a další, 2003) uvádějí, že teplota vzájemné změny rozpustnosti se v případě systému sádrovec anhydrit zvýší přibližně o 8 K, pokud tlak vzroste o 50 MPa. Bohužel pro systém sádrovec hemihydrát zatím toto zatím nebylo stanoveno.

2.2 $CaSO_4 . 0{,}5H_20$

2.2.1 Krystalizace

Hemihydrát síranu vápenatého, mineralogicky bassanit, vzniká v přírodě nejčastěji dehydratací sádrovce v místech zvýšeného tepelného toku, jako jsou např. aridní oblasti, prostředí vulkanických exhalací a hořící uhelné haldy. Často bývá ve směsi se sádrovcem. (Vávra, a další, 2013). Výskyt byl dokonce potvrzen ve statolitech hlubokomořských medúz (Tiemann, a další, 2002). Jak bylo popsáno výše, protože většinou hemihydrát vzniká za zvýšené teploty v podmínkách normálního atmosférického tlaku, jedná se nejčastěji o jeho β formu. V případě dehydratace sádrovce se jedná o topochemickou (topotaktickou) reakci v pevné fázi. Popisu tohoto procesu se věnovalo postupně několik autorů. (Hummel, a další, 2001) popsali, že proces probíhá postupnou změnou původních krystalových rovin [010] nebo [001] na rovinu [001] hemihydrátu. Dehydratačnímu procesu a zejména oblasti termodynamické stability se věnoval (Oetzel, a další, 2000). Pomocí neutronové a X-ray difrakce pak tento proces studovali (Abriel, a další, 1990). Ti studovali

vznik jednotlivých fází s ohledem na množství molekul vody s cílem pokusit se nalézt přechodové fáze mezi sádrovcem a hemihydrátem. Přestože potvrdili, že existuje hemihydrát s mírně vyšším obsahem vody, než je 0,5, nenalezli jiný nový meziprodukt.

Ve vodním prostředí může vznikat ze sádrovce v podstatě pouze hemihydrát z důvodu nízké krystalizační schopnosti anhydritu při nízkých teplotách. Výjimkou je nestabilní anhydrit III. Při zahřátí nad teplotu změny rozpustnosti vzniká α formy. Jak je popsáno výše, proces spontánního vzniku této fáze závisí na vodní aktivitě. Hemihydrát utváří typické shluky tyčinek. Na rozdíl od vzniku β formy, lze o topochemické reakci hovořit pouze v případě, pokud se jedná o přeměnu monokrystalu sádrovce na hemihydrát (Bobrov, a další, 1987).

V případě dehydratace sádrovce, který se vyskytuje v polykrystalické formě, se spíše jedná o proces rozpouštění dihydrátu a vytvoření nasyceného a postupně přesyceného roztoku. V tomto roztoku pak vznikají krystalizační zárodky hemihydrátu, které postupně rostou, až vytvoří jednotlivé krystaly. I v tomto případě se do jisté míry mohou uplatnit mechanismy topochemické reakce a mohou vznikat krystaly hemihydrátu na povrchu matečných zrn sádrovce. Nicméně tento jev nebyl dosud podrobně popsán. Přičemž zásadní vliv na průběh a samotný mechanismus krystalizace mají velikost zrn sádrovce a pak různé nečistoty (Freyer, a další, 2003). (Koslowski, a další, 1999) zpracovali poměrně rozsáhlou studii o vlivu různých organických a anorganických přísad na morfologii a velikost krystalů hemihydrátu. Na průběh reakce má vliv zejména přítomnost krystalizačních zárodků. Zde se může projevit takzvaná epitaxe, což je proces, při němž na povrchu substrátu roste tenká krystalická vrstva. Krystalická mřížka nově vznikající vrstvy navazuje bezprostředně na krystalickou mřížku substrátu. Termín epitaxe zavedl (Royer, 1928) a pochází z řeckých epi „nad“ a taxis „uspořádaně“. Tento jev pozoroval (Dorozhkin, 1996), který popsal epitaxní růst vrstvičky hemihydrátu na povrchu zrn fluorapatitu. Epitaxní vrstvy mohou růst z plynných, tekutých nebo pevných prekurzorů. Jestliže vrstva vzniká ukládáním na substrát stejného složení, mluvíme o homoepitaxi, v opačném případě o heteroepitaxi. V případě dehydratace sádrovce na hemihydrát, v systému bez jiných příměsí, lze předpokládat oba jevy, a to jak heteroepitaxi, vrstvička hemihydrátu na matečných zrnech sádrovce, tak homoepitaxi, růst vrstviček hemihydrátu na zrnech hemihydrátu, který již vznikl krystalizací z přesyceného roztoku.

V případě α-hemihydrátu, který vzniká v kapalném prostředí, ovlivňují morfologii zrn a proces jejich vzniku různé elektrolyty. Jak bylo popsáno výše v kapitole věnované obecně fázím síranu vápenatého, elektrolyty významně ovlivňují teplotu přechodu sádrovce na hemihydrát. Teplota bodu ekvivalence se výrazně snižuje, jak uvádí (Flörke, 1952), viz tabulka č. 5. Kromě vlivu elektrolytů má vliv na morfologii zrn i pH jak prokázali (Li, a další, 2013)

Tab 5. Vliv elektrolytu na teplotu přechodu sádrovec na hemihydrát

Elektrolyt	Teplota přechodu [°C]
60 % roztok HNO_3	50 až 80
Nasycený roztok NaCl	80
Nasycený roztok $MgCl_2$	55

3 Možnosti přípravy α sádry v roztocích solí za normálního tlaku

Metoda výroby α-sádry dehydratací sádrovce v roztoku solí není dosud průmyslově rozšířená, přestože se jedná o poměrně zajímavou možnost přípravy této vysokopevnostní formy. Proces dehydratace probíhá v tomto případě za poměrně fyzikálně chemicky příznivých podmínek. Není potřeba zvyšovat tlak nad normální hodnotu jako při výrobě hydrotermálním způsobem v autoklávech, a také teplota dehydratace může být nižší. Princip metody je poměrně jednoduchý a spočívá ve zvýšení teploty bodu varu vodného roztoku nad teplotu vzájemné změny rozpustnosti dihydrát – hemihydrát pomocí různých, ve vodě rozpustných solí nebo kyselin.

Přípravou hemihydrátu se postupně zabývalo několik autorů. Většinou se soustředili na využití různých anorganických snadno rozpustných solí na bázi chloridů, oxidů síry a oxidů dusíku. Pilotní práce v této oblasti provedli (Eipeltauer, 1958) (Eipeltauer, 1960) (Wirsching, 1962) (Fischer, a další, 1964) a (Miyazaki, 1968). Prokázali, že laboratorní příprava této modifikace hemihydrátu je v laboratorním měřítku možná. Další autoři ověřili možnost výroby alfa sádry v roztoku zředěné kyseliny sírové (Yamada, a další, 1966) (Nogishi, a další, 1981).

Další výzkum v dané oblasti nebyl, z důvodu omezených přírodních zdrojů příliš rozvíjen. Novým impulzem v oblasti výzkumu sádry a sádrových pojiv bylo masivní zavedení technologie odsíření elektráren spalujících uhlí. Takzvaný energosádrovec a jeho možná zpracování se stalo populárním tématem. Tento impulz motivoval další generaci vědecké veřejnosti k obnovení vědeckovýzkumných prací v oblasti přípravy α-sádry beztlakovými metodami. Velmi rozsáhlou studii vlivu různých roztoků solí a kyselin a různých aditiv na vlastnosti vznikajícího hemihydrátu provedl (Zürz, a další, 1991). Tento výzkumný tým pracoval v prvé řadě s čistými roztoky chloridových, dusičných a síranových solí o maximální možné koncentraci a také s roztoky kyseliny sírové o koncentraci 10 až 40 % hmotnostních.

V případě čistých solí pozoroval (Zürz, a další, 1991) výrazný vliv dehydratační teploty na výslednou velikost zrn hemihydrátu. Vznik masivních zrn byl dle autorů vždy podmíněn vyšší teplotou. Teplota dehydratace jen několik málo stupňů nad bodem varu čisté vody vždy vedla ke vzniku drobných krystalů. Autoři

vždy volili teplotu dehydratace na úrovni varu roztoku o zvolené koncentraci, proto nemohl být jednoznačně vyhodnocen vliv různé koncentrace roztoku na morfologii zrn při stejné teplotě. Vliv teploty a zvoleného roztoku na dobu přeměny dihydrátu na hemihydrát a na jeho morfologii je uveden v tabulce č. 6.

Tab 6. Přehled doby přeměny pro různé roztoky a přehled parametrů hemihydrátu (Zürz, a další, 1991)

Použitý roztok	Koncentrace [%]	Teplota varu [°C]	Doba přeměny [min]	Morfologie α-sádry
$CaCl_2$	35	113	16	Velké jehlicovité krystaly
$MgCl_2$	35	125	5	Velké sloupcovité krystaly
NaCl	26,3	106	10	Středně velké jehlicovité krystaly
NH_4Cl	20	103	30	Středně velké sférické krystaly
$Mg(NO_3)_2$	20	101,5	13	Malé jehlicovité krystaly
$Mg(NO_3)_2$	30	105	13	Malé jehlicovité krystaly
$Mg(NO_3)_2$	41,9	121	12	Velké sférické krystaly
NH_4NO_3	50	103	16	Středně velké jehlicovité krystaly
$MgSO_4$	35	101,5	-	HH nevznikl

Stejní autoři sledovali i vliv modifikujících přísad na bázi organických kyselin na morfologii krystalů hemihydrátu. Pro vlastní experiment byl vybrán roztok o koncentraci 35 % $CaCl_2$, do kterého byly přidávány modifikační přísady v různém množství, autoři bohužel neuvádí množství aditiva. Vliv jednotlivých přísad je shrnut v tabulce č. 7 (Zürz, a další, 1991).

Tab 7. Vliv vybraných modifikačních přísad na morfologii α-hemihydrátu vyrobeném v 35 % roztoku $CaCl_2$ (Zürz, a další, 1991)

Přísada	Doba přeměny [min]	Morfologie α-sádry
Reference bez aditiva	12	Velké jehlicovité krystaly
Kyselina octová	12	Velmi malé krystaly
Kyselina askorbová	10	Jehlicovité krystaly
Kyselina benzoová	10	Malé jehlicovité krystaly
Kyselina citronová	18	Velmi malé nepravidelné krystaly
Kyselina fumarová	20	Sférické a jehlicovité krystaly
Kyselina isoftalová	20	Extrémně malé krystaly
Kyselina maleinová	15	Sférické krystaly
Kyselina jablečná	6	Krátké sloupcovité krystaly
Kyselina mandlová	10	Jehlicovité krystaly
Kyselina ftalová	16	Velmi malé krystaly
Kyselina pyrohroznová	12	Tenké jehlicovité krystaly
Kyselina salicylová	10	Jehlicovité krystaly
Kyselina jantarová	10	Krátké sloupcovité krystaly

Kromě vlivu na morfologii hemihydrátu je z výsledků jasně patrný významný vliv modifikačních přísad na celkovou dobu přeměny sádrovce na hemihydrát, kdy v některých případech byla doba přeměny téměř dvojnásobná oproti referenci.

V případě roztoku zředěné kyseliny sírové sestavil (Zürz, a další, 1991) tabulku vlivu koncentrace kyseliny na složení a morfologii produktu. V případě využití kyseliny sírové jako dehydratačního roztoku vznikal hemihydrát poměrně snadno již při nízkých koncentracích kolem 15 %, nicméně při zvýšení koncentrace kyseliny na 20 a více procent byl hemihydrát vždy doprovázen anhydritem. Při koncentracích nad 20 % pak vznikal pouze anhydrit. Výsledky vlivu dehydratačního roztoku kyseliny sírové jsou přehledně shrnuty v tabulce č. 8. Maximální doba dehydratace, po kterou autoři prováděli měření, byla 30 minut.

Tab 8. Dehydratace sádrovce v roztoku kyseliny sírové (DH – dihydrát, HH – hemihydrát, A – anhydrit) (Zürz, a další, 1991)

Koncentrace [%]	Teplota [°C]	Doba přeměny [min]	Výsledný produkt	Morfologie
10	Var	30	DH	-
15	82	30	DH	-
15	100	25	HH	Středně velké jehlicovité krystaly
15	Var	20	HH + A	Středně velké jehlicovité krystaly
20	90	25	HH + A	Malé nepravidelné krystaly
20	100	20	HH + A	Středně velké jehlicovité krystaly
20	Var	15	A	Velké jehlicovité krystaly
30	Var	6	A	Středně velké jehlicovité krystaly
40	Var	4	A	Malé sférické krystaly

Ve všech případech proběhla přeměna dihydrátu na hemihydrát poměrně rychle, a to v řádu spíše jednotek minut oproti technologicky běžnému času při tlakovém způsobu výroby, který činí přibližně 6 až 8 hodin.

Z hlediska technologických vlastností autoři uvádí, že sádra připravená dehydratací v roztocích má mírně vyšší spotřebu záměsové vody a s tím související mírně nižší pevnosti v tlaku než sádra vyráběná tradičně v autoklávech. Jako důvod uvádějí přítomnost masivních krystalů hemihydrátu v případě sádry vyráběné beztlakovým způsobem oproti sádře vyráběné tlakově. Zároveň však uvádějí, že tento nedostatek lze poměrně dobře řešit modifikujícími přísadami (Zürz, a další, 1991).

Zajímavou možností beztlakové výroby α-hemihydrátu je výroba sádry přímou reakcí kyseliny sírové s vápnem. Byly popsány dvě metody výroby. Takzvaná standardní cesta, kdy je do kyseliny dávkováno pálené vápno a takzvaná reverzní cestu, kdy je použit vápenný hydrát ve formě kaše a do něj je postupně dávkována kyselina. Vznik α- sádry je v obou případech silně závislý na koncentraci kyseliny, teplotě a času. Autoři definovali oblast vzniku hemihydrátu následovně:

- Koncentrace H_2SO_4 v rovnovážném stavu 0,6 – 1,1 mol/l
- Teplota blízká bodu varu čisté vody 98 – 105 °C
- Čas reakce 1 hodina

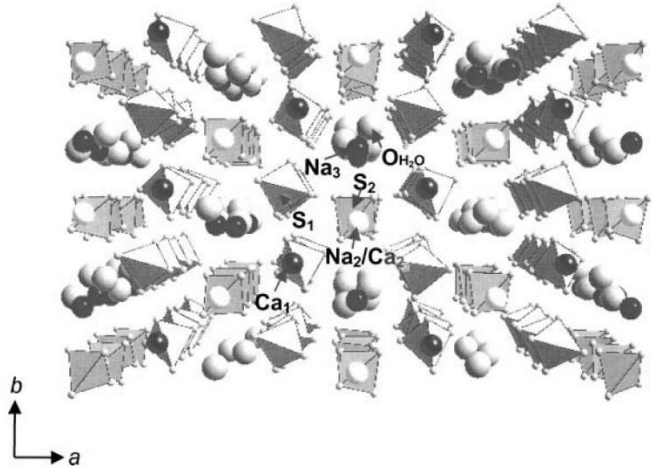
Při nižší koncentraci než 0,5 mol/l sice stále vzniká hemihydrát, ale je doprovázen dihydrátem. Dihydrát je zde pouze přechodnou fází, nicméně doba transformace na hemihydrát je příliš dlouhá. Při koncentraci 0,06 mol/l cca 24 hodin.

Naopak při koncentraci vyšší než 1,1mol/l začíná převládat anhydrit. (Ling, a další, 2005).

Kromě čistých solí a kyselin lze použít pro výrobu α-sádry i roztoků směsných. Zde se otevírá možnost využití solí, které vznikají v různých typech průmyslových výrob. Příkladem vhodné suroviny mohou být například odprašky z chloridových bypassů v případě výroby cementu. Tento materiál obsahuje směs různých chloridů, dominantně KCl (Fridrichová, a další, 2007) a (Kalivoda, a další, 2008). Vlivem Na^+, K^+ a Mg^{2+} iontů na průběh a rychlost dehydratačního procesu sádrovce na hemihydrát v roztoku $CaCl_2$ se zabývali (Guan, a další, 2009). Ti sledovali vliv poměrně nízkých koncentrací na průběh dehydratace. Nízké koncentrace draselných iontů 0,001 až 0,035mol/l urychlují proces dehydratace. Při koncentraci 0,083mol/l již docházelo ke zpomalení procesu oproti čisté $CaCl_2$. Kromě změn rychlosti pozorovali autoři i vliv přítomnosti cizích iontů na morfologii zrn. Tvar krystalů hemihydrátu se se zvyšující koncentrací měnil z jehlicovitých na spíše sloupcovité. Tento proces lze vysvětlit postupným včleňováním draselných iontů do struktury hemihydrátu. Tyto poznatky by mohly být uplatněny pro případnou produkci hemihydrátu s kontrolovaným růstem krystalů pro dosažení zvolené morfologií částic. Během experimentu autoři nepozorovali vznik podvojných síranových solí, který v případě směsných roztoků hrozí (Dvořák, a další, 2012).

4 Podvojné soli síranu vápenatého

Jak bylo uvedeno v předchozí kapitole, hrozí při přípravě α-sádry dehydratací ve vybraných chloridových roztocích, vznik podvojných síranových solí substitucí cizích iontů za ionty vápníku. Prvním, kdo se zabýval vznikem podvojných solí z hemihydrátu síranu vápenatého byl (Hill, 1934) a (Hill, a další, 1938). Ten zmiňuje vznik $Na_2SO_4.5CaSO_4.3H_2O$ pokud je sádrovec míchán v roztoku Na_2SO_4 při teplotě 75°C. Přeměna sádrovce na podvojnou sůl je dokončena za cca 4 až 7 dní v závislosti na koncentraci roztoku a teplotě. Při přípravě hemihydrátové sádry v roztoku NaCl pozoroval (Eipeltauer, 1956) a následně (Powell, 1962) vznik $CaSO_4.0{,}5\ H_2O$, který obsahoval 2,2 až cca 3 % sodíku. Protože difrakční záznam $Na_2SO_4.5CaSO_4.3H_2O$ a $CaSO_4.0{,}5\ H_2O$ jsou velmi podobné, lze uvažovat, že sodík je v tomto případě přítomen ve struktuře hemihydrátu, kde substituuje vápník. K obdobným závěrům dospěl na základě rešerše (Freyer, a další, 2003) a později i (Lu, a další, 2012). Tato sůl, přestože byla známá a popsaná již dosti dlouho, byla nakonec nazvána (Reisdorf, a další, 1988) jako Na-polyhalit. Do této doby byl tímto názvem označována pouze sůl $0{,}6\ Na_2SO_4.0{,}4K_2SO_4.5CaSO_4.3H_2O$, která má podobné složení a strukturu jako čistý hemihydrát síranu vápenatého. Na základě rentgenové difrakce navrhl (Gudowius, a další, 1979) strukturu polyhalitu. Na základě výsledků měření a chování při tepelném namáhání lze předpokládat, že k substituci iontů vápníku za ionty sodíku eventuálně draslíku dochází v kanálku kolem osy c hemihydrátu, viz obrázek č. 9 (Freyer, a další, 1999). Poměrně nedávno byl čistý Na-polyhalit $Na_2SO_4.5CaSO_4.3H_2O$ objeven a popsán jako přírodní minerál, který se vyskytuje v solných depositech v Namibijské poušti. Dle místa nálezu byl pojmenován jako Omongwaite (Mees, a další, 2008). Nalezen byl také v Rakousku v okolí Hallstattu (Schorn, a další, 2013).



Obr 9. Předpokládaná struktura Na-polyhalitu (Freyer, a další, 1999)

Podle Strunz – Nickelova mineralogického systému lze sestavit tabulku podobných druhů minerálů na síranové bázi, které by mohly vznikat při dehydrataci sádrovce ve vodných roztocích solí, viz tab. 9. (Strunz, a další, 2001).

Tab 9. Přehled podvojných síranových solí (Strunz, a další, 2001)

Mineralogický název	Složení
Gypsum	$CaSO_4.2H_2O$
Bassanite	$CaSO_4.0,5H_2O$
Omongwaite	$Na_2SO_4.5CaSO_4.3H_2O$
Matteuccite	$NaHSO_4.H_2O$
Mirabilite	$Na_2SO_4.10H_2O$
Hydroglauberite	$Na_{10}Ca_3(SO_4)_8.6H_2O$
Eugsterite	$Na_4Ca(SO_4)_3.2H_2O$
Lecontite	$(NH_4)Na(SO_4).2H_2O$
Koktaite	$(NH_4)_2Ca(SO_4)_2.H_2O$
Syngenite	$K_2Ca(SO_4)_2.H_2O$
Görgeyite	$K_2Ca_5(SO_4)_6.H_2O$

Kromě solí uvedených v tabulce č. 9 existuje ještě minerál glauberit $Na_2SO_4.CaSO_4$ jako základní podvojná sodnovápenatá sůl a minerál vápenný langbeinit $K_2SO_4.2CaSO_4$ jako sůl draselná. Obě tyto soli jsou však bezvodé a v podstatě nemohou vznikat ve vodných roztocích do teploty 200°C.

Pro přehlednost je v tabulce č. 10 zpracován přehled oblastí a podmínek vzniku různých podvojných solí.

Tab 10. Podvojné soli síranu vápenatého s K^+, Na^+, NH_4^+ (Freyer, a další, 2003)

	Podmínky existence pro $X_2SO_4.CaSO_4.H_2O$, $X_2SO_4.5CaSO_4.xH_2O$ a bezvodé fáze			
	Syngenitový typ	Görgeyitový typ	$X_2SO_4.CaSO_4$	$X_2SO_4.2CaSO_4$
Na	-	$Na_2SO_4.5CaSO_4.3H_2O$ hemihydrátová struktura	Vznik ve vodných roztocích od teploty 29 °C, evaporací	-
K	Vznik ve vodných roztocích do teploty 19O°C	Vznik ve vodných roztocích od teploty 40°C	Vznik ve vodných roztocích při teplotě 200 °C	Vznik do teploty 1011 °C v bezvodých systémech
NH_4	Vznik ve vodných roztocích v rozsahu teplot 25 – 90 °C	Vznik ve vodných roztocích v rozsahu teplot 17 – 110 °C	-	Nad cca 70 °C ve vodných roztocích

Kromě podvojných solí existuje ještě trojná sůl, která se poměrně často vyskytuje v evaporitech, touto solí je polyhalit $K_2SO_4.MgSO_4.2CaSO_4.2H_2O$. Tato sůl je velmi stálá, a to až do teploty 250°C. Lze ji vyrobit reakcí sádrovce v odpovídajícím roztoku K_2SO_4-$MgSO_4$-H_2O při teplotě nad 70°C. Při nižší teplotě je rychlost reakce příliš pomalá. (Freyer, a další, 2003). Protože tato sůl vzniká ve vodném roztoku v oblasti teplot vhodných pro výrobu α-sádry, lze předpokládat, že v případě použití draselno – hořečnatého roztoku by tato sůl mohla reálně vzniknout.

5 Vývoj zařízení pro výrobu α-sádry beztlakovou metodou

Výroby α-sádry dehydratací sádrovce v roztoku solí je poměrně komplikovaná a nese s sebou, jak je zřejmé z předchozích kapitol, několik technologických výzev.

V laboratorních podmínkách je α-sádra většinou připravována v laboratorním skle s využitím magnetického míchadla. Filtrace roztoku, pokud je pro experiment nutná, probíhá rychle v produkt je ihned sušen. Většina experimentů se bez této fáze obejde a produkt je odebírán přímo z roztoku a tzv. umrtven v inertní kapalině, kterou je aceton, ether nebo izopropylalkohol. (Eipeltauer, 1958), (Wirsching, 1962), (Miyazaki, 1968), (Nogishi, a další, 1981). (Guan, a další, 2009). Tento způsob výroby je pro laboratorní účely dostačující, neboť množství získaného vzorku většinou plně postačuje pro chemické, mineralogické, morfologické a strukturní analýzy. Pro výrobu takového množství vzorku, které by bylo použitelné pro širší spektrum, zejména fyzikálně mechanických testů, jsou však tyto metody obtížně využitelné.

Cílem této práce byl vývoj laboratorního zařízení pro výrobu α-sádry dehydratací sádrovce v roztoku solí, které by současně bylo převoditelné do podmínek poloprovozní experimentální výroby. Vzhledem k surovinové základně v České republice a vzhledem k čistotě a granulometrii byl celý výzkum zaměřen na oblast zpracování energo, potažmo chemosádrovců.

5.1 Statická verze laboratorního přístroje na výrobu α – sádry

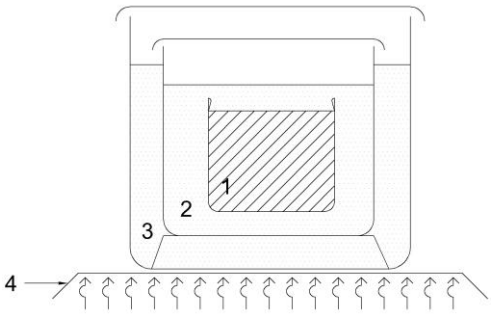
Při návrhu zařízení bylo nutné se nejprve zabývat vlastním uspořádáním dehydratačního zařízení, protože laboratorní příprava kvalitní α-sádry vyžaduje respektování několika základních podmínek:

- -Sádrovec musí být po celou dobu dehydratace pod hladinou solného roztoku. V opačném případě by došlo ke zcela zásadní změně vnějších podmínek. Důsledkem by byla tvorba β-formy hemihydrátu.
- Uspořádání musí být takové, aby umožňovalo dobrou kontrolu teploty dehydratace i při výrobě většího množství sádry.
- Teplota připravované sádry nesmí poklesnout pod kritickou hodnotu rozpustnosti hemihydrát-dihydrát, která činí 98 °C (D'Ans, a další,

1955), a to při každé technologické operaci, především při procesu vymývání soli.

5.1.1 Statické uspořádání - první verze

Vzhledem k nízkému výkonu magnetických míchadel a obtížné kontrole teplo-ty dehydratace v případě příliš hustých suspenzí, se z hlediska uspořádání jako nejvhodnější jevilo statické řešení dehydratace. Sádrovec byl umístěn do nosiče z filtrační tkaniny a umístěn do nádoby, kde byl převrstven dehydratačním solným roztokem. Toto uspořádání umožnilo maximalizovat množství sádrovce, a naopak minimalizovat množství potřebného roztoku v nádobě. Samotná nádoba se vsázkou pak spočívala v temperační lázni, umístěné na tepelném zdroji. Toto uspořádání zabezpečovalo konstantní teplotu dehydratace, viz obrázek č. 10 (Fridrichová, a další, 2002).



1 – sádrovec ve tkaninovém sáčku,

2 – roztok $CaCl_2$,

3 – temperační lázeň roztoku NaCl,

4 – tepelný zdroj

Obr 10. Dehydratační zařízení pro přípravu α-sádry v roztoku (Fridrichová, a další, 2002)

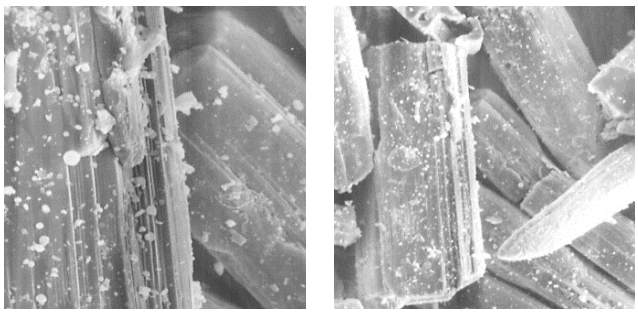
První pokusná dehydratace na této laboratorní sestavě proběhla v roztoku $CaCl_2$ o koncentraci 25 %. Nádoba s vsázkou byla umístěna ve vodní lázni. Teplota dehydratace tedy odpovídala hodnotě 100 °C. Kontrola fázové změny z dihydrátu na hemihydrát byla prováděna pomocí XRD analýzy na vzorku umrtveném trojnásobným promytím v isopropanolu. K přeměně dihydrátu na hemihydrát v tomto konkrétním uspořádání sice došlo, ale doba úplné přeměny, 85 hodin, byla neúnosně dlouhá. Doba dehydratace byla postupně zkrácena na 17 hodin tím, že se jednak zvýšila koncentrace dehydratačního roztoku $CaCl_2$, a to až na hodnotu 35 % a jednak tím, že lázeň vodní byla nahrazena 25% lázní roztoku NaCl, jehož bod varu je 106 °C, přičemž teplota vlastního vzorku byla 103°C.

V okamžiku dokončení procesu přeměny byla vzniklá sádra vyjmuta z dehydratačního roztoku a rychle propláchnuta postupně v pěti kádinkách s vařící vodou a vysušena v laboratorní sušárně při teplotě 105°C. Získané množství sádry bylo

dostatečné pro provedení základních technologických zkoušek dle (ČSN 72 2301). Vzorky byly rovněž podrobeny sledování morfologie pomocí elektronové rastrovací mikroskopie (Kulísek, 2001). Výsledky pro vzorek dehydratovaný režimem 35 % roztok $CaCl_2$ při teplotě dehydratace 103 °C, resp. 376 K, po dobu 17 hodin uvádí tabulka č. 11 a morfologii pak obrázek č. 11. V tabulce je rovněž uvedeno srovnání s komerčním produktem Begostone.

Tab 11. Základní technologické vlastnosti vzorků α-sádry připravené v první verzi statické aparatury.

Vlastnost		**Begostone - REF**	**35/376/17**
Tuhnutí			
normální konzistence	[-]	0,29	0,32
počátek tuhnutí	[min]	19	12,5
doba tuhnutí	[min]	22	18,5
Pevnosti	[MPa]		
v tlaku	2 hod	16,3	19,7
v tahu za ohybu	2 hod	5,2	2,3



Obr 11. Morfologie vzorků sádry vyrobené v první verzi statické aparatury (Kulísek, 2001)

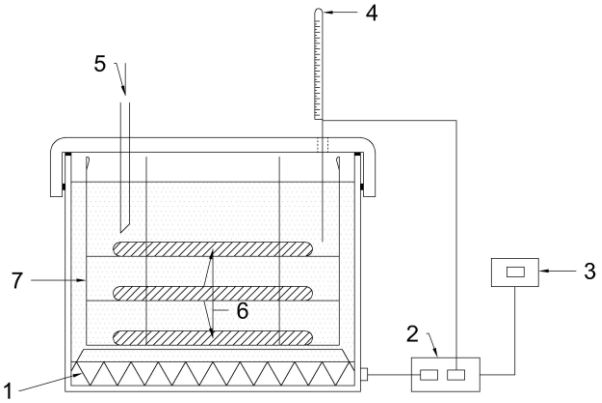
Z provedených technologických zkoušek vyplynulo, že sádra, připravená v roztoku soli režimem 35/376/17 poskytuje prakticky stejné technologické vlastnosti jako referenční α-sádra Begostone. Z morfologického pohledu se jedná o velmi masivní prizmatická, dobře vyvinutá, pouze slabě rýhovaná zrna hemihydrátu. Přestože výsledný produkt byl z mineralogického i technologického pohledu velmi dobrý, jako problematická se jevila celková doba dehydratace vzorku, která

výrazně překračovala hodnoty, které pro podobný roztok, i když při mírně vyšší teplotě uvádí (Zürz, a další, 1991).

5.1.2 Statické uspořádání - druhá verze

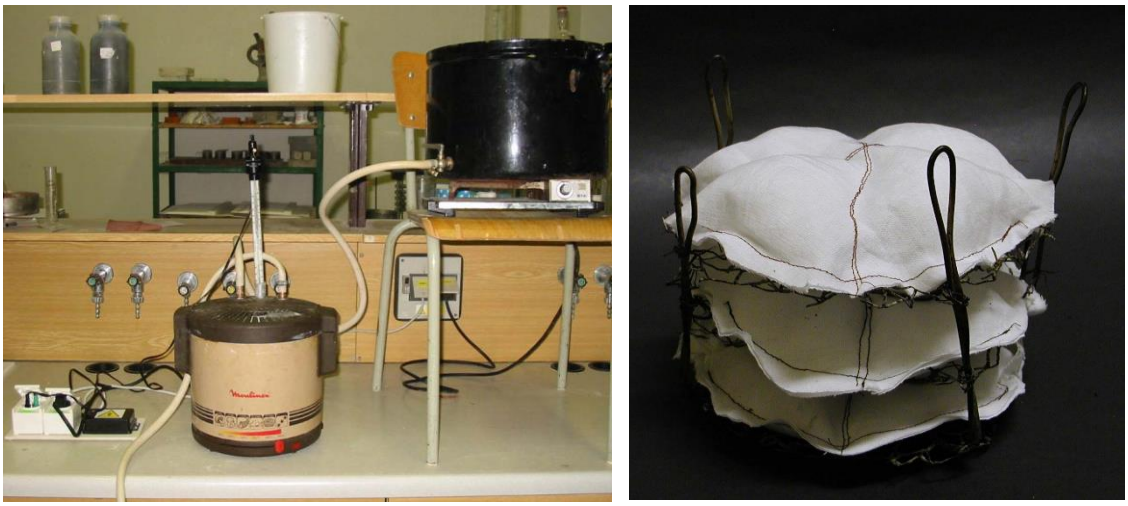
Výroba sádry ohřevem vsázky ve vodní lázni byla technologicky značně problematická. Zejména řízení teploty vzorku a dosažení vyšší teploty dehydratace bylo velmi obtížné, proto bylo sestaveno nové zařízení, kde byla temperační lázeň nahrazena elektrickým vytápěním.

Dehydratační nádoba, základ laboratorní aparatury, byla navržena jako nádoba s dvojitým dnem. Ve spodní části nádoby byla instalována topná spirála ovládaná regulační jednotkou. Regulační jednotka sestávala z teploměru Vertex s nastavitelným spínacím kontaktem, který ovládal 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. Aparatura ale nevytvářela tlakovou nádobu, pára mohla volně unikat otvory ve víku. Během výroby sádry bylo nutné doplňovat ztráty vody, unikající ve formě páry, z důvodu dodržení stabilní koncentrace dehydratačního roztoku. Za tímto účelem byla dehydratační nádoba opatřena vodoznakem. Doplňování pak probíhalo manuálně. Vařící voda byla do výše hladiny vymezené vodoznakem doplňována ze zásobníku vroucí vody propojeného PE hadičkou s přívodní trubicí přes víko nádoby. Schéma druhé verze stacionárního systému je zobrazenu na obrázku č. 12. Fotografie pak na obrázku 13.



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

Obr 12. Schéma druhé verze laboratorní aparatury – statické uspořádání (Fridrichová, a další, 2003)



Obr 13. Laboratorní aparatura druhá verze – statické uspořádání a nosič vzorku (Fridrichová, a další, 2003)

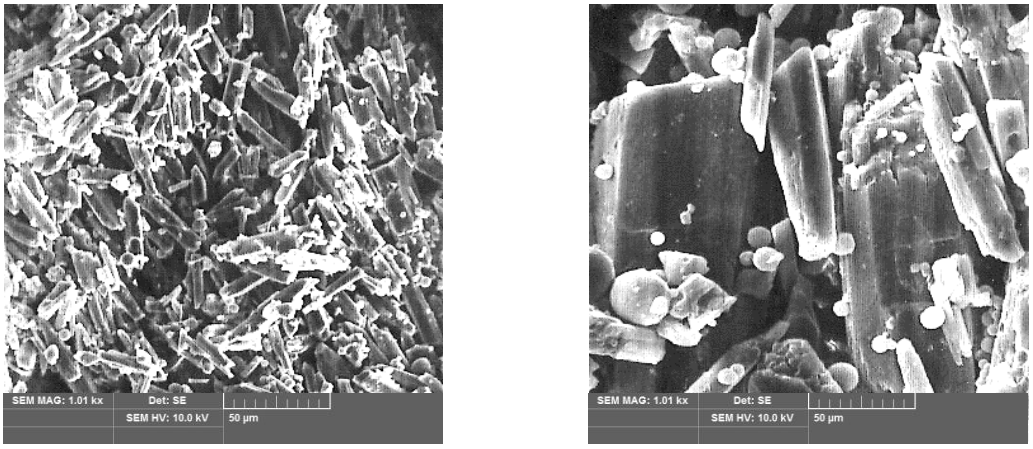
Nová koncepce umožnila poměrně přesné řízení teploty dehydratačního roztoku v rozsahu cca ± 1°C. Vyřazením vodní lázně, kterou tvořil v předešlém případě roztok NaCl, bylo možné podstatně zvýšit teplotu dehydratace. Z toho důvodu bylo nutné zvýšit koncentraci roztoku $CaCl_2$ z původní hodnoty 35 % postupně až na hodnotu 50 %. Sérií testů pro různé teploty a koncentrace dehydratačního roztoku byla pro různé kombinace parametrů stanovena nutná doba přeměny dihydrátu na hemihydrát pomocí XRD analýzy umrtvených vzorků, výsledky jsou uvedeny v tabulce č. 12. (Fridrichová, a další, 2003).

Tab 12. Doba úplné přeměny dihydrát-hemihydrát za zvolených dehydratačních podmínek (Fridrichová, a další, 2003)

Teplota dehydratačního roztoku [K]	**Čas nutné doby přeměny DH na HH pro zvolené koncentrace [h]**			
	35 %	**40 %**	**45 %**	**50 %**
378	19	11,5	6,5	4
383	17	8,5	4,5	2,5
388	15	6,5	4	2
393	13	5,5	4	2

Dosažené výsledky prokázaly, že se nutná doba dehydratace sádrovce skutečně zkracuje, a to jak v závislosti na zvyšující se koncentraci dehydratačního roztoku, tak i v závislosti na zvyšující se teplotě dehydratace. Přesto byly dosažené hodnoty stále řádově vyšší než hodnoty uváděné v ostatní literatuře (Zürz, a další, 1991) a (Freyer, a další, 2003).

Morfologie zrn sádry sledované v okamžiku ukončení dehydratace je demonstrována na obrázku č. 14. Jednalo se o vzorek připravený v roztoku o koncentraci $CaCl_2$ 45 % a teplotě dehydratace 115°C.



Obr 14. SEM alfa sádry vyrobené režimem 45%/115 °C (Fridrichová, a další, 2003)

Z obrázku č 14 je patrné, že se skutečně jedná o vzorek α-sádry. Hemihydrát tvoří rozměrově stejná prizmatická zrna o střední velikosti cca 60 µm. V detailním záběru lze pozorovat, že zrna jsou hladká a kompaktní, bez zjevných trhlin. Přesto nejsou zrna dokonale vyvinuta v porovnáním s tvarem, který uvádí (Singh, a další, 2007).

Zvýšení koncentrace roztoku sice umožnilo dosažení vyšší teploty dehydratace a urychlení celého procesu, nicméně vysoký obsah soli komplikoval další technologický krok, kterým bylo vymytí dehydratačního roztoku. Vzorek sádrovce se vkládal do dehydratační nádoby ve třech sáčcích z tenkého plátna umístěných do drátěného nosiče, viz obrázek č. 13. Sáčky byly v nosiči uloženy horizontálně. Toto uspořádání umožnilo poměrně snadnou manipulaci se vzorkem a usnadnilo vymývání dehydratačního roztoku. Princip vymývání chloridů po provedené dehydrataci byl zachován stejný jako u předešlé verze přístroje. Zvýšen byl pouze počet promytí, a to z důvodu navýšení objemu vsázky a vyšší koncentrace dehydratačního roztoku. Celkově bylo prováděno dvacetinásobné promytí vzorku vroucí vodou, přesto se nedařilo sůl přítomnou v dehydratačním roztoku zcela ze vzorku vymýt. Přítomnost hygroskopického $CaCl_2$ ve vzorcích sádry komplikovala stanovení technologických vlastností. Proto bylo s přihlédnutím k tomuto obecnému problému nesnadného vymývání chloridů přistoupeno ke kompromisnímu přijetí dehydratačních podmínek s ještě akceptovatelnou dobou dehydratace a nižší koncentrací soli. Tímto režimem byla koncentrace roztoku $CaCl_2$ 45 % při teplotě 110

a 115 °C. V tomto případě nezbytná dehydratační doba odpovídala cca čtyřem hodinám. Výsledky technologických zkoušek jsou uvedeny v tabulce číslo 13. (Fridrichová, a další, 2003).

Tab 13. Základní technologické vlastnosti vzorků α-sádry připravené v druhé verzi statické aparatury.

Vlastnost		**Begostone - REF**	**45/110/4,5**	**45/115/4**
Tuhnutí				
normální kon-	[-]	0,29	0,45	0,5
počátek tuhnutí	[min]	19	5	9
doba tuhnutí	[min]	22	9,5	17
Pevnosti	[MPa]			
v tlaku	2 hod	16,3	18,5	18,3
v tahu za ohybu	2 hod	5,2	7,3	5,9

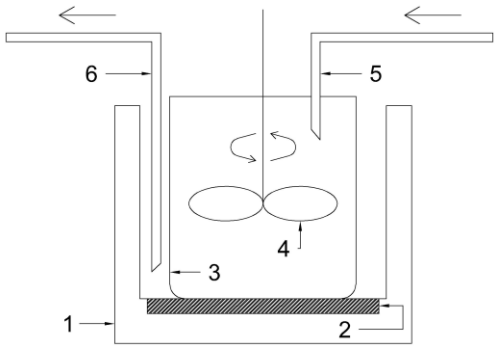
Z provedených technologických zkoušek vyplynulo, že sádra, připravená v druhé verzi statického zařízení, poskytuje podobné vlastnosti jako sádra referenční i jako sádra vyrobená v první verzi dehydrátoru. Z morfologického pohledu se opět jednalo o velmi masivní prizmatická zrna. Výsledný produkt byl z mineralogického hlediska i z hlediska výsledných fyzikálně chemických vlastností velmi dobrý. Problematickou však stále zůstala celková doba dehydratace vzorku, která i přes zrychlení výroby činila při kompromisním režimu dehydratace 4 až 4,5 hodiny. Rovněž následující technologický krok, kterým bylo vymytí soli ze vzorku, byl velmi komplikovaný s nejistým výsledkem. Na základě rozboru výše uvedených výsledků se proto dospělo k závěru, že bude nutné zcela změnit koncepci dehydratačního zařízení. Požadováno bylo nalézt takové konstrukční řešení, které by vyhovovalo nejen podmínkám laboratorní přípravy, ale již i reálným technologickým poměrům, konkrétně propojení všech technologických kroků výroby do jednoho celku za podmínky technologicky únosné doby dehydratace.

5.2 Dynamická verze laboratorního přístroje na výrobu α – sádry v suspenzi

Při návrhu zařízení se vycházelo z předpokladu, že dehydratací ve vznosu se výrazně zvětší reakční povrch a následně zkrátí dehydratační doba. Dehydratace ve vznosu však předpokládá vyřešení dvou základních otázek. Nejprve je nezbytné udržet částice suspenze ve vznosu po celou dobu dehydratace v daném dehydratačním roztoku a následně je nezbytné odfiltrovat dehydratační roztok z připravené α-sádry po ukončené reakci. Samozřejmě je nutné respektovat základní podmínku udržení teploty suspenze nad kritickou hodnotu rozpustnosti hemihydrát-dihydrát, která činí 98 °C (D'Ans, a další, 1955), a to v celém objemu vsázky.

5.2.1 Dynamické uspořádání - první verze: filtrační koš

Pro vývoj koncepčně nového uspořádání byla maximálně využita druhá verze původní statické aparatury. Ponechána byla celá dehydratační nádoba s dvojitým dnem a řízením teploty pomocí teploměru Vertex, odstraněn byl nosič vzorků. Nová koncepce předpokládala, že dehydratační nádoba bude osazena filtračním košem. Koš bude mít menší průměr než dehydratační nádoba, aby vzniklo dostatečně široké mezistění pro odsávání dehydratačního roztoku. Nádoba bude dále osazena mobilním míchadlem s dostatečným výkonem pro udržení suspenze ve vznosu. Suspenze dehydratačního roztoku a sádrovce bude umístěna a míchána uvnitř filtračního koše. Základním předpokladem bylo, že tato koncepce umožní kontinuální vypírku dehydratovaného vzorku tak, že současně s odsáváním roztoku se do filtračního koše bude doplňovat čistá vařící voda. Schéma popsaného návrhu je uvedeno na obrázku č. 15. (Dvořák, 2003)



1. Dehydratační nádoba
2. Topné zařízení
3. filtrační koš
4. Míchadlo
5. Přívod čisté vody
6. Odtah roztoku

Obr 15. Schéma návrhu pro dynamické uspořádání dehydratační aparatury (Dvořák, 2003)

Realizace tohoto zařízení byla rozdělena na dvě základní části:

A. Vývoj a konstrukce míchadla
B. Vývoj a konstrukce filtračního koše

Ad A. Vývoj a konstrukce míchadla

Konstrukce míchadla musela respektovat požadavek maximálního možného zkrácení doby nutné pro manipulaci s α-sádrou od okamžiku ukončení dehydratace až po uložení do sušárny. Z tohoto důvodu bylo zvoleno mobilní míchadlo, které lze bezprostředně po ukončení dehydratace ze suspenze vyjmout.

V rámci návrhu a konstrukce míchadla byla řešena problematika pohonu s dostatečným výkonem, stojanu míchadla a tvaru a napojení lopatky samotného míchadla.

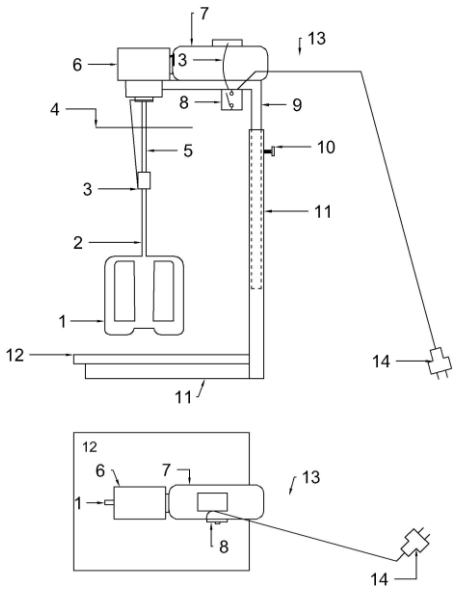
Pohon míchadla

Pohon míchadla byl volen tak, aby disponoval dostatečným krouticím momentem při optimálních otáčkách. Z těchto důvodů byl zvolen třífázový motor o výkonu 60 W při 1360 ot/min a napětí 380 V. Jednotlivé fáze byly zapojeny do trojúhelníku. Na základě experimentálních zkoušek byla rychlost míchání pro zvolenou dehydratační nádobu předběžně odhadnuta na cca 60 ot/min. Proto byl motor doplněn šnekovou převodovkou s redukčním poměrem 1/20. Díky zvolenému poměru bylo dosaženo rychlosti otáčení hřídele míchadla ve výši 68 ot/min. Použita byla bezúdržbová převodovka se samomaznými ložisky, která byla pevně a vodotěsně spojena s tělem motoru. Převodovka byla nakonec doplněna napevno připevněnou hřídelí pro napojení míchadla. Z důvodu silného namáhání motorové části párou unikající z dehydratační nádoby, byl na hřídel umístěn PE disk, který sloužil jako parozábrana. Spínací skříňka byla provedena vodotěsně, přívodní kabel byl volen s izolací odolnou chemickým vlivům. Motorová část s převodovkou byla uchycena na ocelovém, výškově stavitelném stojanu. Schéma míchadla je uveden na obrázku č. 16. (Dvořák, 2003)

Lopatka míchadla

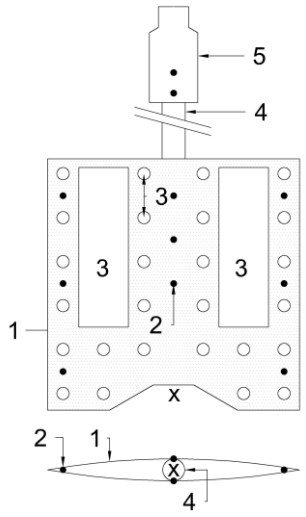
Lopatka míchadla musela být zhotovena z materiálu, který byl odolný korozivnímu prostředí dehydratačního roztoku. Lopatka rovněž musela zajistit dostatečnou homogenizaci materiálu během dehydratace.

Odolnost vůči agresivnímu prostředí byla zajištěna volbou materiálů. Lopatka byla vyrobena z nerezového plechu a byla připevněna na duralovou tyč. Homogenizace suspenze byla zajištěna systémem otvorů vyřezaných a vyvrtaných v ploše lopatky, viz detail na obr. 17. Připojení lopatky míchadla k hřídelí motoru bylo řešeno jako protikus hřídele, viz obr. 18. Spodek lopatky se u první varianty opíral o čep na spodku filtračního koše. Spoj lopatky s hřídelí byl doplněn pojistným šroubem proti uvolnění (Dvořák, 2003).



1. Lopatka
2. Duralová tyč
3. Spojovací díl s pojistným drátem
4. Plastový disk
5. Hřídel
6. Šneková převodovka
7. Motor
8. Spínač
9. Nosič motorové části
10. Stavěcí šroub
11. Podstavec
12. Hlavní deska podstavce
13. Elektrické kabely
14. Elektrická zástrčka

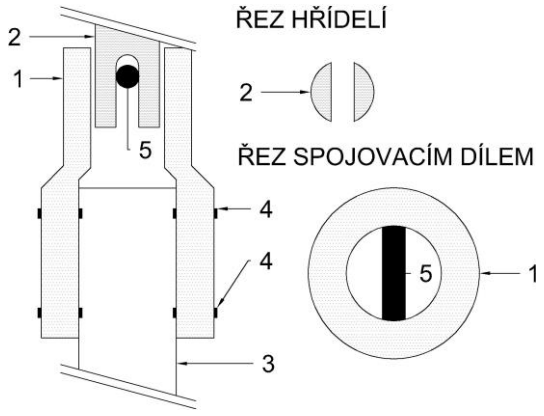
Obr 16. Schéma mobilního míchadla (Dvořák, 2003)



1. Nerezový plech
2. Hliníkový nýt
3. Otvor
4. Duralová tyč
5. Ocelový spojovací díl

X. Do tohoto místa zapadá čep filtračního koše

Obr 17. Lopatka míchadla

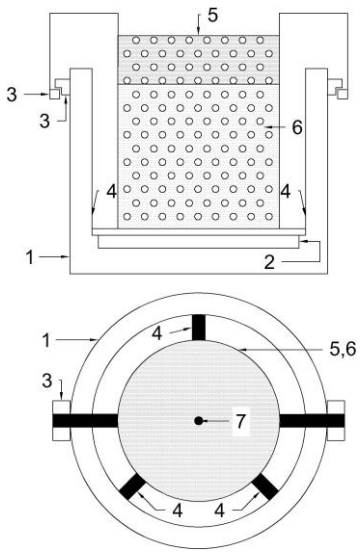


15. Spojovací díl
16. Ocelová hřídel
17. Duralová tyč
18. Hliníkový nýt
19. Ocelová příčel

Obr 18. Detail napojení

Ad B. Vývoj a konstrukce filtračního koše

Stejně jako lopatka míchadla i nosná část filtračního koše musela být zhotovena z nerezového plechu. Dno koše bylo uprostřed opatřeno čepem, o který se opírala lopatka míchadla. Poloha koše uvnitř dehydratační nádoby byla zajištěna systémem distančních vložek a bajonetovým uzávěrem. Na venkovní povrch koše byla upevněna filtrační tkanina pomocí bavlněné nitě. Schéma a fotografie filtračního koše je uvedena na obrázku č. 19. (Dvořák, 2003)



1. Dehydratační nádoba
2. Topné zařízení
3. Bajonetový uzávěr
4. Distanční vložky
5. Koš z perforovaného plechu
6. Filtrační tkanina
7. Čep pro přenesení váhy lopatky míchadla

Obr 19. Filtrační koš (Dvořák, 2003)

Vyhodnocení první verze dynamického zařízení s filtračním košem

V této verzi dehydratační aparatury bylo provedeno odzkoušení pouze jedním dehydratačním režimem. Zvolen byl režim optimalizovaný pro předchozí statické uspořádání, tj. dehydratační roztok $CaCl_2$ o koncentraci 45 %, teplota dehydratace 115 °C (Fridrichová, a další, 2003). Dehydratační proces se v nové aparatuře odvíjel časově zcela jinak než při statickém uspořádání aparatury. Pozitivním zjištěním bylo, že dehydratace ve vznosu vede k výraznému zkrácení nutné doby dehydratace. Pomocí RTG difrakční analýzy bylo prokázáno, že vzorek, orientačně odebraný po 60 minutách dehydratace, byl již zcela přeměněn na hemihydrát. Tato hodnota je sice ještě z technologického hlediska poměrně dlouhá, nicméně lze předpokládat, že k úplné přeměně došlo dříve než v čase orientačně provedeného odběru.

Druhým pozitivním zjištěním bylo potvrzení správnosti koncepce mobilního míchadla. Rovněž poskytovaný výkon a rychlost otáčení byl dostatečný a zajišťoval velmi dobrou homogenizaci suspenze.

Přesto byla celková koncepce dehydratačního zařízení s filtračním košem vyhodnocena jako nevyhovující. Navržený kontinuální způsob odfiltrování dehydratačního roztoku a vypírky vzniklého produktu výše popsaným způsobem nebyl funkční. Již během několika minutách se projevily zásadní neodstranitelné problémy. Pozorován byl výrazný rozdíl teplot uvnitř filtračního koše a v mezistění. V roztoku $CaCl_2$ v mezistění bylo velice rychle dosaženo požadovaných 115 °C, uvnitř koše však teplota nevystoupila výše než na 99 °C. Při daném konstrukčním uspořádání dehydratační nádoby, kdy je topná spirála umístěna po obvodu nádoby a filtrační tkanina omezuje proudění suspenze v celém objemu nádoby, je uvedený problém neodstranitelný. Problematické bylo rovněž udržení zvolené koncentrace roztoku uvnitř filtračního koše a ucpávání filtrační tkaniny. Koncept zařízení tedy musel být v tomto směru pozměněn. (Fridrichová, a další, 2003)

5.2.2 Dynamické uspořádání - druhá verze: kalolisová filtrace

Pro návrh této verze zařízení bylo rozhodnuto, že se u dehydratační aparatury zachovají ty části, které jsou funkční a spolehlivé a dořeší se části, které se neosvědčily. Na základě výsledků experimentálního ověření předcházející verze přístroje bylo možné rozhodnout o zachování dehydratační nádoby včetně vyhřívacího systému a nově navrženého míchadla včetně motorové části. Naopak řešení filtrace muselo být od základu změněno. Bylo zřejmé, že filtrační jednotku nebude možné přímo propojit se současnou verzí dehydratační nádoby v jeden pevný celek. Filtrace tedy musela být nově navržena jako mobilní jednotka, stejně jako vyvinuté míchadlo. Na základě poznatků z průmyslu bylo pro filtraci navrženo zařízení na principu kalolisu, jehož ústřední jednotkou byl filtrační vakuový štít. (Dvořák, 2003)

A. Vývoj filtračního systému

Nový filtrační systém byl navržen jako periodický a spočíval ve střídání dvou kroků. Prvním krokem je filtrace pomocí podtlaku, druhým krokem pak doplnění čisté vroucí vody a vypírka odfiltrovaného produktu. První krok byl navržen tak, že se na hladinu suspenze volně umístí filtrační vakuový štít napojený na vývěvu. Kapalina z dehydrované suspenze pak bude odsávána podtlakem přes filtrační tkaninu. Odsávání kapalné fáze bude ukončeno, jakmile dojde k dostatečnému zahuštění suspenze. Během následujícího kroku vypírky se při vypnuté vývěvě doplní odfiltrovaná suspenze vroucí vodou a náplň se rozmíchá. Oba kroky se opakují

za nepřerušeného vyhřívání dehydratační nádoby, dokud je indikována přítomnost chloridů zkouškou na $AgNO_3$.

Vakuový štít

Konstrukce vakuového štítu musela být dostatečně chemicky a mechanicky odolná a zároveň musela respektovat kruhový tvar dehydratační nádoby o průměru 220 mm. Pro splnění všech uvedených podmínek byl jako ideální materiál přiměřeného tvaru zvolena tlustostěnná roura ze sklolaminátu. Tento kompozitní materiál byl dostatečně pevný, trvanlivý a chemicky odolný. V neposlední řadě byla značným pozitivem i snadná opracovatelnost. Ze sklolaminátové roury byl vyroben prstenec výšky 100 mm, vnějšího průměru 185 mm a účinného průřezu 175 mm. Prstenec byl použit pro vytvoření rámu vakuového štítu. Vrchní deska štítu byla vytvořena z polypropylenu tloušťky 8 mm. Uprostřed vrchní desky byl vyvrtán otvor a instalován centrální odsávací kolík z nerezového materiálu, včetně nástavce pro připojení odsávací hadičky.

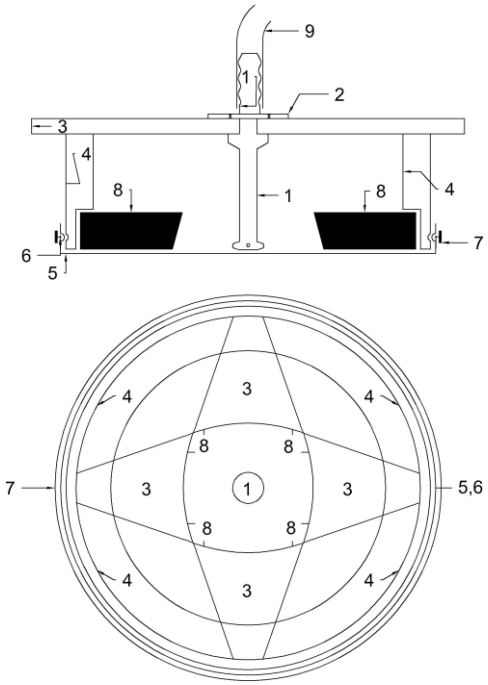
Filtrační tkanina

Jako filtrační tkanina byla použita polyamidová tkanina UHELON 130 T, s velikostí oka 42 μm. Tkanina byla připojena k rámu štítu pomocí gumového O kroužku, který zapadal do drážky hloubky 2 mm. O-Kroužek byl následně přitažen sponpáskou obalenou silikonovým těsněním. Tento systém uchycení byl velmi pevný a zároveň snadno demontovatelný. Při používání štítu se ukázalo, že vlivem působícího podtlaku se tkanina neúměrně prohýbá a posléze trhá o středový kolík. Uvedený problém byl řešen instalací výztužných žeber z polypropylenu.

Schéma vakuového štítu a princip upevnění tkaniny jsou demonstrovány na obrázku č. 20.

Sběrná nádoba

Z důvodu kontroly podtlaku a možnosti sledování kvality odsávané kapaliny bylo nutné za vakuový štít zařadit sběrnou nádobu. Nádoba musela vydržet nejen vyvozený podtlak, ale i poměrně vysokou teplotu, respektive střídání teplot. Zvolena byla nádoba o objemu 7 l z ocelového plechu se smaltovou úpravou povrchu. Povrchová úprava zaručila i dobrou chemickou odolnost. Nádoba byla dále osazena trojicí propustek včetně ventilů pro připojení hadic a instalaci manometru pro kontrolu tlaku. Kontrola podtlaku se ukázala jako nezbytná, protože se uskutečněnými experimenty prokázalo, že štít nejlépe pracuje za podtlaku cca. 20 kPa. Při tomto podtlaku materiál prakticky nezalepuje filtrační tkaninu.

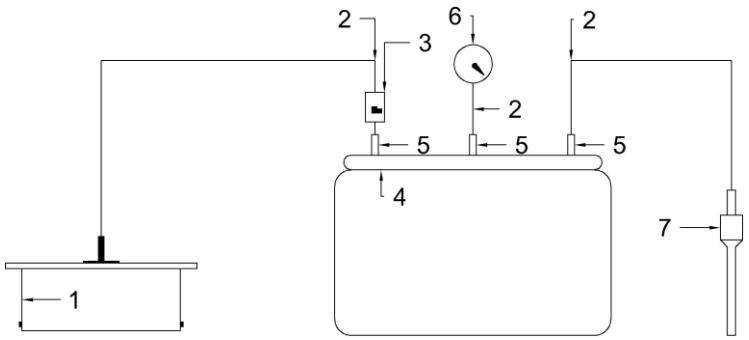


1. Centrální odsávací kolík
2. Pojistná matice
3. Vrchní PP deska
4. Laminátový prstenec
5. Filtrační tkanina
6. O-kroužek
7. Sponpáska
8. Výztužná mříž (žebra)
9. Hadička

Obr 20. Schéma vakuového štítu (Dvořák, 2003)

Výsledná filtrační aparatura

Schéma a reálná fotografie aparatury je uvedena na obrázku č. 21. Proces filtrace na vyvinuté aparatuře probíhal dle předpokladů.

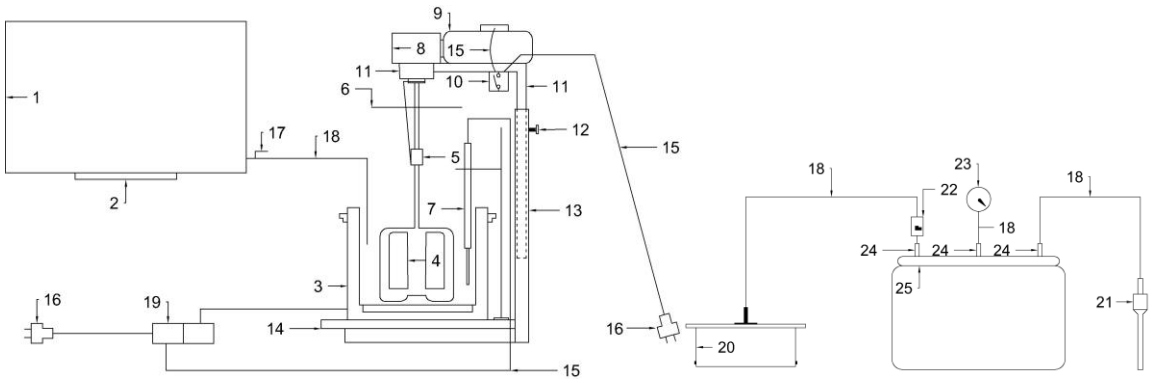


1. Odsávací štít
2. PE Hadička
3. Kulový ventil
4. Sběrná nádoba
5. Mosazný propustek
6. Manometr
7. Vodní výměva

Obr 21. Filtrační aparatura (Dvořák, 2003)

B. Vyhodnocení funkčnosti druhé verze dynamického zařízení – Kalolisová verze

Celkové uspořádání nově vyvinutého zařízení je uvedeno na obrázku č. 22 a fotografii na obrázku č. 23.



1. Zásobník horké vody
2. Topné zařízení
3. Dehydratační nádoba
4. Lopatka
5. Spojovací díl
6. plastový disk
7. Vertex
8. Převodovka
9. Motor
10. Spínač
11. Nosič mot. části
12. Stavěcí šroub
13. Podstavec
14. Deska podstavce
15. Elektrické kabely
16. Elektrická koncovka
17. Ventil na vodu
18. PE hadička
19. Spínací zařízení
20. Odsávací štít
21. Vodní vývěva
22. Kulový ventil
23. Manometr
24. Mosazný propustek
25. Sběrná nádoba

Obr 22. Schéma druhé verze dynamického zařízení – Kalolisová verze

Obr 23. Celé laboratorní zařízení (Dvořák, 2003)

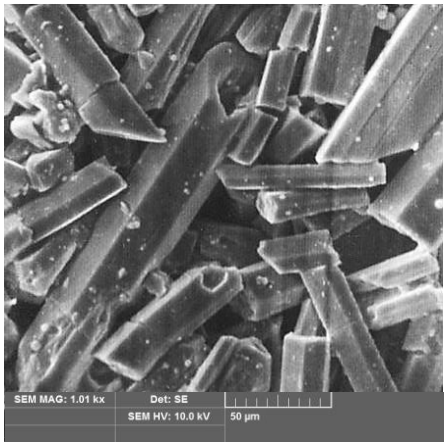
Funkce a účinnost zařízení byla uvěřena přípravou α-sádry v dehydratačním roztoku $CaCl_2$ za různých dehydratačních podmínek v rozsahu teplot 100 až 115°C a koncentrací 25 až 45 %. Doba dehydratace se v porovnání se statickou variantou výrazně zkrátila z řádu hodin na jednotky maximálně desítky minut. Nutná doba dehydratace byla sledována stejným způsobem jako v předešlých případech, a to odběrem vzorku v určených časových intervalech, jejich umrtvením v inertní kapalině a okamžitou XRD analýzou mineralogického složení. Výsledné doby dehydratace jsou uvedeny v tabulce č. 14.

Tab 14. Doba úplné přeměny dihydrát-hemihydrát za zvolených dehydratačních podmínek (Fridrichová, a další, 2004)

Teplota dehydratačního roztoku [K]	**Čas nutné doby přeměny DH na HH pro zvolené koncentrace [min]**				
	25 %	**30 %**	**35 %**	**40 %**	**45 %**
378	105	90	70	60	45
383	-	-	30	20	15
388	-	-	-	15	8

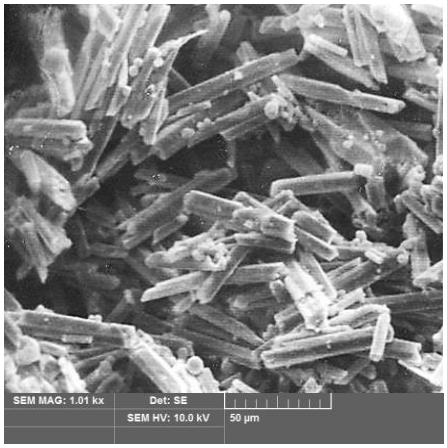
Na základě výsledků lze konstatovat, že se potvrdily v podstatě všechny předpoklady, na kterých byla založena konstrukce této varianty dehydratačního zařízení.

Kromě mineralogického složení byl rovněž vyhodnocen vliv teploty a koncentrace dehydratačního roztoku na morfologii vzniklého hemihydrátu, viz obrázek č. 24. Snímky vždy reprezentují vzniklý produkt v okamžiku, kdy byla ukončena přeměna z dihydrátu na hemihydrát. Ze vzájemného porovnání jsou evidentní zcela zásadní rozdíly ve velikost vzniklého produktu v závislosti na nutné době přeměny, respektive na daných dehydratačních podmínkách. Lze konstatovat, že čím je nutná doba přeměny kratší, tím je vzniklý produkt jemnozrnnější a vzniklá zrna jsou subtilnější. Přičemž se jeví, že z obou dehydratačních podmínek má podle všech ukazatelů dominantní vliv dehydratační teplota. Vzorky dehydratované v roztoku o koncentraci 25 % a 30 % při stejné teplotě vykazují zrna téměř stejné velikosti, mírně subtilnější zrna vzorku dehydratovaného při koncentraci 30 % lze připočíst právě vlivu vyšší koncentrace.

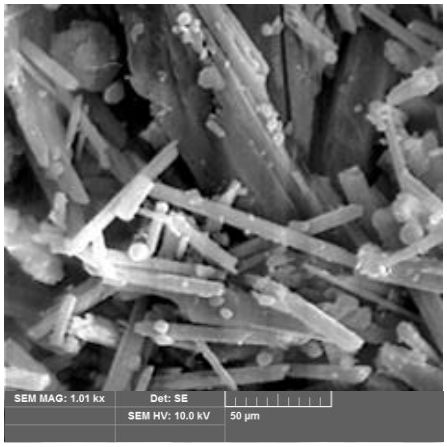


25 % / 105 °C / 105 minut

30 % / 105 °C / 90 minut

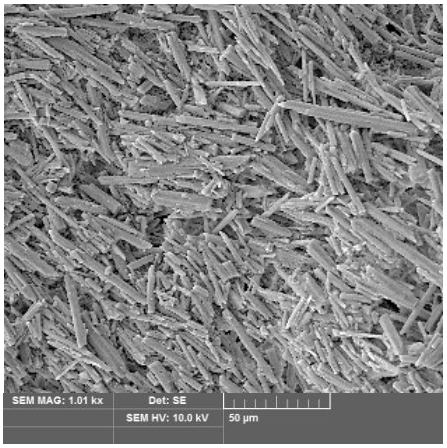


35 % / 110 °C / 30 minut



40 % / 110 °C / 20 minut

40 % / 115 °C / 15 minut

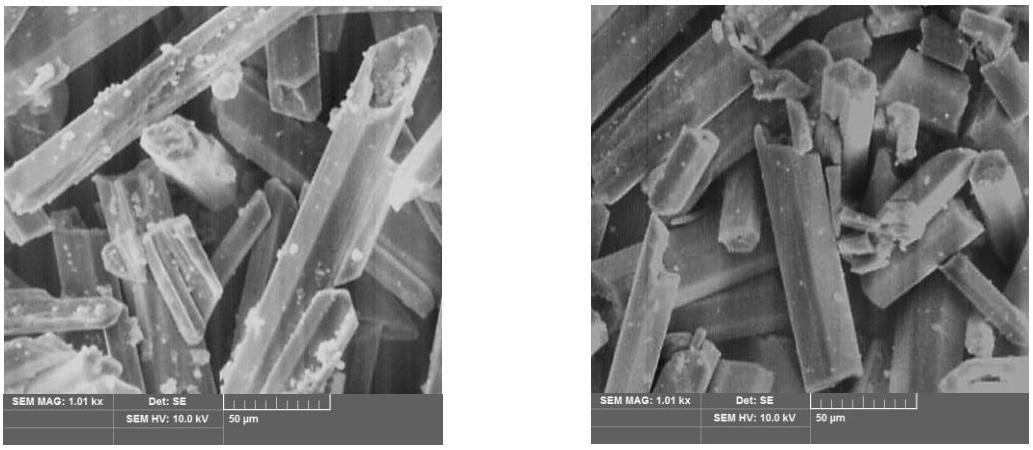


45 % / 115 °C / 8 minut

Obr 24. Vliv teploty a koncentrace na tvar a velikost zrn. (Fridrichová, a další, 2004)

Významný rozdíl ve velikosti zrn je však patrný mezi vzorky 30 %/105 °C/90 min a 35 %/110 °C/30 min a podobný efekt ve změně velikosti je rovněž patrný při srovnání vzorků 35 %/110 °C/30 min a 40 %/115 °C/15 min. Tuto změnu lze jednoznačně přičíst vlivu teploty dehydratace. Vzorky dehydratované při stejné teplotě 115 °C vykazují opět velmi podobnou velikost zrn hemihydrátu, přičemž vzorky dehydratované při vyšší koncentraci vykazují mírně subtilnější zrna. V porovnání s výsledky dosahovanými na statickém zařízení tedy došlo k významnému posunu. Obecně lze říci, že morfologie zrn sádry, vzniklé na tomto zařízení, odpovídá tvaru zrn publikovaných v literatuře (Freyer, a další, 2003) (Singh, a další, 2007). Není však bez zajímavosti, že uvedené několikanásobně ověřené výsledky jsou v přímém rozporu se závěry práce (Zürz, a další, 1991), ve které je vznik masivních zrn hemihydrátu podmiňován vyšší teplotou roztoku. Podle shora uvedených experimentů totiž dochází prokazatelně ke vzniku jemnozrnnější morfologie právě při velmi ostrém režimu dehydratace. Tehdy vysoká teplota dehydratačního roztoku vyvolá bod varu krystalové vody, a ta se vlivem zvýšené tenze páry uvolňuje v plynném skupenství. Na rozdíl od dehydratace sádrovce za normálního atmosférického tlaku však dochází v prostředí dehydratačního roztoku ke štěpení zrn hemihydrátu nejen v jediném směru dokonalé štěpnosti sádrovce (010), ale i ve směru jeho velmi dobré štěpností (111), a tím ke vzniku velmi subtilních, vnitřně neporušených prizmatických zrn hemihydrátu (Fridrichová, a další, 2004).

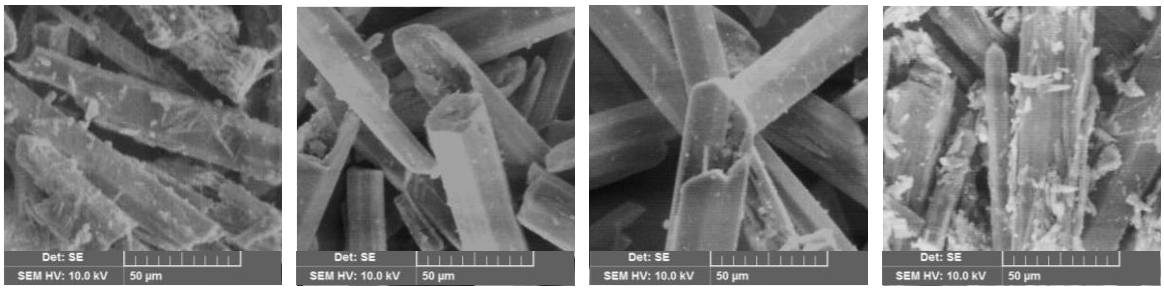
Filtrace a následné promývání vzniklého produktu probíhalo v podstatě bez větších problémů. Kvalita produktu byla opět hodnocena pomocí XRD a SEM analýzy. Vzorek před a po promytí vždy představoval čistý hemihydrát bez patrné přítomnosti dihydrátu a poškození zrn, viz obrázek č. 25.



30 %/105 °C po dehydrataci 30 %/105 °C po promytí

Obr 25. Vliv promytí na morfologii sádry (Dvořák, 2003)

Sušení produktu probíhalo odděleně v laboratorní sušárně. V rámci optimalizace celého postupu výroby sádry na novém zařízení byl optimalizován i proces sušení. Optimalizována byla sušící teplota v rozsahu 105 až 120 °C. Prokázalo se, že sušení má vliv na morfologii vzorků., viz obrázek č. 26. Jako optimální se jevila teplota 110 až 115 °C, kdy nedocházelo ke změnám morfologie zrn hemihydrátu. Teplota 105 °C je poměrně blízká bodu ekvivalence rozpustnosti dihydrát hemihydrát. Při této teplotě mohlo při manipulaci se sádrou dojít k dílčí rehydrataci na dihydrát a posléze sekundární dehydrataci na β-hemihydrát. Při teplotě 120 °C mohlo dojít k tomu, že sušený produkt, který se nacházel ve stavu dosud přetrvávající termodynamické nestability, se mohl nejen vysušit, ale z části i přeměnit na anhydrit III dle diagramu, který sestavil (Freyer, a další, 2003). Vzniklý anhydrit III pak krátce po ukončeném sušení opět hydratoval vzdušnou vlhkostí. (Fridrichová, a další, 2004).



Sušení 105 °C Sušení 110 °C Sušení 115 °C Sušení 120 °C

Obr 26. Vliv sušení na morfologii sádry vyrobené režimem 30 % / 105 °C (Dvořák, 2004)

Na základě opakovaně dosahovaných výsledků bylo možné pro vyvinuté zařízení optimalizovat dehydratační režim. Při optimalizaci byla zohledněna morfologie vzorku, kde byla preferována větší a méně narušená zrna, dále koncentrace dehydratačního roztoku, kdy byla preferována nižší koncentrace z důvodu zrychlení a celkovému usnadnění vypírky a v neposlední řadě bouřlivost celého procesu. Jako optimální byl pro roztok $CaCl_2$ zvolen režim dehydratace 30 % / 105°C. Uvedeným režimem bylo možné opakovaně připravit α-sádru dobré kvality, viz tabulka č. 15. (Fridrichová, a další, 2004). Optimalizace režimu pro dehydratační roztok na bázi $CaCl_2$ umožnila přikročit ke zkouškám dehydratace v roztocích založených na jiných solích. Jako první byla provedena pilotní zkouška s roztokem NaCl o koncentraci 25 %. Pozitivní bylo, že výsledný produkt morfologicky i mineralogicky

odpovídal hemihydrátu. Tato sůl se tedy ukázala v souladu s tvrzením (Powell, 1962) jako použitelná.

Tab 15. Výsledky technologických zkoušek sádry vyrobené na druhé verzi dynamického zařízení v roztoku $CaCl_2$

Vlastnost		**Begostone - REF**	**30 %/105 °C**
Tuhnutí			
normální konzistence	[-]	0,35	0,43
počátek tuhnutí	[min]	12	9
doba tuhnutí	[min]	19,5	11,5
Pevnosti	[MPa]		
v tlaku	2 hod	20,3	19,7
v tahu za ohybu	2 hod	6,72	5,7

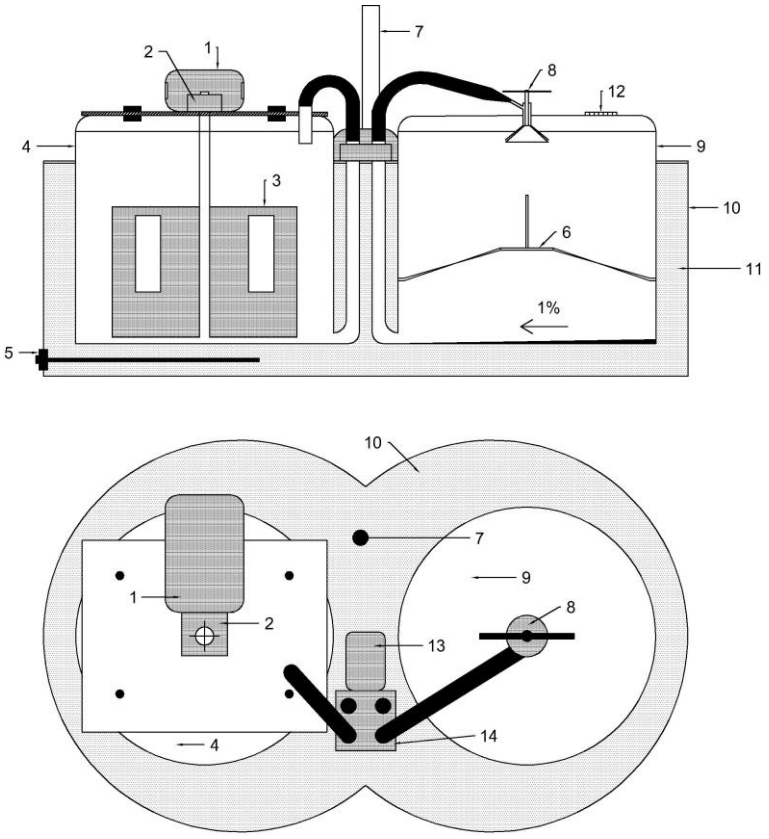
Celkově je možné shrnout, že v případě druhé verze dynamického uspořádání dehydrátoru se úspěšně provedlo propojit dva kroky nutné pro výrobu alfa sádry, a to proces samotné dehydratace a proces vymytí dehydratačního roztoku ze vzorku. Proces sušení prozatím probíhal separátně v laboratorní sušárně, kam bylo nutné hotový promytý hemihydrát vždy přemístit. Sušení produktu tímto způsobem nebylo z různých, zejména manipulačních důvodů optimální. Proto bylo nutné připravit a realizovat koncepci dehydrátoru, která by zachovala silné stránky vyvinutého zařízení a umožnila kompletní výrobu sádry včetně kroku sušení.

5.2.3 Dynamické uspořádání – třetí verze: dvoukomorový dehydrátor

Koncepce této varianty dehydratačního zařízení vycházela z představy jednoho zařízení se dvěma pracovními komorami. Dvoukomorový systém by umožnil spojit všechny tři fáze výroby α-sádry. První komora byla určena pro vlastní dehydrataci, druhá komora měla slučovat proces vypírky a sušení, celek byl řešen jako kontinuální způsob výroby. Navrhované řešení je patrné ze schématu na obrázku č. 27.

Nádoba dehydrátoru byla řešena jako dvě komory propojené do tvaru osmičky. Temperace komor by byla řešena pomocí olejové lázně. Komora s míchadlem by sloužila pro vlastní dehydrataci sádrovce v roztoku. V druhé komoře by

probíhalo promytí a následné sušení produktu. Obě komory by byly propojeny pomocí čtyřcestného ventilu. Suspenze by byla mezi komorami přečerpávána čerpadlem. V promývací a sušicí komoře by byl materiál pomocí roznášecího kužele rozprostřen na filtrační síto, kde by došlo k oddělení pevného podílu od roztoku. Filtrovaný dehydratační roztok by se čerpadlem navrátil zpět do dehydratační komory, kde by po doplnění vsázky a roztoku mohl pokračovat v dehydrataci sádrovce. Po odčerpání dehydratačního roztoku z promývací a sušicí komory, by byla pomocí čerpadla a čtyřcestného ventilu přivedena čistá vroucí voda pro promytí α sádry. Po promývání by následovalo sušení do konstantní hmotnosti. (Fridrichová, a další, 2004)



1. el. Motor
2. Převodovka
3. Lopatka
4. Dehydratační komora
5. el. Topná spirála
6. Síto
7. Regulační jednotka
8. Roznášecí kužel
9. Promývací a sušící komora
10. Nádoba dehydrátoru
11. Temperační olejová lázeň
12. Odvod par
13. Čerpadlo
14. Čtyřcestný ventil

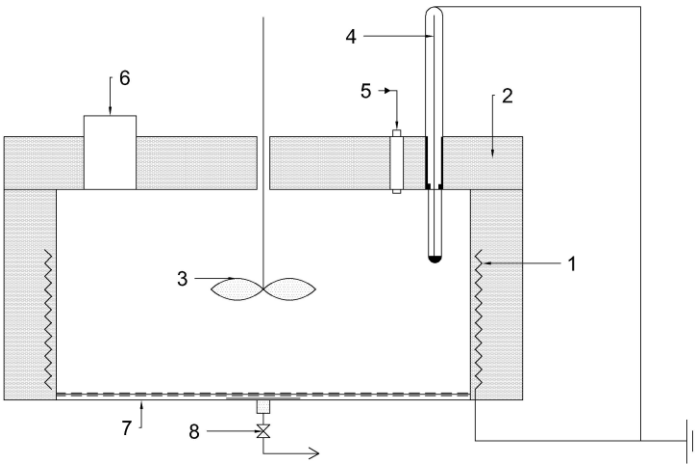
Obr 27. Schéma 3 verze dvoukomorového dehydrátoru (Fridrichová, a další, 2004)

Navržené dvoukomorové řešení nakonec nebylo na základě provedeného rozboru technické schůdnosti realizováno. Jako nejproblematičtější část a zdroj potenciálních komplikací byl vyhodnocen čtyřcestný ventil a čerpadlo. Obě části by byly extrémně namáhány horkým a silně korozivním činidlem, zároveň v případě výpadku proudu a zchladnutí suspenze během čerpání by mohlo dojít k zatuhnutí suspenze v potrubním systému, vznikla by tak v podstatě neodstranitelná porucha. Proto byla dvoukomorová kontinuální koncepce opuštěna ve prospěch jednokomorového uspořádání.

5.2.4 Dynamické uspořádání – čtvrtá verze: jednokomorový dehydrátor

Stěžejním úkolem při návrhu čtvrté verze dehydrátoru bylo spojit všechny technologické kroky do jedné dehydratační komory. Zásadní technickou výzvou bylo vyřešení takového způsobu filtrace, který by na rozdíl od všech dříve realizovaných zařízení umožnil kontinuální vypírku dehydratačního roztoku za současného doplňování čistou vroucí vodou, a to při dodržení základní podmínky udržet teplotu celého systému nad bodem ekvivalentní rozpustnosti dihydrát-hemihydrát.

Pro návrh zařízení byly plně využity poznatky získané při návrhu a realizaci předchozích variant dehydratačního zařízení. Tato verze dehydrátoru byla koncepčně navržena jako dvouplášťová nádoba s vestavěným elektrickým přímotopným elementem. Míchadlo bylo stále řešeno jako mobilní, nicméně vrchní část aparatury byla doplněna víkem s technologickými prostupy. Filtrace suspenze byla navržena vestavbou filtračního dna s napojením na zdroj podtlaku. Návrh, viz snímek č. 28 (Fridrichová, a další, 2004).



1. el. Přímotopné těleso
2. Víko
3. Míchadlo
4. Regulační jednotka
5. Přívod vody
6. Manipulační otvor
7. Filtrační jednotka
8. Ventil

Obr 28. Návrh jednokomorového dehydrátoru (Fridrichová, a další, 2004)

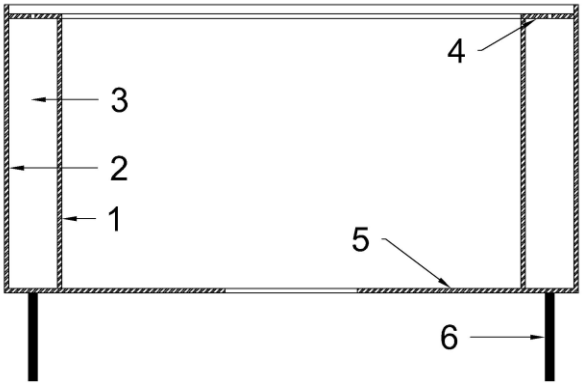
Samotná realizace jednokomorového dehydratačního zařízení byla rozdělena na tři základní části:

A. Vnější plášť a víko
B. Míchadlo
C. Dehydratační komora

Ad A. Vnější plášť a víko

Vnější plášť zařízení musel být navržen pro plnění dvou základních funkcí, a to statické a tepelně izolační. Statická funkce byla zabezpečena volbou materiálu, kterým byl ocelový plech tloušťky 3 mm. Izolační funkce pláště bylo dosaženo konstrukčním uspořádáním, kdy plášť byl konstruován jako dvojitý se vzduchovou mezerou.

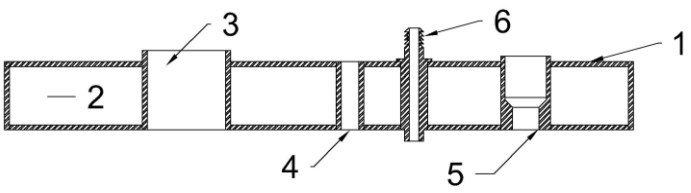
Z ocelového plechu byly vyřezány čtyři části. Dvě obdélníkovité pro vytvoření dvojitého pláště nádoby, jedna prstencová a jedna kruhová část pro horní část nádoby a pro vytvoření dna. Nádoba byla navržena s vnějším průměrem 390 mm a vnitřním průměrem 300 mm. Uprostřed kruhové části byl vyřezán centrální otvor 50 mm. Ze všech čtyř částí byla vytvořena nádoba o výšce 200 mm. Nádoba byla ještě doplněna čtyřmi stojinami. Schéma a snímek nádoby viz obrázek č. 29 (Fridrichová, a další, 2004).



1. Vnitřní plášť
2. Vnější plášť
3. Vzduchová mezera
4. Vrchní prstenec
5. Dno s otvorem
6. Stojny

Obr 29. Schéma a fotografie pláště nádoby (Fridrichová, a další, 2004)

Víko dehydrátoru bylo rovněž navrženo a vyrobeno jako dvojité se vzduchovou dutinou pro zlepšení izolační schopnosti. Zároveň bylo vybaveno manipulačním otvorem, ventilem pro napojení přívodu vody držákem pro teploměr Vertex. Víko také sloužilo pro vedení lopatky míchadla. Schéma víka, viz obrázek č. 30.



1. Plášť víka
2. Vzduchová mezera
3. Manipulační otvor
4. Osazení míchadla
5. Držák teploměru Vertex
6. Ventil pro přívod vody

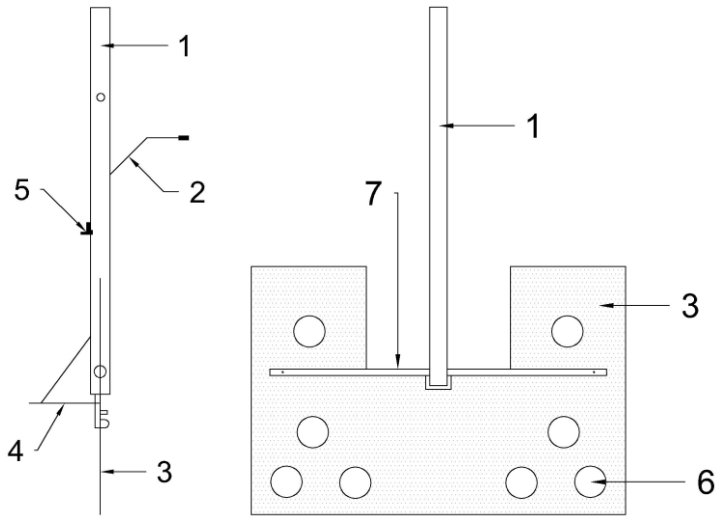
Obr 30. Schéma víka dehydratačního zařízení (Fridrichová, a další, 2004)

Ad B. Míchadlo

Pro konstrukci míchadla nové verze dehydrátoru bylo v maximální možné míře využito prvků použitých při konstrukci předchozí verze. Dříve vyvinuté mobilní míchadlo bylo přepracováno, zachována zůstala motorová část a stojan míchadla. Přepracována byla lopatka tak, aby ji bylo možné použít v nové dehydratační nádobě, aby byla dostatečně odolná korozivnímu prostředí a zároveň zajistila dostatečnou homogenizaci suspenze.

Odolnost proti korozivnímu prostředí byla zajištěna volbou materiálů, kdy byla pro list lopatky použita cuprexitová deska. Hřídel a spojovací materiál byl z nerezu eventuálně z duralu. Tvar lopatky byl navržen s ohledem na průměr nádoby a charakter míchání. Pro odlehčení tlaku vsázky na list míchadla byl do plochy lopatky vyvrtán systém otvorů.

Protože koncepčně byla čtvrtá verze dynamického dehydrátoru navržena tak, aby bylo maximálně omezeno riziko poklesu teploty vsázky pod bod ekvivalence rozpustnosti dihydrát – hemihydrát, bylo nezbytné, aby lopatka zůstala po celou dobu přípravy α-sádry v dehydratační komoře. List lopatky musel být konstrukčně vyřešen jako sklopný, čímž se vyloučilo riziko potenciální zatuhnutí ve vzniklé α sádře v průběhu sušení. Systém sklápění byl vyřešen pomocí malé konzoly připevněné na lopatku, ke konzole bylo připojeno nerezové lanko protáhlé systémem otvorů v hnací duté hřídeli. List lopatky byl v požadované poloze fixován pojistným táhlem. Schéma lopatky míchadla a princip sklopného mechanismu je uveden na obrázku č. 31 (Fridrichová, a další, 2004).



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

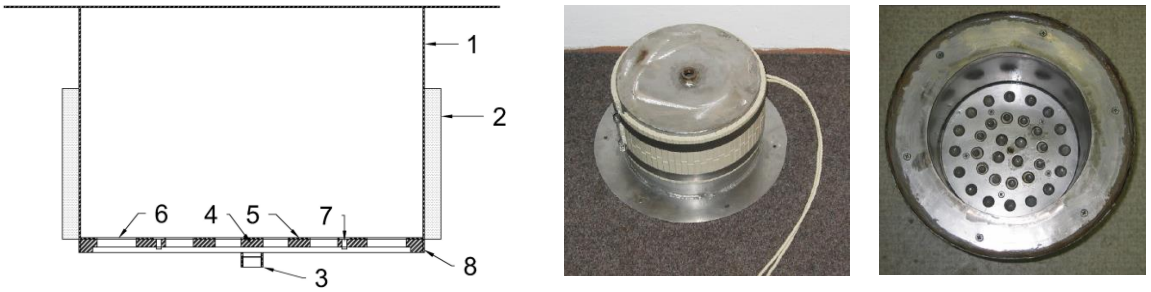
Obr 31. Princip sklápění a schéma nové lopatky míchadla

Ad C. Dehydratační komora

Stejně jako v případě pláště nádoby a míchadla musela být i dehydratační komora zhotovena z materiálu, který odolá agresivnímu prostředí suspenze. V tomto případě byl zvolen plech z nerezavějící oceli. Dehydratační komora byla vyrobena jako jednoduchá jednostěnná nádoba válcovitého tvaru. Ve dně nádoby byl vyřezán otvor osazený propustkou s vnitřním závitem napojení vypouštěcího ventilu.

Filtrační systém byl zakomponován přímo do dna dehydratační nádoby a tvořil filtrační dno, zhotovené ze dvou na sebe položených dílů z perforovaného plechu kruhovitého tvar. Oba kusy byly vzájemně spojeny pěti šrouby. Vrchní i spodní díl byl perforován 32 otvory o průměru 20 mm. Vrchní díl byl plochý, tloušťky 3 mm. Spodní díl byl vytvořen z plechu o celkové tloušťce 8 mm. Plná tloušťka byla ponechána pouze při okraji kruhu v šířce 10 mm, zbytek materiálu byl odfrézován do hloubky 4 mm. Vznikl tak lem, který zabezpečil dostatečný prostor potřebný pro odtok odfiltrované kapaliny. Mezi oba díly byla vložena filtrační tkanina, která se osvědčila v případě aparatury na bázi kalolisu. Jednalo se o tkaninu z polyamidu s obchodním názvem UHELON 130 T. Složená filtrační jednotka byla těsnicím silikonovým tmelem pevně spojena se dnem dehydratační komory.

Z důvodu instalace filtračního dna do dehydratační nádoby muselo být vytápění přesunuto na boky nádoby. Vytápění bylo zajištěno elektrickým přímotopným tělesem připevněným na její vnější stranu dvěma ocelovými páskami. Elektrické přímotopné těleso bylo vyrobeno ze speciálních keramických tvarovek, jimiž byl provlečen odporový drát. Celkové schéma a snímek dehydratační komory, viz obrázek č. 32 (Fridrichová, a další, 2004).

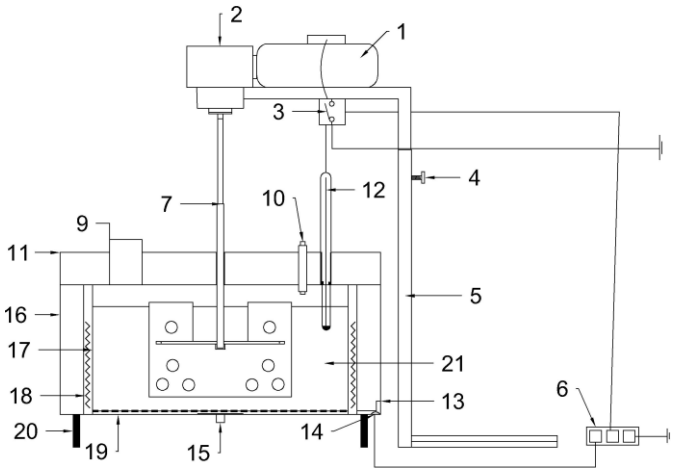


1. Dehydratační komora
2. El. přímotopné těleso
3. Propustka
4. Spodní díl filtračního dna
5. Vrchní díl filtračního dna
6. Filtrační tkanina
7. Šrouby
8. Silikonový tmel

Obr 32. Schéma a fotografie dehydratační komory

Kompletace zařízení a ověření funkčnosti

Jednotlivé části byly vzájemně spojeny šrouby a utěsněny silikonovým tmelem. Celé zařízení vytvořilo tuhou, avšak zpětně rozebíratelnou konstrukci. Schéma zkompletované čtvrté verze laboratorního dehydratačního zařízení v dynamickém uspořádání je znázorněno na obr.33. (Fridrichová, a další, 2004)



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

Obr 33. Schéma a fotografie čtvrté verze dehydratačního zařízení v dynamickém uspořádání.

Stejně jako u předchozích verzí dehydratačního zařízení byl i v případě této varianty zvolen pro ověření funkčnosti a optimalizaci procesu výroby dehydratační roztok $CaCl_2$. Proces vyhodnocení nutné doby přeměny dihydrátu na hemihydrát byl vyhodnocován stejným postupem jako ve všech předchozích případech pomocí XRD analýzy.

Pro usnadnění srovnání výsledků dosahovaných v kalolisové variantě byly dehydratační podmínky voleny identicky v rozsahu teplot 100 až 115 °C a koncentrací $CaCl_2$ 25 až 45 %. Výsledné doby dehydratace jsou uvedeny v tabulce č. 16. (Zlámal, a další, 2005)

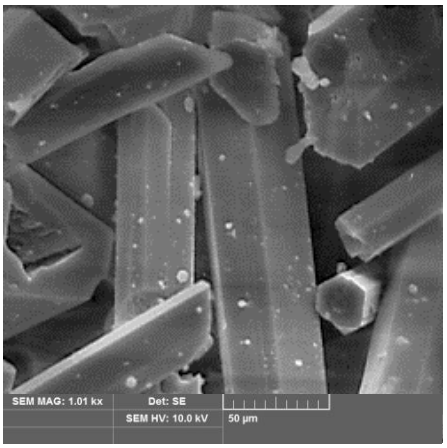
Tab 16. Doba úplné přeměny dihydrát-hemihydrát za zvolených dehydratačních podmínek (Zlámal, a další, 2005)

Teplota dehydratačního roztoku [K]	**Čas nutné doby přeměny DH na HH pro zvolené koncentrace [min]**				
	25 %	**30 %**	**35 %**	**40 %**	**45 %**
378	>120	105	70	45	35
383	-	-	25	20	20
388	-	-	-	17	5

Na základě výsledků lze konstatovat, že nutné doby přeměny dihydrátu na hemihydrát pro odpovídající si režimy jsou u obou verzí, kalolisové i jednokomorové, velmi podobné, a liší se pouze v jednotkách minut.

Rovněž byl hodnocen vliv teploty a koncentrace dehydratačního roztoku na morfologii vzniklého hemihydrátu pomocí rastrovací elektronové mikroskopie. Z morfologického hlediska si tvar a velikost částic hemihydrátu připraveného na obou zařízení pro stejný dehydratační režimy odpovídají, viz obrázek č. 34, kde je demonstrováno porovnání pro režim 30 % / 105 °C.

Kalolisová verze dehydrátoru
30 %/105 °C

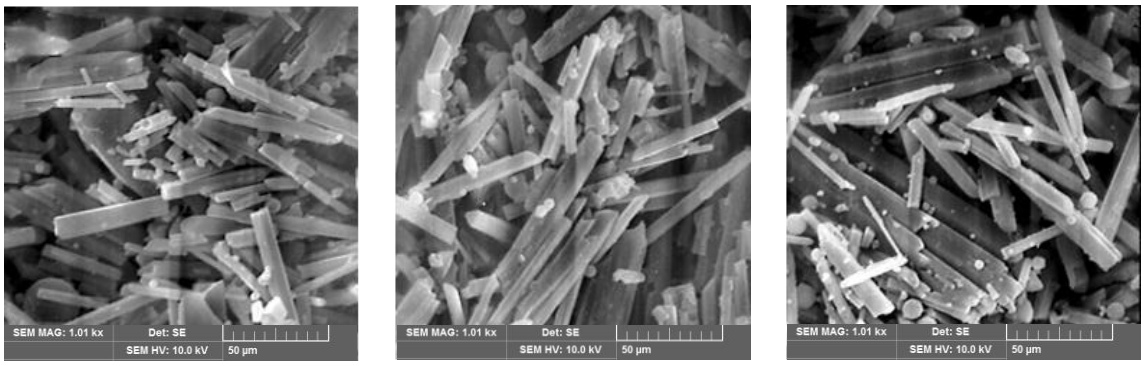


Jednokomorová verze dehydrátoru
30 %/105 °C

Obr 34. Porovnání morfologie zrn sádry připravené na kalolisové a jednokomorové variantě dehydrátoru (Zlámal, a další, 2005)

Filtrace a promývání vzniklého produktu probíhalo dle navržených předpokladů a v podstatě bez větších problémů. Kvalita produktu byla opět hodnocena pomocí XRD a SEM analýzy. Vzorek před a po promytí vždy představoval čistý hemihydrát bez patrné přítomnosti dihydrátu a poškození zrn, viz obrázek č. 35, kde je demonstrován vliv promytí na vzorku připraveném režimem 40 % / 110 °C.

Zásadním a novým krokem bylo sušení produktu v dehydratační komoře. Na rozdíl od všech předchozích verzí nově koncipovaná aparatura umožnila spojit všechny nezbytné kroky pro výrobu α-sádry do jednoho zařízení. Sušení probíhalo v souladu s původním návrhem přímo v dehydratační komoře sklopenou lopatkou míchadla. Účinnost a proces sušení byl průběžně monitorován osazením dvou senzorů SMT160-30 v ochranném pouzdře T092, kdy první sonda měřila teplotu materiálu a druhá teplotu prostředí komory dehydrátoru. Teplota prostředí dehydratační nádoby byla udržována na hodnotě 115 °C v souladu s výsledky optimalizace teploty sušení při ověřování funkčnosti kalolisové verze dehydrátoru. Teplota materiálu byla vzhledem k masivnímu odpařování vody poměrně stálá a činila 98 °C. K vyrovnávání teplot došlo mezi osmou a desátou hodinou sušení. Po deseti hodinách dosáhla teplota materiálu teploty prostředí 115 °C. Z mineralogického hlediska byl výsledným produktem pouze hemihydrát. Morfologicky nebylo zjištěno poškození zrn, viz obrázek č. 35. (Fridrichová, a další, 2006).



Dehydratace Promytí Sušení

Obr 35. Vliv jednotlivých technologických kroků na morfologii zrn hemihydrátu, vzorek vyrobený režimem 40 % / 110 °C

Technologické parametry vyrobené sádry byly v podstatě identické s parametry sádry připravené v kalolisové variantě dehydrátoru stejným dehydratačním režimem, viz tabulka č. 17 (Fridrichová, a další, 2006).

Tab 17. Výsledky a porovnání technologických vlastností sádry vyrobené na druhé a čtvrté verzi dynamického zařízení v roztoku $CaCl_2$ (Fridrichová, a další, 2006)

Vlastnost		**Begostone** Reference	**30 %/105 °C** Kalolisový dehydrátor	**30 %/105 °C** Jednokomorový dehydrátor
Tuhnutí				
normální konzistence	[-]	0,35	0,43	0,40
počátek tuhnutí	[min]	12	9	6,5
doba tuhnutí	[min]	19,5	11,5	9,5
Pevnosti	[MPa]			
v tlaku	2 hod	20,3	19,7	22,7
v tahu za ohybu	2 hod	6,72	5,7	6,3

Laboratorní jednokomorový dehydrátor poskytoval možnosti zkoumat chování sádrovce během dehydratace v různých podmínkách a roztocích. Celkový objem dehydratační komory 9 litrů postačoval pro produkci cca 2 kg vysušené α sádry. Toto množství bylo dostatečné pro provedení základních chemických, mineralogických a fyzikálně chemických zkoušek, nicméně bylo nedostatečné pro další experimenty s vyvíjeným pojivem, například při použití v samonivelačních stěrkách. Rovněž některé prvky zařízení, vzhledem k vysoké poruchovosti, stále vyžadovaly neustálou pozornost obsluhy. Přesto se jednalo o velmi úspěšnou verzi laboratorního zařízení, která umožnila stabilní výrobu alfa modifikace hemihydrátové sádry při spojení všech tří základních technologických kroků do jednoho zařízení. Na základě velmi dobré opakovatelnosti výsledků bylo pro toto konstrukční uspořádání požádáno o užitný vzor pod číslem přihlášky 2011-23860, který byl posléze udělen, viz příloha č. 1 „Užitný vzor č. 22623“.

5.3 Poloprovozní verze přístroje na výrobu α – sádry

Stabilita výsledků pro různé dehydratační roztoky dosahovaná na laboratorní verzi jednokomorového dehydrátoru vedla k vývoji výkonnější poloprovozní varianty. Poloprovozní varianta byla realizována v rámci projektu GP103/08/P231 „Sdružená výroba portlandského cementu a alfa sádry“. Konstrukce tohoto zařízení v principu vychází z jednokomorové laboratorní verze, nejedná se ale pouze

o zvětšenou variantu téhož. V mnoha ohledech je od svého předchůdce značně odlišná. Přepracována byla jak dehydratační komora, tak konstrukce míchadla, která byla nově včetně motorové části integrována do těla dehydrátoru. Návrh hlavních rozměrů samotné dehydratační komory vycházel ze zvolené konstrukce míchadla. Pro poloprovozní variantu bylo lopatkové míchadlo nahrazeno míchadlem pásovým dle (ČSN 69 1029). Rozměr komory tedy musel respektovat požadavek, že výška míchadla je rovna 1,5násobku jeho průměru a zároveň komora musela být dostatečně objemná. Samotné zařízení bylo sestaveno z dílčích částí, tvořících kompaktní celek. Nově bylo řešeno i elektronické řízení celého dehydrátoru. Základní části dehydrátoru tvoří:

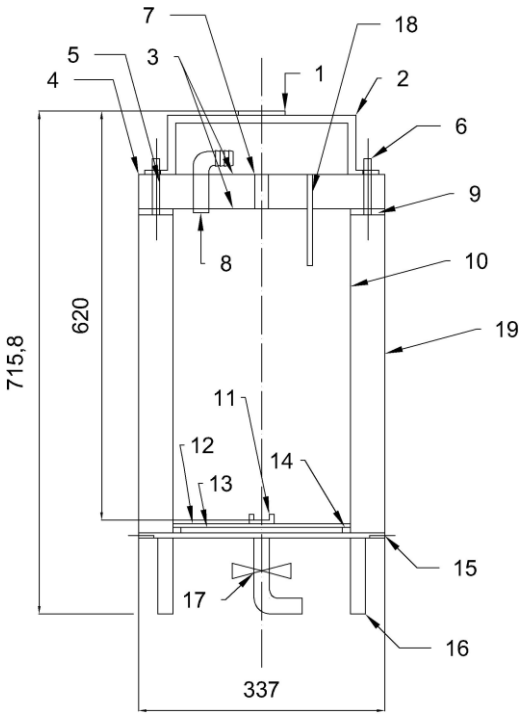
A. Dehydratační komora
B. Víko s integrovanou motorovou částí
C. Filtrační systém
D. Míchadlo
E. Řídicí jednotka

Ad A. Dehydratační komora

Jako základ dehydratační komory byla zvolena nerezovou roura o vnitřním průměru 250 mm a tloušťce stěny 2 mm, na kterou byla zespodu přivařena masivní kruhová deska průměru 354 mm a tloušťky 8 mm. Průměr a tloušťka desky byla zvolena tak, aby tvořila zároveň dno i podstavec dehydrátoru. K této desce byly přivařeny tři nohy z nerezové kulatiny. Uprostřed desky byl vyfrézován otvor, ke kterému bylo přivařeno nerezové koleno se závitem, kam byl přišroubován nerezový kulový ventil. Deska byla po obvodu opatřena čtyřmi otvory se závity, do kterých byl posléze přišroubován krycí plášť. Horní část roury byla opatřena lemem z nerezového plechu tloušťky 8 mm. Vnější průměr lemu byl stejný jako průměr nosné spodní desky, tedy 354 mm. V pomyslných svislých osách noh přístroje byly na horní straně lemu přivařeny 3 závitové tyče pro uchycení víka a motoru. Stejně jako spodní kruhová deska byl i lem po obvodu opatřen čtyřmi otvory se závitem pro uchycení krycího pláště. Topné těleso bylo vytvořeno pomocí odporového drátu chráněného keramickými destičkami. Drát byl navinut na vnější povrch nerezové roury, která tvořila stěnu dehydratační komory. Krycí plášť byl zhotoven z plechu tloušťky 0,8 mm. Plech byl přišroubován osmi šrouby k hornímu lemu a spodnímu dnu komory. Všechny spoje byly rovněž utěsněny trvale pružným tmelem. Plášť plní funkci tepelné izolace a ochrany topného zařízení před poškozením.

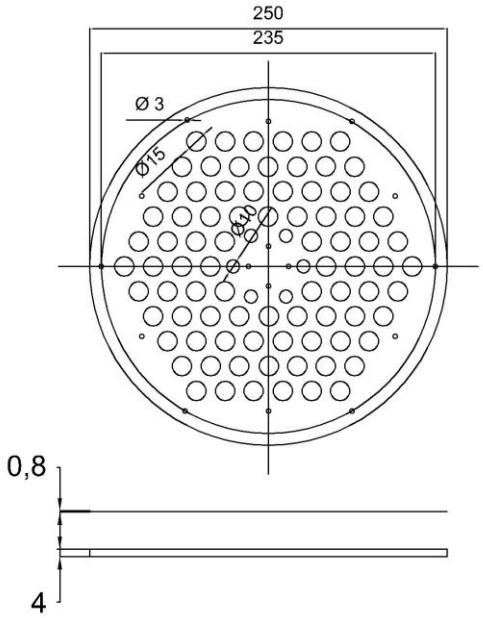
Poslední částí, která byla vložena a následně pevně spojena s dehydratační komorou, byl prstenec pro uchycení filtračního dna a pro vymezení prostoru pod filtračním dnem. Z nerezového plechu tloušťky 3 mm byl vyřezán prstenec o vnějším průměru 250 mm s vnitřním otvorem o průměru 200 mm.

Konstrukce filtračního dna vycházela z technického řešení použitého v předchozí verzi. I zde bylo použito filtrační dno zhotovené ze dvou perforovaných plechů tloušťky 4,0 a 0,8 mm. V tlustším plechu byla vyrobena sada otvorů se závitem pro snadné přišroubování horního tenčího plechu. Vytvořila se tak snadno demontovatelná konstrukce pro vkládání a pevné a těsné uchycení filtrační vložky. Filtrační vložka byla, stejně jako v předchozích případech, vyrobena z polyamidové technické tkaniny UHELON 130 T. Pro zvýšení těsnosti dna byla tkanina jednostranně lepena k tlustšímu spodnímu plechu silikonovým tmelem. Takto připravené sestavené filtrační dno bylo vloženo do nádoby a přes průchozí otvory přichyceno k prstenci na dně dehydratační komory. Spára mezi filtračním dnem a konstrukcí nosné části se samovolně utěsní v průběhu vaření a filtrace. Posledním konstrukčním prvkem filtračního dna bylo vytvoření čtyř otvorů se závitem pro uchycení spodního ložiska míchadla. Konstrukci celé dehydratační nádoby dokumentuje schéma na obrázku č. 36. Schéma filtračního dny je pak uvedeno na obrázku č. 37 (Dvořák, a další, 2010).



1. Uchycení motoru
2. Držák motoru
3. Plech víka
4. Plech víka
5. Uchycení víka k nádobě
6. Uchycení víka k nádobě
7. Otvor pro hřídel míchadla
8. Trubice s kolenem pro odvod páry
9. Horní lem nádoby
10. Vnitřní nosná roura
11. Spodní ložisko míchadla
12. filtrační dno z plechu tl. 1,5 mm
13. filtrační dno z plechu tl. 4 mm
14. prstenec tvořící meziprostor pro odsávání
15. dno z plechu tl. 8 mm
16. nohy z trubky průměr 20 mm délka 70 mm
17. výpustný ventil s kolenem
18. teploměrná jímka
19. Plášť nádoby

Obr 36. Schéma kompletní dehydratační nádoby včetně víka a uchycení motorové části.



Obr 37. Detail provedení filtračního dna.

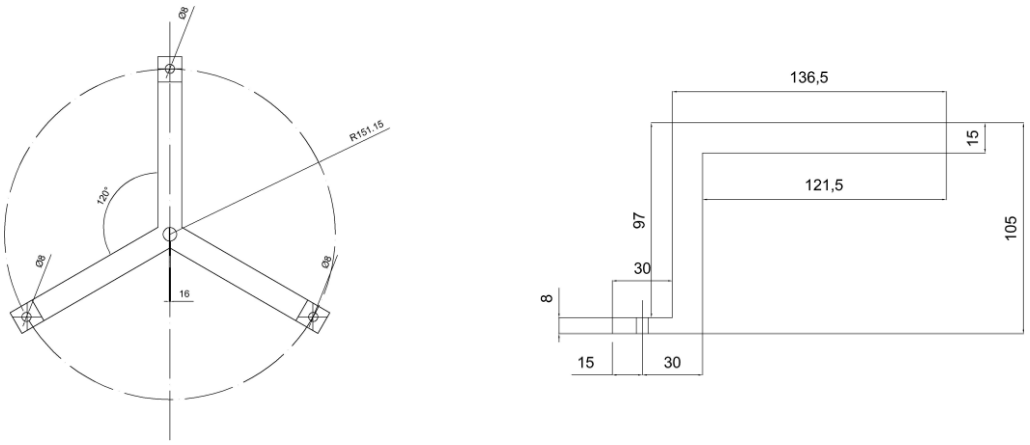
Ad B. Víko s integrovanou motorovou částí

Víko o průměr 354 mm bylo konstruováno jako dvojité. Po obvodu víka byly vytvořeny tři otvory pro protažení závitových tyčí a spojení víka s nádobou dehydrátoru. V ose víka byl vytvořen otvor pro průchod hřídele míchadla. Víko bylo osazeno trubicí s kolenem pro nasazení přívodu promývací vody, které zároveň sloužilo pro odvod páry během dehydratace. Dále byla do konstrukce víka zabudována teploměrná jímka. Pro odběr vzorků a dávkování surovin byl ve víku vytvořen obdélníkový otvor 100 x 90 mm s jednoduchým víkem s tepelnou izolací z pěnového skla. Schéma víka, připojeného k nádobě dehydrátoru je uvedeno výše na obrázku č. 36.

Teploměrná jímka byla navržena tak, aby byla ve stavu naplněného dehydrátoru omývána míchanou suspenzí. Tato jímka byla vyrobena z trubičky o síle stěny 1,5 mm pro zajištění dostatečné ochrany vloženého čidla Pt 100 proti mechanickému poškození. Pro urychlení prostupu tepla stěnou trubičky, a tím zmenšení setrvačnosti celého regulačního systému, byl konec trubičky zavařen tenkým plíškem o síle 0,2 mm. Toto opatření mělo zajistit, aby regulační sytém i při poměrně robustní konstrukci čidla reagoval pružně na změny teploty média. Přestože bylo vložené čidlo Pt 100 ještě pokryto tepelně vodivou pastou pro zlepšení kontaktu se stěnou jímky, celý systém vykazoval poměrně značnou setrvačnost. Proto bylo posléze přistoupeno k odstranění dna jímky tak, aby bylo čidlo Pt 100 přímo smáčeno

dehydratačním roztokem. Jímka byla tedy použita pouze jako vodítko měřicí a regulační sondy.

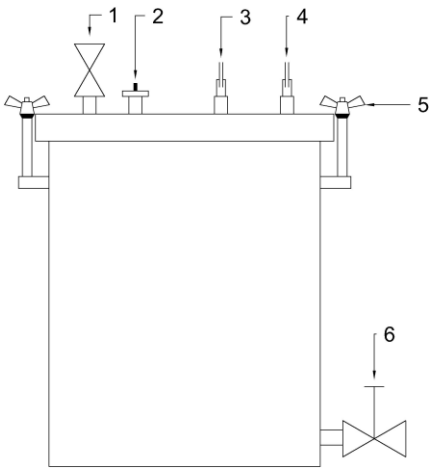
Motor s integrovanou šnekovou převodovkou o výkonu 120 W a redukovaných otáčkách 68 ot/min byl pevně uchycen na nosnou konstrukci, která byla tvořena trojicí ocelových noh, které vzájemně svírajících úhel 120°. Tato konstrukce byla následně připevněna na tři závitové tyče po nasazení víka na těleso dehydratační nádoby. Tento způsob uchycení zajistil přesné vedení míchadla a dokonalý přenos krouticího momentu do míchané směsi. Detail uchycení motoru s převodovkou viz obrázek č. 38. (Dvořák, a další, 2010)



Obr 38. Detail konstrukce uchycení motorové části.

Ad C. Filtrační systém

Konstrukční provedení filtrace pro odsávání roztoku ze suspenze vycházela z technického řešení použitého v předchozí verzi. I zde byl podtlak generován pomocí vodní výměvy a odsátý filtrovaný roztok byl jímán do sběrné nádoby. Nicméně konstrukce nádoby byla provedena tak, aby bylo možné jímat velká množství odsátého roztoku a aby nedocházelo k nasávání roztoku do potrubí, které je přímo napojeno na výměvu. Toto řešení umožňuje napojení i jiného zdroje vakua, jakým je například membránová výměva. Objem nové nádoby činil 21,2 litrů. K propojení nádoby s dehydrátorem byla použita vyztužená hadice pro chemický průmysl s teplotní odolností do 160 °C. Použité hadice byly připojeny pomocí rychlospojek, které umožňují snadné napojení či odpojení hadic a tím zvyšují komfort obsluhy. Víko nádoby bylo řešeno jako otevíratelné s těsností zajištěnou pomocí čtyř sklopných šroubů s křídlovými maticemi. Pro snadné vypouštění byla nádoba osazena vypouštěcím kulovým ventilem. Celé schéma sběrné nádoby viz obrázek č. 39. (Dvořák, a další, 2010)



1. zavzdušňovací ventil (½“)
2. náhradní konektor pro montáž pancéřové hadice
3. rychlospojka pro napojení hadice k odsávání odpadního produktu
4. rychlospojka pro odsávání vzduchu pomocí vývěvy
5. uzavření víka křídlovými maticemi (4 ks)
6. výpustný ventil (1“)

Obr 39. Nádoba pro zachytávání odfiltrovaného roztoku

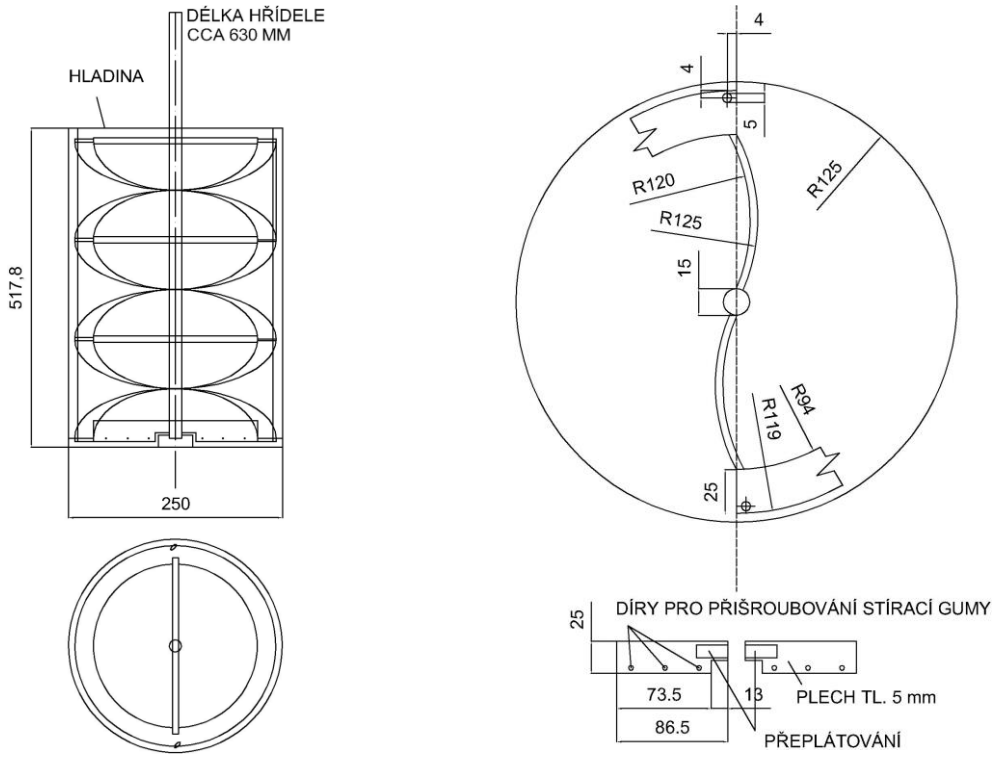
Ad D. Míchadlo

Míchadlo suspenze bylo navrženo jako pásové se dvěma šroubovicemi, které jsou osazeny stírátky. V dolní části pak bylo pásové míchadlo doplněno zakřivenými lopatkami, typu Pfaudler. Konstrukce byla navržena tak, aby spodní míchadlo se zakřivenými lopatkami rozhánělo suspenzi v radiálním směru ke stěnám nádoby a šroubovice transportovala suspenzi k hladině. Po dosažení hladiny se tok suspenze obrací a podél hřídele putuje zpět ke dnu.

Průměr celého míchadla byl 238 mm při stoupání šroubovice 250 mm, výška míchadla pak činila 379,5 mm. Pás šroubovice byl vyroben z masivního plechu tl. 3 mm a šířky 25 mm. Oba pásy byly přivařeny k centrální hřídeli pomocí tří tyčinek o průměru 8 mm rozmístěnými rovnoměrně po celé výšce. Roli nejníže položené tyčinky zastupuje Pfaudlerovo míchadlo. Svislé stírací lišty byly uchyceny do šroubovice kyvným způsobem. V lištách stírátek byly předpřipraveny otvory se závitem pro možné uchycení silikonové gumy o tloušťky minimálně 3 mm. Stejnými otvory bylo vybaveno i spodní Pfaudlerovo míchadlo. Centrální hřídel byla vyrobena z nerezové kulatiny o průměru 15 mm. Dolní konec hřídele míchadla byl opatřen výměnným čepem, který zapadá do „misky ložiska“ přišroubované ke spodnímu dnu.

Míchadlo je uloženo poměrně volně, posunu míchadla ve vertikálním směru není bráněno, protože z principu navrženého pásového míchadla dochází k „zavrtávání“

do dna, respektive do misky ložiska. Kompletní schéma míchadla včetně detailu spodního Pfaudlerova míchadla je uveden na obrázku č. 40. (Dvořák, a další, 2010)



Obr 40. Schéma pásového míchadla a detail Pfaudlerovy lopatky

Ad E. Řídicí jednotka

Všechny doposud realizované verze dehydratačního zařízení využívaly pro regulaci teploty dehydratačního roztoku spínací rtuťový teploměr typu VERTEX. Pro výrobu omezeného množství vzorku v laboratorních podmínkách bylo toto řešení dostačující, nicméně pro přechod na poloprovozní výrobu ve větších objemech bylo nevhodné, a to zejména z pohledu bezpečnosti práce. Proto bylo pro nový dehydrátor vyvinuto nové elektronické řízení, a to všech elektrických částí aparatury. Nová řídicí jednotka spojila ovládání pohonu míchadla i topných elementů do jednoho celku, zároveň umožnila měřit spotřebu elektrické energie a v neposlední řadě byla doplněna o několik ochranných prvků proti přetížení systému. Měření spotřeby elektrické energie zohledňovalo pouze spotřebu vytápění aparatury, nikoli spotřebu pohonu míchadla, která by nevhodným způsobem zkreslovalo výsledky. Pohon míchadla totiž není na rozdíl od vytápění aparatury kontinuální, neboť míchání je vždy nezbytné přerušit při manipulace se vzorkem. Sběr dat pro řízení teploty byl realizován pomocí termistorů Pt100 připojených k jednotce stíněnou šnůrou a mikrofonním konektorem.

Popis funkcí jednotlivých prvků je pro přehlednost uveden v tabulce č. 18. (Dvořák, a další, 2010)

Tab 18. Přehled jednotlivých prvků ovládací jednotky dehydrátoru

	Označ.	**Funkční prvek**	**Popis funkce**
Společné prvky	FA1	Hlavní vypínač	Hlavní vypínač a zároveň čtyřpólový proudový chránič 40 A s vybavovacím proudem 30 mA.
	FA3	Jistič pomocných obvodů	Jednopólový jistič napájení pomocných obvodů 2 A.
Pohon míchadla	FA2	Jistič pohonu	Trojpólový jistič, jmenovitý proud 1 A
	KM1	Stykač pohonu	Elektromechanický stykač ovládaný dvoutlačítkem S1, případně časovým spínačem KT1
	S1	Ovládání pohonu	Dvoutlačítko START – STOP motoru pohonu míchadla
	HL1	Kontrolka chodu	Signálka chodu motoru pohonu míchadla.
Topení	FA4	Jistič topení	Dvojpólový jistič topného tělesa – 10 A
	PJ1	Elektroměr	Elektronický elektroměr pro měření energie odebrané pouze topným tělesem. Elektroměr byl vybaven parametrizovatelným impulsním výstupem pro připojení k PC.
	S3	Ovládání topení	Spínač ZAP – VYP topného tělesa
	S4	Přepínač topení	Volba výkonu topného tělesa v hodnotách cca 2 700 / 900 W.
	HL2	Kontrolka topení	Signálka chodu topení
	ST1	Regulátor teploty	Pro řízení teploty je osazen číslicový regulátor teploty typ D50.
	GU1	Zdroj 12 VDC/100 mA	Pomocný zdroj napětí pro napájení řídícího obvodu stykače topení.
	KM2	Stykač topení	Polovodičový (triakový) stykač použit kvůli potřebě vysoké hustoty spínání
Časovač	S2	Spínání časovače	Ke spíná časování – START – STOP
	KT1	Nastavení časovače	Univerzální časový spínač (timer) 0,1s – 100 h. V poloze START vypíná po nastaveném čase topení a pohon míchadla. Stav vypnuto/zapnuto je signalizován zelenou/žlutou LED diodou V poloze STOP se časování vynuluje a časovač nemá vliv na funkci ovládání míchadla a topení.

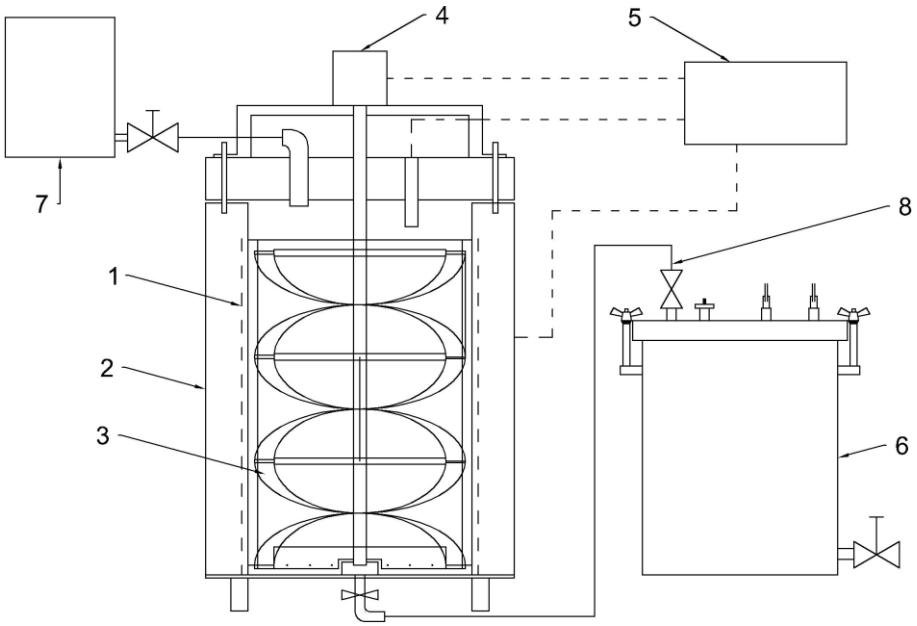
Schéma zapojení je uvedeno v příloze č. 2, fotografie řídicí jednotky je pak uvedena na obrázku č. 41.

Obr 41. Řídicí jednotka dehydrátoru

Kompletace zařízení a ověření funkčnosti

Jednotlivé části byly vzájemně spojeny šrouby a utěsněny silikonovým tmelem. Filtrační aparatura byla propojena pomocí hadic a rychlospojek. Aparatura byla dále osazena čidlem Pt100 pro měření teploty a připojena na řídicí jednotku. Schéma a snímky kompletního poloprovozního zařízení včetně detailu míchadla jsou uvedeny na obrázku č. 42 (Dvořák, a další, 2010).

Ověření funkčnosti a optimalizace dehydratačního procesu byly provedeny stejným způsobem jako ve všech předchozích případech. I zde byl v prvé řadě použit dehydratační roztok $CaCl_2$ při stejných dehydratačních podmínkách v rozsahu teplot 100 až 115 °C a koncentracích $CaCl_2$ 25 až 45 %. Proces vyhodnocení nutné doby přeměny dihydrátu na hemihydrát byl realizován opět postupem s pomocí XRD analýzy. Výsledné hodnoty doby dehydratace jsou uvedeny v tabulce č. 19.



1. Vytápění
2. Dehydratační komora
3. Míchadlo
4. Motor
5. Řídící jednotka
6. Filtrační aparatura
7. Zdroj horké vody
8. Připojení dehydrátoru k filtraci

Obr 42. Schéma a fotografie poloprovozní verze dehydratačního zařízení a fotografie míchadla s motorovou částí a víkem.

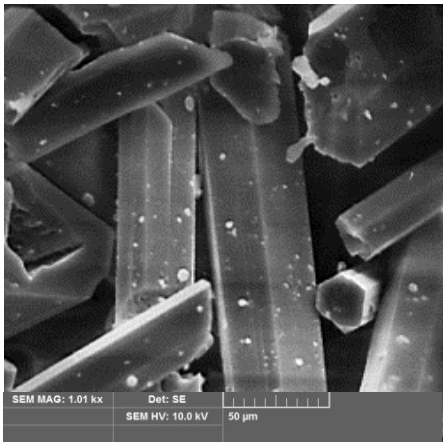
Tab 19. Doba úplné přeměny dihydrát-hemihydrát za zvolených dehydratačních podmínek

Teplota dehydratačního roztoku [K]	**Čas nutné doby přeměny DH na HH pro zvolené koncentrace [min]**				
	25 %	**30 %**	**35 %**	**40 %**	**45 %**
378	110	90	60	40	30
383	-	-	25	20	15
388	-	-	-	12	6

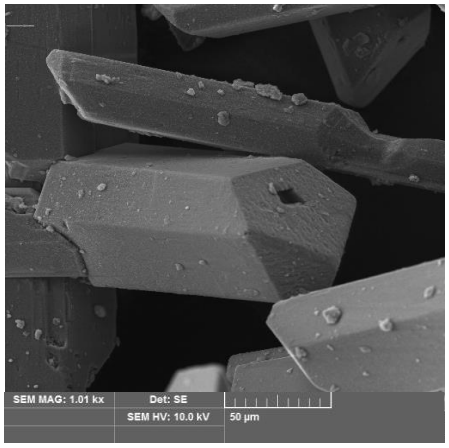
Na základě výsledků lze konstatovat, že nutné doby přeměny dihydrátu na hemihydrát pro odpovídající si režimy jsou opět velmi podobné jako v předchozích případech, liší se pouze v jednotkách minut. Rozdíly mezi nutnou dobou přeměny sádrovce v dehydratačním roztoku stejné teploty, ale různé koncentrace, lze vysvětlit na základě fyzikálně chemické zákonitosti dějů, které probíhají v kapalinách. Krystalová voda v sádrovci může být chápána jako rozpouštědlo a dehydratační roztok jako netěkavý roztok na bázi tohoto rozpouštědla. Rozdílná tenze par rozpouštědla a roztoku je důvodem transportu hydrátové vody do roztoku, protože výše popsaná soustava se snaží o vyrovnání tenze páry ve všech částech systému.

Se zvyšující se koncentrací roztoku bude při dané teplotě klesat i jeho tenze páry. Rozdíl mezi tenzí páry hydrátové vody a dehydratačního roztoku se tedy bude zvyšovat, a to úměrně jeho koncentraci. Tomu bude odpovídat i vyšší reakční rychlost. Poněkud kratší nutné doby přeměny dihydrátu na hemihydrát, které byly stanoveny pro novou poloprovozní variantu dehydrátoru oproti předchozí laboratorní jednokomorové verzi, lze vysvětlit změnou proporcí. V případě nové poloprovozní verze došlo ke zvětšení poměru mezi výškou a průměrem dna. Nový dehydrátor je tedy ve vztahu k původnímu subtilnější. Protože je ohřev realizován pomocí odporového drátu v meziplášti po celé výšce vsázky a zároveň je suspenze velmi intenzivně promíchávána, dochází při tomto uspořádání k rychlejšímu ustanovení homogenity tepelného pole po průřezu dehydrátorem, a tudíž i zvýšení reakční rychlosti.

Rovněž byl hodnocen vliv zařízení na morfologii vzniklého hemihydrátu pomocí rastrovací elektronové mikroskopie. Z morfologického hlediska si tvar a velikost částic hemihydrátu připraveného na obou zařízení pro stejný dehydratační režimy prakticky odpovídají, viz obrázek č. 43, kde je demonstrováno porovnání pro režim 30 % / 105 °C.



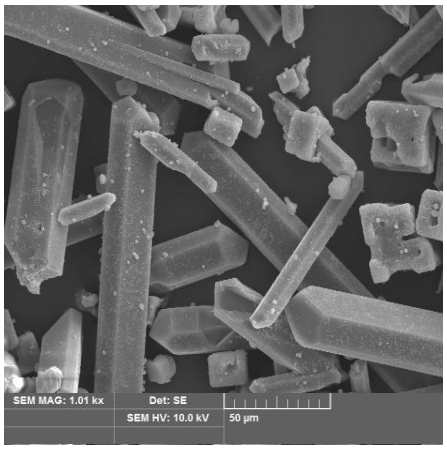
Jednokomorová verze dehydrátoru
30 %/105 °C



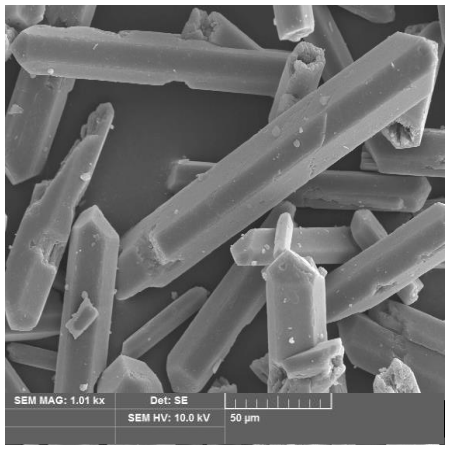
Poloprovozní verze dehydrátoru
30 %/105 °C

Obr 43. Porovnání morfologie zrn sádry připravené na kalolisové a jednokomorové variantě dehydrátoru

Ověření funkce filtrace, promývání a sušení vzniklého produktu probíhalo v podstatě stejným způsobem jako v předešlých případech. Kvalita produktu byla opět hodnocena pomocí XRD a SEM analýzy. Teplota prostředí při sušení byla nastavena na hodnotu 115 °C v souladu s poznatky získanými během předchozích experimentů. Teplota vlastního materiálu byla po dobu sušení rovněž poměrně stálá a činila 99 °C. Po vysušení vzrostla teplota vsázky na teplotu prostředí. K vyrovnávání teplot došlo po delší době než v případě jednokomorové laboratorní verze, a to až mezi jedenáctou a dvanáctou hodinou, což je vysvětlitelné větším objemem sušeného materiálu. Z mineralogického hlediska byl výsledným produktem pouze hemihydrát bez patrné přítomnosti dihydrátu a poškození zrn, viz obrázek č. 44.



Promytí



Sušení

Obr 44. Vliv jednotlivých technologických kroků na morfologii zrn hemihydrátu, vzorek vyrobený režimem 30 % / 105 °C

Technologické vlastnosti vyrobené sádry byly velmi podobné vlastnostem sádry vzniklé v jednokomorové laboratorní variantě dehydrátoru stejným dehydratačním režimem, viz tabulka č. 20.

Tab 20. Výsledky a porovnání technologických vlastností sádry vyrobené na čtvrté verzi dynamického zařízení a na poloprovozním zařízení v roztoku $CaCl_2$

Vlastnost		**Begostone** Reference	**30 %/105 °C** Jednokomorový dehydrátor	**30 %/105 °C** Poloprovozní dehydrátor
Tuhnutí				
normální konzistence	[-]	0,35	0,40	0,40
počátek tuhnutí	[min]	12	6,5	7,5
doba tuhnutí	[min]	19,5	9,5	10,0
Pevnosti	[MPa]			
v tlaku	2 hod	20,3	22,7	20,2
v tahu za ohybu	2 hod	6,72	6,3	6,0

Poloprovozní dehydrátor poskytoval stabilní podmínky pro výrobu poměrně velkého množství alfa sádry. Celkový objem dehydratační komory 21 litrů postačoval pro produkci cca 6 až 7 kg vysušeného produktu. Toto množství je již dostatečné jak pro provedení základních chemických, mineralogických a fyzikálně mechanických zkoušek, tak pro další experimenty s vyvíjeným pojivem, například při použití v samonivelačních stěrkách nebo v tvarovkách. Komfort a bezpečnost obsluhy byla rovněž na poměrně dobré úrovni.

Na základě velmi dobré opakovatelnosti výsledků bylo pro toto konstrukční uspořádání požádáno o užitný vzor pod číslem přihlášky 2013-29015, který byl posléze udělen, viz příloha č. 3 „Užitný vzor č. 26914“.

6 Optimalizace složení dehydratačního roztoku pro výrobu α-sádry

Během vývoje dehydratačního zařízení bylo postupně optimalizováno i složení a koncentrace dehydratačního roztoku. Cílem bylo nalézt roztok na bázi co nejúčinnější a cenově dostupné soli. Jako referenční sůl byl zvolen chlorid vápenatý. Ten byl shledán jako velmi vhodný pro samotný proces dehydratace. Bohužel jde zároveň o silně hygroskopickou látkou, což podstatně ztěžuje proces vymývání, snižuje trvanlivost a skladovatelnost připravené α-sádry a zejména zhoršuje technologické vlastnosti z ní zhotovených výrobků. Uvedené platí zejména pro vyšší koncentrace dehydratačního roztoku. Z tohoto důvodu byla řešena možná záměna za jinou, méně hygroskopickou sůl, kterou by bylo možné eventuálně ponechat v produktu a vynechat tak technologicky problematický krok vymývání. Zde se nabízela celá řada chloridových i nechloridových solí. Podmínkou vždy byla dobrá rozpustnost ve vodě a dosažení teploty varu roztoku alespoň 105°C. Tyto experimenty probíhaly na čtvrté verzi jednokomorového dehydrátoru.

Před zahájením dehydratace sádrovce ve zvolené soli proto byla nejprve stanovena minimální koncentrace soli, nutná pro dosažení bodu varu čistého roztoku ve výši 105°C. Koncentrace soli byla nejprve orientačně vypočítána dle vztahu:

$$\Delta t_v = k_e \cdot c \cdot i \tag{6}$$

Kde: Δt_v – zvýšení bodu varu [K]

k_e – ebuloskopická konstanta [K.kg.mol^{-1}]

c molární koncentrace [mol.kg^{-1}]

i – Van´t Hoffův korekční faktor [-]

Následně byl roztok připraven a zvýšení teploty varu otestováno v reálných podmínkách, event. byla koncentrace upravena tak, aby byla dosažena zvolená teplota varu při nejnižší možné dávce soli. V takto připraveném dehydratačním roztoku byl následně dehydratován vzorek sádrovce. Stav a mineralogické složení vzorku bylo sledováno pomocí XRD analýzy vzorku zbavené kapalné fáze pomocí isopropanolu. Vedle vzorku odebraného po ukončení dehydratace byl vždy připraven i vzorek promytý vroucí vodou a vysušený v laboratorní sušárně. Kvalita obou vzorků byla porovnávána dle jejich mikrostruktury a technologických vlastností.

6.1 Příprava α-sádry v roztocích chloridových solí

Kromě výše zmíněného chloridu vápenatého byly testovány roztoky NaCl, KCl a $MgCl_2$. Pro všechny soli byla spočítána pomocí vztahu (6) minimální potřebná koncentrace roztoku pro dosažení teploty 105°C. Koncentrace roztoku byla následně upravena na základě výsledku testu v reálných podmínkách suspenze roztoku a sádrovce. Výsledné koncentrace jsou uvedeny v tabulce č. 21.

Tab 21. Přehled koncentrace dehydratačních roztoků chloridových solí pro dosažení teploty 105 °C

	Koncentrace [%] Vypočítaná	Koncentrace [%] Ověřená pro suspenzi
$CaCl_2$	26,6	25
NaCl	22,4	20
$MgCl_2$	23,7	20
KCl	26,8	25

Koncentrace dehydratačního roztoku ověřené pro suspenzi se sádrovcem bezpečným způsobem zajistily dosažení a udržení dehydratační teploty 105 °C ve všech čtyřech případech.

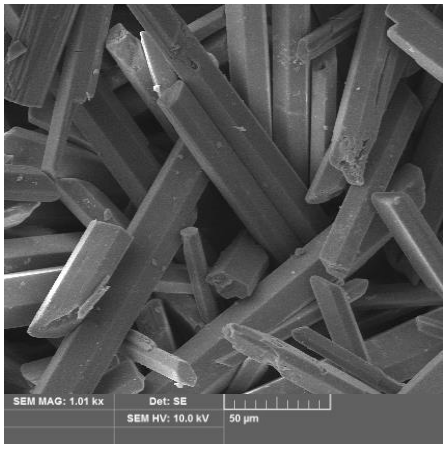
6.1.1 Dehydratace v $CaCl_2$

Nutná doba přeměny, stanovená pomocí XRD analýzy na vzorku ošetřeném isopropanolem, byla pro zvolený režim (25 % koncentrace $CaCl_2$, dehydratační teplota 105 °C) poměrně dlouhá a činila cca 110 až 120 minut. Z mineralogického hlediska se jednalo pouze o hemihydrát síranu vápenatého neboli minerál bassanit. Morfologie zrn je patrná z obrázku č 45. Jedná se o velmi masivní automorfní zrna alfa formy hemihydrátu, jejichž povrch není poznamenán v podstatě žádnými poruchami, a to jak v případě vzorku odebraném na konci dehydratace, tak u vzorku odebraném po promytí a sušení.

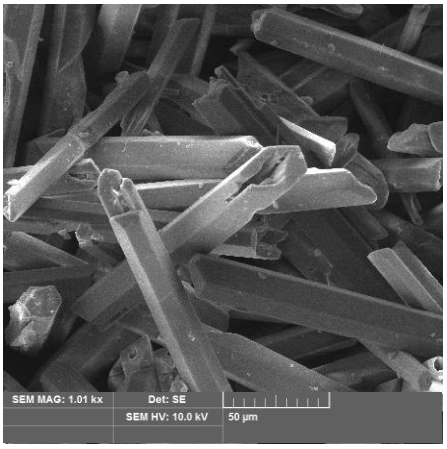
Technologické vlastnosti vzorku po promytí a vysušení jsou uvedeny v tabulce č. 22. Jak vodní součinitel, tak dosahovaná pevnost v tlaku odpovídá α sádře. Pro představu je v tabulce č. 22 uvedeno porovnání s průmyslově vyráběnou sádrou Begostone (Dvořák, a další, 2011)

Tab 22. Technologické vlastnosti α-sádry vyrobené režimem 25 %/105 °C v $CaCl_2$

Vlastnost		**Begostone** **Reference**	**25 %/105 °C** **$CaCl_2$**
Tuhnutí			
normální konzistence	[-]	0,35	0,42
počátek tuhnutí	[min]	12	5,0
doba tuhnutí	[min]	19,5	8,0
Pevnosti	[MPa]		
v tlaku	2 hod	20,3	19,8
v tahu za ohybu	2 hod	6,72	5,3



Vzorek po dehydrataci 120 minut



Vzorek po promytí a sušení

Obr 45. Alfa sádra vyrobená režimem 25 %/105 °C v $CaCl_2$

6.1.2 Dehydratace v NaCl

Volba NaCl se jevila jako logická z důvodu ceny a zejména dostupnosti. Mimo to je uvedená sůl podstatně méně hygroskopická než referenční $CaCl_2$. Nutná doba přeměny byla v případě NaCl pro zvolený režim (20 % roztok NaCl, dehydratační teplota 105 °C), velmi krátká a činila 35 až 40 minut. Byla tedy výrazně kratší v porovnání s $CaCl_2$. Zajímavý je ovšem přepočet procentické koncentrace na koncentraci molální, kdy 25% roztok $CaCl_2$ odpovídá molální koncentraci c_{mol} = 3,02 mol/kg zatímco 20% roztok NaCl odpovídá molální koncentraci c_{mol} = 4,273 mol/kg.

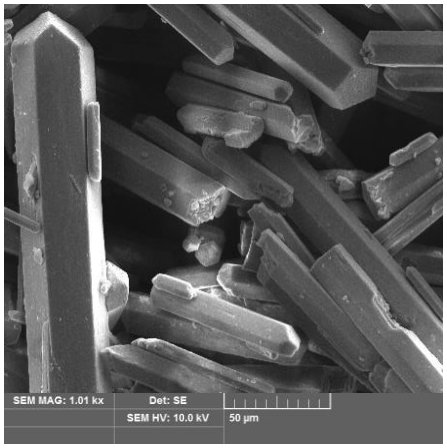
Z uvedeného plyne, že díky nižší molekulové hmotnost NaCl se již při 20% koncentraci dosáhlo vyšší molality tohoto dehydratačního roztoku, který pak byl

z pohledu elektrochemických charakteristik účinnější než 25% roztok $CaCl_2$ o nižší molalitě. Z mineralogického hlediska se i v případě produktu jednalo pouze o hemihydrát síranu vápenatého, bassanit. Žádná s podvojných sodnovápenatých solí nebyla identifikována. Morfologie zrn je patrná z obrázku č 46. Jedná se opět o velmi masivní automorfní zrna alfa formy hemihydrátu bez jakýchkoliv poruch. Stejná situace je vidět i v případě vzorku odebraného po promytí a sušení.

Technologické vlastnosti jsou uvedeny v tabulce č. 23 a odpovídají, stejně jako v případě vzorků vyrobených v $CaCl_2$, parametrům očekávaným u α-sádry. Krátká doba počátku a konce tuhnutí mohla být v tomto případě zapříčiněna přítomností malého množství NaCl po ukončení vymývání. Chlorid sodný jako silný elektrolyt působí urychlujícím způsobem (Kašník, 1967), nicméně jej nebylo v pojivu takové množství, aby se mohla negativně projevit jeho hygroskopičnost na výsledných pevnostech (Dvořák, a další, 2011).

Tab 23. Technologické vlastnosti α-sádry vyrobené režimem 20 %/105 °C v NaCl

Vlastnost		**25 %/105 °C $CaCl_2$**	**20 %/105 °C NaCl**
Tuhnutí			
normální konzistence	[-]	0,42	0,36
počátek tuhnutí	[min]	5,0	2,45
doba tuhnutí	[min]	8,0	3,15
Pevnosti	[MPa]		
v tlaku	2 hod	19,8	21,1
v tahu za ohybu	2 hod	5,3	4,9



Vzorek po dehydrataci 40 minut

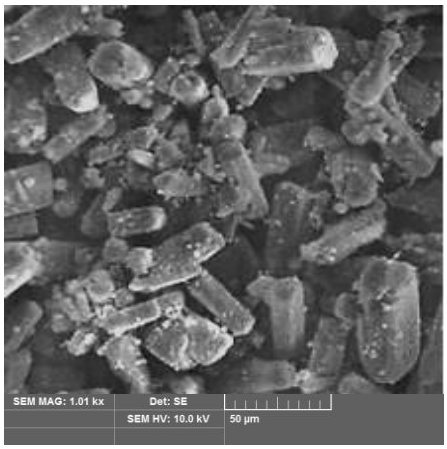
Vzorek po promytí a sušení

Obr 46. Alfa sádra vyrobená režimem 20 %/105 °C v NaCl

6.1.3 Dehydratace v $MgCl_2$

Nutná doba přeměny byla v případě $MgCl_2$ pro zvolený režim (20 % roztok $MgCl_2$, dehydratační teplota 105 °C) extrémně dlouhá. Ani po více než 300 minutách nebyla přeměna dihydrát – hemihydrát dokončena. Při přepočtu procentické koncentrace na koncentraci molální, činila molální koncentrace $MgCl_2$ pouze c_{mol} = 2,631 mol/kg, a byla tak nižší než v případě roztoku $CaCl_2$. Z pohledu elektrochemických charakteristik byl tedy tento roztok méně účinný než roztok referenční, přestože teplota dehydratace byla stejná. Je možné předpokládat, že zvýšením koncentrace a teploty dehydratace by bylo možné zkrátit dobu dehydratace na technologicky únosnou úroveň, nicméně jedním z cílů optimalizace složení dehydratačního roztoku bylo právě maximální možné snížení koncentrace roztoku a tento cíl by zvyšováním koncentrace $MgCl_2$ nebyl naplněn.

Z mineralogického hlediska se jednalo o směs sádrovce a hemihydrátu síranu vápenatého, bassanitu. Jednotlivá zrna však byla morfologicky nevyhraněná, viz obrázek č. 47. Místo typických ortorombických krystalů bassanitu více připomínala zrna β-sádry, event. anhydritu III, která jsou xenomorfní a rozlístkovaná ve směru (010). Nelze tedy vyloučit, že k dehydrataci docházelo až v poslední fázi dehydratačního procesu. Vzniklý produkt nelze tedy dle morfologických znaků považovat za α-formu hemihydrátu. Vzhledem k mineralogickému složení a morfologii vzorku bylo od stanovení fyzikálně mechanických zkoušek upuštěno, lze však předpokládat, že sádra bude vykazovat vysoký podíl nutné záměsové vody, následně jen nízké pevnosti, jakož i velice krátkou dobu tuhnutí (Dvořák, a další, 2011)



Vzorek po dehydrataci 300 minut

Obr 47. Alfa sádra vyrobená režimem 20 %/105 °C v $MgCl_2$

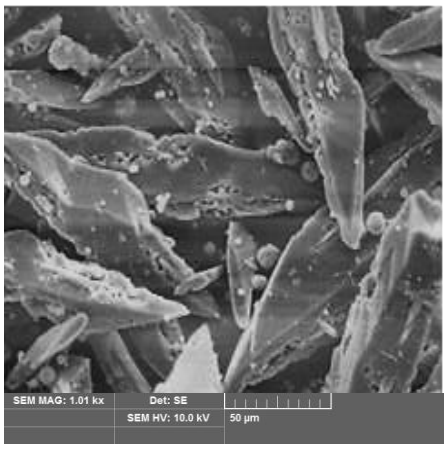
6.1.4 Dehydratace v KCl

Motivací pro přípravu roztoku z chloridu draselného byla, kromě ceny čisté soli byla i možnost využití solí, které vznikají v různých typech průmyslových výrob jako odpadní produkt. Významným zdrojem této soli a příkladem vhodné suroviny mohou být odprašky z chloridových bypassů z výroby cementu. Tento materiál obsahuje směs různých chloridů, dominantně KCl (Fridrichová, a další, 2007) a (Kalivoda, a další, 2008).

Dehydratací sádrovce v roztoku KCl však došlo proti veškerým předpokladům nikoliv ke tvorbě hemihydrátu síranu vápenatého, nýbrž ke vzniku podvojného soli síranu vápenatého, $K_2SO_4.5CaSO_4.H_2O$, mineralogicky označovaného görgeyit. Z důvodu vyloučení systémové chyby byl experiment několikrát opakován vždy se stejným výsledkem. Stejně jako v případě XRD analýzy byla i na snímcích, pořízených elektronovou mikroskopií, identifikována pouze masivní, automorfní zrna této podvojné síranové soli, viz snímek č. 48. (Dvořák, a další, 2008).

Provedenou dehydratací se prokázalo, že v prostředí čistého roztoku KCl nedochází k dehydrataci sádrovce na hemihydrát, nýbrž vzniká podvojná draselno vápenatá síranová sůl. Uvedený jev s nejvyšší pravděpodobností souvisí s vysokou pohyblivostí, tj. ekvivalentní vodivostí draselných iontů, která je rovna hodnotě ($7{,}92.10^{-4}$ $cm^2V^{-1}s^{-1}$), tedy druhé nejvyšší po vodíku ($31{,}5.10^{-4}$ $cm^2V^{-1}s^{-1}$) (Moore, 1981).

Nicméně, vzhledem k tomu, že v ostatních chloridových roztocích probíhá dehydratace sádrovce požadovaným směrem, otvírá se zde možnost přípravy směsných roztoků s KCl (Zlámal, a další, 2005).



Obr 48. Görgeyit vzniklý režimem 25 %/105 °C v KCl

6.2 Příprava α-sádry v roztocích nechloridových solí

Stejně jako v případě chloridových solí, i zde byla před zahájením dehydratace sádrovce nejprve stanovena výpočtem dle rovnice (6) minimální koncentrace soli, nutná pro zvýšení bodu varu dehydratačního roztoku alespoň na hodnotu 105 °C, která byla následně upravena na základě výsledku testu v reálných podmínkách suspenze roztoku a sádrovce. Pro experiment byly zvoleny Na_2CO_3, K_2CO_3, $NaNO_3$, KNO_3 a $MgSO_4$. Výsledné koncentrace jsou uvedeny v tabulce č. 24. Po provedené dehydrataci v roztoku dané soli byla rovněž připravena dvojice vzorků. Vedle vzorku odebraného ihned po dehydrataci byl připraven i promytý a vysušený vzorek α-sádry.

Tab 24. Přehled koncentrace dehydratačních roztoků chloridových solí pro dosažení teploty 105 °C

	Koncentrace [%] Vypočítaná	Koncentrace [%] Ověřená pro suspenzi
Na_2CO_3	25,7	30
K_2CO_3	31,1	35
$NaNO_3$	29,4	30
KNO_3	33,1	35
$MgSO_4$	37,0	40

Zajímavým zjištěním bylo, že na rozdíl od roztokům připraveným v chloridových solí, jejichž koncentrace mohla být vždy snížena oproti vypočtené hodnotě, v případě nechloridových roztoků byla situace opačná a koncentrace musela být ve výsledku mírně vyšší.

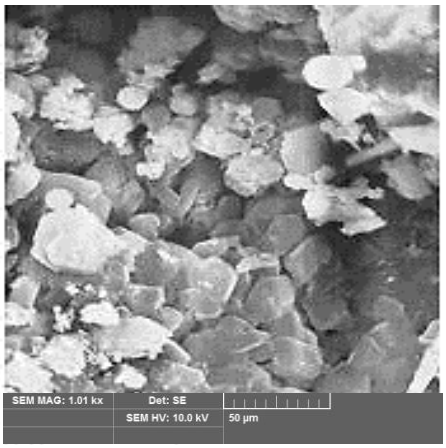
6.2.1 Dehydratace v Na_2CO_3

Dosažení potřebné vypočtené koncentrace této soli bylo poměrně obtížné. Sůl se zcela podařilo rozpustit až po zvýšení teploty roztoku na cca 100°C. Ovšem při styku s chladnějšími částmi nádoby docházelo k opětovnému vykrystalizování soli. Po vsypání sádrovce do dehydratačního roztoku a mírném zvýšení koncentrace soli na 30 % se teplota soustavy ustálila na hodnotě 104 – 105 °C, aniž by byl pozorován var směsi. Ze suspenze byly průběžně odebírány vzorky pro mineralogickou analýzu, přičemž vzorek byl ponechán v roztoku po celkovou dobu 400 minut.

Z provedených analýz vyplynulo, že v roztoku uhličitanu sodného nedošlo k dehydrataci sádrovce a vzniku hemihydrátu síranu vápenatého, ale k reakci mezi sádrovcem a uhličitanem dle uvedené rovnice:

$$CaSO_4 \cdot 2H_2O + Na_2CO_3 \longrightarrow CaCO_3 + Na_2SO_4 \cdot nH_2O \quad (7)$$

Pomocí XRD analýzy byly identifikovány v podstatě pouze kalcit a síran sodný. Vzniku $CaCO_3$ předcházela tvorba hydrogenuhličitanu vápenatého $Ca(HCO_3)_2$, který ještě před vysušením postupně přecházel na jemnozrnný vaterit. Vysušením pak přešly metastabilní formy karbonátu, event. hydrogenkarbonátu vápenatého na stabilní kalcit. Typické klencové krystaly jsou velmi dobře patrné na obr. 49.

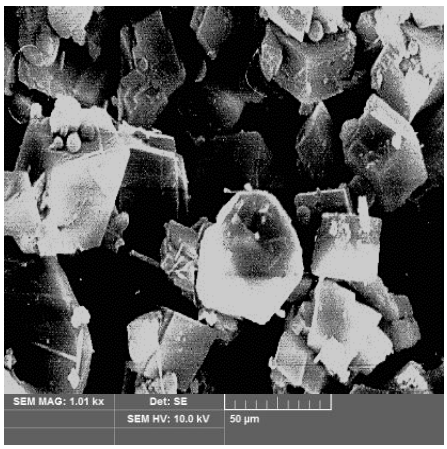


Obr 49. Vzorek po 400 minutách dehydratace režimem 30 %/105 °C v Na_2CO_3

Vzhledem k popsanému průběhu podvojné reakce mezi sádrovcem a uhličitanem sodným, byla tato sůl vyhodnocena jako neperspektivní. (Zlámal, a další, 2005)

6.2.2 Dehydratace v K_2CO_3

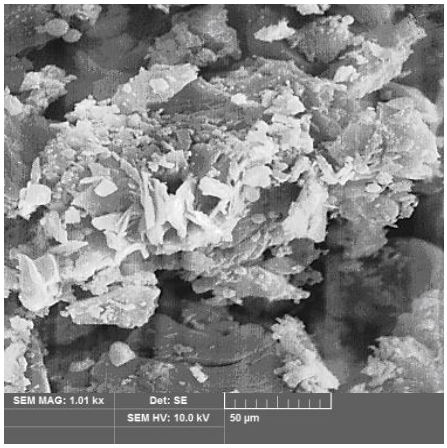
Na rozdíl od uhličitanu sodného nečinilo dosažení potřebné koncentrace v tomto případě problém. Provedení experimentu bylo jinak identické a pokus byl po 400 minutách ukončen, protože se projevil obdobný mechanismus podvojné záměny. Zde byl ovšem kromě uhličitanu vápenatého pomocí XRD analýzy identifikován minerál arkanit K_2SO_4. Že jde o směs obou minerálů, bylo prokázáno i elektronovou rastrovací mikroskopií. Na snímku č. 50 jsou patrná nedokonale morfologicky vyvinutá zrna $CaCO_3$ ve formě vateritu a ojediněle jsou zde přítomny i hypautomorfní krystaly arkanitu. Stejně jako v předchozím případě tedy došlo ke vzniku zcela nových fází, a proto byla i tato sůl vyhodnocena jako neperspektivní.



Obr 50. Vzorek po 400 minutách dehydratace režimem 35 %/105 °C v K_2CO_3

6.2.3 Dehydratace v $MgSO_4$

Dosažení potřebné koncentrace soli bylo i v tomto případě obtížné. Opět byl pozorován jev vykrystalizování soli po styku roztoku s chladnější částí dehydrátoru. Po vsypání sádrovce teplota soustavy kolísala v rozmezí teplot 104 – 105 °C. Při teplotě 105 °C však již byl pozorován lokální var směsi. Vzorek sádrovce byl v ponechán v roztoku opět po dobu 400 minut. Po 400 minutách dehydratace byly ve vzorku pomocí XRD analýzy identifikovány difrakční linie sádrovce a struktury hemihydrátu. Bohužel morfologie zrn zjištěná pomocí elektronové mikroskopie naprosto neodpovídala typickému prizmatickému tvaru zrn α hemihydrátu, viz obrázek č. 51. Lze se domnívat, že při použití dehydratačního roztoku na bázi síranu hořečnatého došlo, podobně jako v předchozích dvou případech, spíše k chemickému zreagování obou síranů. Uvedený mechanismus komplikované chemické, fyzikálně-chemické a mineralogické reakce patrně vedl k dílčí tvorbě podvojného síranu hořečnato vápenatého (Ca, Mg)SO_4. (Zlámal, a další, 2005).



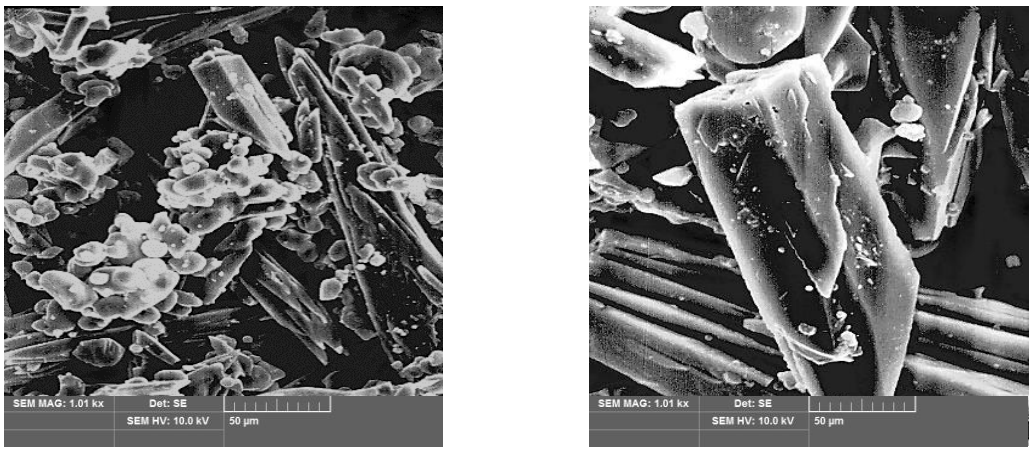
Obr 51. Vzorek po 400 minutách dehydratace režimem 40 %/105 °C v $MgSO_4$

6.2.4 Dehydratace v KNO_3

I v případě KNO_3 bylo po vsypání sádrovce pozorováno kolísání teploty soustavy v rozmezí hodnot 104 – 105 °C, rovněž bylo znamenáno lokální přehřívání směsi a lokální var. Vzorek sádrovce byl v ponechán v roztoku opět po dobu 400 minut.

Při použití KNO_3 bohužel opět došlo k chemické reakci roztoku se sádrovcem, a očekávaný efekt dehydratační přeměny sádrovce na hemihydrát se prakticky nedostavil. Znovu došlo k podvojné záměně, kdy KNO_3 a sádrovec zreagoval na K_2SO_4, arkanit, a $Ca(NO_3)_2$. Obě soli byli identifikovány pomocí XRD analýzy. Není však vyloučeno, že mimo uvedené minerály došlo i k dílčí tvorbě podvojné dusičnanové soli.

Rozlístkované krystaly, které jsou patrné na snímku z elektronové mikroskopie na obrázku č. 52. představují pseudomorfózy po původním sádrovci. (Zlámal, a další, 2005).



Obr 52. Vzorek po 400 minutách dehydratace režimem 35 %/105 °C v KNO_3

6.2.5 Dehydratace v $NaNO_3$

Při přípravě roztoku $NaNO_3$ o požadované koncentrace nebyly pozorovány problémy, které provázely přípravu předchozích síranových a uhličitanových variant roztoků. Teplota suspenze se ustálila na požadované hodnotě 105 °C, nebylo zaznamenáno ani lokální přehřívání roztoku ani krystalizace soli po styku s chladnějšími částmi dehydrátoru. V tomto jediném případě byla pomocí XRD analýzy zaznamenána požadovaná přeměna dihydrátu na hemihydrát, a to v poměrně krátkém čase 20 minut dehydratace. Z mineralogického hlediska se jednalo pouze o hemihydrát síranu vápenatého, bassanit, žádná jiná sůl nebyla identifikována.

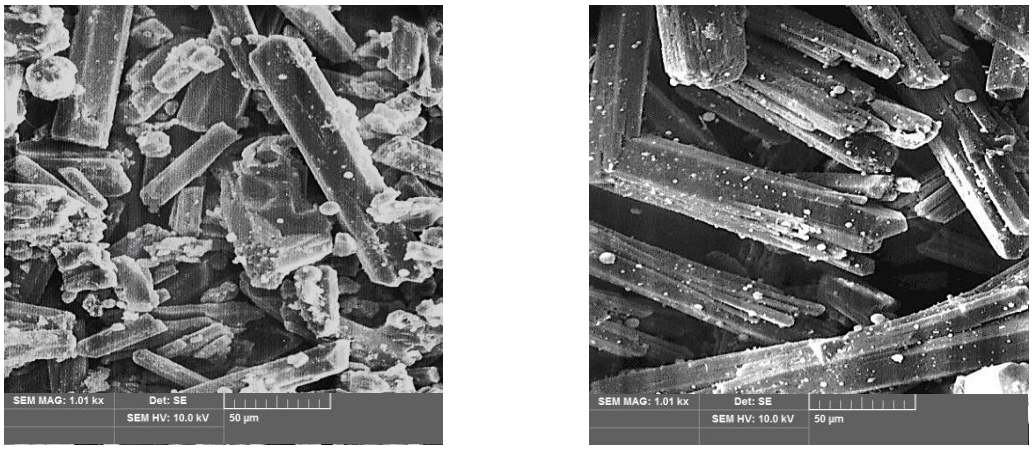
Bylo tedy možné provést i následné technologické kroky vymytí a sušení a vyhodnotit výsledný produkt. Bohužel i $NaNO_3$ je poměrně hygroskopickou látkou, tedy ani v tomto případě nebylo možné problematický krok vymytí roztoku vynechat.

Morfologie zrn je patrná z obrázku č 53. Jedná se o velmi masivní automorfní zrna alfa formy hemihydrátu bez jakýchkoliv poruch. Stejná situace je vidět i v případě vzorku odebraného po promytí a sušení.

Technologické vlastnosti jsou uvedeny v tabulce č. 25 a odpovídají, stejně jako v případě vzorků vyrobených v NaCl a $CaCl_2$, parametrům α-sádry. (Zlámal, a další, 2005) (Fridrichová, a další, 2006).

Tab 25. Technologické vlastnosti α-sádry vyrobené režimem 30 %/105 °C v $NaNO_3$

Vlastnost		**25 %/105 °C $CaCl_2$**	**30 %/105 °C $NaNO_3$**
Tuhnutí			
normální konzistence	[-]	0,42	0,32
počátek tuhnutí	[min]	5,0	2,45
doba tuhnutí	[min]	8,0	4,15
Pevnosti	[MPa]		
v tlaku	2 hod	19,8	21,7
v tahu za ohybu	2 hod	5,3	4,9



Vzorek po dehydrataci 20 minut Vzorek po promytí a sušení

Obr 53. Alfa sádra vyrobená režimem 30 %/105 °C v $NaNO_3$

Přestože k úplné přeměně dihydrát-hemihydrát došlo po technicky optimální době 20 minut a vzniklá α-sádra vykázala přijatelné technologické vlastnosti, nebyla tato sůl vyhodnocena jako perspektivní. Sůl je dražší a hůře dostupná než například NaCl, přičemž nevýhoda hygroskopicity zůstává.

6.3 Příprava α-sádry ve směsných roztocích

Pro vývoj a optimalizaci směsného dehydratačního roztoku byly, na základě výsledků dehydratace v čistých solích, využity pouze chloridové soli. Bylo prokázáno, že chlorid draselný v chemicky čisté podobě není sám o sobě vhodným dehydratačním činidlem, protože v tomto roztoku dochází namísto požadované přeměny dihydrát – hemihydrát ke vzniku minerálu görgeyitu. Draselný iont totiž v kapalném prostředí díky své vysoké pohyblivosti, která činí ($7{,}62.10^{-4}$ $cm^2s^{-1}V^{-1}$), přednostně proniká do struktury síranu vápenatého, kde izomorfně substituuje vápenaté ionty za vzniku výše zmíněného minerálu. Jako východisko z této situace bylo navrženo použití směsného roztoku, kde by KCl byl sice převažující složkou, ale druhá složka by snížila podíl draselných iontů substituujících vápník pod mez, nutnou k tvorbě görgeyitu (Fridrichová, a další, 2008). V tabulce č. 26 jsou uvedeny iontové poloměry a pohyblivosti iontů všech chloridů, které byly testovány v čisté formě (Moore, 1981).

Tab 26. Přehled vlastností kationtů v chloridech použitých pro výrobu dehydratačního roztoku

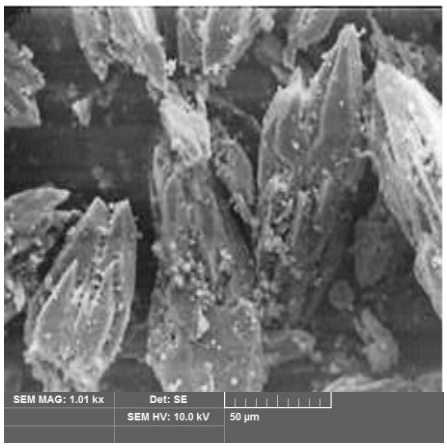
	Iontový poloměr [pm]	Ekvivalentní vodivost [$cm^2.V^{-1}.s^{-1}$]
Ca	99	$6{,}59.10^{-4}$
Na	95	$5{,}20.10^{-4}$
Mg	78	$5{,}50.10^{-4}$
K	123	$7{,}62.10^{-4}$

Cílem bylo nalézt funkční kombinaci KCl s jinou chloridovou solí takovou, kdy by KCl tvořila většinový podíl. Vzhledem k záměru zpracovávat pro přípravu dehydratačního roztoku odprašky z chloridových bypassů, bylo nutné, aby většinová složka tvořila podíl nejméně 75 %.

6.3.1 Směsný roztok KCl – $CaCl_2$

Jako druhá chloridová složka směsného dehydratačního roztoku byl nejprve odzkoušen chlorid vápenatý. Dehydratace probíhala v podstatě identickým režimem jako v případě čistých solí při teplotě 105°C. V případě KCl-$CaCl_2$ byl připraven roztok v poměru složek 75 % KCl a 25 % $CaCl_2$ o celkové hmotnostní koncentraci roztoku 25 %. Vzorek byl za průběžného sledování ponechán v roztoku po dobu 300 minut.

Ukázalo se, že kombinace KCl se zvoleným množstvím $CaCl_2$ není účinná. Vápenaté ionty obsažené v $CaCl_2$ byly netečné k působení draslíku stejně jako vápenaté ionty z $CaSO_4$. V tomto dehydratačním roztoku proto nedošlo k přeměně sádrovce dehydratací na hemihydrát, nýbrž, stejně jako v čistém roztoku KCl, pouze k isomorfní substituci iontů a vzniku minerálu görgeyitu, viz obr. 54. Tento minerál byl rovněž prokázán pomocí XRD analýzy.



Obr 54. Vzorek po 300 minutách dehydratace v 25 % roztoku 75 % KCl – 25 % $CaCl_2$

Z technologického hlediska sice byla kombinace KCl – $CaCL_2$ vyloučena, protože nebyl splněno kritérium funkčnosti roztoku při maximálním množství druhé složky roztoku 25 %. Přesto byly ověřeny ještě varianty 50:50 a obrácený poměr složek 25:75. Pro zkrácení všech dějů byla pro tento experiment koncentrace roztoku zvýšena na 35 %.

Ani v jednom případě nebyla výsledkem alfa forma hemihydrátu síranu vápenatého. Dokonce v roztoku s nejnižším podílem KCl vznikl při koncentraci roztoku 35 % po 240 minutách přímo anhydrit II, který se jinak vyskytuje jako vysokoteplotní modifikace (Fridrichová, a další, 2006) (Fridrichová, a další, 2008).

6.3.2 Směsný roztok KCl – $MgCl_2$

Dehydratace v tomto směsném roztoku probíhala v podstatě identickým režimem jako v předchozím případě při teplotě 105°C. Roztok byl připraven stejným způsobem v poměru složek 75 % KCl a 25 % $MgCl_2$ o celkové hmotnostní koncentraci roztoku 20 %. Vzorek byl za průběžného sledování ponechán v roztoku po dobu 300 minut.

Ukázalo se, že ani kombinace KCl se zvoleným množstvím $MgCl_2$ nebyla účinná. Ani v tomto dehydratačním roztoku nedošlo k přeměně sádrovce na hemihydrát. I zde byl jediným produktem görgeyit, viz obr. 55.

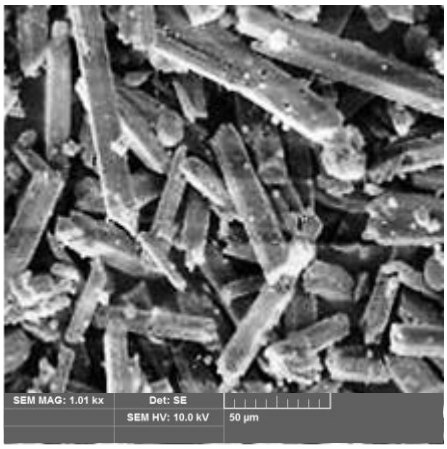
Obr 55. Vzorek po 300 minutách dehydratace v 25 % roztoku 75 % KCl – 25 % $MgCl_2$

I když je pohyblivost hořečnatých iontů ($5{,}50.10^{-4}$ $cm^2.s^{-1}.V^{-1}$) dokonce nižší než vápenatých ($6{,}59.10^{-4}$ $cm^2.s^{-1}.V^{-1}$), nezabránila dílčí náhrada chloridem hořečnatým tvorbě görgeyitu. Vysvětlením může být fakt, že hořčík má velmi nízký iontový poloměr (78 pm) a může mít tendenci vstupovat do struktury síranu vápenatého, ve kterém může potenciálně substituovat síru v její strukturní tetraedrické konfiguraci. Tato kombinace solí tedy byla vyloučena jako neperspektivní a další experimenty byly zastaveny (Dvořák, a další, 2011).

6.3.3 Směsný roztok KCl – NaCl

Dehydratace v roztoku KCl – NaCl opět probíhala podobně jako v předchozím případě při teplotě 105°C. Roztok byl připraven stejným způsobem v poměru složek 75 % KCl a 25 % NaCl, celková koncentrace však byla pro urychlení všech dějů zvýšena na 35 %. Vzorek byl opět průběžně sledován pomocí XRD a pomocí elektronové mikroskopie.

Ukázalo se, že kombinace KCl se zvoleným množstvím NaCl byla účinná. V tomto dehydratačním roztoku došlo k úplné přeměně sádrovce na hemihydrát. Morfologicky se vzorek vyznačoval jemnozrnnými hypautomorfními částicemi bassanitu, viz obr. 56, a to v poměrně krátké době, která byla kratší než 30 minut.



Obr 56. Vzorek po 30 minutách dehydratace v 35 % roztoku 75 % KCl – 25 % $MgCl_2$

Prokázalo se, že ze zkoumané skupiny kationtů jedině sodný ion, vykazuje natolik nízkou pohyblivost ($5{,}20.10^{-4}$ $cm^2.s^{-1}.V^{-1}$) a současně natolik vysoký iontový poloměr (98 pm), že je zcela indiferentní k potenciálním iontovým náhradám, a tak po dosažení minimální kritické koncentrace snižuje podíl draselných iontů substituujících vápník pod mez, nutnou k tvorbě görgeyitu (Fridrichová, a další, 2014)

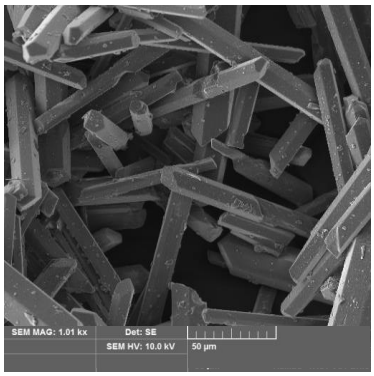
Vzhledem k velmi dobrému výsledku pilotního experimentu byla provedena optimalizace složení směsného roztoku KCl-NaCl. Nejprve byl optimalizován vzájemný poměr složek tak aby výsledným produktem dehydratace byl stále bassanit a následně byla hledána optimální celková koncentrace roztoku.

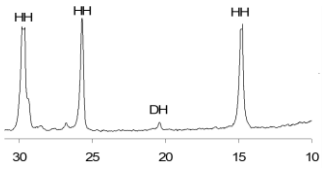
Při optimalizaci poměru složek bylo z výchozího poměru 50:50 postupně měněno zastoupení jednotlivých solí ve prospěch chloridu draselného. Vzhledem k rychlosti probíhajících dějů byla každá dehydratace sledována pomocí XRD analýzy a elektronové mikroskopie ve dvou časech, a to 40 a 100 minut, viz obrázek č. 57.

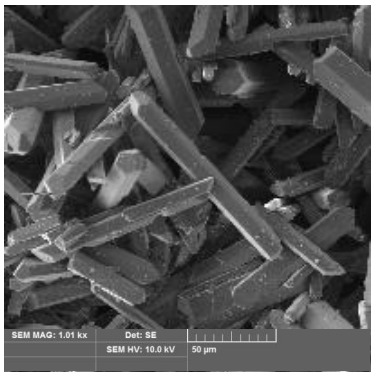
40 minut dehydratace

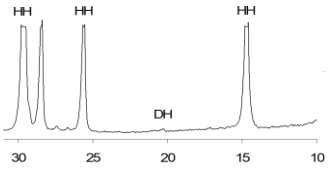
100 minut dehydratace

50 % KCl + 50 % NaCl

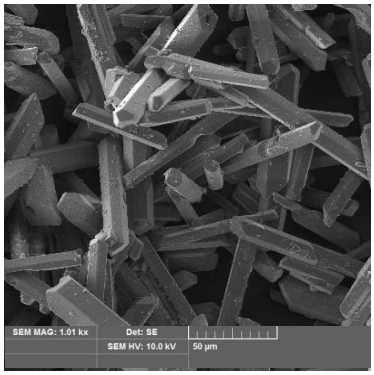


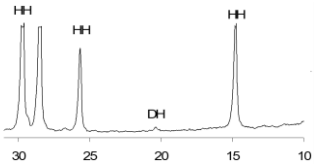


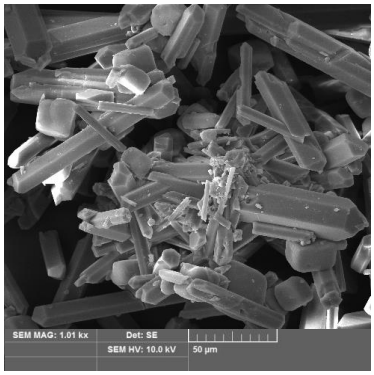


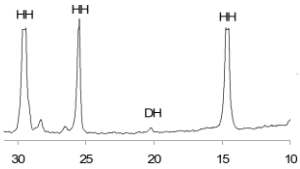


75 % KCl + 25 % NaCl

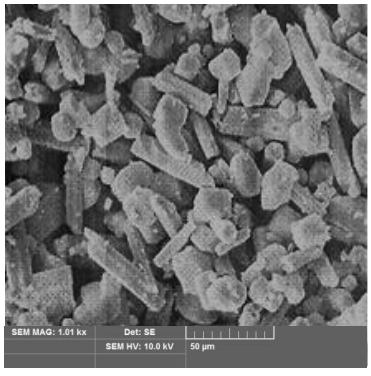


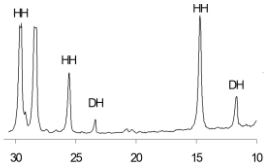


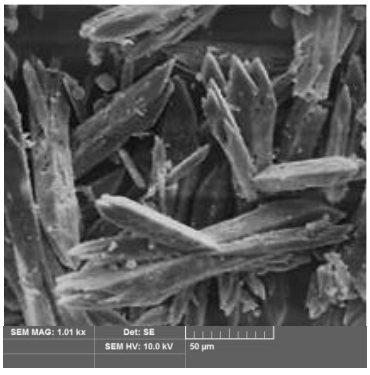


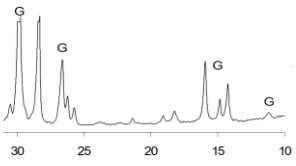


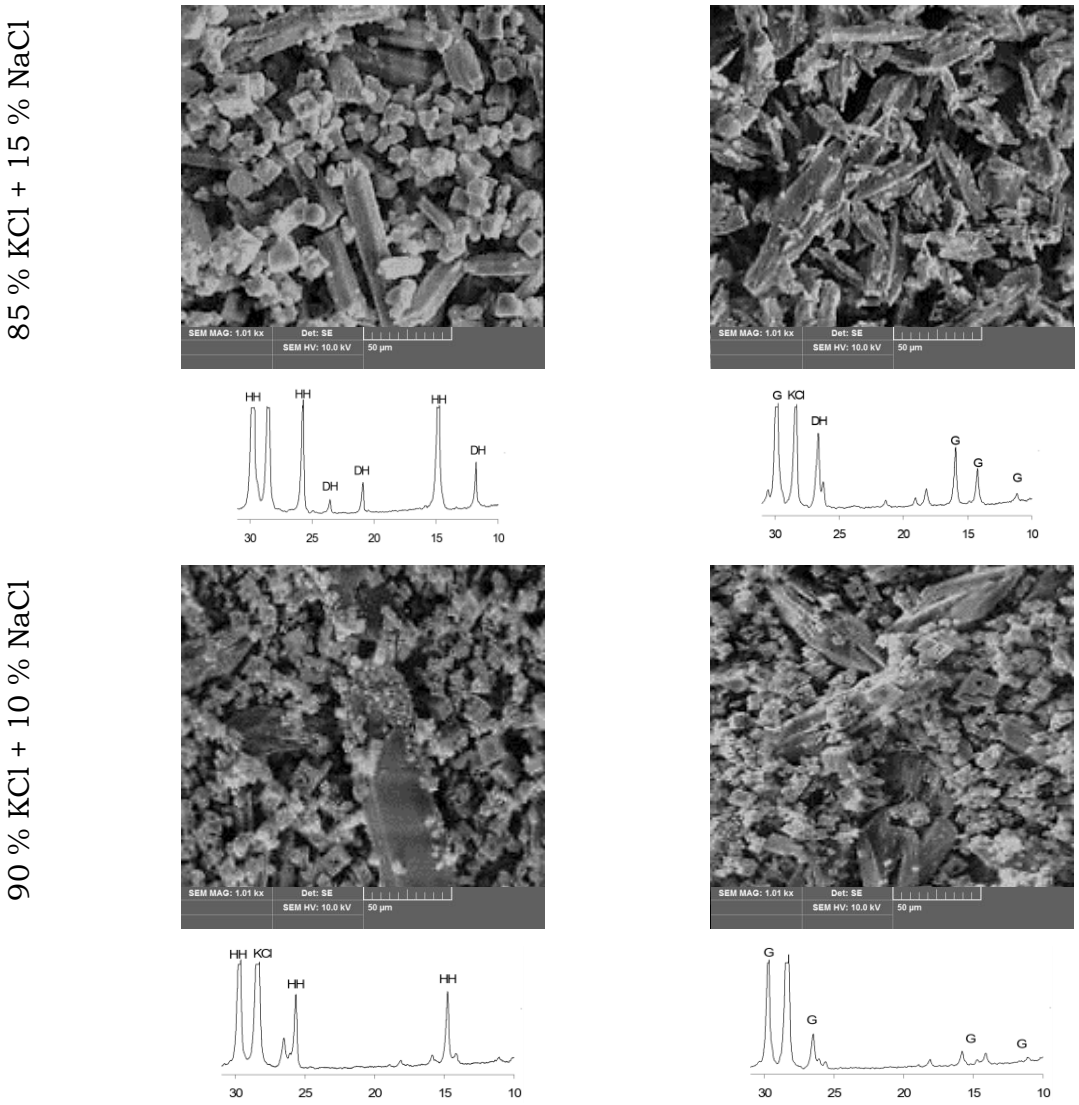
80 % KCl + 20 % NaCl











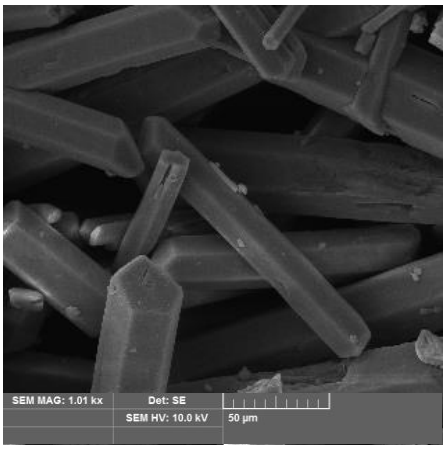
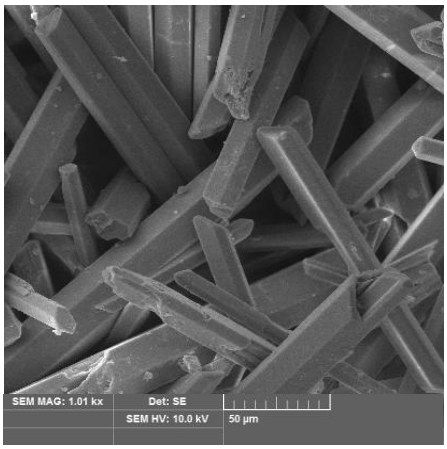
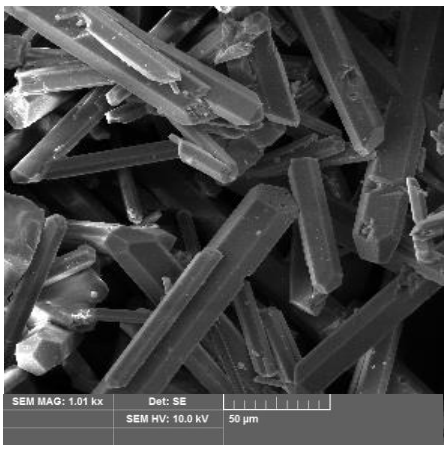
Obr 57. Optimalizace poměru složek v dehydratačním roztoku KCl-NaCl

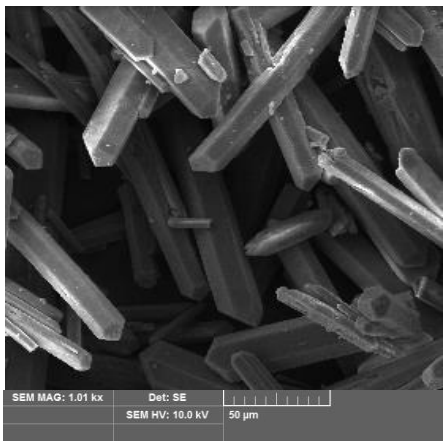
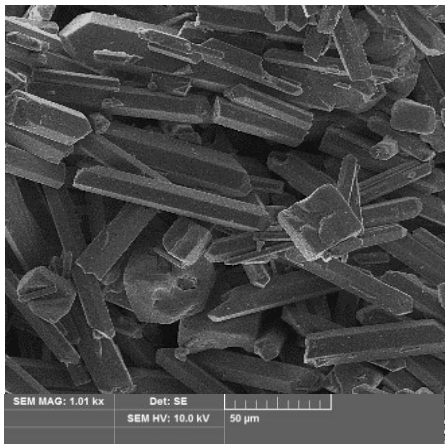
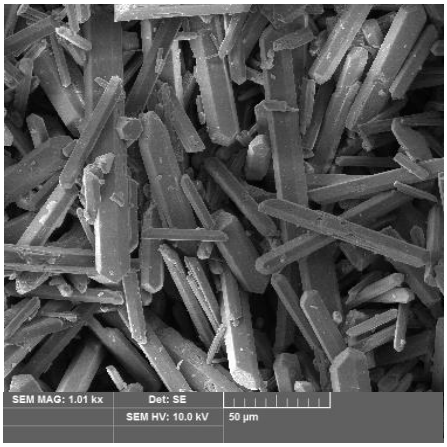
V případě roztoků s podílem NaCl od 25 % výše, se dehydratační proces ubíral pouze směrem přeměny sádrovce na hemihydrát. Koncentrace sodných iontů byla dostatečně vysoká, aby snížila podíl draselných iontů substituujících vápník pod mez, nutnou k tvorbě görgeyitu. Situace se začala proměňovat se zvýšením koncentrace KCl na 80 %. U této směsi se fyzikálně chemické pochody ubíraly cestou primární tvorby hemihydrátu, který se ale postupně transformoval do minerálu görgeyitu. Stejný proces byl identifikován i při koncentracích KCl 85 a 90 %, přičemž rychlost transformace se zrychlovala. Jako optimální byl proto vyhodnocen roztok s poměrem složek 75 % KCl a 25 % NaCl (Fridrichová, a další, 2014).

Pro dehydratační roztok optimálního složení 75:25 byla následně optimalizována i celková koncentrace. Kritériem byla technologicky přijatelná doba dehydratace maximálně 90 minut při co nejnižší koncentraci a dále velikost zrn vzniklé

sádry, kdy jsou preferována větší zrna. Hodnoceny byly rovněž základní technologické parametry produktu. Testovány byly koncentrace v rozsahu 15 až 30 %. Z tohoto důvodu byla snížena teplota dehydratace na teplotu 102 °C, která byla dosažitelná nejméně koncentrovaným roztokem. Výsledky jsou uvedeny v tabulce č. 27.

Tab 27. Optimalizace koncentrace směsného roztoku KCl-NaCl, teplota 102 °C (Fridrichová, a další, 2014)

Koncentrace	[%]	15	
Doba přeměny	[min]	100	
Vodní součinitel	[-]	0,4	
Počátek tuhnutí	[min]	7	
Doba tuhnutí	[min]	14	
Pevnost v tlaku 2 hod	[MPa]	22	
Koncentrace	[%]	18	
Doba přeměny	[min]	70	
Vodní součinitel	[-]	0,38	
Počátek tuhnutí	[min]	7	
Doba tuhnutí	[min]	14,5	
Pevnost v tlaku 2 hod	[MPa]	21	
Koncentrace	[%]	22	
Doba přeměny	[min]	50	
Vodní součinitel	[-]	0,4	
Počátek tuhnutí	[min]	8	
Doba tuhnutí	[min]	17,5	
Pevnost v tlaku 2 hod	[MPa]	19	

Koncentrace	[%]	26	
Doba přeměny	[min]	45	
Vodní součinitel	[-]	0,4	
Počátek tuhnutí	[min]	8	
Doba tuhnutí	[min]	16,5	
Pevnost v tlaku 2 hod	[MPa]	17	
Koncentrace	[%]	28	
Doba přeměny	[min]	40	
Vodní součinitel	[-]	0,4	
Počátek tuhnutí	[min]	9	
Doba tuhnutí	[min]	19	
Pevnost v tlaku 2 hod	[MPa]	16,7	
Koncentrace	[%]	30	
Doba přeměny	[min]	30	
Vodní součinitel	[-]	0,4	
Počátek tuhnutí	[min]	5,5	
Doba tuhnutí	[min]	8	
Pevnost v tlaku 2 hod	[MPa]	14,6	

Po mineralogické stránce se ve všech případech jednalo o alfa formu hemihydrátu síranu vápenatého. Velikost a morfologie sádry v podstatě odpovídá ostrosti režimu dehydratace, kdy se zvyšující se koncentrací roztoku postupně klesala velikost zrn. Technologické vlastnosti vyrobených sáder odpovídali alfa formě hemihydrátu, přičemž se zvyšující se koncentrací mírně klesala pevnost pojiva, což mohlo být způsobeno postupně se horšící morfologií hemihydrátu. Na základě výsledků bylo možné učinit závěr, že mezní koncentrace dehydratačního roztoku na bázi 75 % KCl a 25 % NaCl se nachází kolem hodnoty cca 22 %. Také je možné

konstatovat, že úměrně zvýšení koncentrace dehydratačního roztoku vzrůstá i kinetika dehydratačního procesu, viz stanovené doby dehydratace (Dvořák, a další, 2012).

Podařilo se tedy nalézt optimální složení a koncentraci dehydratačního roztoku kde je hlavní složkou KCl, které činilo:

- Poměr složek 75 % KCl a 25 % NaCl
- Koncentrace roztoku 18 až 22%

Pozitivní výsledek otevřel možnost využití poměrně bohatého zdroje KCl, kterým jsou chloridové odprašky z výroby cementu pro výrobu dehydratačního roztoku při beztlakové produkci alfa sádry.

7 Návrh sdružené výroby α sádry a portlandského cementu

Při výrobě cementu vzniká v bypassech rotačních pecí tzv. bypassový odprašek. Bypass je zařízení, které slouží k redukci alkálií, které se vyskytují ve formě chloridů nebo síranů v kouřových plynech používaných pro předehřev suroviny ve výměníkovém systému. Vysoké množství alkálií má za následek tvorbu nálepků a ucpávání článků výměníku. Bypass odtahuje malé množství plynu z přechodového kusu mezi pecí a výměníkem. Tyto plyny jsou následně ochlazeny, aby došlo ke kondenzaci alkálií, které jsou pak ze vzdušniny filtrovány ve formě odprašků.

Odprašky obsahují zejména částice surovinové moučky, která slouží jako kondenzační jádra pro kapičky solí alkalických kovů. Přesné chemické složení se odvíjí od složení vstupní suroviny, paliv použitých pro výpal Portlandského slínku a podmínek výpalu. Vliv má rovněž množství a rychlost chlazení odtahových plynů v bypassu. Obecně bypassové odprašky obsahují následující chemické sloučeniny:

- sloučeniny alkálií KCl, NaCl, K_2SO_4, Na_2SO_4
- zbytky surovinové moučky a zbytky surovinové moučky po kalcinaci, $CaCO_3$, SiO_2
- anhydrit $CaSO_4$
- slínkové minerály z pecních úletů
- zbytky popela z paliv

Přičemž KCl obsahují odprašky poměrně významné množství (Fridrichová, a další, 2007) a (Kalivoda, a další, 2008).

Chlorid draselný získaný z těchto odprašků by ve směsi s chloridem sodným bylo možné využít pro výrobu dehydratačního roztoku pro výrobu α sádry zároveň při výrobě cementu vzniká poměrně významné množství odpadního tepla, které by rovněž bylo možné využít pro technologii výroby sádry, zejména pro ohřev dehydratačního roztoku a promývací vody a také pro sušení. Uvedené problematice se věnoval grantový projekt GP103/08/P231 „Sdružená výroba portlandského cementu a alfa sádry“ kde byl autor hlavním řešitelem.

7.1.1 Extrakce KCl z chloridových odprašků

Vzhledem k vysoké rozpustnosti KCl ve vodě byl pro extrakci této soli navržena postup rozplavení a loužení odprašku v přiměřené dávce vody. Nerozpustný zbytek se sníženým množstvím chloridů by pak bylo možno po vysušení vrátit zpět do výrobního procesu cementu. Získaný KCl by byl jednoduše využitelný pro výrobu dehydratačního roztoku pro výrobu α-sádry. Pro tento účel byl ověřován vliv předpokládaných hlavních parametrů navrženého způsobu extrakce, kterými jsou:

A. poměr vody jako loužicího média a odprašků a teplota loužení
B. násobnost extrakčního kroku

Pro extrakci KCl z odprašků byla použita čtvrtá verze jednokomorového dehydrátoru vyvinutého pro výrobu α-sádry, protože toto zařízení disponovalo potřebným technickým vybavením pro snadné zpracování odprašků.

Ad A. Vliv teploty a poměru vody jako loužicího média a odprašků

Testovány byly dva hmotnostní poměry dávkování odprašků a vody, a to poměr 1:1 a poměr 1:2,5. Celkový objem vsázky byl pro oba poměry stejný, cca 6 litrů, a byl sledován pomocí vodoznaku v komoře dehydrátoru. Sledován byl také vliv teploty extrakce. Zvoleny byly teploty 25, 50, 75 a 100 °C. Hodnoceno bylo chemické složení výluhu pomocí XRF analýzy a mineralogické složení pomocí XRD analýzy. Koncentrace výluhu byla stanovena vysušením v Petriho misce do konstantní hmotnosti. Rovněž byla hodnocena rychlost filtrace suspenze po ukončení loužení.

Samotný postup byl takový, že do komory dehydrátoru byla nadávkována voda v odpovídajícím množství a ta byl předehřáta na zvolenou teplotu. Do předehřáté vody byla za stálého míchání vsypána zvolená dávka odprašků. Loužení probíhalo po dobu 10 minut od okamžiku vsypání odprašků do vody. Následovala fáze

filtrace. Výsledky koncentrací výluhů a čas filtrace pro zvolené režimy jsou uvedeny v tabulce č. 28.

Tab 28. Přehled výsledků koncentrací výluhů a časů filtrace pro zvolené režimy separace odprašků pro dobu loužení 10 minut

Teplota	Poměr 1:1		Poměr 1:2,5	
	Koncentrace výluhu [%]	Čas filtrace [min:sec]	Koncentrace výluhu [%]	Čas filtrace [min:sec]
25 °C	12,1	20:00	10,5	5:24
50 °C	15,5	15:30	12,8	3:25
75 °C	18,2	14:30	15,1	1:25
100 °C	20,5	10:30	17,6	1:08

Z výsledků je patrné, že méně hustá suspenze s poměrem odprašky ku vodě 1:2,5 byla výrazně lépe filtrovatelná než hustá varianta. Rovněž byl pozorovatelný nárůst koncentrace získaného výluhu se zvyšující se teplotou loužení. Z výsledků chemické XRF analýzy bylo zřejmé, že výluh obsahoval převážně KCl, ovšem vedle něj se v menší míře vyskytoval i K_2SO_4. Množství hůře rozpustného K_2SO_4 stoupalo se zvyšující se teplotou extrakce. Vyšší podíl byl zaznamenán i v případě poměru 1:1, v tomto případě lze předpokládat, že významným činitelem byla i poměrně dlouhá doba filtrace, kterou je v důsledku nutno započítat do celkové doby loužení.

Výsledky XRF analýzy pro poměr 1:2,5 jsou shrnuty v tabulce č. 29.

Tab 29. Chemická XRF analýza výluhu pro poměr 1:2,5 po době loužení 10 minut

Sledovaný prvek	Zastoupení prvku při zvolené teplotě extrakce [%]			
	25 °C	50 °C	75 °C	100 °C
K	37,202	42,155	43,739	42,631
Cl	35,014	33,552	33,665	33,061
Na	3,063	0,560	0,390	0,778
S	0,727	3,985	4,131	4,483
O	18,656	15,845	14,901	14,490
Ostatní	5,338	3,903	3,174	4,557

Z hlediska mineralogického složení byl ve výluzích identifikován pouze sylvit, KCl, a v malé míře arkanit, K_2SO_4. Přičemž množství arkanitu se zvyšovalo s teplotou extrakce.

Hlavní mineralogickou fází v pevném zbytku po extrakci byl dosud nerozložený kalcit, $CaCO_3$, dále portlandit, $Ca(OH)_2$, a kalciumsilikáty, ve kterých převažoval minerál belit. Ve vzorcích byly rovněž identifikovány nízké podíly C_4AH_{13} a ettringitu jako zplodin hydratace, ke které došlo při prováděné extrakci. Obsah KCl i K_2SO_4 byl minimální.

Na základě získaných dat byl jako vyhovující režim pro extrakci KCl z chloridových odprašků zvolen režim: teplota 75 °C; poměr voda : odprašky 1:2,5.

Tento režim zajistil snadnou filtrovatelnost suspenze při výsledné koncentraci solí ve výluhu 15 %.

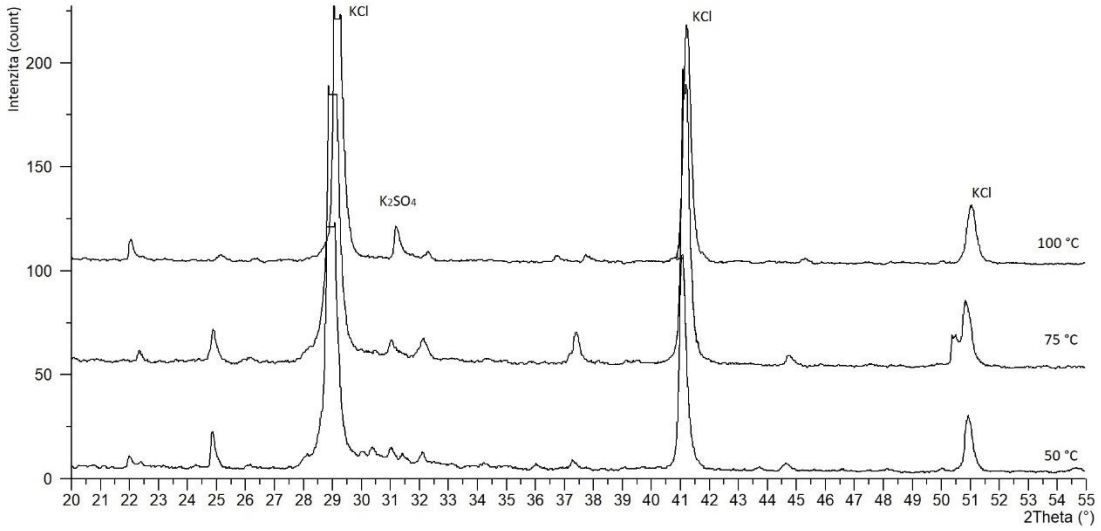
Ad B. Vliv násobnosti extrakčního kroku

Vliv násobnosti extrakčního kroku byl hodnocen již pouze pro režim vybraný na základě výše uvedených výsledků, tj. teplota 75 °C a poměr složek 1:2,5. Tímto režimem byl opakovaně připraven výluh o koncentraci solí 15 %. V podstatě stejným postupem jako pro přípravu primárního výluhu se postupovalo i v případě výroby sekundární a terciární extrakce. Stanovena byla vždy koncentrace solí ve výluhu a mineralogická analýza pomocí XRD. Přehled výsledků koncentrací pro všechny tři kroky loužení je shrnut v tabulce č. 30. (Kalivoda, a další, 2008)

Tab 30. Koncentrace solí ve výluhu po první, druhé a třetí extrakci

	Primární extrakce	Sekundární extrakce	Terciární extrakce
Koncentrace solí v roztoku [%]	15,1	21,4	26,7

Z výsledků je zřejmé, že opakováním extrakce došlo postupně ke zvýšení koncentrace solí ve výluhu z cca 15 % po první extrakci až na cca 26 % po třetí extrakci. Z výsledků RTG-difrakční analýzy, viz rentgenogram na obr. 58, pak vyplývá, že zvýšení koncentrace solí bylo dosaženo díky zvýšení obsahu arkanitu. Hodnota koncentrace solí získaná po ukončení druhé extrakce v podstatě odpovídá koncentraci výluhu, který byl získán primární extrakcí odprašků v poměru s vodou 1:1 při teplotě 75 °C, kdy obtížná filtrace prodloužila celkovou dobu extrakce na více než dvojnásobek.



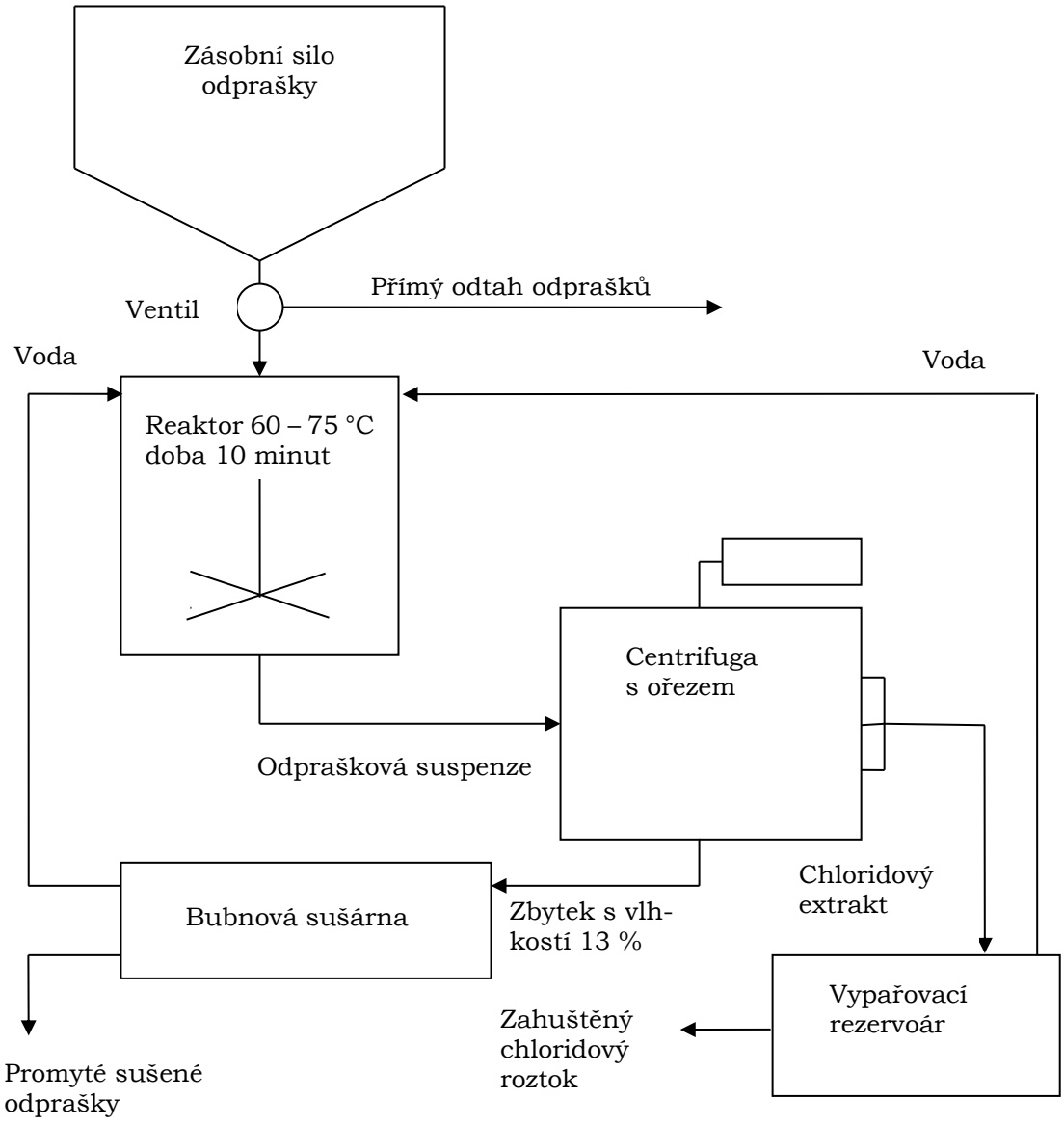
Obr 58. Rentgenogramy výluhů z extrakce bypassových odprašků pro poměr 1:2,5

Lze tedy říci, že pro přípravu dehydratačního roztoku pro výrobu α sádry bude kvůli dostatečné čistotě chloridového výluhu nutné realizovat vždy pouze jednostupňovou a poměrně krátkou extrakci. Během sekundárního nebo i terciárního loužení odprašků dochází k extrakci větší části alkalických síranů, a znehodnocení roztoku chloridu draselného.

Výtěžnost extrahovaného KCl z odebraných vzorků navrženým režimem (poměr složek 1:2,5, teplota 75°C) se pohybovala kolem 15 %. Tato koncentrace je pro potřeby technologie výroby α-sádry v roztoku solí dostačující. Koncentrace lze samozřejmě snadno zvýšit dílčím vysušení vody z roztoku.

Zároveň lze předpokládat, že postupem dvojnásobného nebo trojnásobného vyluhování odprašků by díky rozdílným rozpustnostem mělo být možné získat minimálně dvě téměř čisté soli, tj. v prvém stupni chlorid draselný a ve druhém stupni síranu draselný (s event. nízkou příměsí síranu sodného).

Zbylá surovina je již po prvním stupni extrakce v podstatě zbavena více než dvou třetin původně přítomných chloridů. Ostatní hůře rozpustné soli, jako jsou sírany a také zbytkový obsah chloridů, mohou být bez problému odstraněny druhým stupněm extrakce. Vyčištěný extrakční zbytek je pak tvořen prakticky již jen surovinovou moučkou v různém stupni výpalu. Tuto surovinu lze po vysušení bez problému vrátit zpět do cementářské surovinové báze eventuálně do výroby směsných cementů (Fridrichová, a další, 2008). V rámci řešení extrakce KCl vznikl rovněž návrh extraktoru KCl z bypassových odprašků v průmyslovém měřítku, viz obrázek č. 59.



Obr 59. Schéma extraktoru solí z bypassových odprašků

7.1.2 Ověření účinnosti směsného dehydratačního roztoku na bázi výluhu z bypassových odprašků.

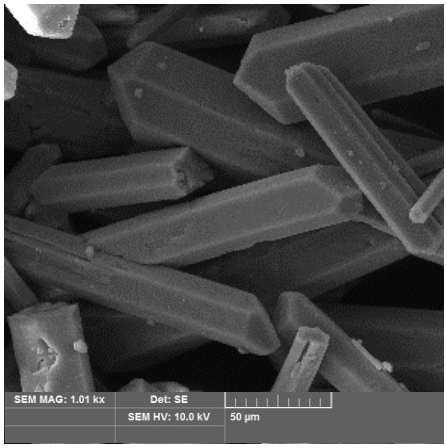
Vzhledem k nevhodnosti samotného chloridu draselného jako dehydratačního média, z důvodů uvedených v kapitole 6.1.4 byl pro ověření využitelnosti výluhu z bypassových odprašků připraven směsný dehydratační roztok dle výsledků uvedených v kapitole 6.3.3. Roztok byl připraven v poměru složek 75 % KCl a 25 % NaCl. Celková koncentrace roztoku byla 20 %. Teplota dehydratace činila optimalizovaných 102 °C. Z výsledků XRD analýzy i přímého pohledu na strukturu a morfologii vzniklého produktu bylo zřejmé, že vzorek vykazuje velmi podobné chemicko mineralogické i morfologické charakteristiky jako sádry připravené dehydratací ve

směsném roztoku stejné koncentrace a poměru čistých složek. Doba dehydratace byla technologicky velmi přijatelných 60 minut. Z mineralogického hlediska se jednalo pouze o hemihydrát síranu vápenatého, bassanit. Minerál görgeyit nebyl ve vzorku identifikován. Morfologie zrn je patrná z obrázku č 60. Jedná se opět o velmi masivní automorfní zrna alfa formy hemihydrátu bez jakýchkoliv poruch.

Technologické vlastnosti jsou uvedeny v tabulce č. 31 a odpovídají, stejně jako v případě vzorků vyrobených ve směsném roztoku z čistých solí, parametrům očekávaným u α-sádry (Kalivoda, a další, 2008).

Tab 31. Technologické vlastnosti α-sádry vyrobené režimem 20 %/102 °C ve směsném roztoku 75 % KCl z výluhu bypassových odprašků a 25 % NaCl

Vlastnost		**20 %/102 °C** **75 Bypass+ 25 NaCl**
Tuhnutí		
normální konzistence	[-]	0,40
počátek tuhnutí	[min]	8
doba tuhnutí	[min]	16
Pevnosti	[MPa]	
v tlaku	2 hod	17,5
v tahu za ohybu	2 hod	5,3

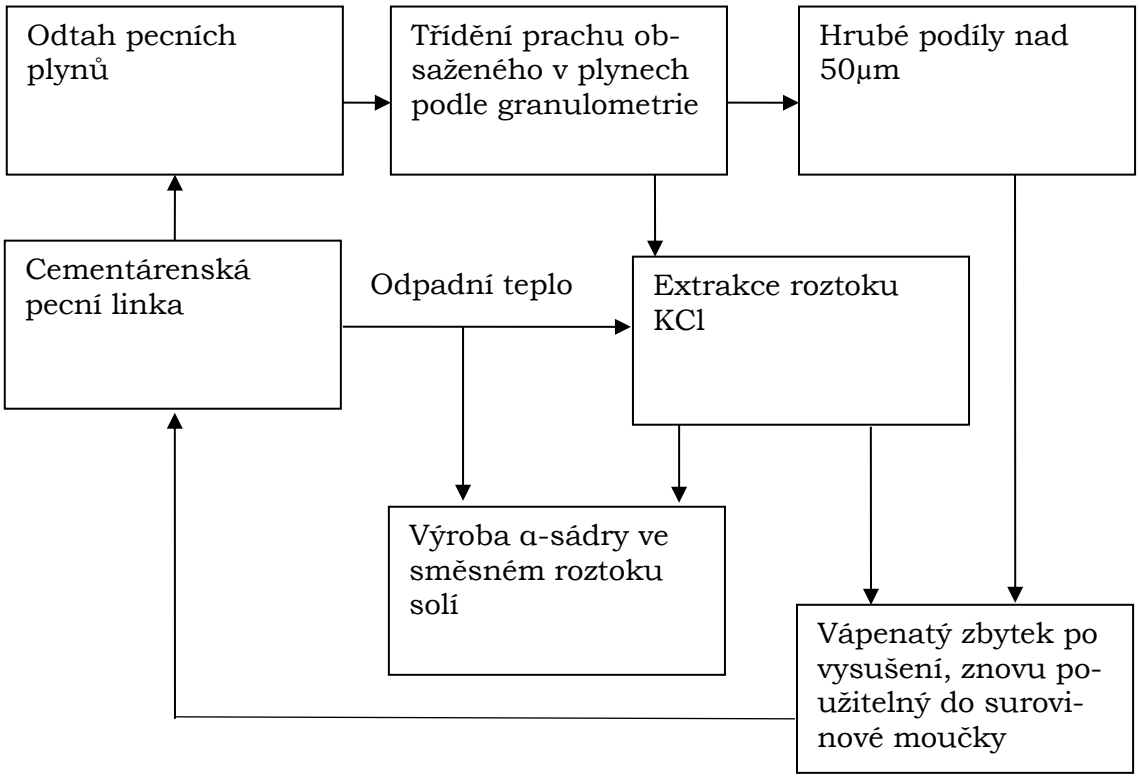


Vzorek po dehydrataci 60 minut

Obr 60. Alfa sádra vyrobená režimem 20 %/102 °C ve směsném roztoku 75 % KCl z výluhu bypassových odprašků a 25 % NaCl

7.1.3 Možnosti integrace výroby α-sádry do výroby portlandského cementu.

Vzhledem k tomu, že i přes veškerou modernizaci je výroba portlandského cementu doprovázena značným množstvím odpadního tepla, lze považovat návrh na přidružení výroby α-sádry v solném roztoku, která by toto teplo zužitkovala, za ekonomicky přínosné řešení. Primární výhodou této technologie je poměrně nízká náročnost na maximální teplo-tu médií potřebných pro výrobu α-sádry. Druhou výhodou je stálý zdroj poměrně čistých solí pro tvorbu dehydratačního roztoku ve formě bypassových odprašků a zároveň možnost návratu promytých zbytků těchto odprašků zpět do výroby cementu. Promytý zbytek, ze kterého byly v podstatě odstraněny chloridy, by bylo možné vracet na surovinovou stranu cementářské pecní linky, event. zpracovat přímo ve výrobě směsných cementů. Lze konstatovat, že využití bypassových chloridových odprašků pro přípravu dehydratačního roztoku k výrobě α-sádry tedy představuje komplexní využití tohoto odpadu. Z výše uvedených důvodů by tedy bylo možné obě tyto technologie propojit, a tím docílit výrazné úspory energie, viz schéma na obr. 61 (Fridrichová, a další, 2009) (Dvořák, a další, 2010).



Obr 61. Návrh sdružené výroby α-sádry a Portlandského cementu.

8 Odvození vztahu pro výpočet nutné doby přeměny dihydrátu síranu vápenatého na hemihydrát v roztocích chloridových solí

Pro výrobu α sádry beztlakovou metodou v roztoku soli byl na základě empiricky získaných dat odvozen vztah pro výpočet doby nutné pro kompletní přeměnu dihydrátu síranu vápenatého na hemihydrát. Vztah byl odvozován postupně tak, jak bylo vyvíjeno dehydratační zařízení. K odvození vztahu se přistoupilo na základě fyzikálně-chemických zákonitostí reakční kinetiky a jevů podmíněných rozdílnou tenzí par. Přestože, jak je popsáno v kapitole 1.2, je dehydratace sádrovce na hemihydrát některými autory (Hudson-Lamb, a další, 1996) chápana jako poměrně komplexní děj, je možné pro odvození vztahu pro výpočet doby přeměny uvažovat pouze jednoduchou rovnici (1) rozkladu sádrovce na hemihydrát a 1,5 molekuly vody. Tuto rovnici (1) je možné při popisu rychlostí přeměny chápat jako rovnici obecného tvaru:

$$A \xrightarrow{teplota} B + C \tag{8}$$

kde: A výchozí látka ($CaSO_4$. $2H_2O$)

B, C produkty ($CaSO_4$.0,5 H_2O; 1,5 H_2O)

Reakční rychlost lze definovat jako změnu koncentrace výchozí látky a produktu v počátečním čase t = 0 a v obecném čase t. V čase t = 0 je při koncentraci výchozí látky „a“ koncentrace produktu rovna nule. V obecném čase t pak koncentrace vzniklého produktu dosahuje hodnoty „x“, koncentrace výchozí látky pak nabude hodnoty a_t = (a – x). Dodržíme-li uvedenou symboliku, je rychlost fyzikálně-chemických dějů potom chápána jako přírůstek produktu za čas.

$$v = \frac{dx}{dt} \tag{9}$$

Obecný vztah pro stanovení rychlosti děje definovali (Waage, a další, 1864):

$$\frac{dx}{dt} = k' \cdot (a - x)^n \tag{10}$$

kde: $\frac{dx}{dt}$ rychlost děje

(a-x) koncentrace výchozí látky v čase t

k´ rychlostní konstanta

n řád reakce (hodnota není zpravidla větší než 2 a může jít i o necelé číslo)

Řešení rov. (10) má tvar funkce vyjádřený jako $a_t = (a-x) = fce\ (t)$ a závisí na velikosti hodnoty n. V případě, že výchozí látka není z fyzikálního hlediska nikdy zcela spotřebována, je n≥1, hodnota a_t se pouze asymptoticky přibližuje ose t. Naopak jestliže n<1 má funkce průsečík s osou t a z fyzikálního pohledu dojde k úplné přeměně výchozí látky na produkt.

Přeměnu dihydrátu na hemihydrát lze přiřadit ke druhé skupině dějů. Hodnota n tedy bude nižší než 1. Čas přeměny bude možné vypočíst na základě rovnice (10) následovně:

$$\int \frac{1}{(a-x)^n} dx = \int k' dx \tag{10.1}$$

$$-\frac{(a-x)^{-n+1}}{-n+1} = k' \cdot t + c \tag{10.2}$$

Pro n<1 pak platí:

$$-\frac{1}{(n-1)} \cdot (a-x)^{1-n} = k' \cdot t + c \tag{10.3}$$

V čase t = 0 nabývá proměnná (a – x) hodnoty a. Integrační konstantu c lze pak vyjádřit jako:

$$c = \frac{1}{n-1} a^{1-n} \tag{10.4}$$

Po dosazení do (10.3) a úpravě:

$$(a-x)^{1-n} = k' \cdot t \cdot (n-1) + a^{1-n} \tag{10.5}$$

Protože v čase úplné přeměny nabude koncentrace dihydrátu síranu vápenatého (a-x)=0, lze dobu přeměny vyjádřit dosazením do rovnice (10.5) tvarem:

$$t = \frac{a^{1-n}}{k' \cdot (1-n)} \tag{11}$$

Rychlost chemických reakcí je závislá na stavových veličinách dle vztahu, který definoval (Arrhenius, 1889):

$$k' = A' \cdot e^{-\frac{E_a}{R \cdot T}} \tag{12}$$

kde: k´ rychlostní konstanta [$mol.l^{-1}.s^{-1}$]

A´ frekvenční faktor [$mol.l^{-1}.s^{-1}$]

E_a aktivační energie [$J.mol^{-1}$]

R mol. plynová konstanta [J.K^{-1}.mol^{-1}]

T termodynamická teplota [K]

Proto bude i doba úplné přeměny dihydrátu síranu vápenatého na hemihydrát dle rov. (11) nepřímo úměrně závislá na hodnotě rychlostní konstanty, která je dle (12) funkcí teploty. Po dosazení (12) do (11) tedy rovnice nabude tvaru (Fridrichová, a další, 2003):

$$t = \frac{a^{(1-n)} \cdot e^{\frac{E_a}{R \cdot T}}}{A' \cdot (n-1)} \tag{13}$$

Tato rovnice teoreticky popisuje experimentálně zjištěnou závislost doby přeměny dihydrátu na hemihydrát na teplotě dehydratace. Z výsledků experimentů uvedených v tabulkách 12,14,16 a 19 vyplývá, že kromě teploty je rychlost přeměny dihydrát – hemihydrát závislá i na koncentraci dehydratačního roztoku. Tu lze v rovnici (13) vyjádřit jako funkční závislost frekvenčního faktoru A´.

Jeho fyzikálně-chemický význam byl studován na chemických reakcích v plynném skupenství, protože jsou na rozdíl od kapalin z hlediska kinetické teorie lépe popsatelné. Z hlediska kinetiky částic lze tyto reakce chápat jako vzájemné srážky molekul, které vedou k chemické přeměně. Frekvenční faktor A´ pak vyjadřuje počet všech srážek molekul za jednotku času (Fridrichová, a další, 2003).

Dehydratace sádrovce v roztoku soli samozřejmě není reakcí v plynné fázi, přesto lze pro vyjádření jejího frekvenčního faktoru A` analogii s plynným stavem nalézt. Jak uvádí (Fridrichová, a další, 2003) lze předpokládat, že transport dehydratované vody ze sádrovce do roztoku soli je vyvolán osmotickým dějem. Fyzikálnímu pojetí rozpouštědla, které je nasáváno přes polopropustnou membránu do roztoku zde odpovídá hydrátová voda. Polopropustnou membránu pak tvoří povrch sádrovcových zrn. Veličinou, která popisuje a kvantifikuje osmózu, je osmotický tlak. Osmotický tlak z kinetického hlediska souvisí s četností srážek mezi částicemi rozpuštěné látky a membránou. Na základě této úvahy lze říci, že v případě osmotického děje bude frekvenční faktor záviset na počtu srážek částic rozpuštěné látky, resp. na osmotickém tlaku.

Osmotický tlak fyzikálně závisí na molární koncentraci roztoku c a teplotě T podle vztahu, který definoval Van´t Hoff:

$$P = c \cdot R \cdot T \tag{14}$$

Počet částic rozpuštěné látky, a tedy i velikost frekvenčního faktoru, bude tedy funkcí molární koncentrace a teploty. Uvedenou funkční závislost lze vyjádřit vztahem (Fridrichová, a další, 2003):

$$A' = A_0' \cdot c \cdot (T - T_0) \tag{15}$$

kde: A_0' měrný frekvenční faktor osmotického děje, při kterém koncentrace roztoku rovna 1 mol. l^{-1} a teplota má hodnotu T_0 = 273,15 K

Po dosazení vztahu (15) do rovnice (13) nabude vztah tvaru:

$$t = \frac{a^{(1-n)}}{(1-n)} \cdot \frac{e^{\frac{E_a}{R \cdot T}}}{A_0' \cdot c \cdot (T - T_0)} \tag{16}$$

8.1 Úprava vztahu pro statickou variantu dehydrátoru.

V případě druhé verze statického uspořádání dehydrátoru bylo možné provést některá zjednodušení vztahu, která vyplývala z konkrétních podmínek experimentálního stanovení nutné doby přeměny. Tyto výsledky jsou uvedeny v tab. 12 v kapitole 5.1.2.

Pro dehydrataci v roztoku solí bylo vždy použito konstantní množství sádrovce. Z tohoto důvodu lze proměnnou „a“ považovat v podmínkách daného pokusu za konstantu. Protože je i řád reakce „n“ vzhledem k charakteru fyzikálně-chemické reakce rovněž konstantní, je možné celý výraz $\frac{a^{(1-n)}}{(1-n)}$ považovat za konstantu Φ. Rovnici (16) je pak možné zjednodušit do tvaru:

$$t = \frac{\Phi \cdot e^{\frac{E_a}{R \cdot T}}}{A_0' \cdot c \cdot (T - T_0)} \tag{17}$$

Hodnota měrného frekvenčního faktoru A_0' je charakteristická pro danou fyzikálně-chemickou reakci. Při popisu rychlosti reakce je tedy také konstantou. Jako konstantu jej můžeme zahrnout společně s Φ do jedné nové konstanty α:

$$\propto = \frac{\Phi}{A_0'} \tag{18}$$

Stejně jako frekvenční faktor je i aktivační energie charakteristikou daného fyzikálně-chemického děje. Pro přeměnu dihydrátu na hemihydrát lze tedy podíl $\frac{E_a}{\mathrm{R}}$ také považovat za konstantu β.

$$\beta = \frac{E_a}{\mathrm{R}} \tag{19}$$

Vložením konstant (18) a (19) do rovnice (17), nabyde rovnice tvar:

$$t = \frac{\alpha \cdot e^{\frac{\beta}{T}}}{c_p \cdot (T - T_0)} \tag{20}$$

kde: c_p koncentrace dehydratačního roztoku v procentech

Toto zjednodušení umožnilo na základě empirických dat z tabulky 12 vyjádřit použitím gradientní metody hodnoty koeficientů α a β a konkretizovat vztah (20) pro vyvinuté statické dehydratační zařízeni.

$$t = \frac{e^{\frac{3{,}831 \cdot 10^3}{T} + 4{,}712}}{c_p \cdot (T - T_0)} \tag{21}$$

Závěrem bylo provedeno porovnání výsledků vypočítaných pomocí vztahu (21) pro jednotlivé kombinace teplot a koncentrací dehydratačního roztoku s údaji empiricky zjištěnými, viz tabulka č. 32.

Tab 32. Přehled vypočtených a změřených dob přeměny dihydrátu na hemihydrát při statickém způsobu přípravy v druhé verzi dehydratačního zařízení

Teplota [K]	**Nutná doby přeměny DH na HH pro zvolené koncentrace [min]**							
	35 %		**40 %**		**45 %**		**50 %**	
	Naměř.	Vypoč.	Naměř.	Vypoč.	Naměř.	Vypoč.	Naměř.	Vypoč.
378	1140	764	690	668	390	594	240	535
383	1020	639	510	559	270	497	150	447
388	900	537	390	470	240	418	120	376
393	780	454	330	397	240	353	120	318

Výsledné ověření vykazovalo poměrně významné odchylky mezi vypočtenou dobou dehydratace a dobou zjištěnou experimentálně. Vysvětlením disproporcí může být chování vsázky sádrovce během procesu dehydratace. V průběhu dehydratačního procesu docházelo k velmi rychlému zhutnění vsázky v permeabilních sáčcích, kdy z původně sypké látky vzniklo poměrně kompaktní těleso. Je tedy obtížné vyhodnotit skutečné poměry teploty a koncentrace uvnitř takto vzniklého tělesa (Fridrichová, a další, 2003) (Fridrichová, a další, 2003).

8.2 Úprava vztahu pro dynamický dehydratační proces.

Ve srovnání se statickým postupem dehydratace došlo převodem dehydratace do vznosu kapaliny za jinak stejných dehydratačních poměrů k podstatnému zkrácení nutné doby přeměny dihydrátu na hemihydrát, viz výsledky v tabulkách 12 a 14. Zkrácení nutné dehydratační doby souvisí s velikostí reakčního povrchu. U statické varianty byla surovina uložená do sáčku z permeabilní tkaniny. V průběhu dehydratačního procesu pak docházelo k velmi rychlému zhutnění vsázky a z původně sypké látky vzniklo kompaktní monolitické těleso. V případě dynamického uspořádání ve vznosu zůstaly všechny částice vsázky vzájemně odděleny po celou dobu dehydratačního procesu. Reakční povrch byl tak mnohonásobně větší než u statického postupu. Jako kritérium dávkování sádrovce byl v tomto případě zvolen konstantní poměr dávkování 3 hmotnostní díly sádrovce ku 6 dílům dehydratačního roztoku.

8.2.1 Rozšíření vztahu o veličinu měrný povrch vsázky

Vztah (20) odvozený pro původní statickou variantu bral v úvahu pouze dvě veličiny, které ovlivňují průběh dehydratačního procesu, a to koncentraci a teplotu dehydratačního roztoku. Vzhledem k dosaženým výsledkům na obou variantách dehydratačního zařízení, statické i dynamické, bylo možné do vztahu zavést další veličinu, která ovlivňuje nutnou dobu dehydratace. Touto veličinou byl reakční povrch reprezentovaný pro tento účel proměnnou měrný povrch, S [$m^2.kg^{-1}$] (Fridrichová, a další, 2004) (Fridrichová, a další, 2003).

Uvedené rozšíření bylo promítnuto do vztahu (15) pro frekvenční faktor:

$$A' = A_1' \cdot c \cdot S \cdot (T - T_0) \tag{22}$$

kde: A_1' měrný frekvenční faktor osmotického děje, pro jednotkové hodnoty měrného povrchu reagující látky a koncentrace roztoku a pro teplotu dehydratace T_0 = 273,15 K

S měrný povrch [$m^2.kg^{-1}$]

Obecný vztah (16) tak bylo možné upravit do tvaru:

$$t = \frac{a^{(1-n)}}{(1-n)} \cdot \frac{e^{\frac{E_a}{R \cdot T}}}{A_1' \cdot c_p \cdot S \cdot (T - T_0)} \tag{23}$$

resp. výše uvedený zjednodušený vztah (20), vzniklý vložením konstant (18) a (19) do rovnice (17), upravit do tvaru:

$$t = \frac{\alpha \cdot e^{\frac{\beta}{T}}}{c_p \cdot S \cdot (T - T_0)} \tag{24}$$

Stejně jako v předešlém případě byly na základě empirických dat z tabulky 14 statisticky pomocí gradientní metody vyjádřeny hodnoty koeficientů α a β. Vztah (24) byl tak konkretizován pro druhou verzi dehydratačního zařízení při velikosti měrného povrchu použitého energosádrovce 80 $m^2.kg^{-1}$.

$$t = \frac{e^{\frac{27{,}316 \cdot 10^3}{T} - 55{,}400}}{c_p \cdot S \cdot (T - T_0)} \tag{25}$$

Rovněž pro konkretizovaný vztah (25) bylo provedeno porovnání výsledků vypočítaných a změřených pro jednotlivé kombinace teplot a koncentrací dehydratačního roztoku. Výsledky pak uvádí tabulka č. 33. V případě vztahu, který byl rozšířen o novou veličinu a upraven pro dynamickou variantu dehydratačního zařízení byla dosažena velmi dobrá shoda mezi výpočtem a reálně zjištěnými hodnotami. Poměry v reálné suspenzi tedy velmi dobře odpovídali navrženému modelu (Fridrichová, a další, 2003) (Fridrichová, a další, 2003).

Tab 33. Přehled vypočtených a změřených doby přeměny dihydrátu na hemihydrát pro dynamický způsobu přípravy – druhá verze dehydratačního zařízení

Tep. [K]	**Nutná doby přeměny DH na HH pro zvolené koncentrace [min]**									
	25 %		**30 %**		**35 %**		**40 %**		**45 %**	
	Naměř.	Vypoč.	Naměř.	Vypoč.	Naměř.	Vypoč.	Naměř.	Vypoč.	Naměř.	Vypoč.
378	105	101	90	84	70	72	60	63	42	56
383	---	---	---	---	30	27	20	23	15	21
388	---	---	---	---	---	---	15	9	8	8

8.2.2 Zobecnění vztahu převodem na molální koncentraci

Platnost vztahu (24) resp. (25) odvozeného pro druhou verzi dynamického zařízení byla prokázána. Problematickou veličinou v odvozeném vztahu zůstala koncentrace dehydratačního roztoku, která byla dosud vyjadřována v hmotnostních procentech. Jak bylo popsáno v kapitole 6.1.2 na příkladu NaCl byla experimentálně zjištěná nutná doba přeměny v případě této soli pro zvolený režim (20 % roztok NaCl, dehydratační teplota 105 °C), výrazně kratší v porovnání s $CaCl_2$. Z přepočtu procentické koncentrace na molální vyplývá, že 25% roztok $CaCl_2$ odpovídá molální koncentraci c_{mol} = 3,002 mol/kg zatímco 20% roztok NaCl odpovídá

molální koncentraci c_{mol} = 4,273 mol/kg a 25 % roztok NaCl dokonce molální koncentraci c_{mol} = 5,698 mol/kg. Z pohledu elektrochemických charakteristik je tak roztok NaCl účinnější než roztok $CaCl_2$ o stejné percentuální koncentraci, a to i přihlédneme-li k hodnotám Van´t Hoffova korekčního faktoru i. Vztah (24) byl tak upraven nahrazením hmotnostní koncentrace koncentrací molální:

$$t = \frac{\alpha \cdot e^{\frac{\beta}{T}}}{c_{mol} \cdot S \cdot (T - T_0)} \tag{26}$$

Statistickém výpočtem pomocí gradientní metody byly pro upravený vztah nově vyčísleny hodnoty koeficientů α a β.

$$t = \frac{e^{\frac{23{,}594 \cdot 10^3}{T} - 47{,}576}}{c_{mol} \cdot S \cdot (T - T_0)} \tag{27}$$

Opět bylo provedeno porovnání výsledků vypočítaných dle nově upraveného vztahu a hodnot změřených experimentálně. Výsledky pro původní $CaCl_2$ uvádí tabulka č. 34. Dosažená shoda byla pro původní sůl opět velmi těsná. (Fridrichová, a další, 2003) (Fridrichová, a další, 2003).

Tab 34. Přehled vypočtených a změřených doby přeměny dihydrátu na hemihydrát v roztoku $CaCl_2$ zobecněný vztah se zohledněnou molální koncentrací

Tep. [K]	**Nutná doby přeměny DH na HH pro zvolené koncentrace [min]**									
	25 %		**30 %**		**35 %**		**40 %**		**45 %**	
	3,003 mol/kg		**3,861 mol/kg**		**4,851 mol/kg**		**6,006 mol/kg**		**7,371 mol/kg**	
	Naměř.	Vypoč.	Naměř.	Vypoč.	Naměř.	Vypoč.	Naměř.	Vypoč.	Naměř.	Vypoč.
378	105	111	90	86	70	68	60	55	42	45
383	---	---	---	---	30	29	20	23	15	19
388	---	---	---	---	---	---	15	10	8	8

Následně byl vztah ověřen pro NaCl pro koncentrace 15, 20 a 25 % a teploty 103 a 105°C. Výsledky jsou uvedeny tabulce č. 35.

Tab 35. Přehled vypočtených a změřených dob přeměny v roztoku NaCl

Tep. [K]	**Nutná doby přeměny DH na HH pro zvolené koncentrace [min]**					
	15 % **3,015 mol/kg**		**20 %** **4,273 mol/kg**		**25 %** **5,698 mol/kg**	
	Naměř.	Vypoč.	Naměř.	Vypoč.	Naměř.	Vypoč.
376	140	157	110	110	80	83
378	---	---	70	78	50	58

Z výsledků je opět zřejmá poměrně dobrá shoda mezi vypočtenými a empiricky zjištěnými hodnotami. Hodnoty získané výpočtem byly v případě NaCl téměř ve všech případech mírně nadhodnoceny oproti reálně změřeným hodnotám. V tomto případě, kdy experiment probíhal při poměrně nízkých teplotách 103 a 105 °C a většinou na hranici teploty varu dosažitelné pro danou koncentraci roztoku bylo obtížné vzhledem ke konstrukci řízení teploty udržovat přesně zvolenou teplotu. Hodnota vždy kolísala mírně nad nebo pod. Protože teplota má exponenciální vliv na výslednou rychlost dehydratace, i poměrně mírné zvýšení teploty, a to i po omezenou dobu může poměrně výrazně zkrátit dobu dehydratace. Přesto lze odvozený a zobecněný vztah (26) resp. (27) považovat za platný a vhodný pro poměrně dobrý odhad nutné doby dehydratace dihydrátu síranu vápenatého na hemihydrát v případě dehydratačního roztoku na bázi čisté soli.

8.2.3 Úprava odvozeného vztahu pro poloprovozní dehydrátor

Platnost vztahu (26) resp. (27) odvozeného pro laboratorní verzi dynamického zařízení byla prokázána. Vzhledem ke konstrukčním odlišnostem a zejména vzhledem ke změně objemu a proporcím dehydratační komory, bylo nutné ověřit navržený vztah i pro nové zařízení. Důvodem bylo pozorované mírné zrychlení procesu dehydratace v novém zařízení. Na základě statistického vyhodnocení dat získaných měřením doby dehydratace v roztoku $CaCl_2$ v novém dehydrátoru byly zpřesněny koeficienty α a β ze vztahu (26).

$$t = \frac{e^{\frac{25{,}458 \cdot 10^3}{T} - 52{,}574}}{c_{mol} \cdot S \cdot (T - T_0)} \tag{28}$$

Výsledky měření a výpočtu nutné doby přeměny pro nový dehydrátor jsou uvedeny v tabulce č. 36.

Tab 36. Přehled vypočtených a změřených doby přeměny dihydrátu na hemihydrát v roztoku $CaCl_2$ – poloprovozní verze dehydrátoru

Tep. [K]	**Nutná doby přeměny DH na HH pro zvolené koncentrace [min]**									
	25 % 3,003 mol/kg		**30 % 3,861 mol/kg**		**35 % 4,851 mol/kg**		**40 % 6,006 mol/kg**		**45 % 7,371 mol/kg**	
	Naměř.	Vypoč.	Naměř.	Vypoč.	Naměř.	Vypoč.	Naměř.	Vypoč.	Naměř.	Vypoč.
378	110	104	90	81	60	64	40	51	30	42
383	---	---	---	---	25	25	20	20	15	16
388	---	---	---	---	---	---	12	9	6	7

Pozorované rozdíly v průběhu hydratačního procesu mohou být vysvětleny na základě principů reakční kinetiky. Vyšší reakční rychlost dehydratace sádrovce v novém dehydrátoru lze vysvětlit změnou jeho proporcí. Při konstrukci nového dehydrátoru byl významně zvětšen poměr mezi výškou a průměrem dehydratační komory. Nová poloprovozní verze dehydrátoru je tedy ve vztahu k původnímu laboratorní verzi subtilnější. Ohřev komory je realizován vinutím odporového drátu v meziplášti po celé výšce komory, proto lze předpokládat, že zde dochází k rychlejšímu ustanovení homogenity tepelného pole po průřezu dehydratační komorou, a tedy i zvýšení reakční rychlosti. Lze konstatovat, že velikost koeficientů α a β je tedy ovlivněna konstrukcí dehydrátoru. V ideálním případě, kdy by dehydrátor byl z fyzikálního hlediska izolovanou soustavou, by toto ovlivnění bylo nulové, nicméně reálný dehydrátor takovouto soustavou být nemůže, vždy zde bude docházet k částečné nehomogenitě tepelného pole v objemu celé vsázky, a to zejména při její hladině. Přesto lze říci, že poloprovozní varianta dehydrátoru je ideálně izolovanému systému blíže než varianta laboratorní, a je tedy efektivnější. Z tohoto pohledu lze upřesněný vztah (28) považovat za bližší realitě.

8.2.4 Využitelnost odvozeného vztahu pro směsné dehydratační roztoky

Vzhledem k potřebě změny dehydratačního roztoku za roztok směsný roztok KCl-NaCl, který by byl výhodný z pohledu sdružené výroby α-sádry a portlandského cementu. Bylo nutné ověřit, zda je navržený vztah použitelný pro odhad nutné doby přeměny dihydrát – hemihydrát v podmínkách optimalizovaného směsného roztoku 75 % KCl – 25 % NaCl. Proto byl proveden odhad nutných dob přeměny pomocí vztahu (28) pro hmotnostní koncentrace roztoku 15,18, 20, 22, 26, 28 a 30 % vyjádřených jako molální koncentrace a výsledky byly porovnány s empirickým zjištěním. Z výsledků bylo zřejmé, že vztah optimalizovaný pro čisté soli není pro uvedený směsný roztok použitelný. Vypočtené doby dehydratace byly výrazně delší než objektivně zjištěná skutečnost. Při porovnání výsledků dehydratace ve směsném roztoku s výsledky změřenými pro čisté soli $CaCl_2$ a NaCl bylo patrné, že směsný roztok je výrazně efektivnější. Z fyzikálně chemického pohledu je totiž směsný roztok KCl-NaCl od předchozích kvalitativně odlišný zejména přítomností draselného iontu s vysokou elektrochemickou pohyblivostí, z pohledu reakční kinetiky je od předchozích odlišný hodnotami frekvenčního faktoru i aktivační energie. Pro výpočet nutné doby přeměny bylo proto nezbytné, ostatně jako pro každý nově navržený dehydratační roztok, na základ provedených měření nově stanovit koeficienty α a β rovnice (26).

Na základě výše uvedeného bylo provedeno pomocí analýzy dostupných dat upřesnění koeficientů α a β ve vztahu (26) tak, aby odpovídaly této konkrétní směsné soli:

$$t = \frac{e^{\frac{28{,}217 \cdot 10^3}{T} - 60{,}877}}{c_{mol} \cdot S \cdot (T - T_0)} \tag{29}$$

Pomocí upraveného vztahu pak byly vypočteny odhady nutné doby dehydratace pro tento konkrétní dehydratační roztok, viz tabulka 37.

Tab 37. Přehled změřených doby přeměny v roztoku 75 % KCl – 25 % NaCl a dob vypočtených upraveným vztahem (29)

Tep. [K]	Nutná doby přeměny DH na HH pro zvolené koncentrace [min]													
	15 % 2,531 mol/kg		18 % 3,148 mol/kg		20 % 3,585 mol/kg		22 % 4,044 mol/kg		26 % 5,034 mol/kg		28 % 5,579 mol/kg		30 % 6,145 mol/kg	
	Na-měř.	Vy-poč.	Na-měř.	Vy-poč.	Na-měř.	Vy-poč.	Na-měř.	Vy-poč.	Na-měř.	Vy-poč.	Na-měř.	Vy-poč.	Na-měř.	Vy-poč.
374	---	---	90	84	60	74	---	---	---	---	---	---	---	---
375	100	85	60	68	---	---	50	52	45	43	40	38	30	35
378	---	---	---	---	---	---	---	---	20	23	18	20	15	18

Z výsledků je patrné, že navrženou úpravou koeficientů bylo dosaženo velmi dobré shody odhadovaných nutných dob dehydratace. Závěrem byl vztah ověřen i pro případy směsného dehydratačního roztoku KCl-NaCl s jiným vzájemným poměrem složek, a to 70:30 a 50:50 pro celkové koncentrace 20 a 35 %. Ve všech případech byla nalezena poměrně dobrá shoda s hodnotami doby dehydratace zjištěnými experimentálně, viz tabulka č. 38.

Tab 38. Výsledky ověření upraveného vztahu (29) pro jiné poměry složek ve směsném dehydratačním roztoku

Tep. [K]	Nutná doby přeměny DH na HH pro zvolené poměry složek a koncentrace v roztoku KCl – NaCl [min]					
	Poměr 50:50 20 % 3,814 mol/l		Poměr 50:50 35 % 8,216 mol/l		Poměr 70:30 20 % 4,273 mol/l	
	Naměř.	Vypoč.	Naměř.	Vypoč.	Naměř.	Vypoč.
375	60	56	---	---	---	---
376	---	---	---	---	50	48
378	---	---	>20	14	---	---

Závěrem kapitoly je tak možné konstatovat, že vztah (29) je možné použít pro odhad průběhu dehydratace sádrovce na hemihydrát v dehydratačním roztoku KCl-NaCl.

9 Shrnutí

Problematice výroby alfa formy hemihydrátu síranu vápenatého se v průběhu let věnovalo několik výzkumných týmů. Popsány byly základní mechanismy vzniku a rozdíly oproti běžnější beta formě. Naprostá většina dostupných prací se však zabývá tlakovým způsobem výroby této formy sádry v autoklávech. Výroba sádry v roztoku soli za atmosférického tlaku není ve světě rozšířená a obecně příliš dobře popsaná.

Cílem této práce bylo shrnout a uceleně zpracovat dostupné poznatky k problematice výroby alfa sádry v roztoku soli beztlakovým způsobem získané v rámci řešení této problematiky na Ústavu technologie stavebních hmot a dílců VUT v Brně.

Stěžejní částí výzkumu byl vývoj laboratorního zařízení pro výrobu α-sádry dehydratací sádrovce v roztoku solí, které by současně bylo převoditelné do podmínek poloprovozní experimentální výroby. Dostupné podklady v publikované literatuře neposkytovaly z technického pohledu dostatek informací pro konstrukci funkčního a efektivního dehydrátoru. Při vývoji zařízení tak bylo nutné postupovat po dílčích krocích od jednoduchého laboratorního experimentu ke komplexnímu řešení roztokové výroby alfa sádry v poloprovozním zařízení.

První laboratorní experiment probíhal ve skleněných kádinkách umístěných v temperačních lázních. Vsázka sádrovce byla staticky umístěna v kádince a převrstvena dehydratačním roztokem. Jako základní sůl pro přípravu vodného dehydratačního roztoku byla použita $CaCl_2$, která je velmi dobře rozpustná a zároveň vzhledem k vápenatému kationtu, který je obsažený v této soli, nehrozilo riziko případných izomorfních substitucí během dehydratace sádrovce na hemihydrát. Přestože byla doba dehydratace i přes poměrně vysokou koncentraci dehydratačního roztoku 35 %, poměrně dlouhá, 17 hodin, vzniklý produkt byl jednoznačně požadovanou alfa formou hemihydrátu síranu vápenatého s poměrně dobrými technologickými vlastnostmi a pevností v tlaku cca 17 MPa po 2 hodinách.

Pozitivní výsledek experimentu v této první verzi dehydrátoru vedl k návrh a realizaci druhé, technicky vyspělejší varianty. I v tomto případě se jednalo o statické uspořádání z hlediska vsázky sádrovce, kdy byl sádrovec dávkován v permeabilních tkaninových sáčcích. Podařilo se ale úspěšně technicky vyřešit řízení teploty a nahradit tak temperační lázeň základní dehydratační komorou s přímým

vytápěním. Zařízení také umožnilo stabilní produkci dostatečného množství produktu pro provádění technologických zkoušek. Sádra, která vznikala v tomto zařízení, byla rovněž ve formě alfa s dosahovanou pevností v tlaku podobnou jako v předešlém případě. I přes dlouhou nutnou dobou dehydratace opět v řádu hodin bylo možné vzhledem k velmi dobré opakovatelnosti experimentů provést sadu experimentů za účelem pochopení a popsání vlivu teploty a koncentrace dehydratačního roztoku na průběh a zejména rychlost dehydratačního procesu. Využitím znalostí principů reakční kinetiky bylo možné sestavit obecný vztah (20) pro výpočet nutné doby dehydratace při zadání koncentrace a teploty dehydratačního roztoku. Uvedený vztah byl následně konkretizován (21) pro vyvinuté statické zařízení vyřešením koeficientů α a β.

Nutná doba dehydratace však byla při statickém uspořádání dehydratace technologicky nepřijatelně dlouhá. Její zkrácení bylo možné dosáhnout pouze extrémním zvýšením koncentrace roztoku a teploty dehydratace, což s sebou neslo obtíže při následném odstraňování roztoku ze vzniklého hemihydrátu. Bylo tedy nutné naprosto změnit koncepci dehydratačního zařízení. Při návrhu zařízení se vycházelo z předpokladu, že dehydratací ve vznosu se výrazně zvětší reakční povrch a následně zkrátí dehydratační doba.

Dehydratace ve vznosu, resp. v tzv. dynamickém uspořádání vsázky, však předpokládala vyřešení dvou základních otázek. Především se jednalo o potřebu udržet částice vzniklé suspenze ve vznosu po celou dobu dehydratace a následně o odstranění dehydratačního roztoku z připravené α-sádry při udržení teploty suspenze nad kritickou hodnotou rozpustnosti hemihydrát-dihydrát 98 °C.

První navržená koncepce dynamického uspořádání byla inspirována filtračními odstředivkami. Bylo tak navrženo a realizováno zařízení opatřené filtračním košem, kdy se předpokládalo, že po ukončení dehydratace bude roztok snadno odfiltrovatelný vně filtračního koše a vsázka zůstane uvnitř. Tento koncept se ukázal z pohledu řízení teploty dehydratace a následné filtrovatelnosti suspenze jako nefunkční. Nicméně i v tomto zařízení se podařilo připravit alfa formu sádry, a to ve výrazně kratším čase než v předchozím statickém uspořádání dehydrátoru. Potvrdila se tak správnost úvahy o vlivu reakčního povrchu na celkovou dobu dehydratace. Návrh dynamického dehydrátoru bylo tedy nutné přepracovat.

Druhá verze dynamického dehydrátoru byla koncepčně uspořádána jako dehydratační komora s míchací jednotkou. Filtrace byla realizována jako separátní jednotka inspirovaná kalolisovou technologií, která se po dokončení dehydratace

vkládala do dehydratační komory. Poslední krok sušení produktu byl uskutečněn přenesením promytého produktu do laboratorní sušárny. Tato verze dehydrátoru se ukázala jako bezezbytku funkční. Nutná doba dehydratace se z řádu hodin zkrátila na řád jednotek, maximálně desítek minut. Nový dynamický způsob výroby také umožnil výrazně snížit koncentraci dehydratačního roztoku a potřebnou dehydratační teplotu až na hodnoty koncentrace $CaCl_2$ 25 % a teplotu 105°C. Alfa sádra produkovaná touto verzí dehydrátoru vykazovala velmi dobré parametry, a to jak z hlediska morfologie, tak z hlediska fyzikálně mechanických vlastností, kdy dosahovaná pevnost v tlaku opakovaně dosahovala 20 MPa. Bylo také dosaženo velmi dobré opakovatelnosti experimentů. Snížením potřebné koncentrace a teploty roztoku bylo možné provést pilotní zkoušku náhrady dehydratačního média za roztok dostupnější soli NaCl. Vztah (20) pro výpočet nutné doby dehydratace bylo potřeba upravit pro nové podmínky dehydratace, a to zejména z pohledu vlivu reakčního povrchu na rychlost reakce. Vztah tak byl nejprve rozšířen o novou veličinou, která reprezentovala právě reakční povrch. Touto veličinou byl měrný povrch vsázky sádrovce. Vznikl tak vztah (24). Následně byla ve vztahu procentuální hmotnostní koncentrace soli nahrazena koncentrací molální, a to z důvodu zevšeobecnění vztahu i na jiné soli než pouze $CaCl_2$. Vznikl tak poměrně všeobecný vztah (26), který byl následně vyjádřením koeficientů α a β upraven (27) pro dané zařízení.

Sušení produktu přenosem do laboratorní sušárny nebyl z různých, zejména manipulačních důvodů optimální. Proto bylo nutné připravit a realizovat koncepci dehydrátoru, která by zachovala silné stránky vyvinutého zařízení a umožnila kompletní výrobu sádry včetně kroku sušení.

Ze dvou navrhovaných variant bylo nakonec přikročeno k realizaci jednokomorového dehydrátoru. Tato varianta vycházela z varianty předchozí. Kompletně přepracován byl ale systém filtrace, kdy byla separátní kalolisová jednotka nahrazena filtračním dnem integrovaným do dehydratační komory. Dehydrátor byl dále doplněn víkem pro izolaci sádry od vnějšího prostředí během sušení. Jednokomorová verze dehydrátoru byla vyhodnocena jako plně funkční laboratorní zařízení, kde se úspěšně podařilo integrovat všechny technologické kroky nutné pro reprodukovatelnou výrobu alfa sádry. Výsledný produkt byl co do kvality po ukončené dehydrataci shodný s produktem vyráběným na předchozí kalolisové verzi přístroje, ale díky integrovanému kroku filtrace a sušení se podařilo minimalizovat

negativní vlivy manipulace se vzorkem na výsledný produkt. Zrna sádry produkovaná v tomto zařízení byla méně poškozená, reprodukovatelnost výrobního procesu byla vyšší a ztrátovost produktu výrazně nižší. Nově vyřešená filtrace také umožnila snížit počet potřebných promytí a opět tak snížila riziko poškození zrn produktu jejich rehydratací a následnou dehydratací během sušení ovšem v podmínkách vhodných pro vznik beta formy hemihydrátu. Na základě velmi dobré opakovatelnosti výsledků bylo pro toto konstrukční uspořádání požádáno o užitný vzor pod číslem přihlášky 2011-23860, který byl posléze udělen, viz příloha č. 1 „Užitný vzor č. 22623“.

Uvedená koncepce jednokomorového dehydrátoru byla natolik úspěšnou verzí, že ve výsledku vedla k návrhu a realizaci poloprovozního zařízení. Poloprovozní verze nebyla pouze zvětšenou laboratorní verzí. Došlo k úpravě proporcí dehydratační komory tak, aby byla dosažena lepší homogenita teplotního pole. Nově byla vyřešena motorová část hnací jednotky, která byla nově řešena jako integrovaná do zařízení a zejména bylo použito koncepčně nové míchadlo typu Pfaudler. Posíleno bylo rovněž vytápění dehydrátoru a vylepšena byla rovněž filtrační jednotka, kde byla nově vyřešena jímací nádoba pro odfiltrovaný roztok. Velmi zásadní změnou bylo komplexní přepracování řízení teploty a míchání dehydrátoru. Dehydrátor je nově řízen plně elektronicky, posílena je bezpečnost práce pomocí proudového chrániče a v neposlední řadě je možné měřit spotřebu energie pro proces dehydratace. Poloprovozní dehydrátor tak poskytuje stabilní podmínky pro výrobu poměrně velkého množství alfa sádry. Celkový objem dehydratační komory 21 litrů postačuje pro produkci cca 6 až 7 kg vysušeného produktu. Produkovaná alfa sádra dosahuje velmi dobrých parametrů při velmi dobré opakovatelnosti výroby. Na základě dosahovaných výsledků bylo i pro toto konstrukční uspořádání požádáno o užitný vzor pod číslem přihlášky 2013-29015, který byl posléze udělen, viz příloha č. 3 „Užitný vzor č. 26914“.

Během vývoje dehydratačního zařízení bylo postupně optimalizováno i složení a koncentrace dehydratačního roztoku. Cílem bylo nalézt roztok na bázi co nejúčinnější, cenově dostupnější a méně hygroskopické soli, než byl referenční chlorid vápenatý. Testovány byly jednak chloridové, ale i nechloridové soli. Z chloridových solí se jednalo kromě referenčního $CaCl_2$ o NaCl, KCl a $MgCl_2$. V případě ostatních solí se jednalo o Na_2CO_3, K_2CO_3, $NaNO_3$, KNO_3, $MgSO_4$. Jako jediná účinná sůl ze skupiny nechloridových solí byla z pohledu tvorby hemihydrátu síranu vápenatého

shledána pouze $NaNO_3$. Sádra vyrobená v jejím roztoku byla morfologicky jednoznačně ve formě alfa a fyzikálně mechanické parametry odpovídaly také alfa sádře při pevnosti v tlaku 21 MPa. Bohužel tato sůl je podobně hygroskopická jako referenční $CaCl_2$ a cenově stejně náročná, proto nakonec nebyla vyhodnocena jako vhodná pro další experimenty. V ostatních solích nedošlo k dehydrataci sádrovce na hemihydrát, ale vznikaly sodné, draselné nebo hořečnaté síranové soli eventuálně soli podvojné. V případě roztoků ze solí s draselným kationtem se pravidelně objevoval arkanit K_2SO_4.

Ze skupiny chloridových solí byly jako použitelné kromě referenční $CaCl_2$ vyhodnoceny NaCl a omezeně i $MgCl_2$. Přitom v $MgCl_2$ vznikal sice bassanit, ale morfologicky bylo obtížné určit, o jakou formu se jedná. Výrazně se odlišoval KCl. V tomto roztoku nedocházelo k dehydrataci sádrovce na hemihydrát, ale vznikala podvojná draselno vápenatá sůl $K_2SO_4.5CaSO_4.H_2O$, mineralogicky označovaná jako görgeyite. Uvedený jev s nejvyšší pravděpodobností souvisí s vysokou pohyblivostí, tj. ekvivalentní vodivostí draselných kationtů, rovné hodnotě ($7{,}92.10^{-4}$ $cm^2V^{-1}s^{-1}$), a tedy druhé nejvyšší po vodíkovém kationtu ($31{,}5.10^{-4}$ $cm^2V^{-1}s^{-1}$) díky níž draselné ionty ve struktuře síranu vápenatého ochotně substituují ionty vápenaté.

Využití KCl jako činidla pro tvorbu dehydratačního roztoku však bylo silně motivováno jeho dostupností, protože tato sůl se ve velkém množství nachází v tzv. chloridových odprašcích z chloridových bypassů pecí pro výrobu portlandského slínku. Tyto odprašky v cementárnách vznikají v poměrně značném množství a jsou vzhledem k vysokému obsahu chloridů velmi obtížně využitelné.

Bylo tedy nutné nalézt cestu, jak využít maximální množství KCl a zároveň zabránit tvorbě görgeyitu. Jako východisko z této situace bylo navrženo použití směsného roztoku, kde by KCl byl sice převažující složkou, ale druhá složka by snížila podíl draselných iontů substituujících vápník pod mez, nutnou k tvorbě görgeyitu. Jako druhá složka byla logicky navržena jiná chloridová sůl.

Prokázalo se, že ze zkoumané skupiny kationtů (Ca, Na, Mg) jedině sodný ion, vykazuje natolik nízkou pohyblivost ($5{,}20.10^{-4}$ $cm^2.s^{-1}.V^{-1}$) a současně natolik vysoký iontový poloměr (98 pm), že je zcela indiferentní k potenciálním iontovým náhradám, a tak po dosažení minimální kritické koncentrace snižuje podíl draselných iontů substituujících vápník pod mez, nutnou k tvorbě görgeyitu. Optimalizací byl pak připraven směsný roztok s poměrem složek 75 % KCl a 25 % NaCl,

který umožňuje dehydrataci sádrovce na alfa hemihydrát bez rizika tvorby görgeyitu. V tomto roztoku při celkové koncentraci kolem 18 až 20 % byl opakovaně připraven hemihydrát velmi dobrých technologických parametrů.

Úspěšný vývoj a optimalizace směsného roztoku na bázi KCl umožnila zabývat se myšlenkou sdružené výroby alfa sádry a portlandského cementu. Navržen a otestován byl postup separace KCl z chloridových odprašků tak, aby tato sůl byla využitelná pro tvorbu dehydratačního roztoku. Postup byl úspěšně laboratorně ověřen a v připraveném roztoku byla vyrobena alfa sádra s vlastnostmi srovnatelnými s produktem vyrobeným v referenční $CaCl_2$ eventuálně s komerčně produkovanou sádrou. Zároveň byly zpracovány návrhy na integraci výroby sádry do výroby cementu.

Vzhledem k přechodu z čistých roztoků solí na roztok směsný bylo nezbytné provést ověření vztahů odvozených pro výpočet doby dehydratace sádrovce na hemihydrát. Již při porovnání výsledků dehydratace ve směsném roztoku s výsledky změřenými pro čisté soli $CaCl_2$ a NaCl bylo patrné, že směsný roztok KCl-NaCl byl výrazně efektivnější. Tento příznivý účinek, daný kvalitativní změnou dehydratačního roztoku, byl dále zohledněn v navrženém vztahu (28) úpravou koeficientů α a β, které reprezentují frekvenční faktor a aktivační energii. Vzniklý vztah (29) pak byl ověřen pro různé celkové koncentrace i různé poměry základních složek roztoku, a to s dobrým výsledkem.

Závěr

Výroba alfa formy sádry v roztoku soli za atmosférického tlaku není ve světě rozšířená a obecně není ani dobře popsaná. Výzkum v této oblasti probíhá na THD VUT v Brně již cca 15 let. Významným úspěchem byl postupný vývoj dehydratačního zařízení pro beztlakovou výrobu alfa sádry v roztocích solí, který byl doveden až do úrovně funkční poloprovozní jednotky se získaným užitným vzorem.

Druhým nesporným přínosem, který je zároveň významný z pohledu rozvoje vědního oboru, bylo pochopení a popsání průběhu dehydratace dihydrátu síranu vápenatého na hemihydrát v různých dehydratačních roztocích a popsání tohoto děje pomocí zákonů reakční kinetiky. A zároveň vymezení chemického složení těchto roztoků a jejich vlivu na probíhající proces dehydratace.

Přínosem pro praxi s nesporným ekonomickým aspektem je pak návrh sdružené výroby alfa sádry a portlandského cementu, který vyplynul z průběhu a výsledků dílčích částí výzkumu. Konkrétně jde o návrh na přímé využití jinak obtížně využitelných bypassových odprašků, kdy extrakcí v nich obsažených chloridů lze získat jednak část chemicky bezproblémové surovinové báze pro výrobu cementu a jednak hlavní součást dehydratačního roztoku pro výrobu alfa sádry.

Získané poznatky z řešení byly a jsou rovněž průběžně zahrnovány do výukových materiálů a přednášek studentů materiálového inženýrství na THD VUT v Brně.

Provedený výzkum zároveň otvírá další poměrně širokou oblast výroby alfa sádry beztlakovou technologií, a to jak z pohledu rozvoje technologií, tak z pohledu dehydratačního prostředí, kdy se zajímavou volbou jeví například dehydratační roztoky na bázi kyseliny sírové. Zároveň se jeví jako potřebné hlubší pochopení elektrochemických jevů spojených s přítomností draselných iontů v dehydratačním prostředí.

Reference

Abragam, A. 1983. *The Principles of Nuclear Magnetism.* místo neznámé : Clarendon Press, 1983. 978-01-98-52014-6.

Abriel, W. a Reisdorf, K. 1990. Dehydration reactions of gypsum: A neutron and X-ray diffraction study. *Journal of solid state chemistry.* 1990, 85, stránky 23-30.

Aleksey, E., a další. 2016. Determination of calcium sulfate hemihydrate modification by Xray. *Procedia Engineering.* 2016, 165, stránky 1343-1347.

Arrhenius, S. 1889. Ober die reacktionsgeschwindigkeit bei der inversion von rohrzucker durch sauren. *Z. Physikal. Chemie.* 1889, Sv. 4, stránky 226-248.

Arslan, A. a Dutt, G. R. 1993. Solubility of gypsum and its prediction in aqueous-solutions of mixed electrolytes. *Soil Science.* 1993, 151, stránky 37-47.

Ballirano, P., a další. 2001. The monoclinic I2 structure of bassanite, calcium sulphate hemihydrate ($CaSO_4 \cdot 0.5\ H_2O$). *European Journal of Mineralogy.* 2001, Sv. 13, 5, stránky 985-993.

Bobrov, B. S., Ramashkov, A. V. a Andreeva, E. P. 1987. Mechanism of formation and growth of gypsum alpha hemihydrate crystals. *Inorganic materials.* 1987, Sv. 23, 3, stránky 437-439.

Bock, E. 1961. On the solubility of anhydrous calcium sulphate and of gypsum in concentrated solutions of sodium chloride at 25°C, 30°C, 40°C and 50°C. *Canadian Journal of Chemistry.* 1961, 39, stránky 1746-1751.

Bosbach, D., a další. 1996. Gypsum growth in the presence of background electrolytes studied by Scanning Force Microscopy. *Geochimica et Cosmochimica Acta.* 1996, 60, stránky 3295–3304.

Clifton, J. R. 1972. Thermal analysis of calcium sulfate dihydrate and supposed α and β forms calcium sulfate hemihydrate from 25 to 500°C. *Journal of research of the National Bureau of Standards -A. Physics and Chemistry.* 1972, Sv. 76A, 1, stránky 41-49.

ČSN 69 1029. *Pásové míchadlo.*

ČSN 72 2301. *Sádrová pojiva.*

D'Ans, J. 1933. Die Lösegleichgewichte der Systeme der Salze ozeanischer Salzablagerungen. *Kali-Forschungs-Anstalt GmbH.* 1933, Sv. Berlin Verlagsgesellschaft fur Ackerbau MBH, 11.

Dai, Z., a další. 2017. Solubility Measurements and Predictions of Gypsum, Anhydrite, and Calcite Over Wide Ranges of Temperature, Pressure, and Ionic Strength with Mixed Electrolytes. *Rock Mechanics and Rock Engineering.* 2017, 2.

D'Ans, J., a další. 1955. Untersuchungen über die Calciumsulfate. *Kali Steinsalz.* 1955, 9, stránky 17-38.

Dorozhkin, S. V. 1996. Process of epitaxial crystal growth for $CaSO_4 \cdot 0.5H_2O$ on a surface of dissolving fluorapatite crystals studied by scanning electron microscopy. *Scanning.* 1996, 18, stránky 119-124.

Dostálová, T. 2004. *Fixní a snímatelná protetika.* Praha : Grada Publishing, a.s., 2004. 80-247-0655-5.

Dvořák, K. 2004. Morfologie alfa-sádry připravené v roztoku soli. *Juniorstav 2004.* 2004, ISBN: 80-214-2560, stránky 278-284.

—. 2003. Příprava alfa-sádry v roztoku soli. *Maltoviny 2003.* 2003, ISBN: 80-86607-08-9, stránky 98-103.

Dvořák, K., a další. 2011. Možnosti přípravy alfa sádry v roztocích chloridových solí. *Construmat 2011.* 2011, ISBN: 978-80-553-0685-8, stránky 200-205.

Dvořák, K., Fridrichová, M. a Gazdič, D. 2012. Gypsum dehydration to Alpha gypsum in mixed chloride solutions. *Advanced Materials Research.* 2012, Sv. 457, 1, stránky 391-394.

—. 2011. Theroetical background of gypsum dehydration to aplha-gypsum in chloride solution. *Chemické listy.* 2011, stránky 926-926.

Dvořák, K., Fridrichová, M. a Puttner, J. 2010. Optimalizace výroby alfa sádry ve směsném roztoku solí. *Maltoviny 2010.* 2010, ISBN: 978-80-214-4204-7, stránky 24-27.

Dvořák, K., Gazdič, D. a Kalivoda, K. 2010. Využití chloridových odprašků pro přípravu sádry roztokovou metodou. *XIV. Ekologie a nové stavební hmoty a výrobky.* 2010, ISBN: 978-80-87397-02-2, stránky 217-221.

Dvořák, K., Hájková, I. a Fridrichová, M. 2014. Influence of grinding alpha gypsum on its final properties. *Advanced material research.* 2014, Sv. 897, stránky 61-64.

Dvořák, K., Pospíšilová, P. a Hoffmann, O. 2008. Průběh reakce při dehydrataci sádrovce v roztoku KCl. *VUSTAH 2008.* 2008, ISBN: 978-80-254-2029-4, stránky 160-163.

Eipeltauer, E. 1956. Die bedeutung kalorimetrischer messungen für die gipserzeugung und gipsprüfung. *ZKG International.* 1956, 9, stránky 501-505.

—. 1958. Preparation of crude gipseous rock and its conversion into its various hemihydrate plaster forms. *ZKG International.* 1958, Sv. 11, str. 264.

—. 1960. The Production of Creep-Resistant Hard Gypsum Plasters. *ZKG International.* 1960, Sv. 13, str. 259.

Fischer, K. W. a Uschmann, W. 1964. The production of a-hemihydrate gypsum in technical salt solutions. *Silikattechnik.* 1964, Sv. 15, str. 361.

Flörke, O. W. 1952. Zur Metamorphose ozeaner Gipsablagerungen. *Neues Jahrbuch für Mineralogie.* 1952, 84, stránky 189-240.

Follner, S., a další. 2002. The Setting Behaviour of α- and β-$CaSO_4 \cdot 0{,}5\ H_2O$ as a Function of Crystal Structure and Morphology. *Crystal Research and Technology.* 2002, Sv. 37, 10, stránky 1075-1087.

Freyer, D. a Voigt, W. 2003. Crystalization and phase stability of $CaSO_4$ and $CaSO_4$ salts. *Monatshefte für Chemie.* 2003, 134, stránky 693-719.

Freyer, D. 2000. *Zur Phasenbildung und - stabilitat im System Na_2SO_4–$CaSO_4$–H_2O.* Freiberg : TU Bergakademie Freiberg, 2000. Dissertation.

Freyer, D., a další. 1999. Thermal behaviour and crystal structure of sodium-containing hemihydrates of calcium sulfate. *Monatshefte für Chemie.* 1999, 130, stránky 1179-1193.

Fridrichová, M. a Zemánková, Š. 2003. Příprava alfa - sádry v roztoku soli. *Construmat 2003.* 2003, ISBN 80-227-1926-9, stránky 132-136.

—. 2002. Příprava alfa-sádry v roztoku soli. *Anorganické pigmenty a pojiva.* 2002, ISBN: 80-238-9507-9, stránky 116-120.

Fridrichová, M., a další. 2006. Beitrag zur dehydration von gipsstein in salzlosungen. *16 Ibausil.* 2006, ISBN: 3-00-018263-2, stránky 897-904.

Fridrichová, M., a další. 2003. Problematika připravy alfa sádry. *Vápno cement ekologie.* 2003, 2003, stránky 158-162.

Fridrichová, M., a další. 2004. Vývoj zařízení pro přípravu alfa sádry v roztoku soli. *VUMO.* 2004, 2004, stránky 129-135.

Fridrichová, M., Dvořák, K. a Gazdič, D. 2014. Alpha plaster production by pressureless method of dehydration in salt solution. *Ceramics - Silikáty.* 2014, Sv. 58, 1, stránky 21-27.

Fridrichová, M., Dvořák, K. a Hoffmann, O. 2004. Vývoj zařízení pro výrobu alfa-sádra v roztoku soli. *XI. SILICHEM.* 2004, ISBN: 80-86607-10-0, stránky 67-73.

Fridrichová, M., Kalivoda, K. a Dvořák, K. 2007. Research of alpha gypsum and Portland cement combined manufacture. *Ecology and building materials and products.* 2007, ISBN: 978-80-239-9347-9, stránky 185-187.

—. 2009. Využití cementářských odprašků při výrobě alfa sádry. *Materiálové inženýrství.* 2009, ISBN: 978-80-7204-629-4, stránky 67-70.

—. 2008. Využití chloridových odprašků pro výrobu alfa - sádry. *Maltoviny 2008.* 2008, ISBN: 978-80-214-3772-2, stránky 238-245.

Fridrichová, M., Novák, J. a Zemánková, Š. 2003. Alpha-gypsum preparation in a salt solution. *15. Ibausil.* 2003, Sv. 1, ISBN: 3-00-010932-3, stránky 189-198.

Fridrichová, M., Zemánková, Š. a Dvořák, K. 2004. Podklady pro kontinuální přípravu alfa sádry v roztoku soli. *VIII. Konference - Ekologie a nové stavební hmoty a výrobky.* 2004, ISBN: 80-239-2635-7, stránky 105-107.

Fridrichová, M., Zlámal, P. a Kalivoda, K. 2007. *Využití chloridových odprašků při přípravě alfa sádry.* Brno : Sborník XII. symposia SILICHEM 2007, 2007. stránky 291-298. 978-80-214-3475-2.

Gazdič, D., Hájková, I. a Fridrichová, M. 2014. High-Temperature X-Ray powder diffraction of secondary gypsum. *International Journal of Civil, Environmental, Structural, Construction and Architectural Engineering .* 2014, Sv. 8, 11, stránky 1169-1172.

Guan, B., a další. 2009. Crystallization Routes and Metastability of r-Calcium Sulfate Hemihydrate in Potassium Chloride Solutions under Atmospheric Pressure. *Journal of Chemical & Engineering Data.* 2009, 54, stránky 719-725.

Guan, B., a další. 2009. Preparation of a-calcium sulfate hemihydrate from FGD gypsum in K, Mg-containing concentrated $CaCl_2$ solution under mild conditions. *FUEL.* 2009, 88, stránky 1286-1293.

Gudowius, E. a Hodenberg, R. 1979. Natriumpolyhalit", eine dem Bassanit und dem γ-$CaSO_4$ verwandte Phase. *Kali und Steinsalz.* 1979, Sv. 7, 12, stránky 501-504.

Hardie, L. A. 1967. The gypsum-anhvdrite equilibrium at one atmosphere pressure. *American mineralogist.* 1967, 52, stránky 171-200.

Hill, A. E. a Wills, J. H. 1938. Ternary systems XIV. Calcium sulfate, sodium sulfate and water. *Journal of american chemical society.* 1938, 60, stránky 1647-1655.

Hill, A. E. 1934. Ternary systems XIX. Calcium sulfate, potasium sulfate and water. *Journal of american chemical society.* 1934, 56, stránky 1071-1078.

—. 1937. The Transition Temperature of Gypsum to Anhydrite. *Journa of the American chemical society.* 1937, 59, stránky 2242-2244.

Hubálková, H. a Krňoulová, J. 2009. *Materiály a technologie v protetickém zubním lékařství.* Praha : Galén, 2009. 978-80-7262-581-9.

Hudson-Lamb, D. L., Strydom, C. A. a Potgieter, J. H. 1996. The termal dehydration of natural gypsum and pure calcium sulphate dihydrate (gypsum). *Thermochimica Acta.* 1996, 282/283, stránky 483-492.

Hummel, H. U., a další. 2001. Examination of the hygro-mechanical stability of crystalline calcium sulfate hemihydrate, Part 1. *ZKG International.* 2001, Sv. 54, 5, stránky 272-277.

—. 2001. Examination of the hygro-mechanical stability of crystalline calcium sulfate hemihydrate, part 2. *ZKG International.* 2001, Sv. 54, 8, stránky 458-463.

Charola, E. A., Puhringer, J. a Steiger, M. 2007. Gypsum: a review of its role in the deterioration of building materials. *Environmenthal geology.* 2007, 52, stránky 339-352.

Christensen, A. N., a další. 2008. Formation and Transformation of Five Different Phases in the $CaSO_4$—H_2O System: Crystal Structure of the Subhydrate β-$CaSO_4 \times 0.5H_2O$ and Soluble Anhydrite $CaSO_4$. *ChemInform.* 2008, 39, stránky 2124-2132.

Kalivoda, K. a Dvořák, K. 2008. Využití chloridu draselného z cementářských odprašků. *Construmat 2008.* 2008, stránky 52-54.

Kalivoda, K. 2013. Výroba alfa sádry s využitím chloridových odprašků. *Disertační práce.* 2013.

Kalyanaraman, R., Yeattts, L. B. a Marshall, W. L. 1973. High-temperature Debye-Huckel correlated solubilities of calcium sulfate in aqueous sodium perchlorate solutions a b. *The Journal of Chemical Thermodynamics.* 1973, 5, stránky 891-898.

Kašník, F. 1967. Výroba sádry v ČSSR a možnosti dalšího rozvoje. *Sádra ve stavebnictví.* 1967, stránky 4-27.

Kinttle, E., Phillips, W. a Williams, Q. 2001. An infrared and raman spectroscopic study of gypsum at high pressure. *Physics and Chemistry of Minerals.* 2001, 28, stránky 630-640.

Knacke, O. a Gans, W. 1977. The thermodynamics of the system CaSO4–H2O. *Zeitschrift für Physikalische Chemie.* 1977, 104, stránky 41-48.

Koslowski, T. a Ludwig, U. 1999. The effect of admixtures in the production and application of building plasters. *ZKG International.* 1999, 5, stránky 274-285.

Kruchenko, V. P. a Beremzhanov, B. A. 1980. Solubility of gypsum in electrolyte-solutions. *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii.* 1980, 5, str. 3076.

Krumgalz, B. S., Starinsky, A. a Pitzer, K. S. 1999. Ion-Interaction Approach: Pressure Effect on the Solubility of Some Minerals in Submarine Brines and Seawater. *Journal of Solution Chemistry.* 1999, Sv. 28, 6, stránky 667-692.

Kulísek, K. 2001. Problematika připravy a-sádry. *CONSTRUMAT 2001.* 2001, ISBN 80-214-1936-9, stránky 121-124.

Kuzel, H. J. a Hauner, M. 1987. Chemische und kristallographische eigebschaften von calciumsulfat-halbhydrat und anhydrit III. *Zement-Kalk-Gips.* 1987, Sv. 40, 12, stránky 628-632.

Lehmann, H. 1967. Die Phasenbezeihungen im System CaSO4 - H2O. *Tonindustrie-Zeitung und keramische Rundschau.* 1967, 91, stránky 6-12.

Li, F., a další. 2013. Effect of pH and Succinic Acid on the Morphology of α-calcium sulfate hemihydrate synthesized by a salt solution method. *Journal of Crystal Growth.* 2013, 374, stránky 31-36.

Li, J. a Duan, Z. 2011. A thermodynamic model for the prediction of phase equilibria and speciation in the H_2O-CO_2-NaCl-$CaCO_3$-$CaSO_4$ system from 0 to 250°C, 1 to 1000 bar with NaCl concentrations up to halite saturation. *Geochimica et Cosmochimica Acta.* 2011, Sv. 75, 15, stránky 4351-4376.

Ling, Y. a Demopoulos, G. P. 2005. Preparation of a-calcium sulfate hemihydrate by reaction of sulfuric acid with lime. *Industrial & Engineering Chemistry Research.* 2005, 44, stránky 715-724.

Linke, W. F. a Seidell, A. 1965. *Solubilities of Inorganic and Metal Organic Compounds, 4th Ed.* Washington DC : American Chemical Society, 1965.

Lu, H., a další. 2012. Phase Stability and Inhibition of Calcium Sulfate in the System NaCl/Monoethylene Glycol/H_2O. *SPE Journal.* 2012, 1, stránky 187-197.

Marshall, W. L. a Slusher, R. 1973. Thermodynamics of Calcium Sulfate Dihydrate. *The Journal of Chemical Thermodynamics.* 1973, 5, stránky 189-195.

McAdie, H. G. 1964. The effect of water vapor upon the dehydration of $CaSO_4.2H_2O$. *Canadian Journal of Chemistry.* 1964, 42, stránky 792–801.

Mees, F., Hatert, F. a Rowe, R. 2008. Omongwaite, $Na_2Ca_5(SO_4)_6.3H_2O$, a new mineral from recent salt lake deposits, Namibia. *Mineralogical Magazine.* 2008, 72, stránky 1209-1220.

Miyazaki, H. 1968. Preparation of a-Hemihydrate from Gypsum Produced as a Byproduct in Sea Salt Manufacturing. *Gypsum Lime.* 1968, Sv. 95, str. 32.

Monnin, C. 1999. A thermodynamic model for the solubility of baryte and celesite in electrolyte solutions and seawater to 200 °C and to 1 kbar. *Chemical geology.* 1999, 127, stránky 141-159.

—. 1990. The influence of pressure on the activity coefficienceof the solutes and on solubility of minerals in the system Na-Ca-Cl-SO_4-H_2O to 200°C and 1 kbar, and to high NaCl concentrations. *Geochimica et Cosmochimica Acta.* 1990, 54, stránky 3265-3282.

Moore, W. J. 1981. *Fyzikální chemie.* Praha : SNTL, 1981.

Morris, R. J. 1963. X-ray diffraction identification of alpha and beta-forms of calcium sulphate hemihydrate. *Nature.* 1963, 198, stránky 1298-1299.

Nogishi, H., Osuga, Y. a Sekiya, M. 1981. Metastability of gypsum dihydrate in sulfuric acid. *Gypsum Lime.* 1981, Sv. 175, str. 23.

Oetzel, M., Heger, G. a Koslowski, T. 2000. Einfluss von Umgebungsfeuchte und Temperatur auf die Phasenumwandlungen im System $CaSO_4$-H_2O. *ZKG International.* 2000, Sv. 54, 6, stránky 354-361.

Pel'sh, A. D. 1973. *Handbook of experimental solubility data in multi component water-salt. vol 1.* Leningrad : Khimiya Publ., 1973.

—. 1975. *Handbook of experimental solubility data in multi component water-salt. vol. 2.* Leningrad : Khimiya Publ, 1975.

Pitzer, K. 1991. *Activity coefficients in electrolyte solutions* . místo neznámé : C.R.C. Press, 1991. ISBN 0-8493-5415-3.

Posnjak, E. 1938. The system $CaSO_4$ - H_2O. *American Journal of Science.* 1938, Sv. 5, 35, stránky 247-272.

Powell, D. 1962. Calcium sulphate hemihydrate prepared in sodium chloride solution. *Australian Journal of Chemistry.* 1962, Sv. 15, 4, stránky 868-873.

Power, W. H., Fabuss, B. M. a Satterfield, C. N. 1964. Transient solubilities in the calcium sulfate-water system. *Journal of Chemical & Engineering Data.* 1964, 9, stránky 437-442.

Reisdorf, K. a Abriel, W. 1988. Uber den Einbau von Methanol in die Kanalstruktur des AIII $CaSO_4$. *Zement-Kalk-Gips.* 1988, 41, stránky 356-357.

Robie, R. A., Russel-Robinson, S. a Hemingway, B. S. 1989. *Thermochimica Acta.* 1989, 139, stránky 67-81.

Rovnaníková, P. a Keršner, Z. 2009. *Vlastnosti modifikované sádry.* Brno : CERM, 2009. 978-80-7240-665-2.

Royer, L. 1928. Recherches experimentales sur ľepitaxie ou orientation mutuelle des cristaux ďespeces differentes. *Bulletin de la Société française de minéralogie.* 1928, Sv. 51, 1 a 2, stránky 7-160.

Safari, H., a další. 2014. Rigorous modeling of gypsum solubility in Na–Ca–Mg–Fe–Al–H–Cl–H_2O system at elevated temperatures. *Neural Computing and Applications.* 2014, 25, stránky 955-965.

Sborgi, U. a Bianchi, C. 1940. Anhydrous and semihydrated calcium sulphate. *Gazzetta Chimica Italiana.* 1940, 70, stránky 823-835.

Schorn, A., Neubauer, F. a Bernroider, M. 2013. Polyhalite microfabrics in an Alpine evaporite mélange: Hallstatt, Eastern Alps. *Journal of Structural Geology.* 2013, 46, stránky 57-75.

Schulze, W., a další. 1990. *Necementové malty a betony.* Praha : SNTL, 1990. 80-03-00188-9.

Singh, N. B. a Middendorf, B. 2007. Calcium sulphate hemihydrate hydration leading to gypsum crystallization. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials.* 2007, 53, stránky 57-77.

Strunz, H. a Nickel, E. H. 2001. *Strunz mineralogical tables: chemical structural mineral classification system.* 9. Stuttgart.Schweizerbart , 2001. str. 870. ISBN 3-510-65188-X.

Svoboda, L. a a kol. 2009. *Stavební hmoty* . Praha : Jaga, 2009. 978-80-8076-057-1.

Tiemann, H., a další. 2002. Calcium sulphate hemihydrate in statoliths of deep-sea medusae. *Journal of the Chemical Society.* 2002, Dalton Transactions, stránky 1266-1268.

van't Hoff, J. H., a další. 1903. Gips und Anhydrit. *The Journal of Physical Chemistry.* 1903, 45, stránky 257-306.

Vávra, V., Štelcl, J. a Losos, Z. 2013. Atlas minerálů (výuková pomůcka) - Bassanit. *Atlas minerálů (výuková pomůcka).* [Online] Přírodovědecká fakulta, Masarykova univerzita, 2013. http://mineraly.sci.muni.cz/sulfaty/bassanit.html.

Waage, P. a Guldberg, C.M. 1864. Studies Concerning Affinity. *Forhandlinger: Videnskabs - Selskabet i Christinia.* 1864, str. 35.

Wiley, J. a and Sons. 2011. *Ullmann´s Encyklopedia of Industrial Chemistry 7th edition.* Weinheim : Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, 2011. 978-3-527-32943-4.

Wirsching, F. 1962. The Production of a-Hemihydrate gypsum plaster from byproduct gypsum in salt solutions. *ZKG International.* 1962, Sv. 15, str. 439.

Yamada, T., Mizutani, C. a Nagai, S. 1966. Gypsum byproduced on phosphoric acid process, dehydration and hydration in mineral acids. *Gypsum Lime.* 1966, Sv. 85, str. 198.

Zlámal, P. a Dvořák, K. 2005. Volba dehydratačního roztoku pro přípravu alfa sádry. *Sádra 2005.* 2005, ISBN: 80-214-3041-9, stránky 5-10.

Zürz, A., a další. 1991. Autoclave-Free Formation of mu-Hemihydrate Gypsum. *Journal of American Ceramics Society.* 1991, Sv. 74, 5, stránky 1117-1124.

Seznam obrázků

Obr 1. a) Atomová struktura sádrovce (010); b) Morfologie krystalu sádrovce 4

Obr 2. Schéma všech forem a modifikací produktů, které vznikají při dehydrataci sádrovce 6

Obr 3. SEM obrázky α a β formy hemihydrátu (Singh, a další, 2007) 8

Obr 4. Struktura a) sádrovce; b) hemihydrátu a c) anhydritu (Freyer & Voigt, 2003) 13

Obr 5. Graf rozpustnosti sádrovce, hemihydrátu a anhydritu II v závislosti na teplotě (Freyer, a další, 2003) 14

Obr 6. Oblast změny rozpustnosti sádrovce a anhydritu II v závislosti na teplotě (Freyer, a další, 2003) 15

Obr 7. Oblast změny rozpustnosti sádrovce a hemihydrátu v závislosti na teplotě (Freyer, a další, 2003) 15

Obr 8. Fázový diagram rozpustnosti sádrovec - hemihydrát v závislosti na relativní vlhkosti a teplotě (D'Ans, a další, 1955) 16

Obr 9. Předpokládaná struktura Na-polyhalitu (Freyer, a další, 1999) 27

Obr 10. Dehydratační zařízení pro přípravu α-sádry v roztoku (Fridrichová, a další, 2002) 30

Obr 11. Morfologie vzorků sádry vyrobené v první verzi statické aparatury (Kulísek, 2001) 31

Obr 12. Schéma druhé verze laboratorní aparatury – statické uspořádání (Fridrichová, a další, 2003) 32

Obr 13. Laboratorní aparatura druhá verze – statické uspořádání a nosič vzorku (Fridrichová, a další, 2003) 33

Obr 14. SEM alfa sádry vyrobené režimem 45%/115 °C (Fridrichová, a další, 2003) 34

Obr 15. Schéma návrhu pro dynamické uspořádání dehydratační aparatury (Dvořák, 2003) 36

Obr 16. Schéma mobilního míchadla (Dvořák, 2003) 38

Obr 17. Lopatka míchadla 38

Obr 18. Detail napojení 38

Obr 19. Filtrační koš (Dvořák, 2003) 39

Obr 20. Schéma vakuového štítu (Dvořák, 2003) 42

Obr 21. Filtrační aparatura (Dvořák, 2003) 42

Obr 22. Schéma druhé verze dynamického zařízení – Kalolisová verze 43

Obr 23. Celé laboratorní zařízení (Dvořák, 2003) 43

Obr 24. Vliv teploty a koncentrace na tvar a velikost zrn. (Fridrichová, a další, 2004) 45

Obr 25. Vliv promytí na morfologii sádry (Dvořák, 2003) 46

Obr 26. Vliv sušení na morfologii sádry vyrobené režimem 30 % / 105 °C (Dvořák, 2004) 47

Obr 27. Schéma 3 verze dvoukomorového dehydrátoru (Fridrichová, a další, 2004) 49

Obr 28. Návrh jednokomorového dehydrátoru (Fridrichová, a další, 2004) 50

Obr 29. Schéma a fotografie pláště nádoby (Fridrichová, a další, 2004) 51

Obr 30. Schéma víka dehydratačního zařízení (Fridrichová, a další, 2004) 51

Obr 31. Princip sklápění a schéma nové lopatky míchadla 52

Obr 32. Schéma a fotografie dehydratační komory 53

Obr 33. Schéma a fotografie čtvrté verze dehydratačního zařízení v dynamickém uspořádání. 54

Obr 34. Porovnání morfologie zrn sádry připravené na kalolisové a jednokomorové variantě dehydrátoru (Zlámal, a další, 2005) 55

Obr 35. Vliv jednotlivých technologických kroků na morfologii zrn hemihydrátu, vzorek vyrobený režimem 40 % / 110 °C 56

Obr 36. Schéma kompletní dehydratační nádoby včetně víka a uchycení motorové části. 59

Obr 37. Detail provedení filtračního dna. 60

Obr 38. Detail konstrukce uchycení motorové části. 61

Obr 39. Nádoba pro zachytávání odfiltrovaného roztoku 62

Obr 40. Schéma pásového míchadla a detail Pfaudlerovy lopatky 63

Obr 41. Řídicí jednotka dehydrátoru 65

Obr 42. Schéma a fotografie poloprovozní verze dehydratačního zařízení a fotografie míchadla s motorovou částí a víkem. 66

Obr 43. Porovnání morfologie zrn sádry připravené na kalolisové a jednokomorové variantě dehydrátoru 68

Obr 44. Vliv jednotlivých technologických kroků na morfologii zrn hemihydrátu, vzorek vyrobený režimem 30 % / 105 °C 68

Obr 45. Alfa sádra vyrobená režimem 25 %/105 °C v $CaCl_2$ 72

Obr 46. Alfa sádra vyrobená režimem 20 %/105 °C v NaCl 73

Obr 47. Alfa sádra vyrobená režimem 20 %/105 °C v $MgCl_2$ 74

Obr 48. Görgeyite vzniklý režimem 25 %/105 °C v KCl 75

Obr 49. Vzorek po 400 minutách dehydratace režimem 30 %/105 °C v Na_2CO_3 77

Obr 50. Vzorek po 400 minutách dehydratace režimem 35 %/105 °C v K_2CO_3 78

Obr 51. Vzorek po 400 minutách dehydratace režimem 40 %/105 °C v $MgSO_4$ 78

Obr 52. Vzorek po 400 minutách dehydratace režimem 35 %/105 °C v KNO_3 79

Obr 53. Alfa sádra vyrobená režimem 30 %/105 °C v $NaNO_3$ 80

Obr 54. Vzorek po 300 minutách dehydratace v 25 % roztoku 75 % KCl – 25 % $CaCl_2$ 82

Obr 55. Vzorek po 300 minutách dehydratace v 25 % roztoku 75 % KCl – 25 % $MgCl_2$ 83

Obr 56. Vzorek po 30 minutách dehydratace v 35 % roztoku 75 % KCl – 25 % $MgCl_2$ 84

Obr 57. Optimalizace poměru složek v dehydratačním roztoku KCl-NaCl 86

Obr 58. Rentgenogramy výluhů z extrakce bypassových odprašků pro poměr 1:2,5 93

Obr 59. Schéma extraktoru solí z bypassových odprašků 94

Obr 60. Alfa sádra vyrobená režimem 20 %/102 °C ve směsném roztoku 75 % KCl z výluhu bypassových odprašků a 25 % NaCl..... 95

Obr 61. Návrh sdružené výroby α-sádry a Portlandského cementu. 96

Seznam tabulek

Tab 1. Rozlišení α a β formy hemihydrátu pomocí mikrostrukturálních metod 8

Tab 2. Rozdělení sádrových pojiv dle pevnosti v tlaku 9

Tab 3. Rozdělení sádrových pojiv dle jemnosti mletí 9

Tab 4. Rozdělení sádrových pojiv dle rychlosti tuhnutí 10

Tab 5. Vliv elektrolytu na teplotu přechodu sádrovec na hemihydrát 20

Tab 6. Přehled doby přeměny pro různé roztoky a přehled parametrů hemihydrátu (Zürz, a další, 1991) 22

Tab 7. Vliv vybraných modifikačních přísad na morfologii α-hemihydrátu vyrobeném v 35 % roztoku $CaCl_2$ (Zürz, a další, 1991) 23

Tab 8. Dehydratace sádrovce v roztoku kyseliny sírové (DH – dihydrát, HH – hemihydrát, A – anhydrit) (Zürz, a další, 1991) 24

Tab 9. Přehled podvojných síranových solí (Strunz, a další, 2001) 27

Tab 10. Podvojné soli síranu vápenatého s K^+, Na^+, NH_4^+ (Freyer, a další, 2003) 28

Tab 11. Základní technologické vlastnosti vzorků α-sádry připravené v první verzi statické aparatury. 31

Tab 12. Doba úplné přeměny dihydrát-hemihydrát za zvolených dehydratačních podmínek (Fridrichová, a další, 2003) 33

Tab 13. Základní technologické vlastnosti vzorků α-sádry připravené v druhé verzi statické aparatury. 35

Tab 14. Doba úplné přeměny dihydrát-hemihydrát za zvolených dehydratačních podmínek (Fridrichová, a další, 2004) 44

Tab 15. Výsledky technologických zkoušek sádry vyrobené na druhé verzi dynamického zařízení v roztoku $CaCl_2$ 48

Tab 16. Doba úplné přeměny dihydrát-hemihydrát za zvolených dehydratačních podmínek (Zlámal, a další, 2005) 55

Tab 17. Výsledky a porovnání technologických vlastností sádry vyrobené na druhé a čtvrté verzi dynamického zařízení v roztoku $CaCl_2$ (Fridrichová, a další, 2006) 57

Tab 18. Přehled jednotlivých prvků ovládací jednotky dehydrátoru 64

Tab 19. Doba úplné přeměny dihydrát-hemihydrát za zvolených dehydratačních podmínek 67

Tab 20. Výsledky a porovnání technologických vlastností sádry vyrobené na čtvrté verzi dynamického zařízení a na poloprovozním zařízení v roztoku $CaCl_2$ 69

Tab 21. Přehled koncentrace dehydratačních roztoků chloridových solí pro dosažení teploty 105 °C 71

Tab 22. Technologické vlastnosti α-sádry vyrobené režimem 25 %/105 °C v $CaCl_2$ 72

Tab 23. Technologické vlastnosti α-sádry vyrobené režimem 20 %/105 °C v NaCl 73

Tab 24. Přehled koncentrace dehydratačních roztoků chloridových solí pro dosažení teploty 105 °C 76

Tab 25. Technologické vlastnosti α-sádry vyrobené režimem 30 %/105 °C v $NaNO_3$ 80

Tab 26. Přehled vlastností kationtů v chloridech použitých pro výrobu dehydratačního roztoku 81

Tab 27. Optimalizace koncentrace směsného roztoku KCl-NaCl, teplota 102 °C (Fridrichová, a další, 2014) 87

Tab 28. Přehled výsledků koncentrací výluhů a časů filtrace pro zvolené režimy separace odprašků pro dobu loužení 10 minut 91

Tab 29. Chemická XRF analýza výluhu pro poměr 1:2,5 po době loužení 10 minut 91

Tab 30. Koncentrace solí ve výluhu po první, druhé a třetí extrakci 92

Tab 31. Technologické vlastnosti α-sádry vyrobené režimem 20 %/102 °C ve směsném roztoku 75 % KCl z výluhu bypassových odprašků a 25 % NaCl 95

Tab 32. Přehled vypočtených a změřených dob přeměny dihydrátu na hemihydrát při statickém způsobu přípravy v druhé verzi dehydratačního zařízení..... 101

Tab 33. Přehled vypočtených a změřených doby přeměny dihydrátu na hemihydrát pro dynamický způsobu přípravy – druhá verze dehydratačního zařízení..... 103

Tab 34. Přehled vypočtených a změřených doby přeměny dihydrátu na hemihydrát v roztoku $CaCl_2$ zobecněný vztah se zohledněnou molální koncentrací..... 104

Tab 35. Přehled vypočtených a změřených dob přeměny v roztoku NaCl 104

Tab 36. Přehled vypočtených a změřených doby přeměny dihydrátu na hemihydrát v roztoku $CaCl_2$ – poloprovozní verze dehydrátoru..... 105

Tab 37. Přehled změřených doby přeměny v roztoku 75 % KCl – 25 % NaCl a dob vypočtených upraveným vztahem (29)..... 107

Tab 38. Výsledky ověření upraveného vztahu (29) pro jiné poměry složek ve směsném dehydratačním roztoku 107

Přílohy

Příloha č. 1 „Užitný vzor CZ 22623 U1“

UŽITNÝ VZOR

(19) ČESKÁ REPUBLIKA

ÚŘAD PRŮMYSLOVÉHO VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: 2011 - 23860
(22) Přihlášeno: 28.01.2011
(47) Zapsáno: 29.08.2011

(11) Číslo dokumentu: **22623**
(13) Druh dokumentu: **U1**
(51) Int. Cl.: *C04B 11/02* (2006.01)

(73) Majitel:
Vysoké učení technické v Brně, Brno, CZ

(72) Původce:
Fridrichová Marcela Prof. Ing. CSc., Brno, CZ
Dvořák Karel Ing. Ph.D., Brno, CZ
Zlámal Petr Ing. Ph.D., Brno, CZ
Kalivoda Karel Ing., Letohrad, CZ
Novák Jan Ing., Šlapanice, CZ

(74) Zástupce:
Ing. Lucie Lunzarová, Mendlovo nám. 1a, Brno, 60300

(54) Název užitného vzoru:
Zařízení pro výrobu alfa-sádry

CZ 22623 U1

Úřad průmyslového vlastnictví v zápisném řízení nezjišťuje, zda předmět užitného vzoru splňuje podmínky způsobilosti k ochraně podle § 1 zák. č. 478/1992 Sb.

Zařízení pro výrobu α-sádry

Oblast techniky

Zařízení pro výrobu α–sádry, které zahrnuje vyhřívanou dehydratační nádobu s dehydratační komorou, do níž zasahuje míchací lopatka 8 upevněná na hnacím hřídeli 7 propojeném přes převodovku 2 s motorem 1.

Dosavadní stav techniky

V současnosti probíhá výroba α-sádry pouze tlakovou metodou v autoklávech, což je metoda, která poskytuje velice čistý (až 98%) α–$CaSO_4.1/2H_2O$. Jako autokláv je využívána tlaková nádoba, která je vyhřívána suchou („ostrou") párou. Vstupní surovina, sádrovec a ve většině případů i aditiva ovlivňující růst krystalů, např. kyselina citrónová, vinná, jablečná nebo karboxymethylcelulóza, je vyhřívána přiváděnou párou na teplotu cca 135 °C za mírného přetlaku 0,12 až 0,13 MPa. Kondenzát je odváděn ze dna autoklávu odkalovacími ventily. Po ukončení dehydratace je sádra rychle převezena do sušárny a posléze pomleta na požadovanou jemnost.

Nevýhodou tohoto postupu a zařízení je, že jeden pracovní cyklus je příliš dlouhý a proto je nutné používat soustavy autoklávů, což je finančně i prostorově nákladné.

Podstata technického řešení

Tuto nevýhodu do značné míry odstraňuje zařízení pro výrobu α–sádry, které zahrnuje vyhřívanou dehydratační nádobu s dehydratační komorou, do níž zasahuje míchací lopatka upevněná na hnacím hřídeli propojeném přes převodovku s motorem, přičemž podle tohoto technického řešení je dehydratační nádoba tvořena

- dvojitým dnem, jehož horní část je perforovaná a dolní část zahrnuje výpusť, s ventilem pro odvod odpadní vody,
- dvojitou stěnou, v jejímž meziprostoru je uspořádáno topné těleso pro ohřev dehydratační nádoby, a
- víkem,

přičemž dehydratační nádoba je napojena na přívod promývací vody.

Zařízení dále s výhodou zahrnuje teplotní čidlo, které zasahuje do dehydratační nádoby a umožňuje tak sledovat teplotní podmínky procesu.

Víko je s výhodou opatřeno manipulačním otvorem pro odběr vzorků, otvorem pro průchod hnacího hřídele, otvorem pro přívodní trubici promývací vody a otvorem pro vstup teplotního čidla.

Pro regulaci procesu je výhodné opatřit zařízení spínačem topného tělesa, který je propojený s topným tělesem a s teplotním čidlem.

Pro omezení tepelných ztrát a pro zvýšení bezpečnosti obsluhy je kolem dvojité stěny s odstupem uspořádaný vnější plášť.

Výroba v navrhovaném přístroji probíhá dehydratací sádrovce, který je umístěn v roztoku soli. Solný roztok silně snižuje tenzi vodní páry na povrchu zrn sádrovce a umožní tak uvolňování krystalové vody v kapalné formě. Vznikají tak hutné dobře vyvinuté krystaly, díky nimž dosahuje tato modifikace sádry výborných mechanických vlastností. Pokud by krystalová forma odcházela ve formě plynné, jako je tomu při výpalu sádrovce v běžné peci, docházelo by k masivní destrukci zrn vznikající sádry a výsledkem by byla běžná nízkopevnostní beta modifikace sádry.

Přehled obrázku na výkrese

Technické řešení je dále popsáno na základě příkladného provedení a s odkazy na výkres, kde na obr. 1 je schematicky znázorněno zařízení pro výrobu α–sádry podle tohoto technického řešení.

Popis příkladných provedení

Příkladné provedení podle tohoto technického řešení je zařízení pro výrobu α–sádry znázorněné na obr. 1, kde základem tohoto zařízení je dehydratační nádoba. Ta je tvořena dvojitou stěnou 17, dvojitým dnem 19 a víkem 11. Dvojitá stěna 17 je válcovitá a v meziprostoru je uspořádáno přímotopné těleso 18. Kolem dvojité stěny 17 dehydratační nádoby je navíc s odstupem uspořádán vnější plášť 16 pro tepelnou izolaci dehydratační komory. Dvojité dno 19 sestává z horní části, která je perforovaná, a dolní části, která je plná, ale opatřená výpustí 15 s ventilem a s připojenou neznázorněnou vývěvou. Horní perforovaná část dvojitého dna zajišťuje filtraci a odvod odpadní vody z dehydratační nádoby přes výpusť 15.

Uvnitř takto vymezené dehydratační nádoby se nachází dehydratační komora 21, do níž zasahuje míchací lopatka 8, uspořádaná na hnacím hřídeli 7, který je přes převodovku 2 poháněn motorem 1, nejlépe elektrickým. Víko 11 je opatřeno jednak otvorem pro průchod uvedeného hnacího hřídele 7, dále manipulačním otvorem 9 pro odběr vzorků, dále otvorem, kterým prochází přívodní trubice 10 pro přívod promývací vody, a jednak otvorem, kterým prochází teplotní čidlo 12, tedy v tomto případě teploměr Vertex. Zařízení pro výrobu α–sádry podle tohoto technického řešení je dále opatřeno ovládacími prvky, zejména zahrnuje spínač 3 motoru 1, spínač 6 topného tělesa 18, který je propojený s teplotním čidlem 12 a s kontrolkou 13 topení, a stavěcí šroub 4 pro regulaci výšky lopatky. Dehydratační nádoba je v tomto příkladném provedení uložena na nohách 20. Zásuvka 14 pro elektrický kabel je určena pro zapojení topného tělesa. Kontrolka 13 topení, uspořádaná na vnějším plášti 16 signalizuje aktuální stav sepnutí přímotopného tělesa 18.

Se zařízením se pracuje následovně: Do dehydratační nádoby se umístí dehydratační roztok, kterým může být roztok KCl, NaCl, $CaCl_2$ případně jiných chloridových solí nebo jejich směsí. Do roztoku se za stálého míchání vsype vsázka sádrovce. Směs se za stálého míchání zahřeje nad teplotu 100 °C, musí být však dodržena teplota pod bodem varu. V zahřáté směsi proběhne dehydratace sádrovce na alfa modifikaci hemihydrátu síranu vápenatého. Po ukončené dehydrataci je pracovní roztok odsát přes filtrační dno. Vsázka je za stálého vyhřívání dehydratační nádoby opakovaně promyta čistou vroucí vodou, která je opět odsávána filtračním dnem. Po promytí je produkt ponechán ve vytopené dehydratační nádobě a je usušen do vzduchosuchého stavu.

Dehydratační komora, která slouží k dehydrataci sádrovce, následně k jeho promytí a vysušení, je v tomto zařízení vyhřívána po celém obvodu dvojité stěny 17, tudíž výrazně rovnoměrněji než v dosavadních zařízeních, 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 hemihydrát–dihydrát, a tím výrazně omezí pravděpodobnost zhoršení kvality produktu v důsledku dílčí hydratace a následné dehydratace na β-formu při transportu do sušárny. Navrhovaný postup dehydratace sádrovce v roztoku vhodné soli za atmosférického tlaku lze použít jako alternativní způsob k dosavadním známým postupům realizovaným pomocí autoklávu. Přidáním malého množství vhodné soli se dosáhne snížení napětí vodní páry na povrchu sádrovcových částic. Krystalová voda se pak může uvolňovat v kapalné formě. Takto lze použít chlorid vápenatý, hořečnatý, draselný, sodný a další. Tímto způsobem vznikající sádra je tvořena prizmatickými, hutnými, dobře vyvinutými krystalky α–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, který by způsobil částečnou rehydrataci na sádrovec s následným vznikem β–sádry.

Zařízení bylo popsáno na základě příkladného provedení, ale je zřejmé, že jsou možné i další varianty, například místo přímotopného tělesa může být využit i jiný způsob ohřevu stěny de-

hydratační komory, například párou vháněnou do meziprostoru dvojité stěny 17. Také míchací lopatka 8 může být nahrazena jiným způsobem promíchávání, případně může mít jiný, než zobrazený tvar, nebo může být uložena excentricky vzhledem k ose dehydratační komory a podobně.

NÁROKY NA OCHRANU

1. Zařízení pro výrobu α–sádry, které zahrnuje vyhřívanou dehydratační nádobu s dehydratační komorou (21), do níž zasahuje míchací lopatka (8) upevněná na hnacím hřídeli (7) propojeném přes převodovku (2) s motorem (1), **vyznačující se tím**, že dehydratační nádoba je tvořena

- dvojitým dnem (19), jehož horní část je perforovaná a dolní část zahrnuje výpusť (15) s ventilem pro odvod odpadní vody,
- dvojitou stěnou (17), v jejímž meziprostoru je uspořádáno topné těleso (18) pro ohřev dehydratační nádoby, a
- víkem (11),

přičemž dehydratační nádoba je napojena na přívod promývací vody.

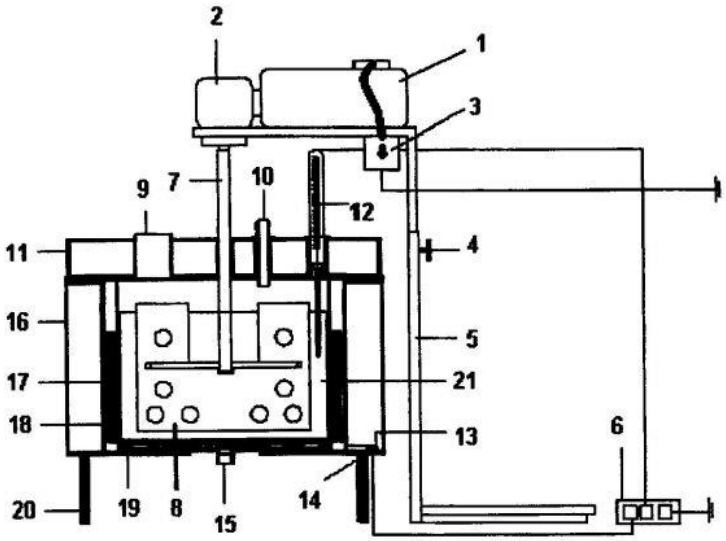
2. Zařízení podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že dále zahrnuje teplotní čidlo (12), které zasahuje do dehydratační nádoby.

3. Zařízení podle nároku 1 nebo 2, **vyznačující se tím**, že víko (11) je opatřeno manipulačním otvorem (9) pro odběr vzorků, otvorem pro průchod hnacího hřídele, otvorem pro přívodní trubici (10) promývací vody a otvorem pro vstup teplotního čidla (12).

4. Zařízení podle nároku 2 nebo 3, **vyznačující se tím**, že dále zahrnuje spínač (6) topného tělesa (18), propojený s topným tělesem (18) a s teplotním čidlem (12).

5. Zařízení podle kteréhokoli z předcházejících nároků, **vyznačující se tím**, že kolem dvojité stěny (17) je s odstupem uspořádaný vnější plášť (16).

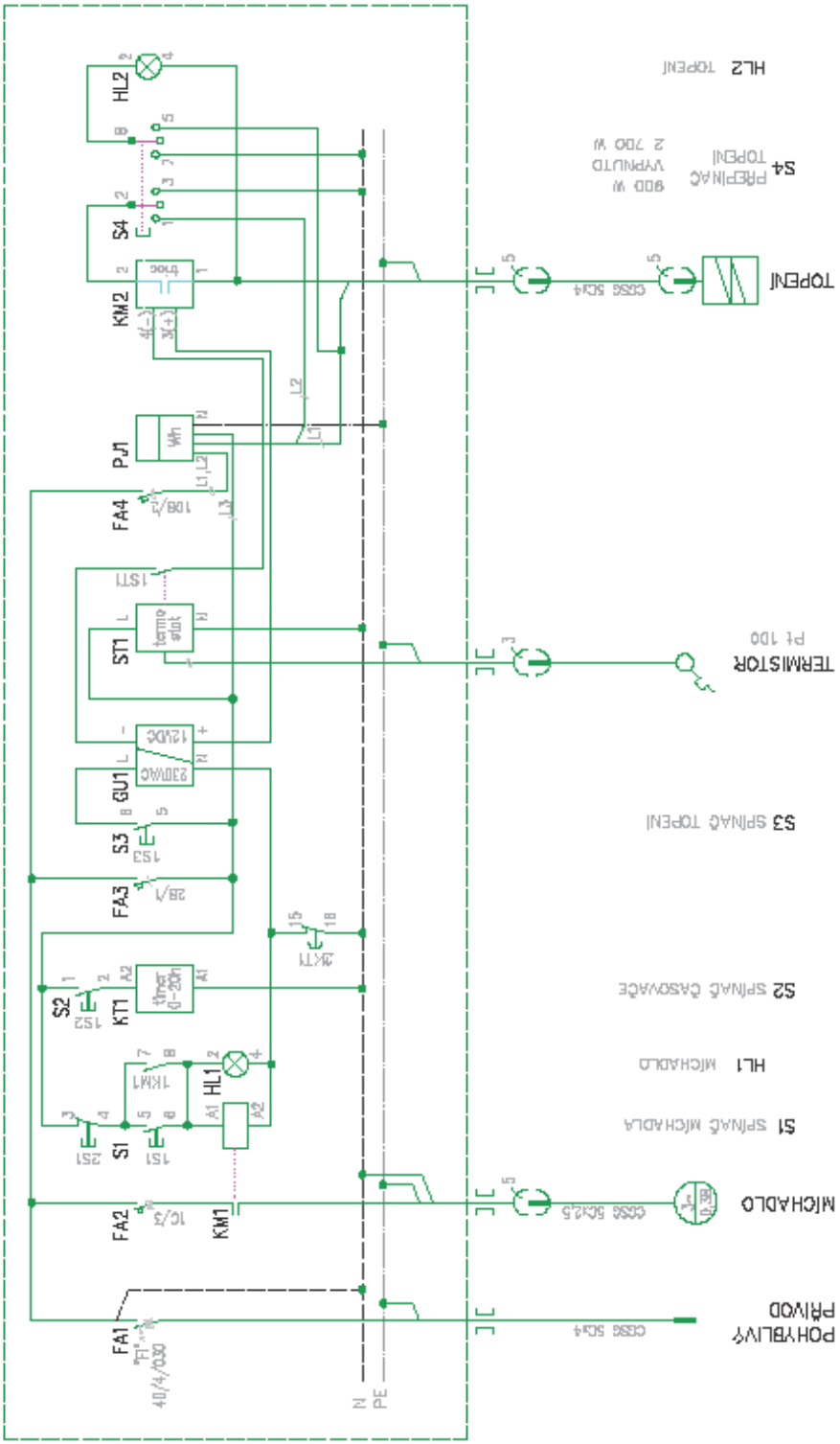
1 výkres



Obr. 1

Konec dokumentu

Příloha č. 2 Schéma zapojení řídící jednotky poloprovozní verze dehydrátoru



Příloha č. 3 „Užitný vzor CZ 26914 U1“

UŽITNÝ VZOR

(11) Číslo dokumentu:
26 914
(13) Druh dokumentu: **U1**
(51) Int. Cl.:
F26B 17/00 (2006.01)
F26B 25/04 (2006.01)

(19) ČESKÁ REPUBLIKA

ÚŘAD PRŮMYSLOVÉHO VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **2013-29015**
(22) Přihlášeno: **27.12.2013**
(47) Zapsáno: **12.05.2014**

(73) Majitel:
Vysoké učení technické v Brně, Brno, CZ
Rosomac s.r.o., Brno - Kohoutovice, CZ

(72) Původce:
Ing. Karel Dvořák, Ph.D., Brno - Židenice, CZ
prof. Ing. Marcela Fridrichová, CSc., Brno - Kohoutovice, CZ
Ing. Dominik Gazdič, Ph.D., Ostrava, CZ

(74) Zástupce:
KANIA, SEDLÁK, SMOLA
Patentová a známková kancelář, Ing. Jiří Malůšek, Mendlovo nám. 1a, 603 00 Brno

(54) Název užitného vzoru:
Jednokomorové dehydratační zařízení

CZ 26914 U1

Úřad průmyslového vlastnictví v zápisném řízení nezjišťuje, zda předmět užitného vzoru splňuje podmínky způsobilosti k ochraně podle § 1 zák. č. 478/1992 Sb.

Jednokomorové dehydratační zařízení

Oblast techniky

Technické řešení se týká jednokomorového dehydratačního zařízení k výrobě alfa sádry.

Dosavadní stav techniky

Alfa sádrou je vysoce kvalitní produkt, určený k výrobě samonivelačních podlahových směsí. Je chemicky totožná s běžnou stavební sádrou, avšak liší se morfologií jejich zrn. Díky odlišné morfologii dosahuje řádově lepších pevnostních parametrů. Morfologie tohoto typu sádry je daná odlišným způsobem výroby, kdy dehydratovaná voda odchází v kapalné formě a zrna vzniklého produktu zůstávají morfologicky dobře vyvinuta a nepoškozena. V současnosti probíhá výroba alfa sádry běžně v tlakových nádobách, tzv. autoklávech.

Alfa sádra je v současné době vyráběna beztlakově, kdy je kapalné prostředí o dostatečné teplotě zajišťováno roztokem solí. Tento princip je ve světě velmi omezeně využíván pro výrobu ultrakvalitních zubařských sáder. Z důvodu finanční náročnosti spojené s používáním solí pro přípravu dehydratačního média, se však jedná o maloobjemovou výrobu.

Cílem technického řešení je představit dehydratační zařízení určené k levné a vysokoobjemové výrobě alfa sádry.

Podstata technického řešení

Výše zmíněné nedostatky odstraňuje do značné míry jednokomorové dehydratační zařízení, jehož podstata spočívá v tom, že je tvořeno dehydrátorem s v něm uloženým míchadlem propojeným s pohonnou jednotkou, dále řídící stanicí, jímací nádobou a teplovodním generátorem, přičemž dehydrátor je tvořen vnitřním nerezovým pláštěm obklopeným krycím vnějším pláštěm ve spodní části opatřeným dnem a v horní části opatřeným lemem na němž je uloženo víko, kde dno je na vnitřní straně dehydrátoru opatřeno prstencem na němž je uloženo filtrační dno tvořené horním děrovaným plechem a spodním děrovaným plechem mezi nimiž je umístěna filtrační vložka, a kde filtrační dno je dále na své horní ploše opatřeno ložiskem pro uložení dolního konce hřídele míchadla.

Ve výhodném provedení je míchadlo provedeno jako pásové míchadlo tvořené alespoň jednou šroubovicí opatřenou stírátky a v dolní části zakřivenými lopatkami.

V jiném výhodném provedení je v místě styku vnějšího pláště s horním lemem a dnem jsou spoje zatěsněny tmelem.

V jiném výhodném provedení je opatřeno čtvercovým otvorem opatřeným jednoduchým čtvercovým víkem.

V jiném výhodném provedení je pohonná jednotka k dehydrátoru připevněna pomocí držáku umístěného na víku dehydrátoru.

V jiném výhodném provedení je filtrační vložka z tkaného materiálu nebo polyamidového technického síta typu UHELON 130T.

V jiném výhodném provedení je filtrační vložka jednostranně přitěsněna k hornímu děrovanému plechu.

V jiném výhodném provedení jsou svislá stírátka ke šroubovicím uchycena kyvně.

V jiném výhodném provedení jsou šroubovice k hřídeli přichyceny tyčemi rozmístěnými rovnoměrně po celé délce míchadla.

V jiném výhodném provedení jsou zakřivené lopatky opatřeny nezobrazenou stírací gumou.

V jiném výhodném provedení je dolním koncem hřídele míchadla výměnný čep.

V jiném výhodném provedení je dehydrátor mezi vnitřním pláštěm a vnějším pláštěm opatřen topením.

V jiném výhodném provedení je jímací nádoba přes dno propojena s dehydrátorem pomocí hadice.

V jiném výhodném provedení je teplovodní generátor elektrický nebo využívající odpadní teplo.

Přehled obrázků na výkrese

Technické řešení bude dále přiblíženo pomocí výkresů, kde obr. 1 představuje jednokomorové dehydratační zařízení podle technického řešení s dehydrátorem zobrazeným v řezu, obr. 2 představuje detailní řez dehydrátorem dehydratačního zařízení podle technického řešení a obr. 2 představuje detail míchadla dehydratačního zařízení podle technického řešení.

Příklad provedení technického řešení

Na obr. 1 je představeno dehydratační zařízení 1 podle technického řešení tvořené dehydrátorem 2 s v něm uloženým míchadlem 3 propojeným s pohonnou jednotkou 4, řídící stanicí 5, jímací nádobou 6 a teplovodním generátorem 7.

Jak je podrobněji představeno na obr. 2, dehydrátor 2 je tvořen vnitřním nerezovým pláštěm 8 stočeným do tvaru roury, ke kterému je zespod přisazeno dno 9 s nohama 10. Dno 9 je uprostřed opatřeno nezobrazeným otvorem s přisazeným nerezovým kolenem 11 s nerezovým kulovým ventilem 12. Po obvodu dna 9 jsou provedeny nezobrazené otvory se závity pro přišroubování vnějšího krycího pláště 13 obklopujícího zevně vnitřní nerezový plášť 8. Vnější krycí plášť 13 je v představeném provedení zhotoven z plechu tloušťky 0,8 mm a stočený do tvaru válce. Ten působí jako tepelná izolace a ochrana uživatele před možným popálením. Na horní hraně vnitřního nerezového pláště 8 a horní hraně vnějšího krycího pláště 13 je usazen horní lem 14. Vnější krycí plášť 13 je s horním lemem 14 a dnem 9 výhodně propojen a zatěsněn speciálním tmelem označovaným jako LOXEAL. Lem 14 je po svém obvodu opatřen nezobrazenými otvory se závity, určenými k uchycení krycího pláště 13. Horní strana lemu 14 je dále opatřena závitovými tyčemi 15, v představeném případě třemi, pro uchycení víka 16 a držáku 17 pohonné jednotky 4.

Rozměr dehydrátoru 2 je dán normou pro míchací zařízení ČSN 69 1029 v kapitole „Pásové míchadlo - Hlavní rozměry". Nerezová roura vytvořená jako vnitřní plášť 8 má vnější průměr 254 mm s tloušťkou stěny 2 mm. Vnitřní objem dehydrátoru 2 je 20 litrů. Průměr dna 9 je 354 mm o tloušťce 8 mm. Lem 14 je o vnitřním průměru 254 mm a vnějším průměru 354 mm.

Víko 16 je dvojstěnné a v představeném případě opatřené sedmi nezobrazenými kruhovými otvory a průměrem 354 mm. Tři otvory jsou souosé se závitovými tyčemi 15, určené k jejich vsunutí a tedy k pevnému propojení víka 16 s lemem 14. Další čtyři otvory jsou provedeny v čelní ploše víka 16, z nichž jeden je proveden v ose dehydrátoru 2 a další je čtvercový. Otvor provedený v ose dehydrátoru 2 slouží k průchodu hřídele 18 míchadla 3, podrobně zobrazeného na obr. 3. Jeden z otvorů je opatřen kolenem 19 ukončeným vrapováním pro nasazení nezobrazené hadice. Jiný z otvorů slouží k usazení teploměru 20. Čtvercový otvor opatřený jednoduchým čtvercovým víkem je určen k odběru vzorků a k dávkování surovin do dehydrátoru 2.

Pohonná jednotka 4 s převodovkou je k dehydrátoru 2 připevněna pomocí držáku 17. Tento způsob jejího uchycení zajišťuje přesné vedení míchadla 3 a dokonalý přenos krouticího momentu do míchané směsi.

Dno 9 je na vnitřní straně dehydrátoru 2 opatřeno prstencem 21, na němž je uloženo filtrační dno 22 zhotovené z horního děrovaného plechu 23 a spodního děrovaného plechu 24. V představeném případě je tloušťka horního děrovaného plechu 23 4 mm a spodního děrovaného plechu 24

0,8 mm. Horní děrovaný plech 23 je dále opatřen nezobrazenými otvory se závity pro přišroubování spodního děrovaného plechu 24. Mezi plechy 23 a 24 je umístěna filtrační vložka 25.

Filtrační vložka 25 je z tkaného materiálu, výhodně polyamidového technického síta typu „UHELON 130T". Velikost oček takového síta je 42 μm, tloušťka vlákna je 30 μm a podíl volné plochy síta je 30 %. Filtrační vložka 25 je jednostranně přitěsněna k hornímu děrovaného plechu 23 např. pomocí silikonového tmelu.

Prstenec 21 má v představeném případě vnitřní průměr 220 mm a vnější průměr 250 mm.

Filtrační dno 22 je na své horní ploše dále opatřeno ložiskem 32 pro uložení míchadla 3.

Jak je patrné z obr. 3, míchadlo 3 je provedeno jako pásové míchadlo se dvěma šroubovicemi 27 opatřenými stírátky 28 a v dolní části doplněné míchadlem se zakřivenými lopatkami 29, např. typu Pfaudler. Šroubovic 27 může být i jiný počet. Svislá stírátka 28 jsou ke šroubovicím 27 uchycena kyvně.

Výška míchadla 3 je 365 mm, což je v představeném případě 1,5násobek jeho průměru. Stoupavost šroubovice 27 je v představeném případě 250 mm. Průměr válce opisovaného šroubovicí 27 je 238 mm. Šroubovice 27 jsou vyrobeny z plechu tloušťky 3 mm a šířky 25 mm. Šroubovice 27 jsou k hřídeli 18 přichyceny tyčemi 30 rozmístěnými rovnoměrně po celé délce míchadla 3.

Zakřivené lopatky 29 jsou určeny k rozhánění suspenze v radiálním směru ke stěnám dehydrátoru 2 a šroubovice 27 k transportu suspenze k hladině, kde se obrací a podél hřídele 18 putuje zpět ke dnu dehydrátoru 2. Zakřivené lopatky 29 jsou opatřeny nezobrazenou stírací gumou.

Dolní konec hřídele 18 míchadla 3 je výhodně opatřen nezobrazeným výměnným čepem uloženým v misce ložiska 32. Důvodem takového uspořádání je vznik jednoduchého a snadno vyměnitelného ložiska 32 z důvodu vysoce abrazivního účinku míchané suspenze.

V posunu míchadla 3 v ose směrem nahoru není bráněno, protože v tomto směru není na hřídel 18 vyvíjen žádný tlak.

Dehydrátor 2 je mezi vnitřním pláštěm 8 a vnějším pláštěm 13 opatřen nezobrazeným topením.

Jak již bylo zmíněno výše, je pro důkladné promytí dehydratační zařízení 1 opatřeno jímací nádobou 6 k zachycení odsátého solného roztoku. Jímací nádoba 6 je s dehydrátorem 2 propojena chemicky odolnou hadicí 33 s nezobrazenými rychlospojkami. Objem jímací nádoby 6 je u představeného řešení 21 litrů a je provedena z nerezové oceli.

Řídící stanice 5 slouží k řízení činnosti jednokomorového dehydratačního zařízení 1 podle technického řešení.

Teplovodní generátor 7 je určen k přípravě dostatečného množství promývací vody. Teplovodní generátor 7 může být elektrický nebo využívat odpadní teplo.

Způsob práce na jednokomorovém dehydratačním zařízení 1 podle technického řešení je popsán níže:

Dehydrátor 2 se naplní směsí roztoku soli a sádrovce, který se za neustálého míchání uvede na teplotu těsně pod bodem varu solného roztoku, cca 105 °C. Po dokončení dehydratace, tedy separace kapaliny od pevné hmoty, se aktivuje jeho odsávání přes filtrační dno 22. Roztok je zachycen v jímací nádobě 6 a pevná hmota zůstává v dehydrátoru 2. Dehydrátor 2 je poté naplněn čistou vodou z teplovodního generátoru 7 a vzniklá suspenze promíchána a opět prosita. Roztok je opět zachycen v jímací nádobě 6, přičemž pevná hmota zůstává v dehydrátoru 2. Ta je v dehydrátoru 2 následně při teplotě 110 °C vysušena. Doba sušení závisí na množství sádry a může být od šesti do sedmi hodin.

Výhodou představeného jednokomorového dehydratačního zařízení 1 podle technického řešení oproti stavu techniky je, že umožňuje v jednom pracovním procesu provádět všechny kroky nutné pro výrobu kvalitní hemihydrátové sádry v roztoku soli. Zařízení tedy umožňuje dehydrataci, promytí i vysušení produktu. Jinou výhodou je možnost zpracování obtížně využitelných

chloridových odprašků, které vznikají při výrobě cementu. Sádra z takového zařízení může být využívána pro výrobu suchých maltových směsí a podlahových materiálů.

NÁROKY NA OCHRANU

1. Jednokomorové dehydratační zařízení, **vyznačující se tím**, že je tvořeno dehydrátorem (2) s v něm uloženým míchadlem (3) propojeným s pohonnou jednotkou (4), dále řídicí stanicí (5), jímací nádobou (6) a teplovodním generátorem (7), přičemž dehydrátor (2) je tvořen vnitřním nerezovým pláštěm (8) obklopeným krycím vnějším pláštěm (13) ve spodní části opatřeným dnem (9) a v horní části opatřeným lemem (14), na němž je uloženo víko (16), kde dno (9) je na vnitřní straně dehydrátoru (2) opatřeno prstencem (21), na němž je uloženo filtrační dno (22) tvořené horním děrovaným plechem (23) a spodním děrovaným plechem (24), mezi nimiž je umístěna filtrační vložka (25), a kde filtrační dno (22) je dále na své horní ploše opatřeno ložiskem (32) pro uložení dolního konce hřídele (18) míchadla (3).

2. Jednokomorové dehydratační zařízení podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že míchadlo (3) je provedeno jako pásové míchadlo tvořené alespoň jednou šroubovicí (27) opatřenou stírátky (28) a v dolní části zakřivenými lopatkami (29).

3. Jednokomorové dehydratační zařízení podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že v místě styku vnějšího pláště (13) s horním lemem (14) a dnem (9) jsou spoje zatěsněny tmelem.

4. Jednokomorové dehydratační zařízení podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že víko (16) je opatřeno čtvercovým otvorem opatřeným jednoduchým čtvercovým víkem.

5. Jednokomorové dehydratační zařízení podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že pohonná jednotka (4) je k dehydrátoru (2) připevněna pomocí držáku (17) umístěného na víku (16) dehydrátoru (2).

6. Jednokomorové dehydratační zařízení podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že filtrační vložka (25) je z tkaného materiálu nebo polyamidového technického síta typu UHELON 130T.

7. Jednokomorové dehydratační zařízení podle nároku 1 nebo 2, **vyznačující se tím**, že filtrační vložka (25) je jednostranně přitěsněna k hornímu děrovanému plechu (23).

8. Jednokomorové dehydratační zařízení podle nároku 2, **vyznačující se tím**, že svislá stírátka (28) jsou ke šroubovicím (27) uchycena kyvně.

9. Jednokomorové dehydratační zařízení podle nároku 2, **vyznačující se tím**, že šroubovice (27) jsou k hřídeli (18) přichyceny tyčemi (30) rozmístěnými rovnoměrně po celé délce míchadla (3).

10. Jednokomorové dehydratační zařízení podle nároku 2, **vyznačující se tím**, že zakřivené lopatky (29) jsou opatřeny nezobrazenou stírací gumou.

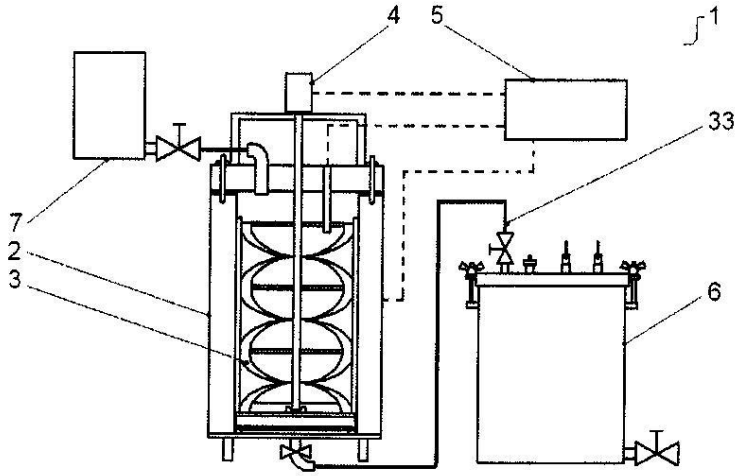
11. Jednokomorové dehydratační zařízení podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že dolním koncem hřídele (18) míchadla (3) je výměnný čep (31).

12. Jednokomorové dehydratační zařízení podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že dehydrátor (2) je mezi vnitřním pláštěm (8) a vnějším pláštěm (13) opatřen topením.

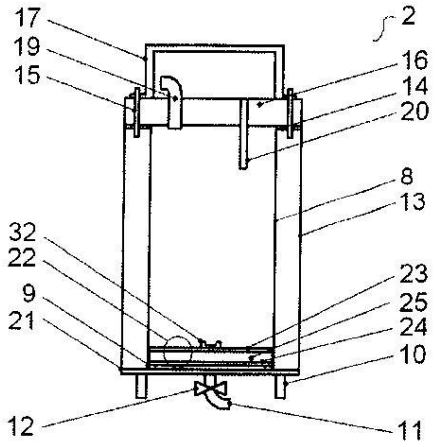
13. Jednokomorové dehydratační zařízení podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že jímací nádoba (6) je přes dno (9) propojená s dehydrátorem (2) pomocí hadice (33).

14. Jednokomorové dehydratační zařízení podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že teplovodní generátor (7) je elektrický nebo využívající odpadní teplo.

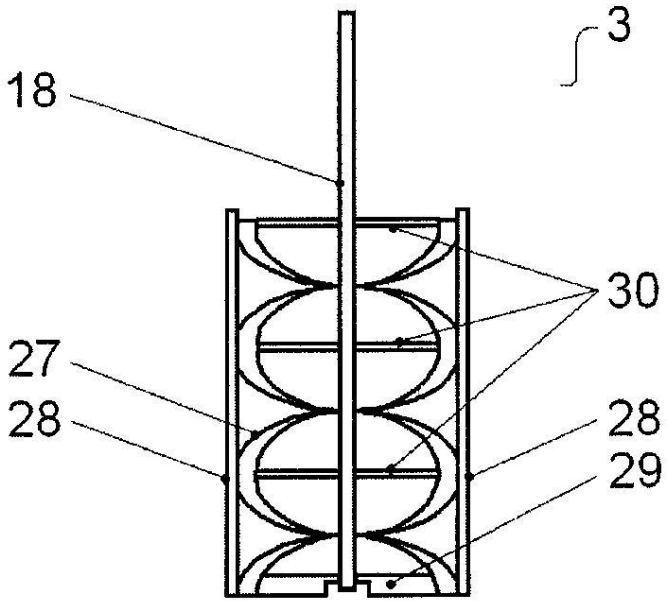
2 výkresy



Obr. 1



Obr. 2



Obr. 3

Konec dokumentu