



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

ANORGANICKÝ TEPELNĚIZOLAČNÍ MATERIÁL PRO ZDÍČÍ PRVKY

INORGANIC THERMAL INSULATION MATERIAL FOR MASONRY ELEMENTS

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Martin Sedlačík

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

doc. Ing. Tomáš Opravil, Ph.D.

BRNO 2020

Zadání diplomové práce

Číslo práce: FCH-DIP1510/2019 Akademický rok: 2019/20
Ústav: Ústav chemie materiálů
Student: **Bc. Martin Sedlačík**
Studijní program: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů
Studijní obor: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů
Vedoucí práce: **doc. Ing. Tomáš Opravil, Ph.D.**

Název diplomové práce:

Anorganický tepelněizolační materiál pro zdící prvky

Zadání diplomové práce:

Jedním ze současných trendů ve stavebnictví je zacílení na zdící prvky s velmi dobrými tepelně izolačními vlastnostmi. Těch je v současnosti dosahováno především kombinací klasických zdících materiálů s polymerními izolacemi. Tento trend může být do budoucna ne příliš vhodný, neboť následná „recyklace“ takových zdících prvků bude velice obtížná. Cílem diplomové práce je navrhnout a otestovat vhodné výhradně anorganické materiály jako tepelnou izolaci ve zdících prvcích. Testy budou probíhat na pálených cihlách. Diplomová práce se bude zabývat i realitou navrženého řešení ve výrobních podmínkách.

Termín odevzdání diplomové práce: 29.5.2020:

Diplomová práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu. Toto zadání je součástí diplomové práce.

Bc. Martin Sedlačík
student(ka)

doc. Ing. Tomáš Opravil, Ph.D.
vedoucí práce

doc. Ing. František Šoukal, Ph.D.
vedoucí ústavu

V Brně dne 31.1.2020

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
děkan

ABSTRAKT

Diplomová práce se zabývá výrobou pěnového skla a zkoumá možnosti využití tohoto materiálu jako anorganické tepelně izolační výplně pálených dutinových cihel. Pěnové sklo bylo připraveno práškovou spékací metodou z odpadního obalového skla za použití vápence a grafitu jako pěnicích činidel. Po analýze vstupních surovin byl zkoumán vliv složení výchozí směsi a jednotlivých procesních parametrů na objemovou hmotnost, velikost pórů a morfologii pěnového skla. V neposlední řadě byly testovány možné způsoby výroby termoizolačních cihel přípravou pěnového skla přímo v dutinách pálených dutinových cihel.

ABSTRACT

This master's thesis deals with preparation of foam glass and explores the possibilities of utilization of this material as an inorganic thermal insulating filler of fired hollow bricks. Foam glass was prepared via powder sintering method from waste packaging glass, using limestone and graphite as foaming agents. After initial analysis of raw materials, the effect of mixture composition and different processing parameters on bulk density, pore size and morphology of foam glass was investigated. Last but not least, different ways of manufacturing thermal insulating bricks, by preparation of foam glass directly in the cavities of fired hollow bricks, were tested.

KLÍČOVÁ SLOVA

Tepelně izolační materiály, pěnové sklo, zdící prvky

KEYWORDS

Thermal insulating materials, foam glass, masonry elements

SEDLAČÍK, Martin. *Anorganický tepelněizolační materiál pro zdící prvky*. Brno, 2020. Dostupné také z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/124224>. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav chemie materiálů. Vedoucí práce Tomáš Opravil.

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracoval samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citoval. Diplomová práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího diplomové práce a děkana VUT.

.....
Martin Sedlačík

Poděkování

Rád bych poděkoval vedoucímu mé diplomové práce doc. Tomáši Opravilovi, Ph.D. za odborné vedení, ochotu a věnovaný čas. Dále bych také chtěl poděkovat Ing. Jakubovi Palovčíkovi, za poskytnuté cenné rady.

OBSAH

ABSTRAKT.....	3
Abstract	3
1 ÚVOD	7
2 TEORETICKÁ ČÁST.....	8
2.1 Tepelně izolační stavební prvky	8
2.1.1 Současný vývoj v oblasti termoizolačních cihel	8
2.2 Sklo.....	11
2.3 Výroba skla.....	12
2.4 Základní druhy skel	13
2.4.1 Sodno-vápenaté sklo.....	13
2.4.2 Olovnaté sklo.....	14
2.4.3 Boro-silikátové sklo	14
2.5 Recyklace skla	14
2.5.1 Využití odpadního skla.....	15
2.6 Pěnové sklo.....	16
2.7 Vlastnosti pěnového skla	17
2.8 Výroba pěnového skla	18
2.9 Pěnicí činidla	20
2.9.1 Neutralizační pěnicí činidla.....	20
2.9.2 Redoxní pěnicí činidla.....	21
3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST.....	24
3.1 Použité suroviny a chemikálie	24
3.2 Příprava vzorků.....	24
3.3 Laserová difrakce	25
3.4 Rentgenová fluorescenční spektrometrie.....	26
3.5 Rentgenová difrakční analýza	26
3.6 TG-DTA analýza	27
3.7 Optická mikroskopie.....	27
3.8 Stanovení objemové hmotnosti	28
3.9 Stanovení průměrné velikosti pórů obrazovou analýzou	28
3.10 Výroba termoizolačních cihel.....	28
3.11 Stanovení pevnosti v tlaku.....	29
4 VÝSLEDKY A DISKUZE	30
4.1 Analýza vstupních surovin	30
4.1.1 Sklo.....	30
4.1.2 Vápenec	31
4.1.3 Grafit	32
4.1.4 Vodní sklo	33

4.2	Příprava pěnového skla s využitím vápence jako pěnicí složky.....	33
4.2.1	Vliv přítomné vlhkosti na vlastnosti pěnového skla	33
4.2.2	Vliv velikosti částic skleněné moučky na vlastnosti pěnového skla	35
4.2.3	Vliv teploty výpalu na vlastnosti pěnového skla.....	37
4.2.4	Vliv doby výpalu na vlastnosti pěnového skla.....	40
4.3	Příprava pěnového skla s využitím grafitu jako pěnicí složky	43
4.3.1	Vliv teploty výpalu na vlastnosti pěnového skla.....	43
4.3.2	Vliv přídatku alkálií na vlastnosti pěnového skla	43
4.4	Výroba termoizolačních cihel.....	47
4.5	Mechanické vlastnosti připravených výplní	50
5	ZÁVĚR	52
6	Seznam literatury	53
7	Seznam použitých symbolů a zkratk	58
8	Přílohy	59

1 ÚVOD

Již v minulosti vedly snahy o snížení energetické náročnosti budov výrobce stavební keramiky k omezení výroby tradičních plných cihel na úkor cihel dutinových či děrovaných, které se staly dominantním zdícím prvkem při stavbě komerčních budov. Vzhledem ke stále zvyšujícím se nárokům kladeným právě v této oblasti, se již ovšem tepelně izolační vlastnosti prostých dutinových cihel jeví jako nedostatečné a vývoj v oblasti tepelně izolačních materiálů je tak stále aktuálním tématem především v souvislosti se stavbou nízkoenergetických či pasivních budov. Splnění těchto přísných požadavků je při stavbě budov tradičně dosaženo využitím dodatečné vnější či vnitřní vrstvy materiálu s dobrými tepelně izolačními vlastnostmi. Jedním ze zajímavých a v současné době rychle se rozvíjejících směrů je výroba zdících bloků se zabudovanou tepelnou izolací ve vnitřních dutinách cihly. Tento přístup vede ke zlepšení tepelně izolačních vlastností vyráběných zdících prvků, odstranění nutnosti použití dodatečné tepelné izolace a tedy zjednodušení a zrychlení samotné stavby. Zlepšení izolačních vlastností cihlářských výrobků pak v neposlední řadě vede ke snížení nutné tloušťky použitého zdiva při dosažení stejných vlastností, což má za následek snížení enviromentálních dopadů spojených se spotřebou primárních surovin cihlářského průmyslu a také k otevření případných nových architektonických možností při konstrukci budov.

K docílení zlepšení tepelně izolačních vlastností vyplněním dutin cihel je v současné době ovšem využíváno organických izolačních materiálů, jejichž předním představitelem je expandovaný polystyren, či anorganických materiálů, mezi kterými dominuje minerální vata. Použití těchto materiálů ovšem vyžaduje přítomnost organických pojiv. Tento přístup s sebou přináší komplikace především v oblasti požární odolnosti a recyklovatelnosti těchto výrobků. Intenzivně zkoumaná je u těchto stavebních prvků jejich životnost a schopnost dlouhodobého zachování vlastností především při jejich použití v klimaticky nepříznivých oblastech.

Stále širší uplatnění v oblasti tepelné izolace nachází pěnové sklo. Tento materiál je atraktivní především díky své neobvykle dlouhé životnosti, nízké nasákavosti a vysoké mechanické, chemické a tepelné odolnosti. Jelikož se sklo řadí mezi materiály zcela recyklovatelné a při produkci pěnového skla lze využít jak odpadního skla, tak celé řady dalších sekundárních surovin, jedná se také o materiál příznivý z hlediska enviromentálního.

Tato práce si klade za cíl prozkoumat možnosti využití pěnového skla při výrobě zdících prvků bez nutnosti využití organických složek. Práce je zaměřená především na přípravu a charakterizaci různých druhů pěnového skla, zkoumání možností využití pěnového skla za účelem zlepšení tepelně izolačních vlastností. V neposlední řadě je řešena i reálnost případné průmyslové výroby takových tepelně izolačních zdících prvků.

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Tepelně izolační stavební prvky

Pálené keramické cihly představují jeden z nejstarších a zároveň nejpoužívanějších stavebních materiálů. Počátky jejichž použití se datují již do dob starověkého Egypta a během 19. století se z nich díky zavedení mechanizované masové výroby stal nejpoužívanější stavební materiál pro komerční stavbu budov. V průběhu 20. století zaznamenala jejich výroba značný technologický pokrok, jak ve snaze snížit náklady na jejich výrobu, tak ve vývoji lehkých zdících prvků s dobrými především tepelně izolačními vlastnostmi [1].

Snahy o zlepšení tepelně izolačních vlastností se ubíraly dvěma směry:

- Zvětšování dutin uvnitř perforovaných cihel a současná výroba rozměrnějších bloků za účelem snížení hmotnosti, zvýšení efektivity výroby a snížení celkových nákladů.
- Využití porézních materiálů při výrobě cihel

Díky zvyšujícím se energetickým a ekologickým nárokům a strategiím Evropské unie v oblasti trvale udržitelného rozvoje, je v současné době kladen stále větší důraz na stavbu nízkoenergetických a pasivních budov. Při stavbě budov je i přes značný technologický pokrok obtížné najít materiál, který tyto požadavky splňuje jak v oblastech mechanických, tak i tepelně izolačních vlastností. Proto je ve stavebnictví využíváno dodatečných izolačních materiálů pro zlepšení energetické bilance budov. Tohoto je tradičně dosahováno pomocí vnějšího či vnitřního opláštění nosné konstrukce vrstvou izolačních materiálů. Tento přístup ovšem prodlužuje a komplikuje jak samotnou stavbu budov, tak i její návrh [1], [2], [3].

Především z tohoto důvodu tak nabývá v současnosti na popularitě stavba monolitických konstrukcí, s využitím převážně jednoho materiálu, který splňuje jak mechanické, tak tepelně izolační požadavky. Komerční využití z takovýchto materiálů nacházejí v současnosti především lehčené betony, pórobeton a termoizolační cihly [3].

2.1.1 Současný vývoj v oblasti termoizolačních cihel

V současné době tvoří drtivou většinu komerčně vyráběných cihel, cihly dutinové, děrované či lehčené. Funkci izolantu v těchto dutinách přirozeně plní v nich obsažený vzduch. Ačkoli je vzduch dobrým tepelným izolantem, tak vzhledem k jeho schopnosti přenosu tepla vedením, prouděním a sáláním, se jeho skutečné izolační vlastnosti značně snižují a většina pevných izolačních materiálů tak dosahuje nižší tepelné vodivosti, než je ekvivalentní hodnota tepelné vodivosti vzduchu, pohybuujícího se dutinami ve zdících blocích [1].

V posledních deseti letech byla provedena řada jak numerických, tak experimentálních studií [1]–[6], zabývajících se návrhem, výrobou a optimalizací zdících prvků jejichž dutiny jsou vyplněny dalším izolačním materiálem za účelem zlepšení jejich tepelných vlastností. Jedná se jak o organické, tak i anorganické materiály doplněné organickými pojivy.

Zkoumanými materiály byly především:

- **Expandovaný perlit.** Perlit je vulkanické sklo s relativně vysokým obsahem vázané vody. Při jeho zahřátí na teplotu 760–110 °C dochází k jeho měknutí, odpaření vázané vody a následné expanzi až na dvacetinásobek jeho původního objemu. Jedná se o bílý, vysoce porézní materiál, který nachází využití především ve formě agregátu ve stavebním průmyslu, zemědělství, farmacii či metalurgii [7], [8].

- **Polyuretanová pěna.** Jedná se o široce využívaný izolační materiál, který vzniká reakcí polyisokyanátů a polyolů. Existují jak polyuretanové pěny s otevřenou i uzavřenou strukturou. K termoizolačním účelům je využíváno především pěn s převážně uzavřenou porézní strukturou, jelikož tyto pěny neumožňují pohyb vzduchu jejich strukturou a eliminují tak vedení tepla prouděním. Mezi jejich zásadní nevýhody ovšem patří jejich hořlavost a relativně krátká životnost [1].
- **Expandovaný polystyren.** Výchozí surovinou pro výrobu expandovaného polystyrenu, je zpěňovatelný polystyren vyrobený suspenzní polymerací styrenu. Nadouvadlem je zde pentan, který je obsažen v množství 5–7 %. Polystyrenové perly jsou nejprve předpěněny působením syté vodní páry. Poté jsou uskladněny za účelem umožnění difuze vzduchu do vzniklých pórů a vyrovnání podtlaku v pórech, který zde vzniká v důsledku chlazení. Poté je polystyren zpracován do podoby tvarovek, desek či pásů [9].
- **Minerální vata** je izolační materiál vyráběný rozvlákňováním roztavených hornin. Vstupní suroviny (nejčastěji bazalt čedič či gabro) jsou zahřáty na teplotu zhruba 1500 °C. Vzniklá láva pak stéká na rotující disky a rychlým chlazením vznikajících vláken okolním vzduchem vznikají vlákna. Vzniklá vlákna se poté povrchově upravují. Minerální vata je využívána nejčastěji ve formě izolačních desek či bloků, jejichž výroba spočívá ve smíchání vláken s organickou pryskyřicí a následném vytvrzení při teplotě kolem 200 °C v závislosti na použité pryskyřici [10], [11].
- **Aerogely.** K plnění dutin cihel byl využit také silikový aerogel [3]. Aerogely jsou porézní materiály, ve kterých je rozpouštědlo výchozího gelu nahrazeno vzduchem. Na rozdíl od xerogelů je u aerogelů i po jejich vysušení zachována neporušená struktura výchozího gelu. Jedná se o pevné látky s nejlepšími tepelně izolačními vlastnostmi s dendritickou strukturou s velikostí pórů zpravidla pod 100 nm [1].

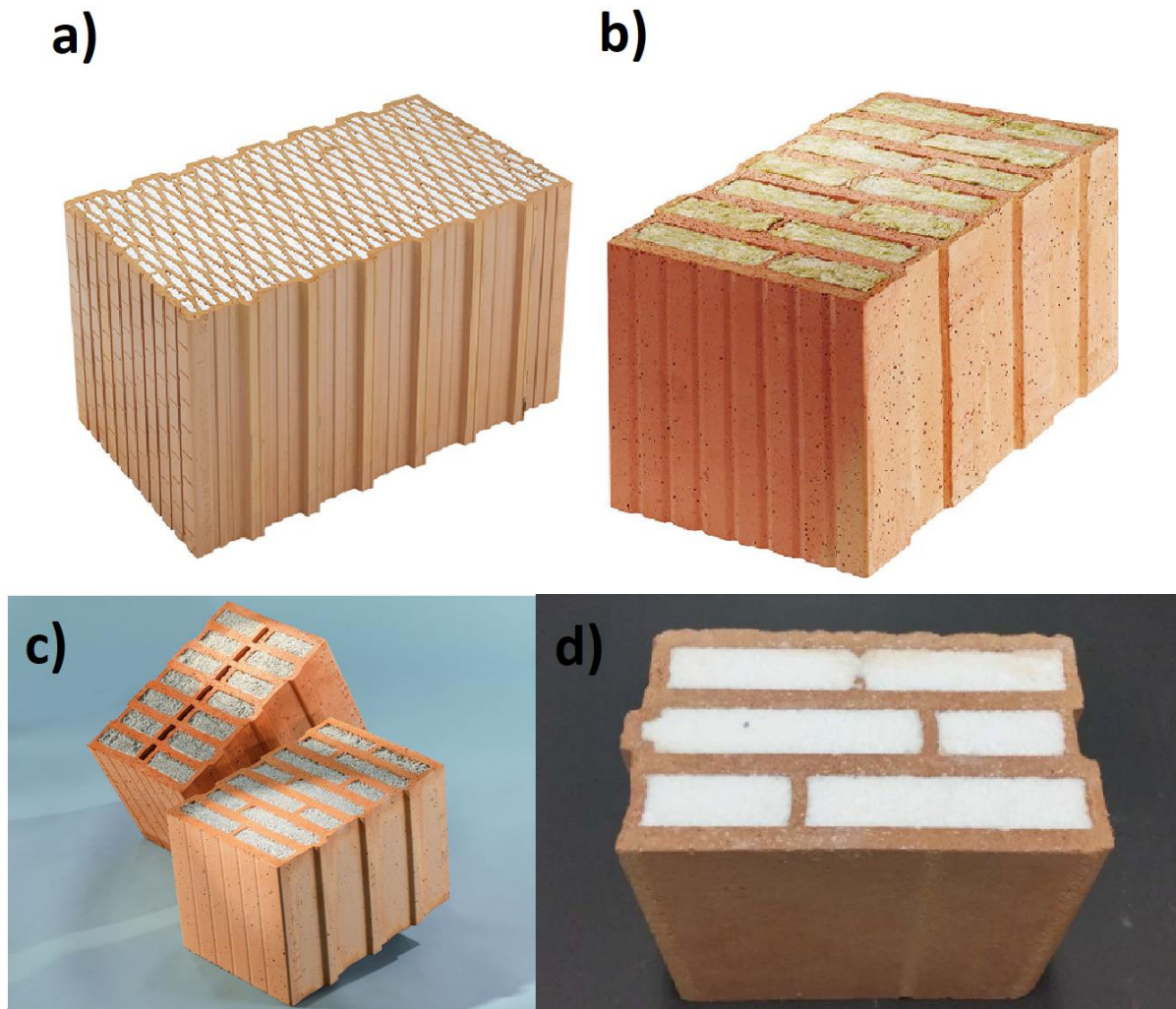
Srovnání tepelných vodivostí těchto materiálů uvádí Tabulka 1.

Tabulka 1: Srovnání tepelné vodivosti některých izolačních materiálů [12]

Materiál	Tepelná vodivost [W/mK]
Expandovaný perlit	0,045–0,070
Polyuretanová pěna	0,020–0,029
Minerální vata	0,033–0,050
Expandovaný polystyren	0,029–0,055
Aerogel (silika)	0,012–0,02

Níže lze vidět příklady některých komerčně dostupných či nově vyvinutých zdících bloků u kterých je využito k výplni vnitřního prostoru pálených broušených cihel různých izolačních materiálů za účelem zlepšení jejich izolačních vlastností (Obrázek 1). Z komerčně dostupných zdících bloků se jedná o výrobky využívajících jako izolačních materiálů kuličkováného expandovaného polystyrenu (Obrázek 1-a), minerální vaty (Obrázek 1-b) a

expandovaného perlitu (Obrázek 1-c). Na Obrázek 1-d lze pak vidět fotografii plněné cihly Aerobrick vyvinuté švýcarskou výzkumnou skupinou Wernery a kol., u které bylo použitím silikového aerogelu dosaženo snížení tepelné vodivosti o přibližně 35 % oproti perlitové izolaci. I přes své velmi dobré izolační vlastnosti ovšem tento výrobek prozatím nenašel praktické uplatnění ve stavební praxi a to především díky své vysoké ceně, výrazně převyšující komerčně dostupné izolační materiály [3], [13].

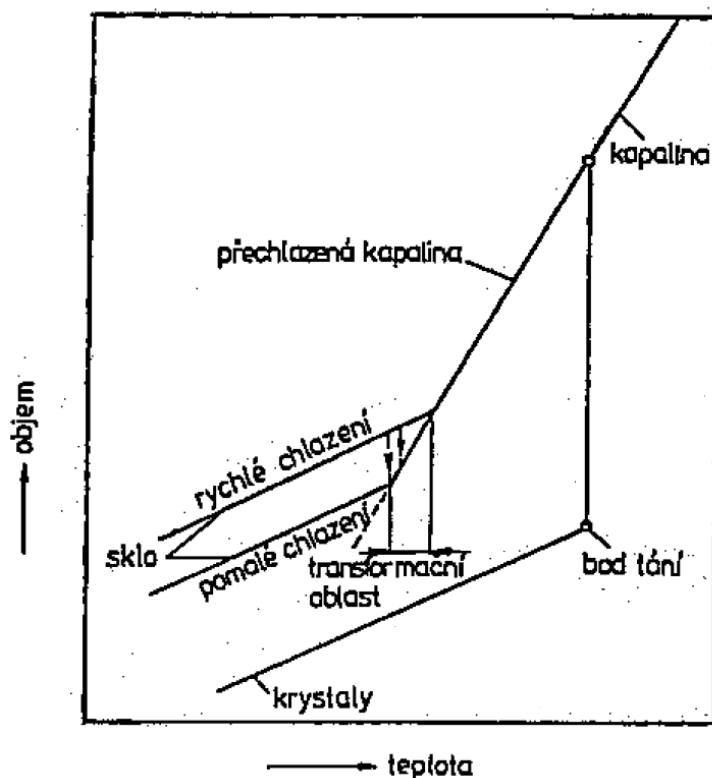


Obrázek 1: Heluz Family 44 2in1 (a), Wienerberger Porotherm 44 T Profi (b), Wienerberger Porotherm36,5 Ti Profi (c), Aerobrick (d)[3][13], [15], [16]

2.2 Sklo

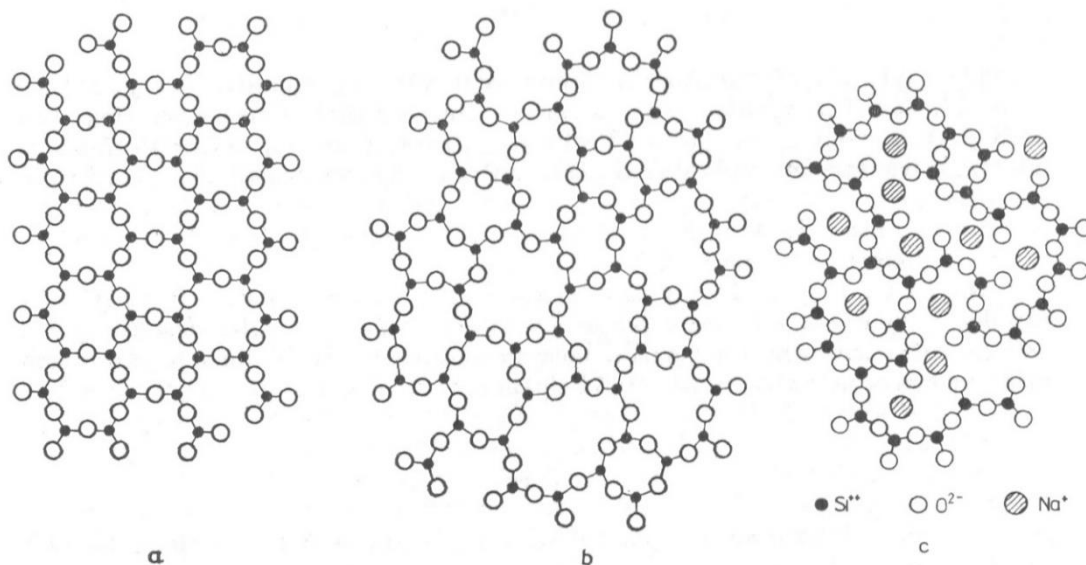
Sklo je metastabilní amorfní materiál, který vzniká nejčastěji ztuhnutím taveniny bez proběhnutí krystalizace. Struktura skla se od krystalických látek liší tím, že nevykazuje symetrické uspořádání elementárních stavebních jednotek na větší vzdálenosti [17].

Spolu s neuspořádanou strukturou jsou skla také charakteristické svým chováním při tuhnutí. Při chlazení taveniny krystalického materiálu dojde při dosažení teploty tání (T_m) ke skokovému poklesu objemu. Při vzniku amorfní struktury neprodělává kapalina při dosažení teploty tání skokovou změnu objemu a chová se jako dále přechlazená kapalina. V závislosti objemu na teplotě je ovšem při dosažení viskozity řádově 10^{13} dPa·s pozorovatelný zlom. Tato hodnota viskozity je obecně považována za hranici mezi pevnými látkami a kapalinami. Teplota, při které tento zlom závislosti nastává, je označována jako teplota skelného přechodu (T_g) a je považována za hranici mezi přechlazenou kapalinou a sklem. Tento rozdíl chování krystalických a amorfních látek při chlazení znázorňuje Obrázek 2 [17], [18].



Obrázek 2: Srovnání závislosti měrného objemu na teplotě skla kapalin a krystalických látek [17]

Rozdíl mezi strukturou krystalických a amorfních látek je znázorňuje Obrázek 3. Neuspořádaná struktura je tvořena tetraedry $(\text{SiO}_4)^{4-}$, které jsou na sebe vázány pouze společnými rohy. U běžného skla soustavy $\text{SiO}_2\text{-CaO-Na}_2\text{O}$ netvoří CaO a Na_2O vlastní síť, ale chovají se jako modifikátory. V křemičitanové síti dochází k porušení vazeb Si-O-Si a k ukládání jejich kationtů do dutin sítě (Obrázek 3-c). Toto má za následek zvýšení neuspořádanosti struktury a změnu vlastností skla [17].



Obrázek 3: Srovnání struktury a) krystalického SiO_2 , b) skelného SiO_2 , c) sodno-křemičitého skla [1]

V závislosti na složení a tepelné minulosti, může u oxidových skel také docházet ke vzniku uspořádanějších heterogenních oblastí různé velikosti, jejichž struktura ovšem přechází v neuspořádanou plynule bez přítomnosti fázového rozhraní, či k metastabilnímu odmísení kapalných fází a vzniku mikroheterogenních oblastí [17].

2.3 Výroba skla

Prvním krokem při výrobě skla je příprava vsázky. Základní surovinou pro výrobu skla jsou sklářské písky, které slouží jako zdroj SiO_2 . Obsah SiO_2 se u nich pohybuje mezi 60 a 80 %. Jejich těžba probíhá povrchovým způsobem a následně se upravují drcením, praním a tříděním na požadovanou čistotu a zrnitost. Sledovanou vlastností je také obsah Fe_2O_3 a TiO_2 (barvicích oxidů), který je snižován a kontrolován především u skel vyšších jakostí. Dalšími složkami sklářského kmene jsou u běžných skel jemně mletý vápenc či dolomit jako zdroj CaO resp. MgO a soda a potaš jako zdroj Na_2O resp. K_2O [17], [19].

Dále tvoří vsázku sklářské pece také pomocné suroviny. Hlavními vedlejšími přísadami jsou čeřiva a barviva. Čeřiva slouží k odstranění bublin plynu z roztavené skloviny a současně částečně napomáhají homogenizaci taveniny a urychlení tavicího procesu. Proces čeření spočívá v přidávku látek, při jejichž rozkladu za zvýšených teplot vznikají plynné produkty. Difuzí plynu v tavenině a pak dochází ke koalescenci malých bublin plynu zadržovaných v tavenině, zvětšení jejich objemu a jejich následný únik z taveniny. Část vsázky tvoří také drcené odpadní sklo. Takto dochází k úspoře primárních surovin, zužitkování odpadu z výroby a také ke zrychlení tavicího procesu a zlepšení počáteční homogenity taveniny. Množství skleněných stěrů ve vsázce zpravidla nepřesahuje 30 až 40 % [17], [20].

Pomleté a zhomogenizované suroviny se poté taví ve sklářských pecích při teplotě 1400 až 1600 °C v závislosti na druhu vyráběného skla. Pro výrobu skla se nejčastěji využívá pecí pánvových nebo vanových a samotný tavicí proces se skládá ze tří hlavních fází. Těmi

jsou tavení sklářské směsi, čerení a homogenizace a poslední fází je chlazení skloviny [19], [20].

Při tvarování skla je využívána závislost viskozity skloviny na teplotě a její schopnost viskózní deformace. K tvarování skla se v průmyslu využívá jak ručních, tak automatizovaných procesů. Mezi způsoby tvarování skla patří například foukání, tažení, válcování, lití či lisování. Chlazení skla probíhá ve speciálních chladících pecích v rozmezí teplot zpravidla 400–700 °C. Při chlazení skla je nutno zabránit jak jeho krystalizaci, ke které by mohlo dojít při příliš pomalém chlazení, tak i vzniku vnitřního pnutí v důsledku teplotního šoku při příliš vysoké rychlosti chlazení. Správný průběh chladícího procesu má tak podstatný vliv na výsledné především mechanické vlastnosti skla. Po ochlazení skla pak mohou probíhat další povrchové úpravy jako jsou například broušení, leštění, pískování či leptání [19].

2.4 Základní druhy skel

Z hlediska chemického složení lze skla rozdělit do tří hlavních skupin, které představují více než 95 % vyráběného skla. Tyto tři druhy skla jsou sodno-vápenatá, boro-silikátová a olovnatá skla. Oxidové složení těchto skel uvádí Tabulka 2. Ostatní typy skel jsou vyráběny v menším množství pro speciální účely [21].

Tabulka 2: Chemické složení sodno-vápenatého, olovnatého a boro-silikátového skla [21]

Oxid	Obsah oxidu v hlavních vyráběných typech skla [%]		
	Sodno-vápenaté	Olovnaté	Boro-silikátové
SiO ₂	71-75	54-65	70-80
B ₂ O ₃			7-15
PbO		25-30	
Na ₂ O	12-16		
K ₂ O		13-15	4-8
CaO	10-15		
Al ₂ O ₃			7

2.4.1 Sodno-vápenaté sklo

Hlavními surovinami při výrobě sodno-vápenatého skla jsou křemičitý sklářský písek, soda, a jemně mletý vápenec. Tavení probíhá při teplotě 1500 °C. Na₂O snižuje teplotu tavení, zatímco CaO zvyšuje chemickou odolnost skla. Jedná se o nejběžněji vyráběný druh skla. Sodno-vápenaté sklo nachází uplatnění především jako obalové sklo, ploché tabulové sklo a sklo pro domácí použití. Nejprísněji hlídanými vlastnostmi při výrobě plochého tabulového skla jsou jeho optické vlastnosti a vyžaduje tedy vyšší nároky na čistotu výchozích surovin obzvláště při přidávání odpadního skla do vsázky. Zásadní vliv na vlastnosti má také obsah

alkálií. Jejich obsah především zvyšuje koeficient tepelné roztažnosti skla a tím snižuje jeho odolnost vůči teplotním šokům a také snižuje jeho chemickou odolnost [21].

2.4.2 Olovnaté sklo

Oproti sodno-vápenatým sklům dochází u olovnatých skel k nahrazení oxidu vápenatého v jeho struktuře oxidem olovnatým. Jedná se o sklo s vysokou hustotou a leskem, velmi dobrou opracovatelností řezáním či rytím a dobrou tavitelností. Nevýhodami tohoto typu skla jsou jeho nízká odolnost a otěruvzdornost [19], [22].

Olovnaté sklo nachází čtyři hlavní oblasti využití. Prvním je křišťálové sklo (anglický křišťál), využívané především pro dekorativní, umělecké a užitkové účely. Aby bylo možno sklo označit za křišťálové musí obsah oxidu olovnatého činit alespoň 24 %, index lomu 1,545 a hustota 2,9 g/cm³. V současné době ustupující aplikací, je výroba CRT monitorů, kde olovo slouží k absorpci emitovaného záření. Dále se využívá jako optické sklo s vysokou refraktivitou či při použití v kombinaci s kovy například při výrobě žárovek [23].

2.4.3 Boro-silikátové sklo

Boro-silikátová skla se vyznačují oproti běžnému sodno-vápenatému sklu především nižším koeficientem tepelné roztažnosti, vyšší dielektrickou silou, chemickou odolností a teplotou měknutí. Z těchto důvodů je využíváno pro výrobu laboratorního a varného skla, průmyslových potrubí či lamp. Dále se také využívá pro výrobu skleněných vláken [23].

2.5 Recyklace skla

Recyklace je proces opětovného zpracování již použitých materiálů za účelem snížení spotřeby primárních surovin a energie a také nižšího zatěžování životního prostředí v podobě znečištění ovzduší (především skleníkovými plyny ze spalování) a vody (především z ukládání odpadu na skládkách) [24].

Tabulka 3: Přehled produkce jednotlivých typů skla a množství vyprodukovaného a recyklovaného odpadu v Evropské unii v roce 2007 [21]

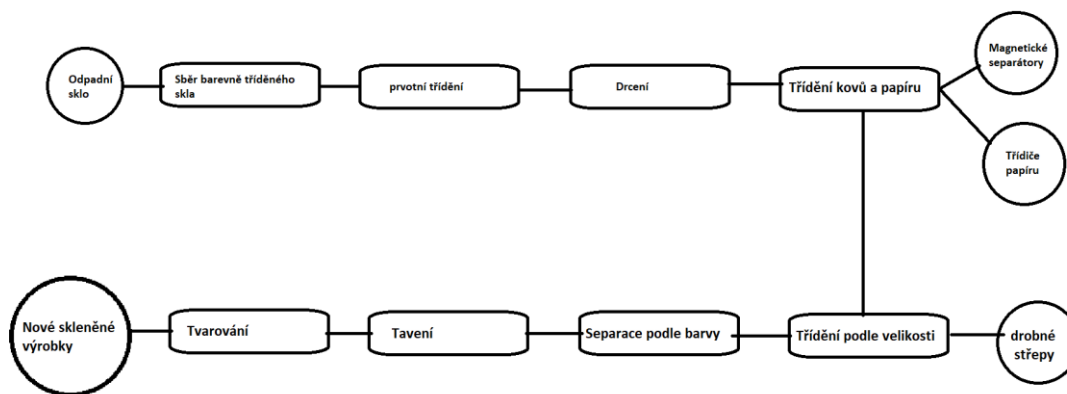
Typ skla (použití)	Vyrobena [Mt]	Množství vyprodukovaného odpadu [Mt]	Množství sběrného odpadního skla [Mt]	Množství recyklovaného odpadního skla [Mt]
Obalové sklo	21	17	11	8
Ploché sklo	9,5	5,1	2,9	2,9
Užitkové sklo	1,5	0,8	0,5	0,5
Minerální vlna	3,7	2,0	nezjištěno	nezjištěno
Skleněná vlákna	0,7	0,4	nezjištěno	nezjištěno
Speciální skla	1	0,5	0,45	0,40
Celkem	37,4	25,8	14,85	11,8

Přehled přibližné produkce a recyklace skla v EU podává Tabulka 3. Drtivou většinu recyklovaného skla tvoří ploché a obalové sklo. Proces třídění a recyklace skla probíhá v několika krocích. Proces třídění znečištěného odpadního skla a jeho následnou recyklaci schematicky znázorňuje Obrázek 4.

Odpadní sklo je nejprve na třídící lince manuálně zbaveno zbytků komunálního odpadu. Poté je sklo drceno na střepy o velikosti přibližně 10–40 mm, které jsou podrobeny několikastupňové separaci. Nejprve je od odpadu oddělen papír, který je nejčastěji oddělován na vibračním sítu pomocí proudu vzduchu případně pomocí zdroje vakua umístěného nad dopravníkem. V další etapě jsou od skla odděleny zbytky plastů. Železné nečistoty jsou odděleny magnetickým separátorem a k separaci neželezných kovů slouží tzv. eddy-current separátory, pracující na principu vířivých proudů [24], [25], [26].

V posledním kroku dochází k odstranění zbytků keramiky a sklokeramiky. Až do poloviny 80. let 20. století bylo jedinou možností jejich odstranění ruční třídění, kterým bylo možno jejich obsah snížit na zhruba 400-500 g/t. V současné době jsou k tomuto účelu využívány optické tříděče, pomocí kterých, je možno obsah zbytků keramického a sklokeramického odpadu snížit až na 25-50 g/t [21], [24], [25], [26].

Dělení skla podle barvy na bílé, zelené a hnědé může probíhat manuálně nebo pomocí optických senzorů a vzduchových trysek u již přetříděné skleněné drti. Při automatickém třídění skla je do procesu zařazeno další vibrační síto, na kterém jsou odděleny skleněné střepy příliš malé pro pneumatické třídění. Zpracované sklo je poté skladováno v kontejnerech či silech a dopravováno do skláren či k dalšímu zpracování [24], [25].



Obrázek 4: schéma třídění skla [27]

2.5.1 Využití odpadního skla

Použití odpadního skla jako součásti vsázky sklářské pece pro výrobu užitkového skla klade vysoké nároky na chemickou čistotu skleněných střepů. Používá se zde tedy téměř výhradně barevně tříděného skla. Například pro výrobu plochého skla, je využíváno pouze střepů z plochého skla. Nejčastěji se jedná o primární odpad z výroby, u kterého je obsah nečistot daleko nižší a stálější než u již použitého odpadního skla. Pro výrobu křišťálového olovnatého

skla je zase velmi přísně hlídaným kritériem obsah zelených střepů. Orientační požadavky na maximální obsah jednotlivých druhů nečistot u některých druhů skleněných výrobků uvádí Tabulka 4 [21], [25].

Tabulka 4: Maximální povolené množství nečistot odpadního skla pro výrobu obalového skla, plochého skla a minerální vlny z odpadního skla[21]

		Obalové sklo	Ploché sklo	Minerální vlna
Druh nečistot	Velikost/hmotnost částic	Maximální povolené množství [ppm]		
Železné kovy	> 0,5 g	50	0 (2 pro <0,5g)	10
Neželezné kovy	> 0,1 g	20	0 (0,5 pro <0,1g)	20
Anorganické	> 0,2 mm	20	0	25
Organické	> 2 g	3000	0 (45 pro <2g)	3000

Sklo s vyšším obsahem nečistot či barevně netříděné sklo nachází využití jako alternativa půdního pokryvu skládek, při výrobě reflexních perel pro značení vozovek (tzv. Ballotini), izolačních materiálů jako jsou pěnové sklo či skleněná vata, tavivo při výrobě keramiky, agregát ve stavebnictví, filtrační médium či jako abrazivo při pískování. Velmi znečištěný skleněný odpad se ukládá na skládkách, kde je chová v porovnání s jinými odpady inertně a nepřispívá ke znečištění půdy, ovzduší, či podzemních vod [28], [29], [30].

2.6 Pěnové sklo

Pěnové sklo je anorganický tepelně izolační materiál. Počátek jeho výroby se datuje do 30. let 19. století. Na našem území bylo poprvé vyráběno v 50. letech pod názvem Spumavit [20], [31].

V současné době probíhá jeho průmyslová výroba téměř výhradně práškovou metodou, při které je směs jemně mletého skla a vhodného pěnícího činidla zahřívána, dochází ke slinování částic skla mechanismem viskózního toku a následně k uvolňování plynu uvnitř vysoce viskózní skloviny. V důsledku tohoto procesu tak po ochlazení skloviny vznikne porézní struktura pěnového skla [31].

Další možností výroby je přímé zavádění plynů (především vzduchu, oxidu uhličitého a vodní páry) do taveniny a následné odlévání do forem. Tento způsob výroby již není v současné době průmyslově využíván především z důvodu vysoké energetické a tedy finanční náročnosti, spojené s nutností výrazně vyšších teplot při tavení skla oproti výrobě práškovou (spékací) metodou [31].

2.7 Vlastnosti pěnového skla

Nejdůležitějšími vlastnostmi pro posouzení pěnového skla jsou objemová hmotnost, tepelná vodivost a jeho mechanické vlastnosti. Oproti ostatním izolačním materiálům se vyznačuje především jeho vysokou pevností v tlaku, vysokou odolností vůči vysokým i nízkým teplotám a tepelným šokům a požární odolností. Typické rozmezí hodnot vlastností komerčně vyráběných pěnových skel jsou uváděny v Tabulce 2. Dále se tento materiál vyznačuje také svou parotěsností a vodotěsností, nízkou až téměř nulovou vnitřní nasákavostí v závislosti na jeho vnitřní struktuře, vysokou biologickou a chemickou odolností a snadnou opracovatelností [20], [32].

Z environmentálního hlediska patří mezi jeho výhody velmi dlouhá životnost, dobrá recyklovatelnost a také možnost jeho výroby ze sekundárních surovin jako je odpadní sklo či popílký vznikající při spalování v tepelných elektrárnách [32].

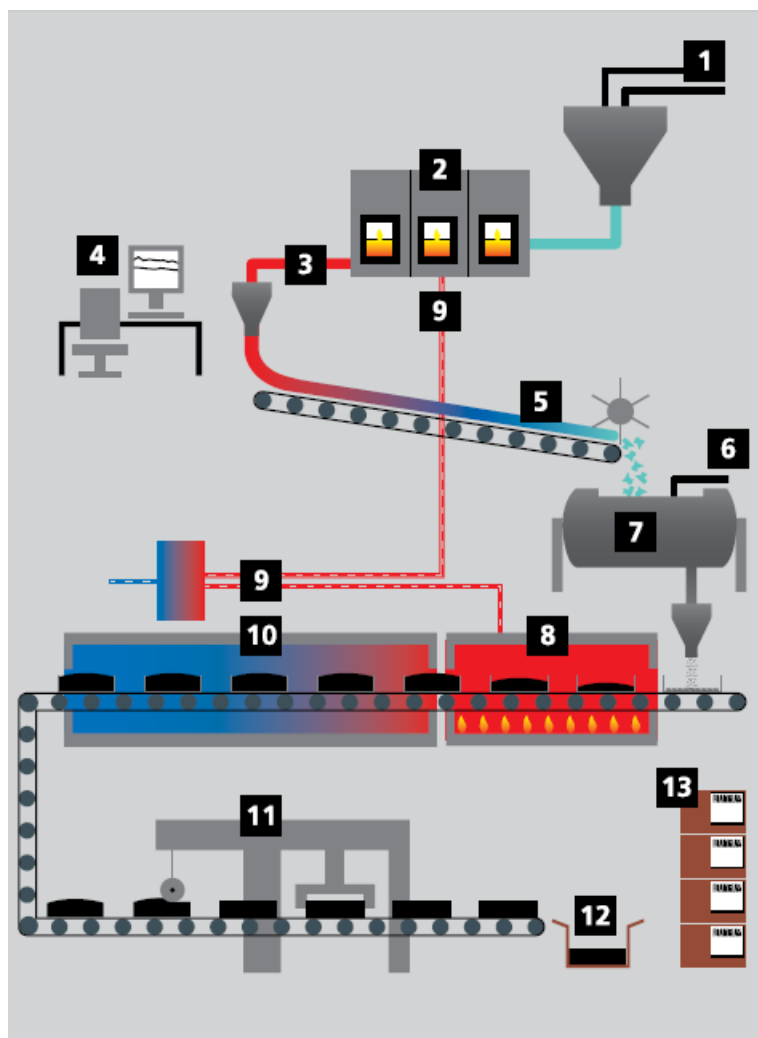
Tabulka 5: Přehled vlastností komerčně vyráběných pěnových skel [20]

Vlastnost	Jednotky	Obvyklý rozsah velikostí vlastností
Objemová hmotnost	$\text{Kg}\cdot\text{m}^3$	120–175
Měrná tepelná vodivost při 0 °C	$\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	0,038–0,049
Měrná tepelná vodivost při 10 °C	$\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	0,040–0,050
Měrná tepelná Kapacita	$\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	0,84
Součinitel lineární teplotní roztažnosti	K^{-1}	$8,3 \cdot 10^{-6}$ – $9,0 \cdot 10^{-6}$
Pevnost v tlaku	MPa	0,7–1,6
Pevnost v ohybu	MPa	0,3–0,6
Modul pružnosti	MPa	800–1500
Maximální teploty použití	°C	-260 až +430
Hořlavost (podle ČSN 73 0823)	Stupeň hořlavosti	A

Mezi největší překážky pro rozšíření pěnového skla je především jeho poměrně vysoká výrobní cena oproti běžnějším izolačním materiálům. Z tohoto důvodu nachází v současné době uplatnění především v aplikacích, kde je požadována vyšší mechanická pevnost nebo v případech, kde je izolace vystavena působení vlhkosti či zvýšenému tepelnému a chemickému zatížení [32], [33].

2.8 Výroba pěnového skla

V současné době je pěnové sklo průmyslově vyráběno ve dvou hlavních podobách – ve formě desek a bloků nebo ve formě granulátu (kameniva). Zjednodušené schéma výrobní linky pro výrobu desek z pěnového skla FOAMGLASS, používané společností Pittsburgh Corning Europe, představuje Obrázek 5 [34].



Obrázek 5: Schéma výrobní linky pro výrobu pěnového skla [34]

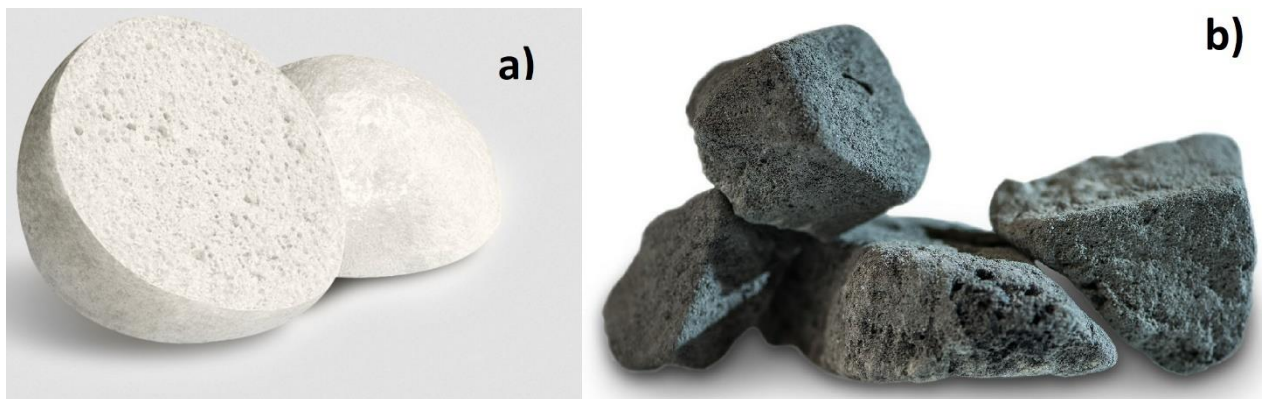
Prvním krokem je zde výroba nového skla přesně daného chemického složení (Obrázek 5: 1–5), které je po ochlazení rozemleto v kulovém mlýnu na jemný prášek (7). Mletí probíhá společně se sazemi, které slouží jako pěnicí činidlo a dochází zde tak zároveň k homogenizaci obou složek. Takto připravenou práškovou směsí jsou naplněny formy z korozivzdorné oceli, které na pásovém dopravníku prochází tunelovou pecí rozdělenou na dvě části. První část (8) je vyhřívána na teplotu 850 °C a dochází v ní slinutím skleněné moučky ke vzniku skloviny, jejímu následnému napěnění a tedy vzniku porézní struktury pěnového skla. V druhé části (10) pece je výrobek kontrolovaně chlazen na pokojovou teplotu. Chlazení musí probíhat nejprve dostatečně rychle, aby byla zachována homogenní struktura. Relativně vysoká rychlost chlazení má za následek zvýšení viskozity taveniny natolik, že již nedochází k dodatečným změnám koalescencí pórů. V druhé fázi chlazení je

výrobek pozvolna chlazen na pokojovou teplotu za účelem zamezení vzniku vnitřního pnutí či dokonce prasklin v konečné struktuře. V posledním kroku (11–13) dochází k řezání a opracování bloků pěnového skla na požadovanou velikost a tvar [34].

Výroba pěnového skla ve formě kameniva je realizována dvěma způsoby. Prvním způsobem je výroba kameniva na pohyblivém pásu a druhým výroba s použitím granulačního talíře [35].

Při výrobě kameniva z kontinuálně vyráběné desky, je vrstva směsi skleněné moučky, pěnícího činidla a případně dalších přísad, nanášena na pásový dopravník, který prochází tunelovou pecí. Zde dojde ke slnutí skleněné matrice a jejímu napěnění. Narozdíl od výroby izolačních desek neprobíhá chlazení pozvolně až na pokojovou teplotu, ale deska opouští pec při teplotě 300–400 °C. Při kontaktu se vzduchem pokojové teploty tak dochází k teplotnímu šoku a vzniku trhlin v důsledku vnitřního pnutí, díky kterým se deska rozpadá na granulát velikosti zpravidla 3–5 cm. Tento lze možno využít přímo, nebo jej dále drtit na frakce požadované velikosti [35].

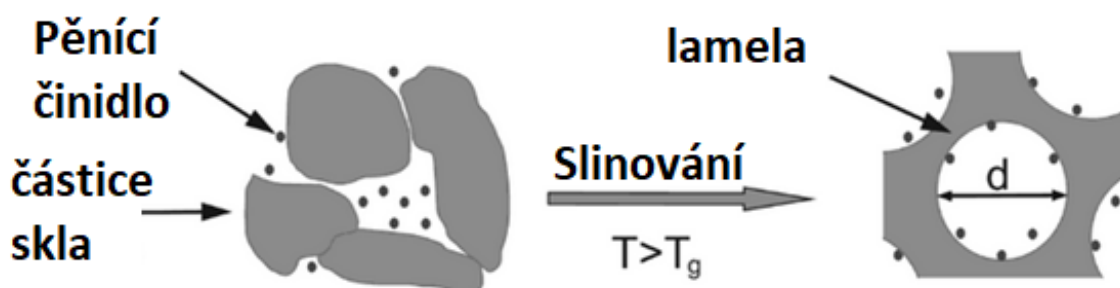
Kamenivo lze také vyrábět výpalem sbalků konkrétní velikosti, které jsou připraveny nanesením směsi skleněné moučky, pěnícího činidla a pojící přísady na granulační talíř. Sbalčky jsou ponechány k odležení a vypalovány v rotační peci. Takto vyrobené kamenivo má podobu porézních kuliček. Obrázek 6 představuje srovnání vzhledu kameniva vyrobeném oběma způsoby [36].



Obrázek 6: Kamenivo vyrobené výpalem sbalků vyrobených pomocí granulačního talíře (a) a kamenivo vyrobené výpalem vrstvy skleněné moučky (b) [36], [37].

2.9 Pěnicí činidla

Obecně lze říci, že sklo (v tomto případě v práškové podobě), lze přeměnit na pěnu přidáním pěnicího činidla, při jehož reakci či tepelném rozkladu, dochází k uvolňování plynu. Pro vznik pěny musí k tomuto ději docházet až po slinutí částic skla a vzniku uzavřené porozity. K tomuto dochází zpravidla při teplotách vyšších, než je teplota skelného přechodu daného skla. Pokud ke vzniku plynných produktů dojde příliš brzy, nedojde k zadržení plynu skleněnou maticí, ale k jeho úniku do okolí. Pokud naopak plyn vzniká při příliš vysoké teplotě, může v důsledku nízké viskozity taveniny docházet k jeho úniku z taveniny a celkové neefektivitě pěnicího procesu. Proces vzniku porézní struktury pěnového skla práškovou metodou schematicky znázorňuje Obrázek 7. Za optimální je zpravidla považována tavenina o viskozitě 10^3 – 10^5 Pa·s. Toto rozpětí viskozity odpovídá u běžného sodno-křemičitého skla teplotám 800–1000 °C [31], [38].



Obrázek 7: Schématické znázornění procesu slinování skleněné moučky a vzniku uzavřených pórů [38]

Pěnicí činidla používaná při výrobě pěnového skla dělí literatura podle mechanismu probíhajících dějů na dvě základní skupiny: Neutralizační a redoxní pěnicí činidla.

2.9.1 Neutralizační pěnicí činidla

U neutralizačních činidel je při pěnicím procesu dominantním procesem jejich rozklad za vysokých teplot za vzniku plynných produktů. Typickými zástupci této skupiny jsou uhličitany kovů alkalických zemin, ze kterých je téměř výhradně využíván CaCO_3 [31]. Při použití uhličitanu vápenatého jako pěnicího činidla dochází k jeho tepelnému rozkladu, jehož rychlost závisí jak na teplotě, tak na parciálním tlaku oxidu uhličitého ve vzniklých pórech [39].



Při použití neutralizačních pěnicích činidel ovšem také dochází k neutralizační reakci, při které se složka skleněné matrice (především SiO_2 , B_2O_3 a P_2O_5) chová jako kyselá složka a pěnicí činidlo jako zásaditá složka neutralizační reakce [39].



Vývoj plynu je zde velmi intenzivní, dochází k rychlému vzniku a růstu bublin ve sklovině a porušování stěn pórů. Výsledná struktura se tedy vyznačuje značně nehomogenní distribucí velikosti pórů a porozita je zde převážně otevřená. Nasákavost takto vyrobeného materiálu je také relativně vysoká (řádově 50 obj. %). Pěnové sklo vyrobené touto technologií je v současné době vyráběno pouze v malé míře a to především pro účely zvukové izolace, či pro výrobu takzvaného bílého pěnového skla, při kterém je k jeho výrobě použito pouze bezbarvého skla. Bílé pěnové sklo nachází omezené využití pro výrobu pohledových izolačních prvků. Vzhledem k velkému podílu otevřené porozity je také zkoumáno využití tohoto druhu pěnového skla jako filtračního média [31], [38], [39].

2.9.2 Redoxní pěnicí činidla

V současné době je k výrobě téměř veškerého pěnového skla využíváno redoxních činidel. Nejčastěji se jedná o elementární uhlík či o látky uhlík obsahující, jako jsou například SiC, škrob, cukr, glycerin či organické odpady. Při pěnění dochází z části oxidací pěnicího činidla okolní atmosférou a uvolňování plynných produktů a také k redoxní reakci mezi některými složkami skla jako je chemicky vázaná voda či síranové skupiny a uhlíkem, který v těchto reakcích vystupuje jako redukční činidlo. Schematicky lze tuto reakci popsat rovnicí [31]:



Kromě směsi CO a CO₂ je v uzavřených pórech, při použití uhlíku jako pěnicí přísady, obsaženo také značné množství H₂S, k jehož dalšímu uvolňování může docházet při kontaktu sulfidů, vzniklých redukcí síranových skupin, se vzdušnou vlhkostí při porušení struktury pěnového skla. Tato skutečnost dále limituje možné využití tohoto izolačního materiálu [31].

Namísto uhlíku v elementární podobě lze také použít organických sloučenin. Použití organických sloučenin v kapalném skupenství či v roztoku umožňuje ve srovnání s použitím sazí, aktivního uhlí či grafitu jednodušší a účinnější homogenizaci všech složek. Zároveň jejich oxidací vzniká velmi jemně disperzní uhlík bez nutnosti intenzivního mletí. Výsledkem je tak pěnové sklo vyšší kvality s méně heterogenní distribucí pórů. Při tomto postupu výroby je ovšem obzvlášť při použití organických odpadů nutná přesná kontrola jejich složení pro zachování konstantního množství pyrogenního uhlíku, který slouží jako pěnicí činidlo. Vzniklý jemně disperzní uhlík je také velmi náchylný k oxidaci. Vzhledem k technologické a finanční náročnosti výroby v pecích s kontrolovanou pouze mírně oxidační či redukční atmosférou probíhá výpal zpravidla v ocelových formách nebo je využíváno přísad, které zabrání kontaktu částic pyrogenního uhlíku s oxidační atmosférou a jejich předčasnému vyhoření. K tomuto účelu je nejčastěji využíváno vodního skla [31], [39].

Velmi efektivním pěnicím činidlem je také karbid křemíku (SiC), jehož použitím vzniká pěnové sklo s uzavřenými póry jednotné velikosti. Vzhledem k jeho vyšší ceně je ovšem ve srovnání s elementárním uhlíkem využíván omezeně. Pěnění také probíhá při vyšší teplotě (950–1150 °C), což dále výrazně zvyšuje cenu výsledného materiálu. Uplatnění nachází při použití skel s vysokou viskozitou taveniny, jejichž efektivní pěnění není možné za použití běžných pěnicích činidel, u kterých se optimální teplota použití pohybuje v rozmezí

800–950 °C. Také je hlavní pěnicí přísadou při přípravě pěnových skel s vysokou pevností v tlaku [39].

Probíhající reakce SiC s okolní atmosférou a složkami skleněné matrice jsou komplexnější než při použití uhlíku. Termodynamicky přípustné reakce SiC se složkami atmosféry udává Tabulka 6 [31].

Produktem reakce je zde také SiO₂, u něhož dochází k zabudování do struktury skleněné matrice. Docházet ovšem může také k precipitaci cristobalitu a částečné devitrifikaci skla. Tento proces je obzvláště významný u borosilikátových skel, u kterých díky objemovým změnám může docházet k vnitřnímu pnutí až vzniku mikrotrhlin. Tyto mají za následek snížení jak mechanických, tak tepelně izolačních vlastností a zvýšení nasákavosti v důsledku porušení struktury uzavřených pórů [39].

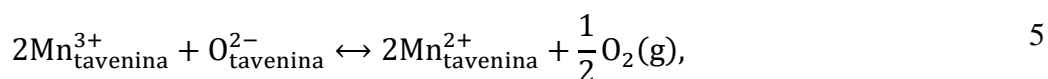
Tabulka 6: Možné reakce SiC se složkami atmosféry při výrobě pěnového skla[31]

Reakce	ΔH/kJ při 1000 K	ΔH/kJ při 1500 K
$\text{SiC} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{SiO} + \text{C}$	-134,7	-179,08
$\text{SiC} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{Si}$	-157,3	-204,60
$\text{SiC} + \text{O}_2 \rightarrow \text{SiO} + \text{CO}$	-335,5	-412,3
$\text{SiC} + \text{O}_2 \rightarrow \text{SiO}_2 + \text{C}$	-656,1	-575,7
$\text{SiC} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{Si}$	-350,6	-357,3
$\text{SiC} + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{SiO}_2 + \text{CO}_2$	-1048,1	-970,7
$\text{SiC} + 2\text{CO} \rightarrow \text{SiO}_2 + 3\text{C}$	-258,6	-91,2
$\text{SiC} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SiO}_2 + \text{CO} + 3\text{H}_2$	-279,9	-327,2
$\text{SiC} + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SiO}_2 + \text{CO}_2 + 4\text{H}_2$	-281,6	-316,3

Nejvýznamnějším faktorem při použití uhlíku a SiC jako pěnicích činidel, je vedle velikosti částic obsah kyslíku dostupného ve skleněné matrici. Za účelem zvýšení efektivity oxidace pěnicích činidel obsahujících uhlík, je využíváno oxidů přechodných kovů, z nichž nejvýznamnějším je MnO₂. MnO₂ přispívá ke vzniku pěny dvojnásobným způsobem. Při zvýšení teploty dochází k jeho tepelnému rozkladu, kdy nejprve dochází při teplotě zhruba 900 K k reakci [40], [41]:

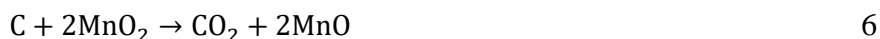


Vzniklý Mn₂O₃ je pak dále redukován na Mn₃O₄. K této reakci dochází na vzduchu při teplotě 1173 K. Výsledky studie Johnstona a kol. [42] nicméně ukazují, že v tavenině skla dochází k rozpouštění Mn₂O₃ a jeho destabilizaci. Po rozpouštění Mn₂O₃ pak dochází díky lokálním redoxním potenciálům v tavenině k jeho redukcí a ustavení rovnováhy dle rovnice [40], [42]:



kdy při teplotách nad 950 °C je Mn^{2+} převažujícím oxidačním stavem a již při teplotě kolem 800 °C, je poměr $\frac{\text{Mn}^{2+}}{\text{Mn}^{3+}} \approx 2$ [40], [25].

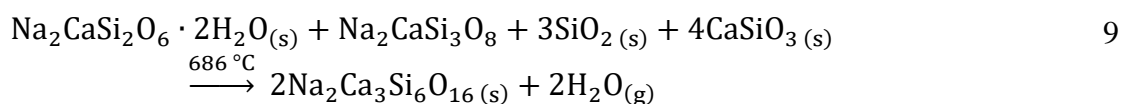
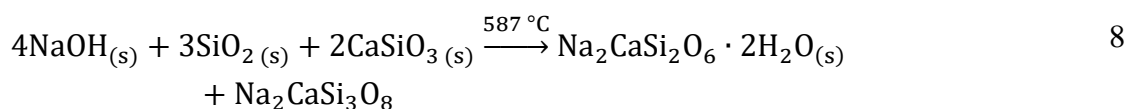
Při použití společně s uhlíkem či SiC, pak také kromě tepelného rozkladu dochází k redoxní reakci, kterou, za předpokladu úplné redukce Mn^{4+} na Mn^{2+} popisují rovnice [41], [43]:



Byla provedena také řada studií, zkoumajících použití nitridů (AlN, TiN, Si_3N_4) jako redoxních pěnících činidel a to především pro výrobu pěnového skla z olovnatého skla ze odpadních skleněných panelů CRT monitorů nebo z alternativních surovin jako je vysokopecní struska či popílky. Ke vzniku pěnového skla, je při jejich použití, nutno dosáhnout relativně vysokých teplot a ke vzniku požadované struktury dochází při teplotách zpravidla nad 1000 °C obdobně jako při použití SiC. V průmyslové výrobě pěnového skla ovšem prozatím nenašly obdobné uplatnění [44], [45].

Zkoumáno je v současné době také v použití vodních skel a hydroxidů alkalických kovů jako redoxních pěnících činidel při výrobě pěnového skla. Procesy probíhající v těchto systémech zatím nejsou plně objasněny.

Procesy probíhající, při použití NaOH jako pěnícího činidla, studovali Da Silva a kol. [46] pomocí termických metod a rentgenové strukturní analýz. Při přidavku hydroxidu sodného při teplotách nad bodem skelného přechodu skleněné matrice pravděpodobně dochází ke vzniku hydratovaných silikátových fází, jejichž dalším zahříváním dochází k uvolňování chemicky vázané vody. Takto vznikající vodní pára pak plní funkci nadouvacího plynu. Zjednodušeně lze pak reakce probíhající mezi hydroxidem sodným a běžným sklem popsat následovnými rovnicemi [46]:



Z výsledků studie, kterou provedli Éidukyavichus a kol. [47] plyne, že při přípravě pěnového skla pomocí vodního skla dochází k chemické reakci se sklem jejímiž produkty jsou silikátové fáze obsahující chemicky vázané molekuly vody, obdobně jako při použití alkalických hydroxidů. Výsledky získané analýzou fázového složení rentgenovou difrakční analýzou ovšem naznačují, že k jejich vzniku dochází již při pokojové teplotě. Následkem dehydratace těchto vzniklých fází je pak uvolňování vody v plynném skupenství a vznik porézní struktury pěnového skla [47].

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Experimentální část podává přehled použitých surovin, metod využitých k charakterizaci vstupních surovin a připravených vzorků a metodiky provedených experimentů.

3.1 Použité suroviny a chemikálie

- Odpadní obalové sklo
- Velmi jemně mletý vápenec Štramberk
- Grafit
- Sodné vodní sklo
- Draselné vodní sklo
- Hydroxid sodný
- Hydroxid draselný

3.2 Příprava vzorků

Pěnové sklo bylo připravováno práškovou metodou. Jako hlavní suroviny k výrobě pěnového skla bylo využito odpadního obalového skla. Skleněné lahve či dózy byly nejprve očištěny a zbaveny etiket, víček či zbytků kovových obalů. Poté byly pomocí kladiva rozbity na střepy (Obrázek 8), které byly následně mlety na požadovanou velikost ve vibračním mlýnu. Výchozí směs skla byla zvolena tak, aby v ní bylo obsaženo stejné hmotnostní zastoupení zeleného, hnědého a bílého skla.



Obrázek 8: Střepy odpadního obalového skla, použitého pro výrobu pěnového skla

Směs pro lisování tablet určených k výpalu byla připravena ruční homogenizací 20 g skleněné moučky požadované granulometrie a odpovídajícího množství dalších složek. Pomocí laboratorního lisu byly připraveny tablety válcového tvaru průměru 4 cm a výšce 1 cm (Obrázek 9). Při lisování bylo použito tlaku 10 MPa.

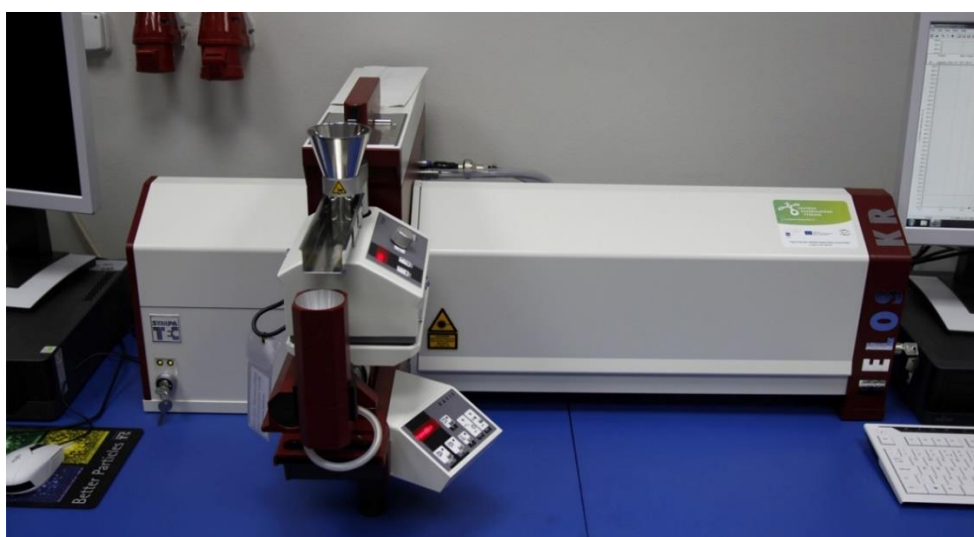


Obrázek 9: Vylisovaná tableta před výpalem (a), forma použitá k lisování tablet (b)

Z důvodu nízké pevnosti a soudržnosti tablet vyrobených ze suchého prášku, která neumožňovala další manipulaci, bylo u vzorků neobsahujících další pojiva (u vzorků pěněných pomocí vápence či samotného grafitu), ke směsi před lisováním přidáno 10 hm.% destilované vody, která zde plnila funkci pojiva. Ovlhčená směs byla před lisováním opět ručně homogenizována. Tento obsah vody byl zvolen jako nejnižší možný přídavek destilované vody pro přípravu soudržných tablet, u kterých tak nedocházelo k jejich rozdrobení při vyjmutí z formy a zároveň nedocházelo při lisování k vytékání přebytečné vody z objemu tablet.

3.3 Laserová difrakce

Distribuce velikosti částic použitých práškových surovin byla stanovena metodou laserové difrakce. Jedná se o rychlou reprodukovatelnou metodu, při které prochází částice měřící celou, přičemž dochází k difrakci laserového paprsku. Z difrakčního obrazu je pak Fourierovou transformací vyhodnocena distribuční křivka velikosti částic. Využit byl laserový analyzátor HELOS KR společnosti Sympatec (Obrázek 10) [48].

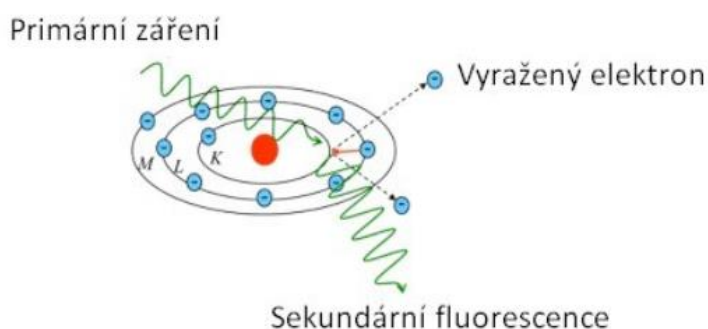


Obrázek 10: Laserový analyzátor SYMPATEC HELOS KR[49]

Pro stanovení distribuce velikosti částic byly u všech vzorků provedeny tři měření. Z těchto distribučních křivek pak byla statisticky vyhodnocena průměrná distribuce velikosti částic.

3.4 Rentgenová fluorescenční spektrometrie

Rentgenová fluorescenční spektrometrie (XRF), je analytická metoda, sloužící ke stanovení prvkového složení materiálu. Princip metody (Obrázek 11) spočívá v měření charakteristického sekundárního rentgenového záření. Při dopadu rentgenového záření na materiál, může díky jeho vysoké energii dojít k vyražení elektronů z vnitřních atomových orbitalů. Toto způsobí nestabilitu atomu a uvolněná místa jsou následně zaplňována elektrony z vyšších energetických hladin. Při tomto přeskočení dochází k uvolnění kvanta energie, jehož velikost je rovna energetickému rozdílu zúčastněných orbitalů, v podobě rentgenového záření. Toto sekundární záření je charakteristické pro daný prvek. K detekci tohoto sekundárního záření po průchodu monochromátorem slouží scintilační či plynový detektor. Výstupem měření je pak fluorescenční spektrum, ze kterého lze vyhodnotit prvkové složení materiálu v místě měření [50], [51].



Obrázek 11: Princip vzniku charakteristického záření při rentgenové fluorescenční spektrometrii [50]

Jedná se o rychlou, nedestruktivní analytickou metodu s detekčními limity zpravidla v řádu ppm, kterou lze využít pro analýzu pevných, kapalných i plyných vzorků. Mezi nevýhody patří silné interferenční jevy vlivem matričního efektu, a tedy nutnost kalibrace pro danou matici, a také nemožnost provádět analýzu tenkých povrchových vrstev (například u pokovených předmětů) vzhledem k vysoké energii záření, které tak je schopno excitovat i elektrony atomů hlubších vrstev materiálu [50], [51].

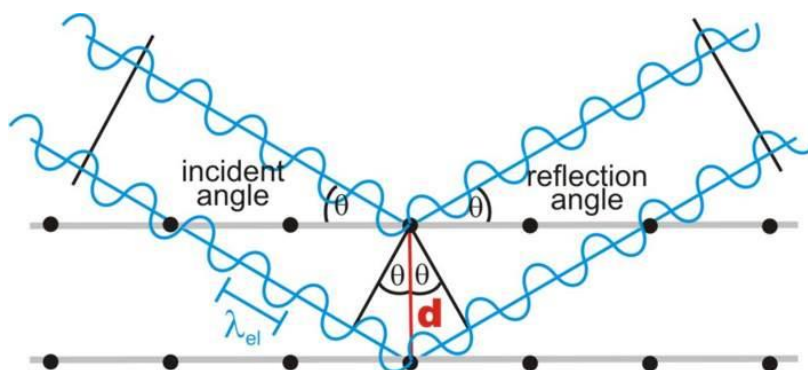
Při měření byl použit ruční spektrometr Delta Professional firmy Olympus.

3.5 Rentgenová difrakční analýza

Rentgenová difrakční analýza (XRD) je metoda sloužící ke studiu a charakterizaci struktury krystalických látek. Využívá skutečnosti, že při dopadu rentgenového záření na krystalickou látku dochází interakcí rentgenového záření s rovinami krystalické mřížky k jeho difrakci (Obrázek 12). U těchto rozptýlených paprsků pak dochází k jejich vzájemné interferenci. U paprsků, které spolu interferují ve fázi pak dochází k zesílení jejich intenzity a na výstupu měření je zde pozorovatelné interferenční maximum. Podmínky nutné ke konstruktivní interferenci rentgenových paprsků udává Braggova rovnice:

$$2d \sin\theta = n\lambda, \quad 10$$

kde d je vzdálenost sousedních atomových rovin, θ je difrakční úhel, n je řád reflexe a λ je vlnová délka záření.



Obrázek 12: Grafické znázornění difrakce rentgenových paprsků při splnění Braggovy podmínky [54]

Z Braggova zákona tedy plyne, že ke konstruktivní interferenci rozptýleného záření dochází v případě, že dráhový rozdíl rozptýlených paprsků na jednotlivých strukturních rovinách, je roven celočíselnému násobku vlnové délky použitého RTG záření. [52], [53].

K analýze byl použit přístroj Emyrean firmy Panalytical

3.6 TG-DTA analýza

Termická analýza označuje skupinu metod, které analyzují změny složení a vlastností látek a jejich směsí působením definovaných teplotních změn a jejichž výsledky jsou zaznamenávány společně s teplotou. Nejčastěji využívanou technikou termické analýzy je kombinace termogravimetrie (TG), při které je zaznamenávána změna hmotnosti vzorku v závislosti na teplotě, a diferenční termické analýzy (DTA), při které je sledován rozdíl teplot mezi měřeným a referenčním vzorkem. Takováto metoda se pak nazývá jako simultánní termická analýza a označuje se zkratkami užitých metod – v tomto případě TG–DTA [55].

Měření byla provedena na přístroji SDT Q600 firmy TA Instruments.

3.7 Optická mikroskopie

Optická (světelná) mikroskopie je zobrazovací metoda, která umožňuje pozorování struktur, které nejsou pouhým okem pozorovatelné. Základními částmi optického mikroskopu jsou:

- Osvětlovací část (zdroj světla, clona, kondenzor)
- Mechanická část (stolek s křížovým posunem, stojan a podstavec)
- Optická část (objektivy a okuláry)

K zobrazení je využíváno viditelného světla (záření o vlnové délce 420–760 nm). Nejčastěji používanými technikami v optické mikroskopii jsou pozorování ve světlém poli, v tmavém poli a pomocí polarizovaného světla [56].

K pozorování struktury připravených pěnových skel byl použit světelný mikroskop ZEISS Stemi 2000C

3.8 Stanovení objemové hmotnosti

Pro stanovení objemové hmotnosti byly z vypálených vzorků pomocí ruční pilky na kov a metalografické brusky připraveny zkušební tělesa ve tvaru kvádrů, jejichž rozměry byly stanoveny pomocí posuvného měřidla a hmotnost pomocí analytických vah. Objemová hmotnost pak byla stanovena geometricky jako poměr objemu (včetně pórů) a hmotnosti zkušebních těles.

3.9 Stanovení průměrné velikosti pórů obrazovou analýzou

U připravených vzorků byla z jejich řezu opticky posouzena jejich struktura. Byla také vyhodnocena průměrná velikost pórů. Vzhledem vysoké porozitě připravených vzorků, velmi malé tloušťce stěn oddělujících póry ve srovnání s jejich velikostí a obtížné dosažitelnosti dostatečného kontrastu, nutného pro automatické softwarové vyhodnocení porozity a distribuce velikosti pórů, díky struktuře a optickým vlastnostem připraveného materiálu, bylo provedeno pouze manuální vyhodnocení.

Z fotografie řezu vzorkem byly v programu ImageJ u jednotlivých pórů změřeny dva vzájemně kolmé rozměry, za účelem eliminace případné odchylky vzniklé nekulovým tvarem některých pórů. Velikost póru je tedy udávána jako průměr póru aproximovaného do tvaru koule o průměru:

$$d = \frac{d_1 + d_2}{2}, \quad 11$$

kde d_1 a d_2 jsou dva změřené vzájemně kolmé rozměry póru.

U každého vzorku byla takto na jednom řezu stanovena velikost 100 pórů a u každého měřeného vzorku bylo toto stanovení provedeno a vyhodnoceno ze dvou řezů. Z takto získaných hodnot pak byla stanovena průměrná velikost pórů připraveného materiálu.

3.10 Výroba termoizolačních cihel

V poslední části práce byly provedeny testy možnosti přípravy pěnového skla uvnitř dutinových cihel za účelem vytvoření zdícího bloku s vnitřní izolací a tedy zlepšenými tepelně izolačními vlastnostmi. Zkoušky neprobíhaly s ohledem na velikost pece na celých cihlách, ale cihly byly rozřezány pomocí stolní kotoučové pily na menší bloky (Obrázek 13), které byly následně plněny pěnovým sklem.



Obrázek 13: Část cihly využitá ke zkouškám plnění cihel pěnovým sklem

Testována byla příprava pěnového skla v cihlách uložených v peci ve vertikální a horizontální poloze. Při plnění cihel výpalem ve vertikální poloze. Byla dutina cihly naplněna práškovou směsí a ručně upěchována pomocí dřevěného trámce. Druhým zkoumaným způsobem plnění byla příprava pěnového skla při horizontálním uložení keramického bloku při výpalu. Srovnány byly dva způsoby plnění (Obrázek 14). Do menší dutiny byly do jejího středu vloženy lisované tablety připravené způsobem, který popisuje kapitola 3.2. V druhé části cihly byla pomocí špachtle na spodní stranu ručně nanesa vrstva směsi skla a patřičných přísad. Množství použité směsi skla a pěnícího činidla bylo vypočteno na základě objemu dutiny, objemu vrstvy nepálené směsi a aproximované předpokládané expanze skla napěněním. Příklad fotografie naplněné částí cihly před výpalem ukazuje obrázek.



Obrázek 14: Testované způsoby vyplnění cihel při a) vertikální poloze, b) horizontální poloze cihly při výpalu

3.11 Stanovení pevnosti v tlaku

Ke stanovení pevnosti v tlaku byly využity vzorky připravené výpalem v keramických pálených cihlách, ze kterých byly vyřezány pomocí kotoučové pily a ruční pilky na kov připraveny testovací tělesa o přibližných rozměrech 30x30x30 mm. K samotnému měření byl využit univerzální testovací přístroj INSTRON 9585 opatřený měřicí hlavou 250 kN. Průměrná hodnota a směrodatná odchylka byla stanovena ze třech měření.

4 VÝSLEDKY A DISKUZE

Tato část práce pojednává o výsledcích analýz vstupních surovin a výsledků experimentů provedených v průběhu práce.

4.1 Analýza vstupních surovin

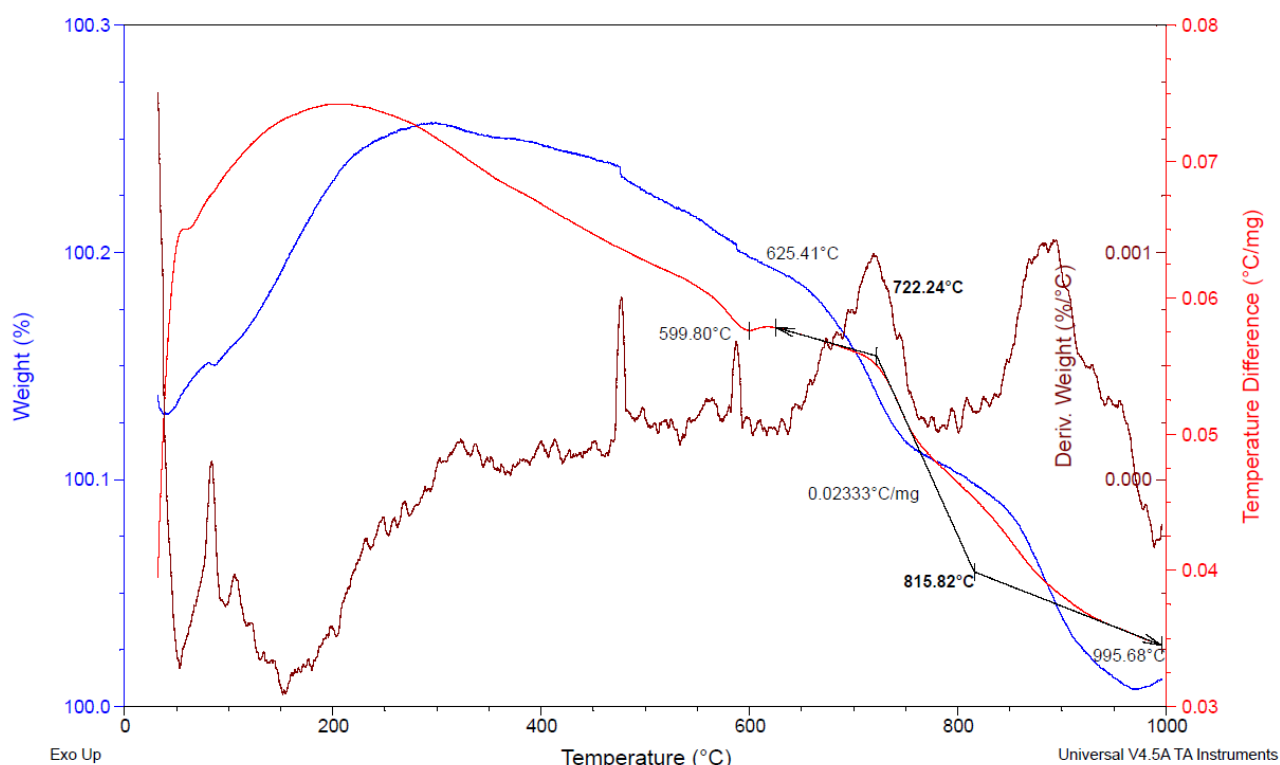
4.1.1 Sklo

U odpadního obalového skla bylo stanoveno jeho chemické složení metodou XRF. Oxidové složení použité skleněné moučky uvádí Tabulka 7.

Tabulka 7: Oxidové složení odpadního skla

Obsah oxidu [hm.%]													
SiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	TiO ₂	Mn ₂ O ₃	SO ₃	SrO	PbO	ZrO ₂	LE
67,568	9,803	1,109	1,746	0,884	0,752	0,184	0,055	0,031	0,052	0,017	0,014	0,015	17,770

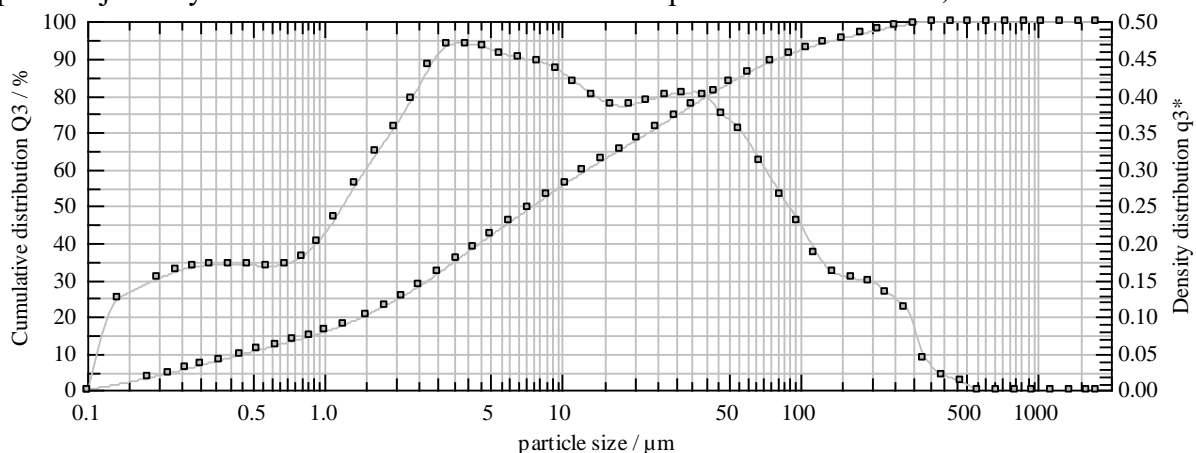
Z výsledků získaných metodou TG-DTA byla stanovena teplota skelného přechodu (T_g) použitého skla. Měření probíhalo v atmosféře vzduchu s rychlostí ohřevu 10 °C/min do teploty 1000 °C. Skelný přechod se na DTA křivce (Obrázek 15) projevuje endotermním píkem, ze kterého byla, za daných podmínek měření, stanovena teplota skelného přechodu na $T_g=600$ °C [57].



Obrázek 15: Výstup TG–DTA analýzy použitého skla

4.1.2 Vápenec

Při přípravě pěnového skla bylo jako pěnicího činidla využito velmi jemně mletého vápence pocházející z výrobního závodu Kotouč Štramberk společnosti LB Cemix, s.r.o.



Obrázek 16: Granulometrická křivka vápence stanovená laserovou difrakční analýzou

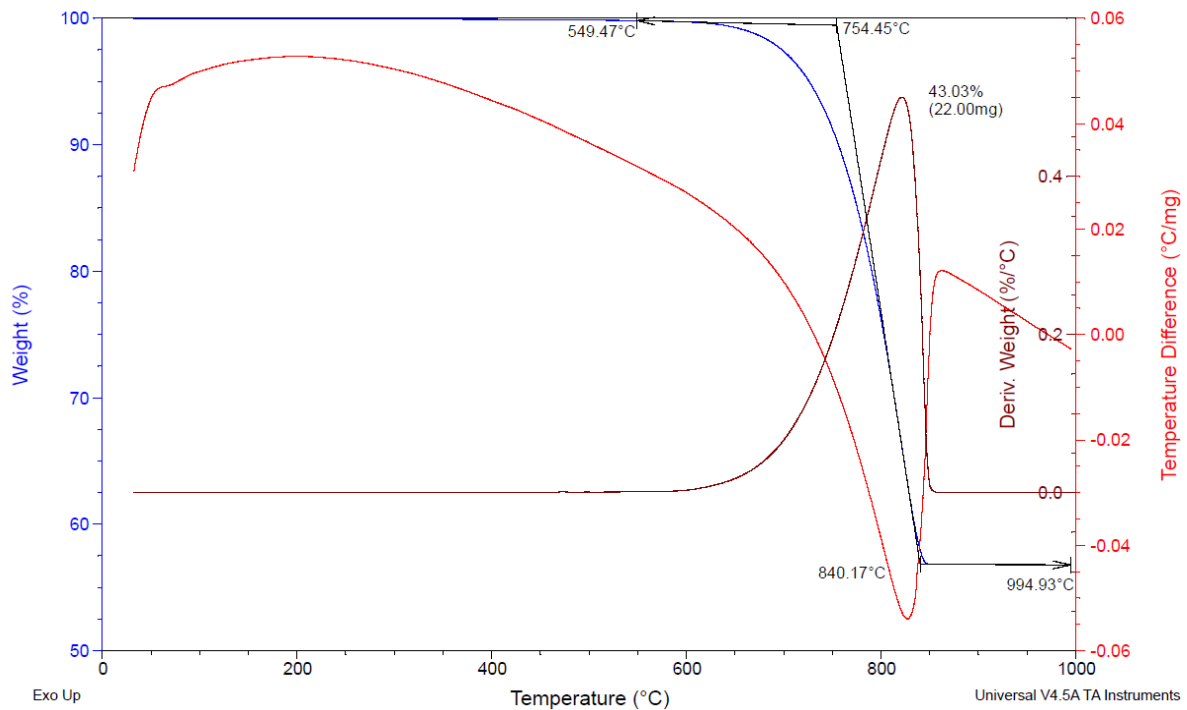
Granulometrické složení velmi jemně mletého vápence bylo stanoveno metodou laserové difrakce (Obrázek 16). Hodnoty D_{50} a D_{90} byly stanoveny na $D_{50}=7,47 \mu\text{m}$ a $D_{90}=81,43 \mu\text{m}$.

Fázové složení vápence bylo stanoveno metodou XRD. Výstup měření je možno vidět v kapitole přílohy (Obrázek 41). Majoritní fázi zde tvořil CaCO_3 v podobně kalcitu v množství 99 %. Dalšími identifikovanými fázemi byly křemen a siderit, které byly obsaženy pouze v malém množství.

Dále byl vápenec charakterizován pomocí TG-DTA analýzy. Měření probíhalo do teploty $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ rychlostí ohřevu $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. Na DTA křivce (Obrázek 17) je v rozmezí $100\text{--}150 \text{ }^\circ\text{C}$ pozorovatelný endotermní pík příslušející odpaření vlhkosti ze vzorku. Dále je pak již pozorovatelný pouze jeden endotermní děj doprovázený výrazným úbytkem hmotnosti, představující jednostupňový rozklad vápence dle rovnice [58]:



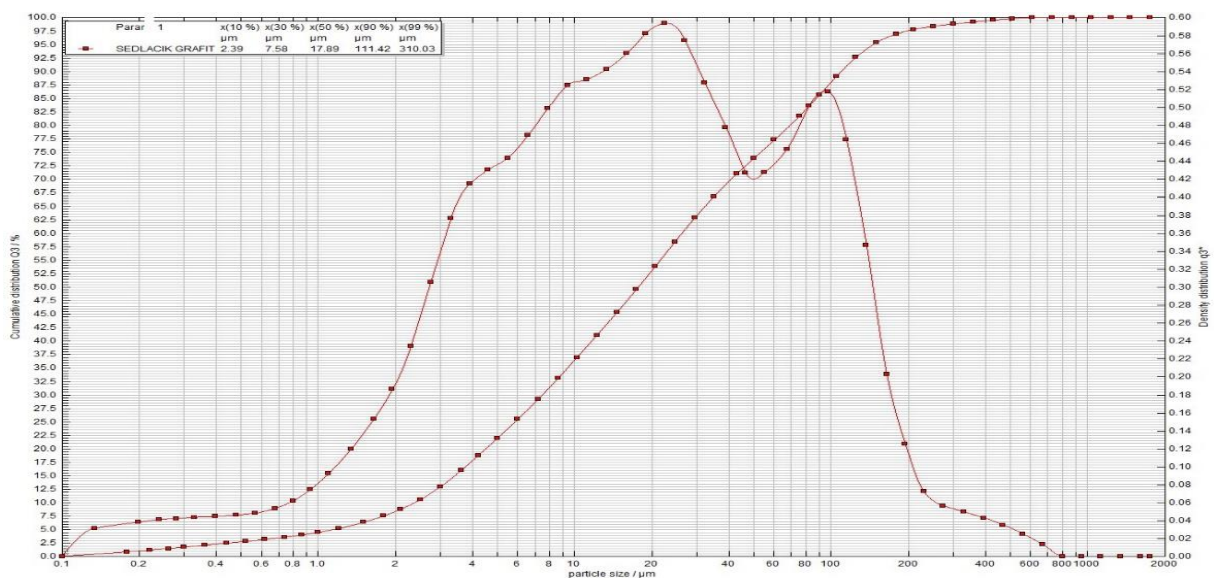
Počátek tepelného rozkladu je pozorovatelný při teplotě zhruba $550 \text{ }^\circ\text{C}$ a maximální rychlostí probíhá rozkladná reakce při teplotě $840 \text{ }^\circ\text{C}$. Celkový úbytek hmotnosti při zahřátí vzorku na teplotu $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ činil $43,0 \text{ hm. \%}$.



Obrázek 17: Výstup TG–DTA analýzy vápence

4.1.3 Grafit

Jako pěnící činidlo byl využit také odpadní grafit vznikající při výrobě (broušení) grafitových elektrod. Metodou XRD bylo stanoveno fázové složení a bylo ověřeno, že se jedná o uhlík ve formě grafitu neobsahující další nečistoty. Výstup XRD analýzy lze vidět v kapitole přílohy (Obrázek 42). Granulometrické složení grafitu bylo stanoveno metodou laserové difrakce (Obrázek 18). Hodnoty D_{50} a D_{90} byly stanoveny na $D_{50}=17,58 \mu\text{m}$ a $D_{90}=111,42 \mu\text{m}$



Obrázek 18: Granulometrická křivka grafitu stanovená laserovou difrakční analýzou

4.1.4 Vodní sklo

Vodní sklo bylo použito při přípravě pěnového skla pomocí grafitu jako pomocné pěnicí činidlo a jako ochrana grafitu před předčasnou oxidací vzdušným kyslíkem. Použito bylo sodné a draselné vodní sklo. Složení vodních skel uvádí Tabulka 8. Z těchto hodnot pak byl vypočten křemičitanový modul vodního skla.

Tabulka 8: Složení použitého sodného a draselného vodního skla

složka	Sodné vodní sklo	Draselné vodní sklo
	obsah [hm. %]	
Na ₂ O/K ₂ O	7,93	11,58
Si ₂ O	25,99	24,81
H ₂ O	66,08	63,61
křemičitanový modul	3,28	2,14

4.2 Příprava pěnového skla s využitím vápence jako pěnicí složky

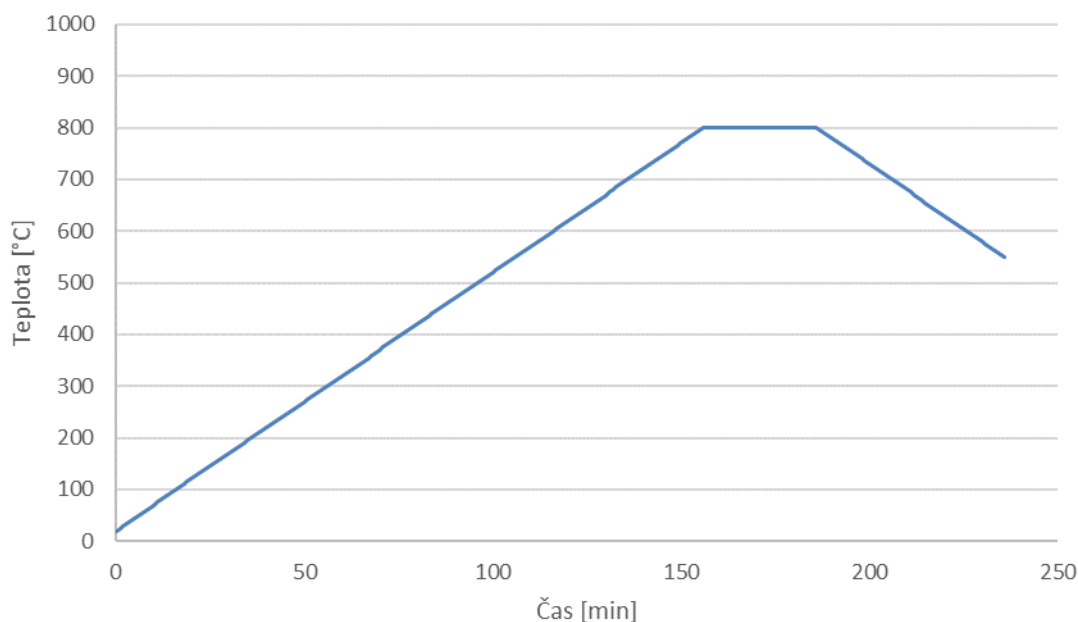
4.2.1 Vliv přítomné vlhkosti na vlastnosti pěnového skla

Vzhledem k přidavku vody jako pojiva při lisování skleněné moučky do tablet, byl nejprve zkoumán vliv přítomnosti této vody ve vzorku při výpalu na výsledné vlastnosti pěnového skla, resp. nutnost vysušení tablet před samotným výpalem v peci. Byly připraveny dvě sady vzorků. První sada byla vložena do pece bezprostředně po vylisování. Druhá série tablet byla před výpalem vysušena nejprve ponecháním na laboratorním stole po dobu 24 h, následně sušena po dobu 24 h při teplotě 105 °C, ochlazená v exsikátoru na laboratorní teplotu a vložena do pece.

Výchozí teplotní režim byl v souladu s poznatky nabitými při provádění literární rešerše pro vypracování teoretické části práce zvolen následovně:

- Rychlost ohřevu 5 °C/min na teplotu 800 °C
- Izotermní výdrž 30 min při teplotě 800 °C
- Rychlost chlazení 5 °C/min na teplotu 550 °C
- Pozvolné chlazení na laboratorní teplotu.

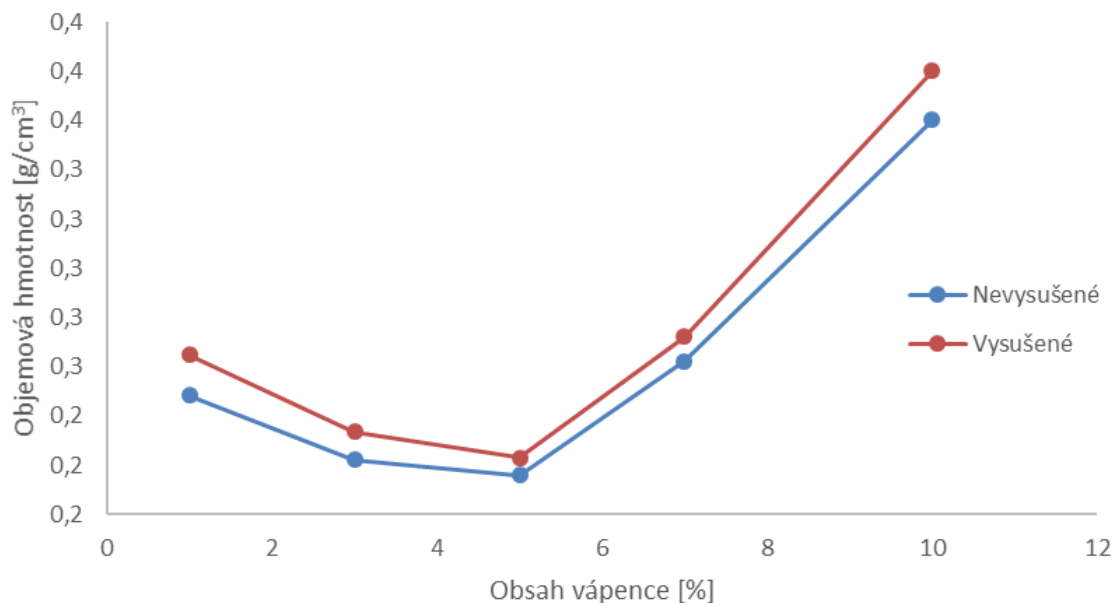
Teplotní režim výpalu znázorňuje pálící křivka (Obrázek 19).



Obrázek 19: Znázornění teplotního režimu přípravy vzorků pro stanovení vlivu vlhkosti a optimální velikosti částic skla

Počáteční zvýšená rychlost chlazení byla zvolena za účelem rychlého zvýšení viskozity skelné taveniny a ochlazení vzniklého pěnového skla pod teplotu skelného přechodu za účelem minimalizace dodatečných změn vnitřní struktury především v důsledku koalescence vzniklých pórů, která má za následek snížení homogenity struktury připraveného materiálu. Možná rychlost chlazení byla ovšem limitována tepelnou setrvačností použité pece. Poté již byly vzorky pozvolna chlazeny rychlostí odpovídající rychlosti chladnutí pece. Účelem tohoto snížení chladicí rychlosti byla snaha o zamezení vzniku vnitřního napětí v materiálu vlivem příliš prudké rychlosti chlazení a zabránit jeho případnému praskání [31], [39]. Tento chladicí režim byl využit v celém průběhu práce, jelikož u žádných vzorků nebylo pozorovatelné praskání při výpalu. Obsah vápence jako pěnícího činidla činil 1, 3, 5, 7 a 10 hm. %.

Na závislosti objemové hmotnosti připravených vzorků na obsahu vápence (Obrázek 20) lze vidět, že u všech nevysušených vzorků bylo dosaženo mírně nižší objemové hmotnosti oproti vzorkům vysušeným. Při zvolené rychlosti nárůstu teploty tedy vypařující se voda neovlivnila negativně proces výpalu. Literatura [31] uvádí, že přítomnost vody pozitivně ovlivňuje proces slinování, jelikož při zvýšených teplotách dochází k částečnému loužení alkálií z povrchu částic mletého skla, které pak pozitivně přispívají k soudržnosti lisovaných tablet v oblasti teplot, při kterých ještě nedošlo k úplnému slinutí a dále usnadňují proces slinování. Dosažení nižších objemových hmotností u nevysušených vzorků je v souladu s těmito výsledky.



Obrázek 20: Závislost objemové hmotnosti pěnového skla na obsahu pěnícího činidla vysušených a nevysušených vzorků

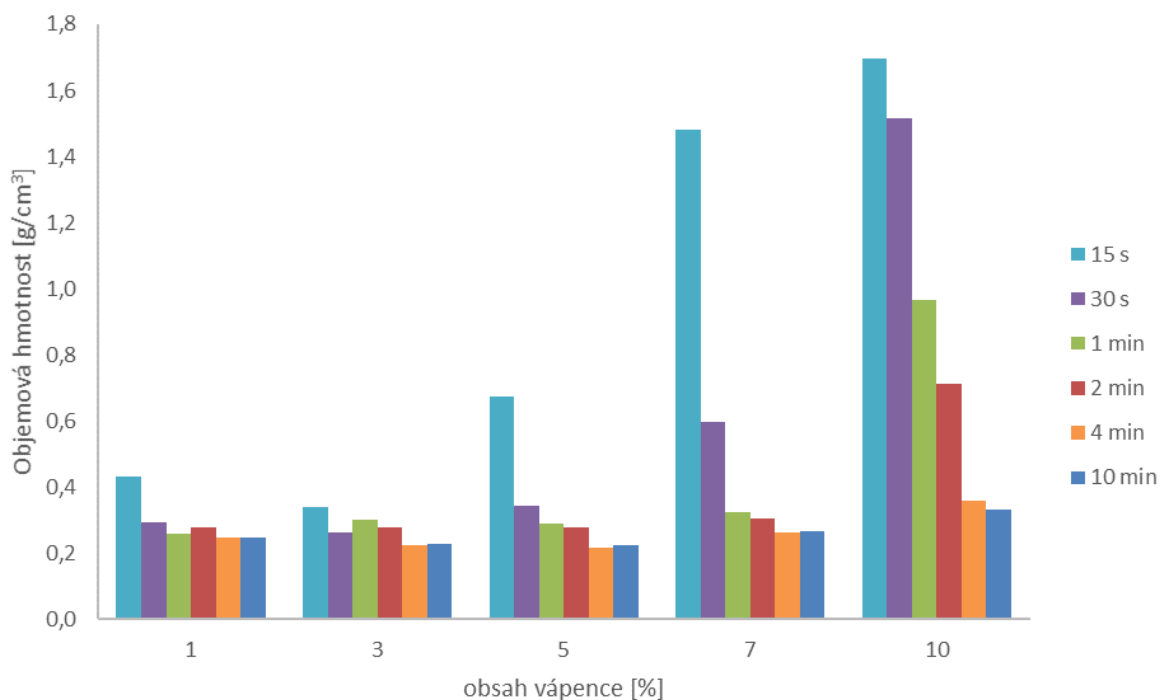
4.2.2 Vliv velikosti částic skleněné moučky na vlastnosti pěnového skla

Pro zjištění vlivu velikosti částic použitého skla na vlastnosti pěnového skla bylo vyrobeno 6 sad vzorků, pro jejichž přípravu bylo využito mletého skla o různé velikosti částic, čehož bylo dosaženo mletím ve vibračním mlýnu. Výpal probíhal dle teplotního režimu, který byl uveden v předchozí kapitole (Obrázek 19). Tabulka 9 udává dobu mletí skleněných střepek ve vibračním mlýnu a odpovídající hodnoty D_{50} . Granulometrické křivky získané pomocí měření velikosti částic laserovou difrakcí jsou zobrazeny v kapitole přílohy (Obrázek 43–Obrázek 48).

Tabulka 9: Hodnoty D_{50} pro různé doby mletí odpadního skla

Doba mletí [min]	D_{50} [μm]
0,25	131,6
0,5	105,0
1	55,2
2	20,7
4	16,1
10	12,5

Srovnání objemových hmotností vzorků připravených různým obsahem pěnícího činidla a různou velikostí částic skla použitého k jejich přípravě uvádí následující graf (Obrázek 21).



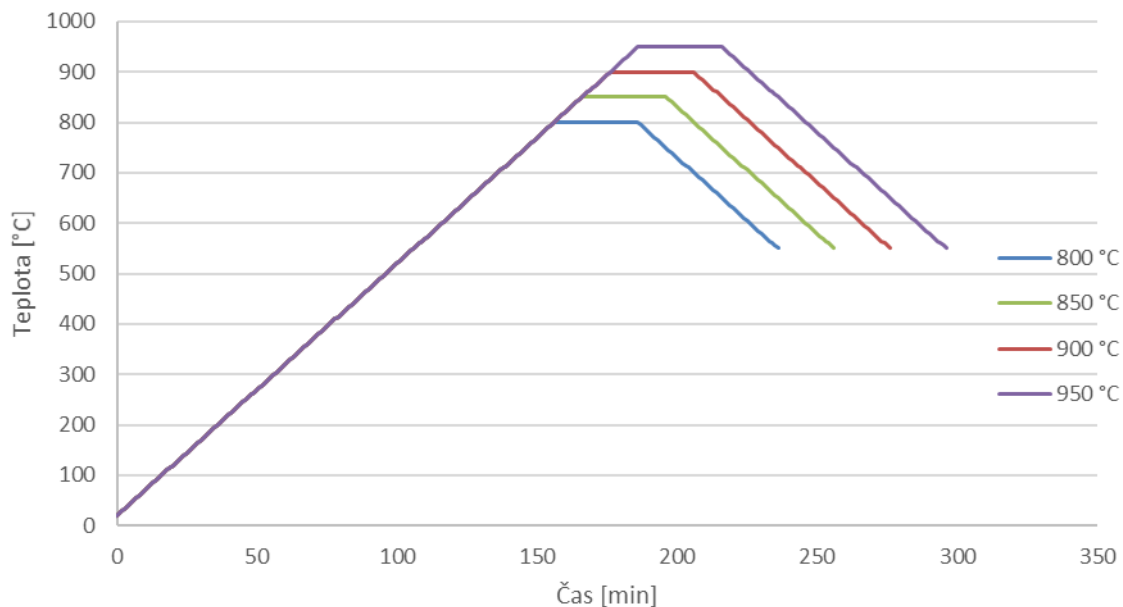
Obrázek 21: Vliv velikosti částic skleněné moučky na objemovou hmotnost pěnového skla

Na výsledcích stanovení objemových hmotností lze vidět, závislost objemová hmotnost pěnového skla velikosti částic mletého skla měla v celé rozsahu přídavek pěnícího činidla převážně klesající trend. Výrazných rozdílů bylo změnou granulometrie dosaženo především u vzorků obsahujících 5 a více hm. % vápence. Dosažení vyšší porozity připravených pěnových skel použitím jemněji mletého skleněného prekurzoru lze vysvětlit skutečností, že rychlost slinování je značně ovlivněna velikostí částic slinovaného práškového materiálu [59], [61]. Se zvyšující se velikostí částic se snižuje rychlost slinování a teplota, při které dojde ke slinutí materiálu a uzavření porozity výlisku se tedy zvyšuje [59]. Pro výrobu pěnového skla je nezbytné, aby k uvolnění plynných produktů pěnícího procesu došlo až po slinutí skleněné matrice. Při příliš vysoké teplotě slinutí materiálu pak dochází ke značnému úniku CO₂, uvolněného tepelným rozkladem CaCO₃, do okolí. Při použití jemně mletého skla dochází ke slinutí podstatně dříve a většina CO₂ je tak zadržena v tavenině.

Nejnižších objemových hmotností dosahovaly vzorky mleté 15 a 30 s při obsahu vápence 3 hm. %. U jemněji mletých skel pak bylo nejnižší objemové hmotnosti dosaženo přídávkem 5 hm. % vápence. Nejnižší objemová hmotnost byla stanovena na 0,22 g/cm³, které bylo dosaženo u vzorku s dobou mletí 4 min a obsahem vápence 5 hm. %. U vzorků připravených ze skla mletého po dobu 4 a 10 min, byly dosažené objemové hmotnosti téměř identické v celém rozsahu obsahu pěnícího činidla a nelišila si výrazně ani jejich sktruktura. Prodloužením doby mletí nad 4 min tedy již pouze roste spotřeba energie a zvyšuje se tak cena vyrobeného materiálu, bez značného pozitivního efektu na jeho vlastnosti. V dalším průběhu práce pak tedy bylo k přípravě vzorků využíváno sklo mleté ve vibračním mlýnu po dobu 4 min s velikostí částic D₅₀=16μm.

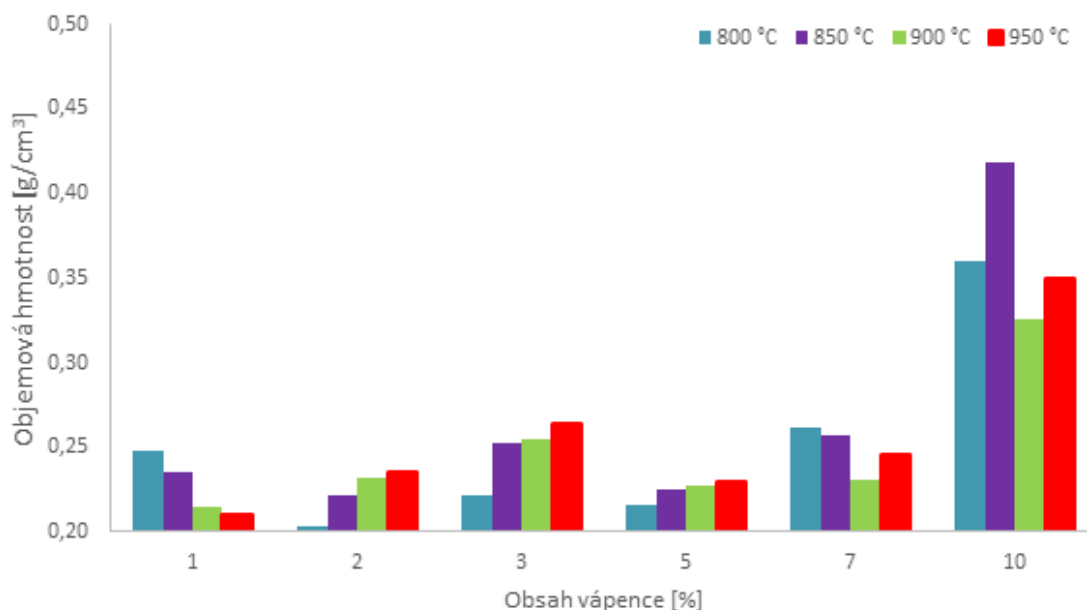
4.2.3 Vliv teploty výpalu na vlastnosti pěnového skla

Vliv teploty výpalu na přípravu pěnového skla byl zkoumán v teplotním rozmezí 800–950 °C výpalem vzorků s obsahem vápence 1–10 hm. %. Teplotní režim výpalu jednotlivých sérií vzorků je znázorněn pálicími křivkami Obrázek 22.



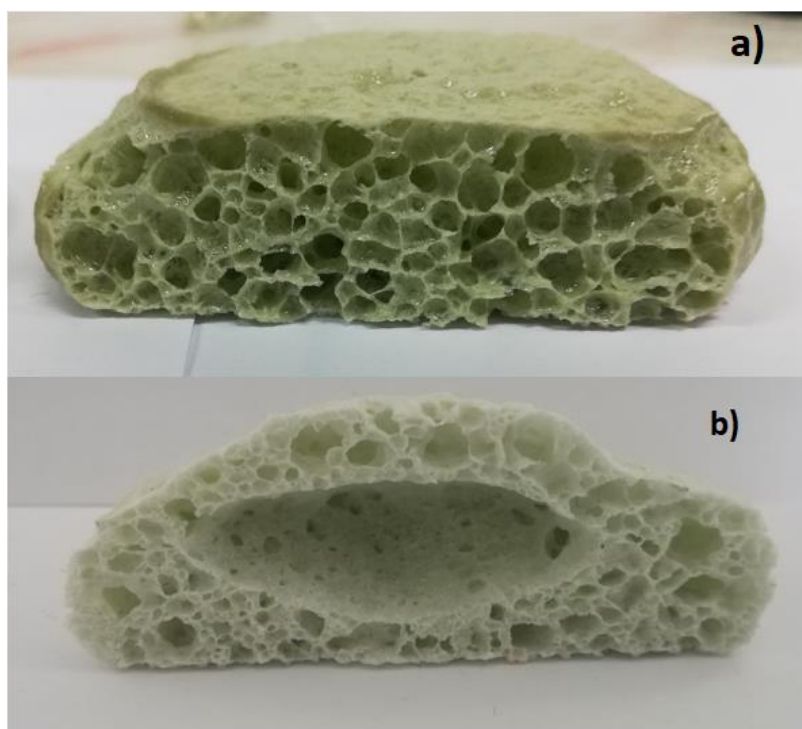
Obrázek 22: Znázornění teplotního režimu přípravy vzorků pro stanovení optimální pěnící teploty

Závislost objemové hmotnosti na obsahu pěnícího činidla je ukazuje Obrázek 23. Objemové hmotnosti připravených vzorků se pohybovaly v rozmezí 0,204–0,419 g/cm³. Nejnížší objemové hmotnosti dosahoval vzorek obsahující 2 hm. % vápence pálený při teplotě 800 °C. U vzorků, které byly připraveny výpalem při teplotě 800 °C a 850 °C s rostoucím obsahem pěnícího činidla docházelo nejprve k poklesu objemové hmotnosti vzorků. Nejnížší objemové hmotnosti bylo dosaženo přidavkem 2 hm. % vápence. Při jeho dalším zvýšení se již objemová hmotnost vzorků zvyšovala. U vzorků pálených při teplotách 900 °C a 950 °C měly nejnížší objemovou hmotnost vzorky obsahující 1 % vápence. Prudký nárůst objemové hmotnosti pak byl pozorovatelný u vzorků s obsahem vápence vyšším než 5 hm. %. Při vyšším obsahu vápence dochází při jeho tepelném rozkladu k intenzivnímu uvolňování CO₂. U vznikajících pórů tak dochází k jejich rychlému růstu, ztenčování stěn oddělujících pórů až do momentu, kdy dochází k porušení vzniklého tenkého filmu taveniny, propojení pórů a následně až vzniku otevřené porozity. Při koalescenci dochází k postupnému spojování malých pórů za účelem snížení povrchové energie celého systému. Intenzita tohoto děje se zvyšuje nejen se zvyšujícím se obsahem pěnícího činidla, ale také se zvyšující se teplotou, resp. snižující se viskozitou taveniny. Výsledná struktura se pak vyznačuje nižším množstvím pórů většího průměru. Dochází ke zvýšení tloušťky přepážek oddělujících jednotlivé póry. A výsledkem tohoto procesu je tedy pěnové sklo s vyšší objemovou hmotností, větším podílem otevřené porozity a horšími tepelně izolačními vlastnostmi.



Obrázek 23: Objemové hmotnosti pěnových skel připravených při různých teplotách výpalu

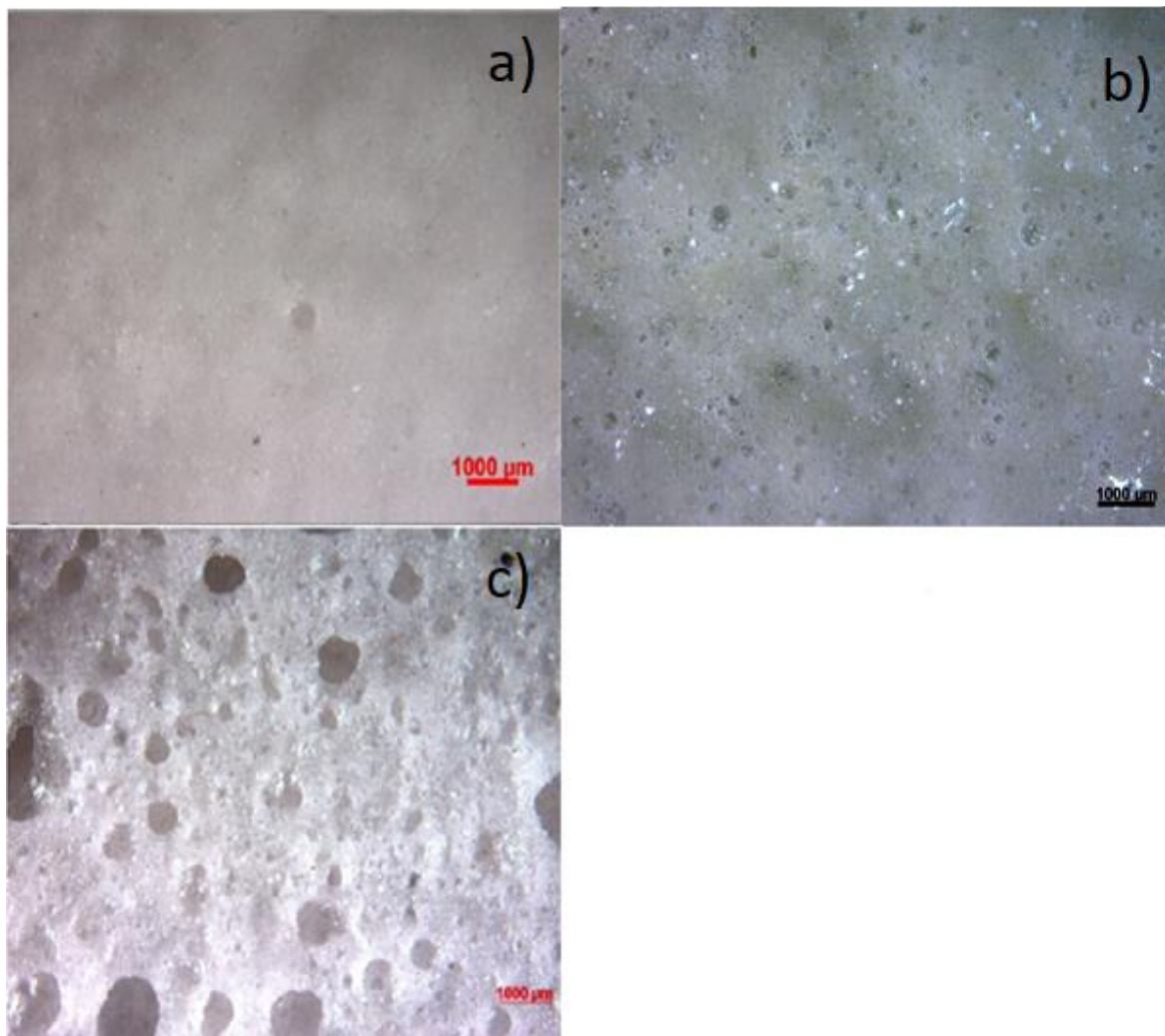
Tento jev byl pozorovatelný v celém teplotním rozsahu přípravy vzorků již od obsahu vápence 3 hm. %. U těchto vzorků docházelo k tvorbě vysoce nehomogenní struktury a vytvoření rozměrné dutiny plynu v jejich středu. Toto lze názorně vidět při srovnání řezů vzorky (Obrázek 24).



Obrázek 24: Pěnové sklo připravené s použitím 2% (a) a 5% (b) vápence, teplota výpalu 800 °C

Při zvýšení obsahu pěnicího činidla ovšem nedocházelo pouze ke změnám vnitřní struktury materiálu a tvorbě dutiny v jeho středu v důsledku koalescence pórů, ale také k úniku plynu z taveniny. Při koalescenci pórů dochází ke zvětšování jejich objemu, zvětšování působící vztlakové síly a úniku plynu z taveniny v průběhu pěnicího procesu, obdobně jako je tomu při procesu čerení taveniny při výrobě skla. Tomuto nasvědčuje také značně rozdílná morfologie povrchů jednotlivých vzorků (Obrázek 25).

U vzorků s obsahem pěnicího činidla 1 hm. % došlo k vytvoření tvrdé jednolitě vrstvy slinutého skla (Obrázek 25–a). Při zvýšení obsahu vápence na 2 hm. % (Obrázek 25–b) byla již na povrchu vzorku pozorovatelná místa, kde se povrchová vrstva skla ztenčila natolik, že póry přítomné pod povrchem jsou již pozorovatelné pomocí prostým okem či pomocí optického mikroskopu. Při použití 3 a více hm. % vápence (Obrázek 25–c) došlo ke značnému zdrsnění povrchu a na povrchu připravených vzorků bylo pozorovatelné značné množství otevřených pórů, které naznačují, že v průběhu pěnění docházelo k úniku plynných produktů z taveniny a v důsledku vysoké viskozity roztavené skloviny nedošlo k jejich zpětnému zacelení.



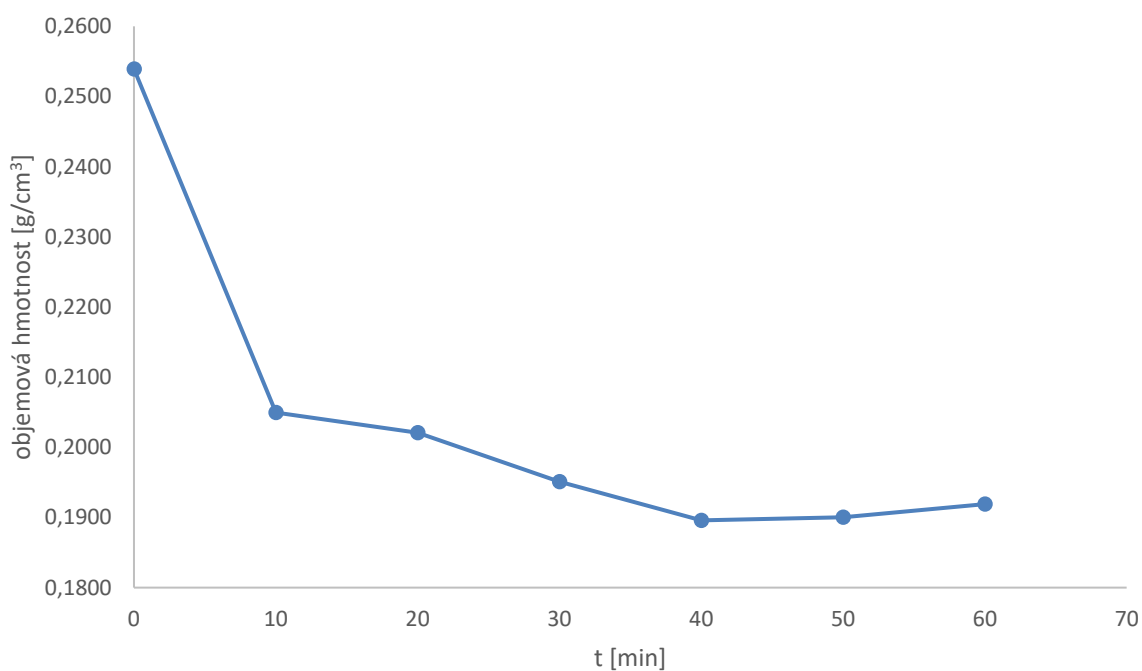
Obrázek 25: Snímky povrchu vzorků připravených pomocí 1–3 hm. % vápence (a–c) pálených při teplotě 800 °C pořízené pomocí optického mikroskopu.

Na základě nejnižší dosažené objemové hmotnosti ($0,204 \text{ g/cm}^3$) a srovnání morfologie jednotlivých vzorků pěnových skel byl jako optimální zvolen přídavek vápence 2 hm. % a optimální teplota výpalu $800 \text{ }^\circ\text{C}$.

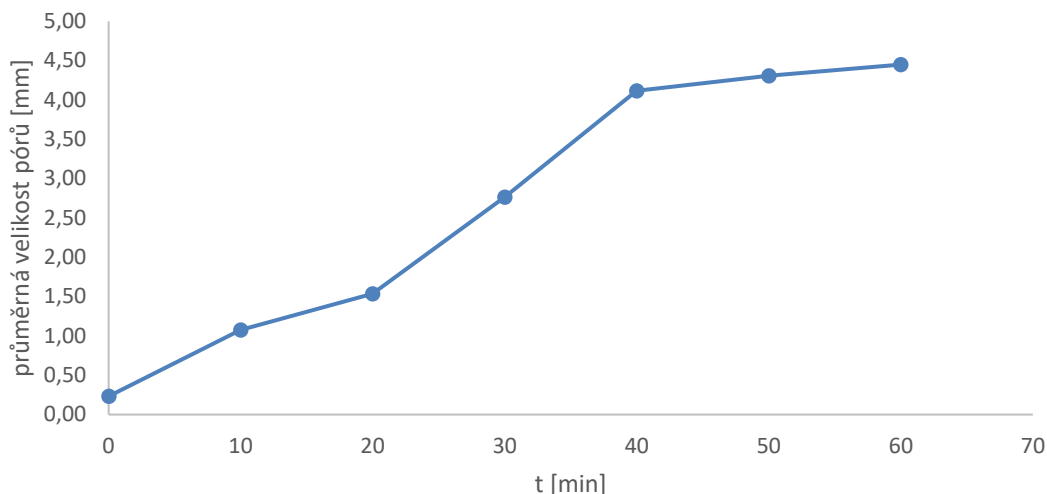
4.2.4 Vliv doby výpalu na vlastnosti pěnového skla

Vliv doby výpalu na vlastnosti pěnového skla byl zkoumán u směsi obsahující 2hm. % vápence pálené při teplotě $800 \text{ }^\circ\text{C}$. Sledována byla objemová hmotnost, morfologie pěny a průměrná velikost pórů v závislosti na čase, které vzorky stráví na maximální dosažené teplotě při výpalu. Zkoumána byla doba pění v rozmezí 0–60 min.

Závislost objemové hmotnosti na době setrvání na pění teplotě je zobrazena na Obrázek 26. Na této závislosti lze pozorovat výrazný počáteční pokles objemové hmotnosti při zvýšení doby pění na dobu 10 min o přibližně 20 % z $0,25 \text{ g/cm}^3$ na $0,20 \text{ g/cm}^3$. Lze tedy usuzovat, že tato doba výpalu není dostatečná pro rozklad obsaženého CaCO_3 a proces utváření vnitřní struktury vznikem a růstem pórů vlivem uvolňování plynného CO_2 je ochlazením a nárůstem viskozity taveniny přerušeno. Při dalším prodloužení doby výpalu se již pokles objemové hmotnosti zpomalil a ta již klesala pouze pozvolna až na hodnotu $0,19 \text{ g/cm}^3$, které je dosaženo při době výpalu 40 min při teplotě $800 \text{ }^\circ\text{C}$. Při prodloužení doby výpalu nad 40 min již není pozorovatelný další pokles objemové hmotnosti.



Obrázek 26: Závislost objemové hmotnosti pěnového skla na délce výpalu



Obrázek 27: Závislost průměrné velikosti pórů na době výpalu

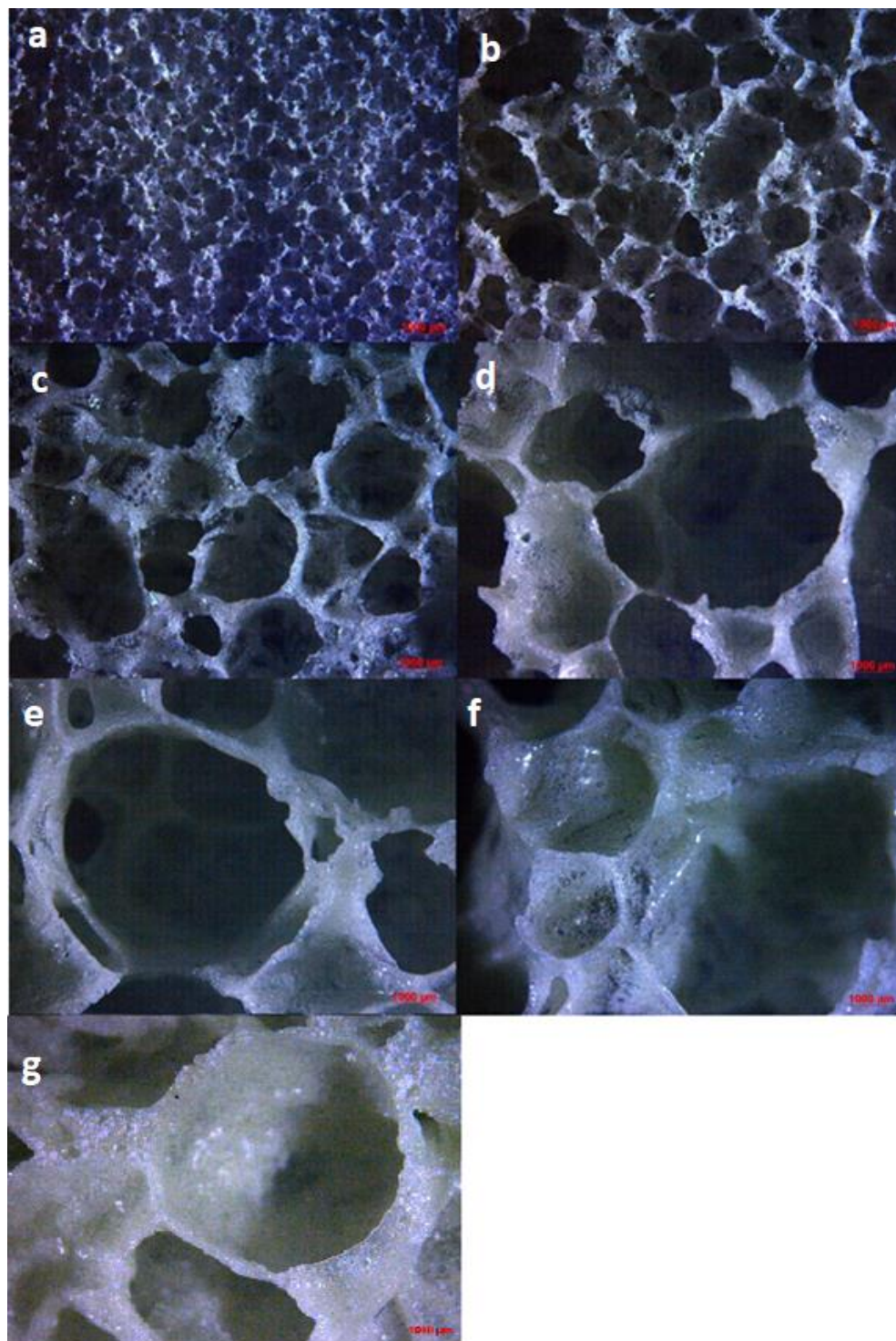
U připravených vzorků byl také zkoumán vliv doby výpalu na jejich strukturu. Při prodlužování doby výpalu docházelo k nárůstu průměrné velikosti pórů (Obrázek 27). Výrazný pokles objemové hmotnosti při prodloužení doby výpalu na 10 min je také provázen výrazným nárůstem průměrné velikosti pórů z hodnoty přibližně 0,2 mm na 1 mm. Při zvýšení doby výpalu nad 40 min je na závislosti pozorovatelné výrazné zpomalení nárůstu průměrné velikosti pórů s prodloužením doby výpalu. Při uvážení zastavení poklesu objemové hmotnosti vzorků a zpomalení nárůstu průměru pórů, lze usoudit, že při této délce výpalu dojde k úplnému rozložení obsaženého vápence a dále již dochází pouze k malým změnám vnitřní struktury. Změnu struktury pěnového skla s prodlužující se dobou výpalu lze názorně vidět jak u vzorků použitých pro stanovení objemové hmotnosti (Obrázek 28), tak na snímcích řezů jednotlivých vzorků pořízených pomocí světelného mikroskopu (Obrázek 29).



Obrázek 28: Vzorky připravených pěnových skel s dobou pění 0–60 min.

Procentuální zastoupení uzavřené a otevřené porozity u připravených vzorků Archimedovou metodou bohužel nebylo možno stanovit vzhledem ke skutečnosti, že žádný ze

vzorků připravených pěn nebylo možno, při pokusu o provedení měření, potopit ve vodě ani v izopropanolu. Tuto vlastnost si připravená pěnová skla zachovala i při plném ponoření ve vodě pod zatížením po dobu 24 hod. Toto svědčí o přítomnosti nezanedbatelného množství uzavřených pórů, které jsou v materiálu žádoucí právě z hlediska aplikací vyžadujících dobré tepelněizolační vlastnosti, jelikož uzavřené póry nepřispívají k tepelné vodivosti materiálu přenosem tepla prouděním vzduchu porézní strukturou pěnového skla.

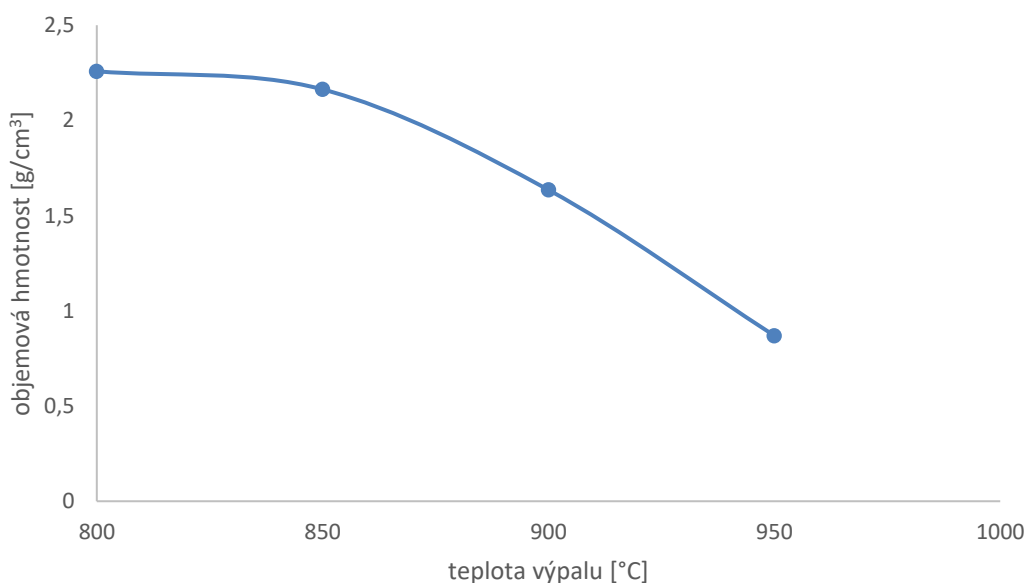


Obrázek 29: Snímky struktury připravených pěnových skel s dobou pění 0–60 min (a-g), pořízené pomocí světelného mikroskopu

4.3 Příprava pěnového skla s využitím grafitu jako pěnící složky

4.3.1 Vliv teploty výpalu na vlastnosti pěnového skla

Byly připraveny vzorky obsahující 2 hm. % grafitu a pálené v teplotním rozmezí 800–950 °C. Teplotní křivky byly zvoleny stejně jako při použití vápence (Obrázek 22). Objemová hmotnost připravených vzorků se pohybovala v rozmezí 2,258–0,870 g/cm³. Nejnižší hodnoty bylo dosaženo při teplotě výpalu 950 °C. Při nižších teplotách proběhlo pění pouze ve velmi omezeném rozsahu a připravené vzorky obsahovaly pouze malé množství izolovaných nehomogenně rozložených pórů, které byly přítomny především ve středu vzorku, což nasvědčuje tomu, že docházelo k předčasné oxidaci grafitu vzdušným kyslíkem ještě před tím, než došlo ke slinutí skla. Aby materiál bylo možno považovat za pěnu, musí hodnota jeho objemové hmotnosti být nižší než 0,3 g/cm³ (Gibson a Ashby [59]). Prostým výpalem mletého skla s 2 hm. % grafitu se tedy nepodařilo pění sklo připravit a další zvyšování teploty a doby výpalu bylo posouzeno jako neefektivní vzhledem k cílenému použití v cihlářských keramických výrobcích. V dalším průběhu práce bylo tedy při přípravě pěnového skla testováno použití pomocných pěnících činidel.



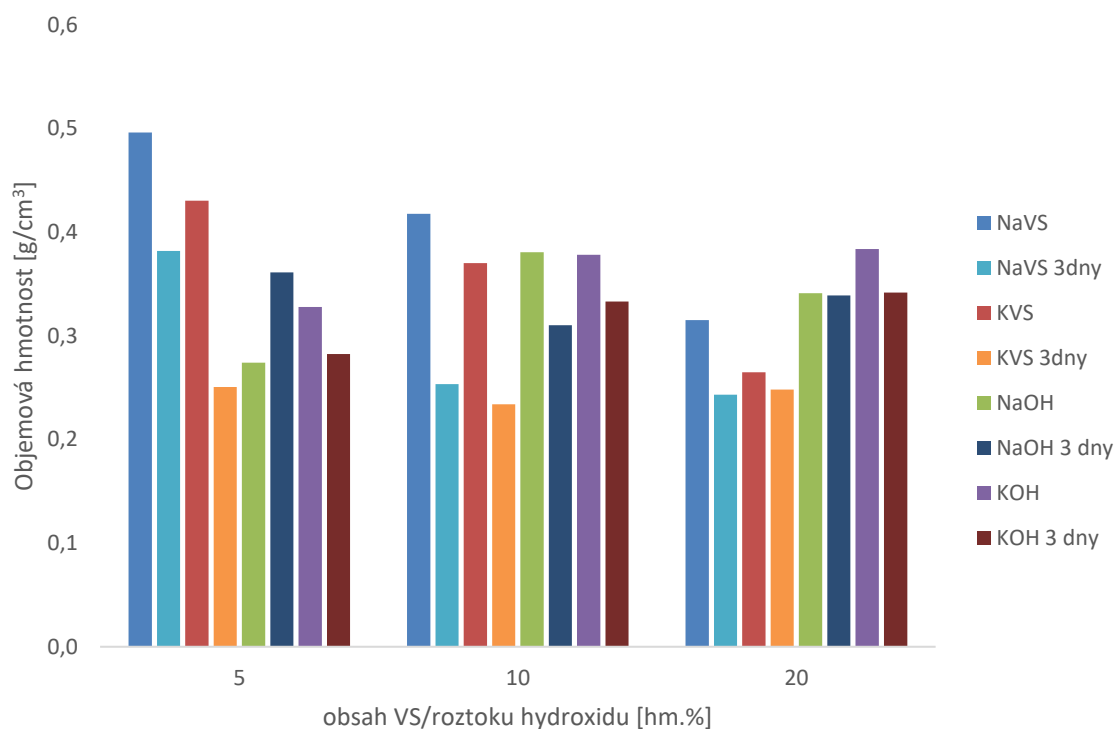
Obrázek 30: Závislost objemové hmotnosti připravených vzorků na teplotě

4.3.2 Vliv přídavku alkálií na vlastnosti pěnového skla

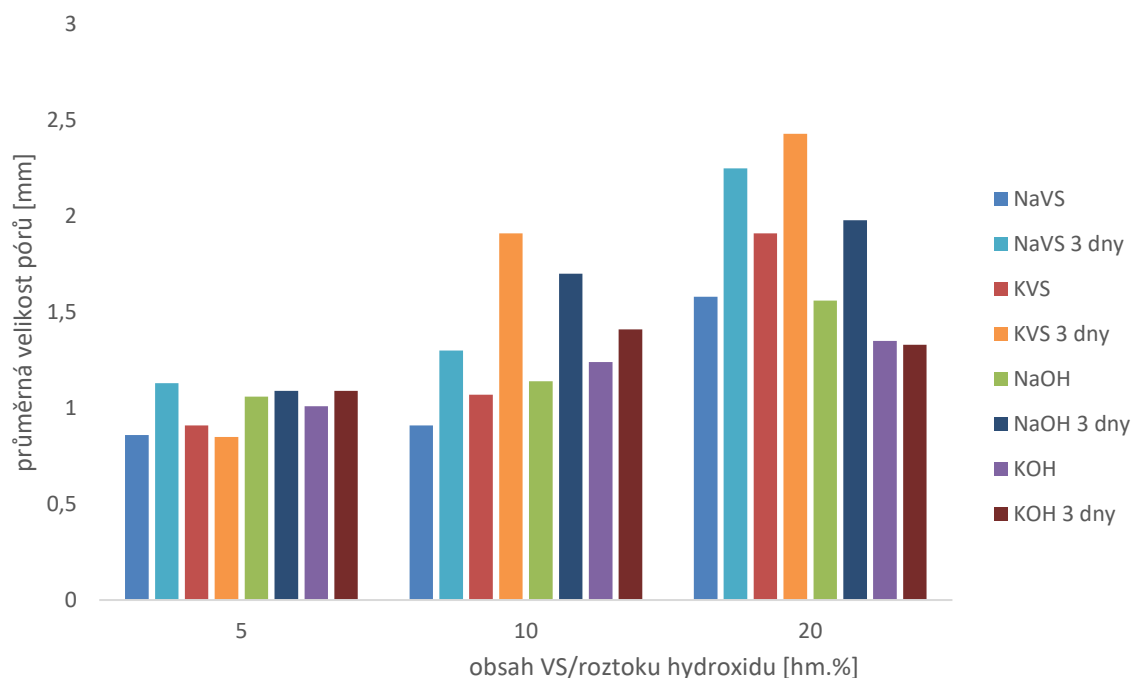
Byly připraveny vzorky pěnových skel vypálené bezprostředně po vylisování a vzorky pálené po třech dnech od jejich přípravy. Níže jsou uvedeny stanovené objemové hmotnosti (Obrázek 31) a hodnoty průměrné velikosti pórů stanovené obrazovou analýzou (Obrázek 32). Objemové hmotnosti připravených vzorků se pohybovaly v rozmezí 0,496–0,234 g/cm³. Nižších objemových hmotností bylo dosaženo u vysušených vzorků. Tento rozdíl byl výraznější u vzorků obsahujících vodní sklo.

Přídavkem sodného i draselného vodního skla resp. hydroxidu do výchozí směsi tak byly připraveny vzorky pěnového skla dosahující ve všech případech nižších objemových hmotností oproti použití pouze 2 hm. % grafitu. Za optimální byl u sodného vodního skla vyhodnocen přídavek 10 hm. %. Objemová hmotnost této pěny byla stanovena na $0,253 \text{ g/cm}^3$ a průměrná velikost pórů byla obrazovou analýzou stanovena na 1,3 mm. Při použití 20 hm. % vodního skla sice bylo dosaženo nižší objemové hmotnosti, ale struktura připravené pěny byla velmi nehomogenní, došlo ke zvětšení průměru pórů o přibližně 70 % a na struktuře byly pozorovatelné počátky tvorby středové kavity vlivem intenzivní koalescence pórů, obdobně jako bylo popsáno dříve u skel pěněných pomocí vápence. Při použití draselného vodního skla bylo přídavkem 10 hm. % dosaženo nejnižší objemové hmotnosti ze všech připravených vzorků a to $0,234 \text{ g/cm}^3$. Velikost pórů byla sice vyšší nicméně distribuce jejich velikosti byla užší a struktura vykazovala vyšší míru homogenity.

Při přídavku 50% roztoku NaOH resp. KOH se jako optimální jeví množství 5 hm. % výchozí směsi, při kterém bylo dosaženo objemových hmotností $0,274 \text{ g/cm}^3$ resp. $0,282 \text{ g/cm}^3$. Stanovená průměrná velikost pórů byla u těchto vzorků téměř identická kolem 1,1 mm nicméně při použití NaOH byla struktura připraveného pěnového skla daleko jednodušší v celém objemu vzorku.

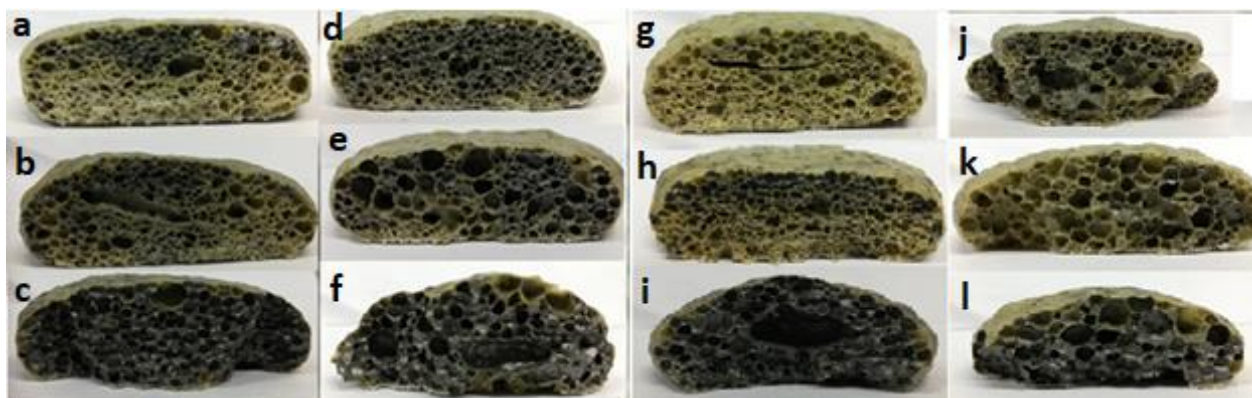


Obrázek 31: Objemová hmotnost připravených pěnových skel



Obrázek 32: Průměrná velikost pórů připravených pěnových skel

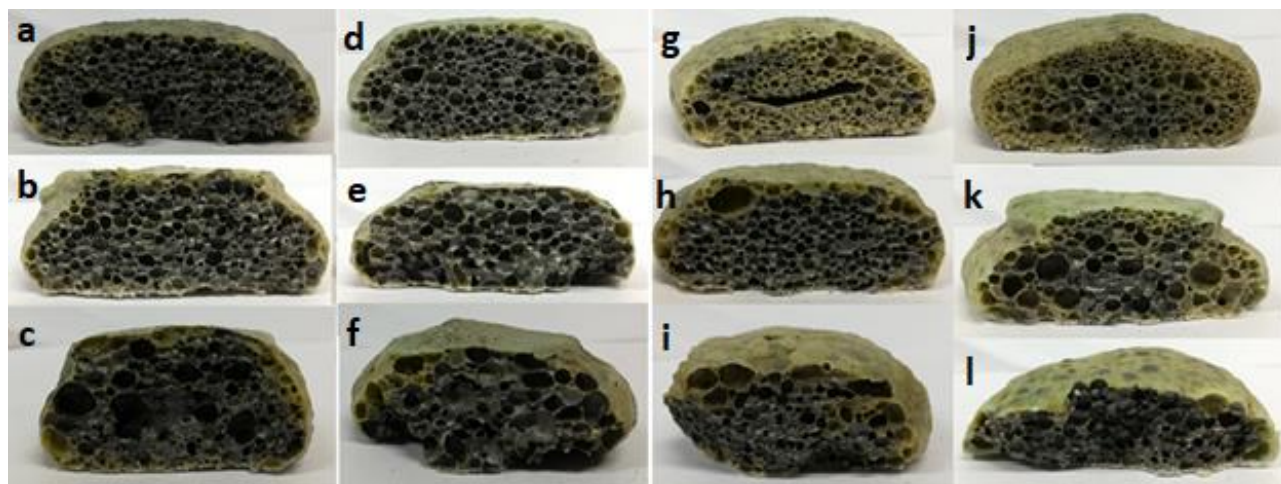
Strukturu připravených pěnových skel je možno vidět níže (Obrázek 33–Obrázek 34). Legendy k těmto obrázkům uvádí Tabulka 10 resp. Tabulka 11. Zvyšování obsahu vodního skla resp. hydroxidu bylo provázeno zvětšováním pórů a připravené pěny měly tedy hrubší a také v některých případech také značně nehomogenní strukturu. Přítomnost černě zbarvených míst svědčí o tom, že nedošlo k úplné oxidaci grafitu, který tak byl patrně přítomen ve struktuře skla i po výpalu. Při vyšších koncentracích vodních skel resp. hydroxidů bylo vyrobeno sklo, jehož vnitřní struktura měla téměř černou barvu a lze tedy usuzovat, že došlo tedy k úspěšné ochraně grafitu před předčasným vyhořením a k jeho úplné oxidaci došlo pouze na povrchu vzorku. I vzhledem k tomuto faktu, by bylo vhodné provedení další rozsáhlejší optimalizace poměrů jednotlivých složek směsi a procesních parametrů výroby.



Obrázek 33: Struktura pěnových skel připravených s přidavkem vodního skla (legenda uvedena v tabulce níže)

Tabulka 10: Legenda k Obrázek 33

NaVS				KVS			
nevysušené		vysušené		nevysušené		vysušené	
a	5 %	d	5 %	g	5 %	j	5 %
b	10 %	e	10 %	h	10 %	k	10 %
c	20 %	f	20 %	i	20 %	l	20 %



Obrázek 34: Struktura pěnových skel připravených s přidavkem hydroxidu (legenda uvedena v tabulce níže)

Tabulka 11: Legenda k Obrázek 34

NaOH				KOH			
nevysušené		vysušené		nevysušené		vysušené	
a	5 %	d	5 %	g	5 %	j	5 %
b	10 %	e	10 %	h	10 %	k	10 %
c	20 %	f	20 %	i	20 %	l	20 %

Při pohledu na strukturu připravených pěn se póry i při pozorování pomocí optického mikroskopu jevíly z velké části jako uzavřené. Připravená pěnová skla se chovala při pokusu o stanovení uzavřené porozity Archimedovou metodou obdobně jako bylo popsáno u vzorků pěněných pomocí vápence v kapitole 4.2.4. Stanovení procentuálního zastoupení Archimedovou metodou tedy nebylo možné, nicméně lze usuzovat, že ve struktuře bylo přítomno značné množství uzavřených pórů.

4.4 Výroba termoizolačních cihel

Byly zkoumány také možnosti provedení výroby termoizolačních cihel s dodatečnou izolací přípravou pěnového skla přímo v dutinách pálených dutinových cihel. Pro tento účel byly ze vzorků připravených v kapitolách 4.2 a 4.3 zvoleny z obou zkoumaných pěnicích systémů dvě receptury pěnových skel. Podmínky přípravy a výpalu byly zachovány. Receptury a podmínky výpalu vybraných směsí uvádí Tabulka 12.

Tabulka 12: Receptury zvolené pro zkoušky přípravy v dutinách pálených cihel

Číslo receptury	Pěnicí činidlo	Teplota výpalu [°C]	Doba výpalu [min]
1	2 hm. % vápenec	800	10
2	2 hm. % vápenec	800	20
3	2 hm. % grafit + 10 hm. % KVS	950	30
4	2 hm. % grafit + 10 hm. % NaVS	950	30

Fotografie naplněné části cihly po výpalu lze vidět na Obrázek 35. Při vertikálním uložení sice proběhl pěnicí proces v plném rozsahu a došlo k částečnému vyplnění dutiny cihly. Nicméně díky přilnutí vysoce viskózní skloviny k vnitřním stěnám a jejímu následnému prudkému nárůstu objemu, docházelo opakovaně k nadzvednutí cihly z korundové podložky a značné množství pěnového skla tak vznikalo mimo cílený prostor uvnitř dutiny cihly. Toto mělo také za následek přilnutí celého zdícího bloku k podložce a především neúplné vyplnění vnitřního prostoru cihly.



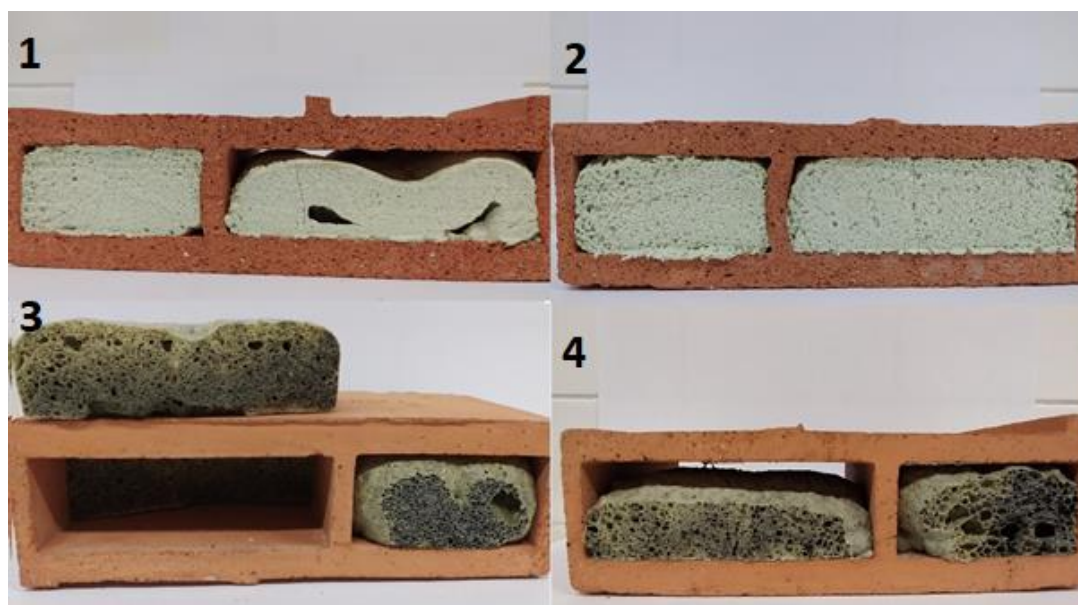
Obrázek 35: Vyplněná cihla pálená ve vertikální poloze

V této fázi byly vyzkoušeny jak možnosti plnění výpalem lisované i volně sypané vrstvy skla uvnitř dutiny, použití křemičitého písku jako prostředku pro zabránění přilnutí pěnového skla k podložce a usnadnění následné manipulace. Nicméně vliv těchto změn se ukázal jako zanedbatelný. Tento postup se tedy jeví jako nevhodný především z důvodu, že k dosažení úplného vyplnění dutin izolačním materiálem by bylo nutné neúměrně vysoké množství výchozích surovin a docházelo by tedy ke značnému zvýšení nákladů při výrobě, vzniku velkého množství odpadního pěnového skla a obtížím vznikajícím v důsledku přilnavosti roztavené skloviny k podkladu. Plnění cihel pěnovým sklem ve vertikálním uložení při výpalu bylo tedy vyhodnoceno jako nevhodné.

Vyrobené části plněných cihel pálených v horizontálním uložení (Obrázek 36) a řezy připravenými pěnami (Obrázek 37), lze vidět níže. Objemové hmotnosti připravených pěn uvádí tabulka. Pěny připravené v menší dutině, které byly plněny vložením lisovaných tablet a následným výpalem jsou dále značeny jako vzorky a. Pěny vyrobené výpalem nelisované vrstvy směsi skla a patričných přísad jsou označeny jako vzorky b (ve větší dutině).



Obrázek 36: Vyrobene části plněných cihel při horizontálním uložení

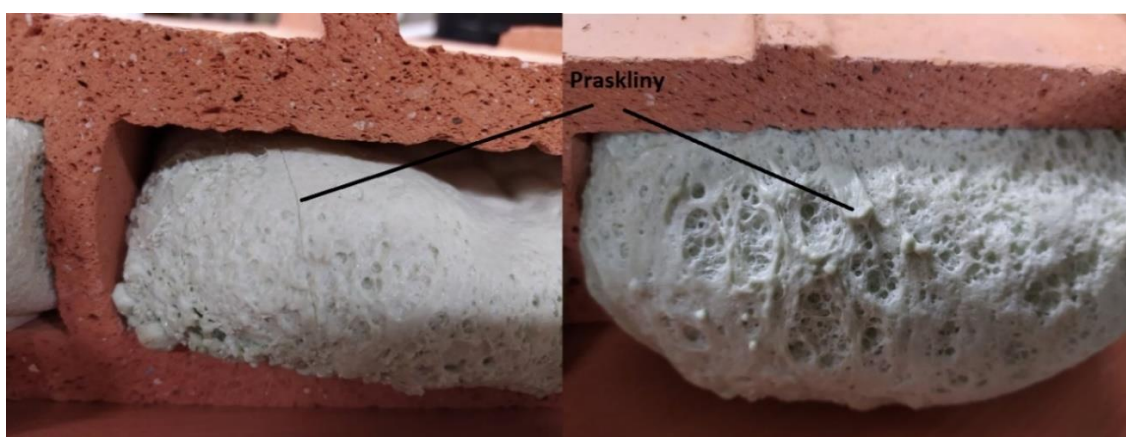


Obrázek 37: Snímky řezů připravenými výplněmi

Při přípravě pěnového skla v dutinových cihlách dosahovaly u všech vzorků nižších hmotností pěny připravené z lisovaných tablet. Tento rozdíl byl výraznější u pěnových skel 3 a 4. Při použití vápence jako pěnicího činidla lisování tablet pozitivně ovlivňuje především slinování částic skla a díky dřívějšímu uzavření porozity dochází k zadržení většího množství CO_2 roztavenou sklovinou. U směsí 3 a 4, kde byl jako primární pěnicí činidlo využit grafit, je rychlost oxidace při teplotách pod bodem slinutí skla řízena přístupem vzdušného kyslíku k částicím grafitu. Z vyšší objemové hmotnosti a nižší objemové expanze nelisované vrstvy směsi lze tedy usuzovat, že došlo k vyhoření značné části grafitu před slinutím skleněné matrice. U těchto směsí ovšem ani při plnění pomocí výpalu lisovaných tablet nebylo dosaženo objemové hmotnosti stanovené u dříve připravených vzorků. Toto se shoduje s výsledky dosaženými ve studii, kterou provedli König a kol. [61]. Zde byl sice k pění skla použit uhlík ve formě sazí nikoli grafitu, byl ovšem pozorovaný stejný rozdíl ve vlastnostech připravených pěnových skel při výrobě rozměrnějších vzorků.

Při použití vápence jako pěnicího činidla tento rozdíl pozorovatelný nebyl. Tato skutečnost potenciálně usnadňuje případnou další optimalizaci výrobního procesu v laboratorním měřítku a následné potenciální převedení laboratorních výsledků do výrobní praxe. Naopak při výrobě pěnového skla přidávkem grafitu je tedy pro dosažení obdobných vlastností izolantu uvnitř dutiny zdících bloků nutná další úprava procesních parametrů v závislosti na rozměrech konkrétního zdícího prvku.

U vzorků 1a a 2a došlo k téměř úplnému vyplnění vnitřního prostoru cihly. Z důvodu vysoké viskozity skloviny ovšem nedošlo k úplnému zatečení taveniny do rohů cihly na jejích okrajích. Připravená pěna měla homogenní strukturu bez výrazných vnitřních nehomogenit a pěnové sklo vykazovalo velmi dobrou adhezi k vnitřním stěnám a nedošlo k jejímu odštěpení či odlupování ani při řezání pomocí kotoučové pily. U vzorků 1b a 2b kromě vyšší objemové hmotnosti byl pozorovatelný také vznik objemných kavit ve vnitřní části pěny. U obou vzorků také došlo ke vzniku prasklin (Obrázek 38). Plnění termoizolačních cihel pění nelisované vrstvy skleněné směsi se tedy jeví jako nevhodné.



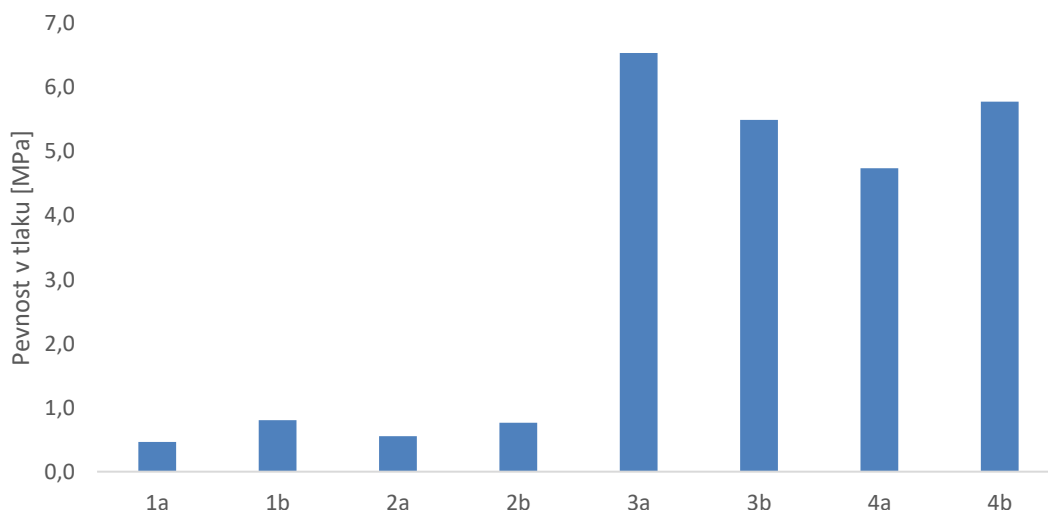
Obrázek 38: Detail prasklin vniklých u vzorků 1b (vlevo) a 2b (vpravo)

4.5 Mechanické vlastnosti připravených výplní

Připravené výplně cihel byly využity k přípravě zkušebních těles vhodných ke stanovení pevnosti v tlaku připravených pěnových skel a ke srovnání jejich chování při namáhání tlakem. Objemové hmotnosti a pevnost při namáhání v tlaku vyrobených pěn uvádí Tabulka 13. Grafické srovnání stanovených pevností představuje Obrázek 39. Vyrobená pěnová skla vykazovala při tlakovém namáhání výrazně odlišné chování (Obrázek 40)

Tabulka 13: Pevnosti v tlaku a objemové hmotnosti připravených pěnových skel

Vzorek	Pevnost v tlaku [MPa]	Objemová hmotnost [g/cm ³]
1a	0,462 ± 0,03	0,192 ± 0,003
1b	0,806 ± 0,16	0,228 ± 0,037
2a	0,555 ± 0,18	0,191 ± 0,003
2b	0,763 ± 0,08	0,236 ± 0,019
3a	6,54 ± 1,78	0,392 ± 0,047
3b	5,49 ± 1,55	0,514 ± 0,025
4a	4,74 ± 1,47	0,459 ± 0,032
4b	5,78 ± 0,42	0,587 ± 0,026



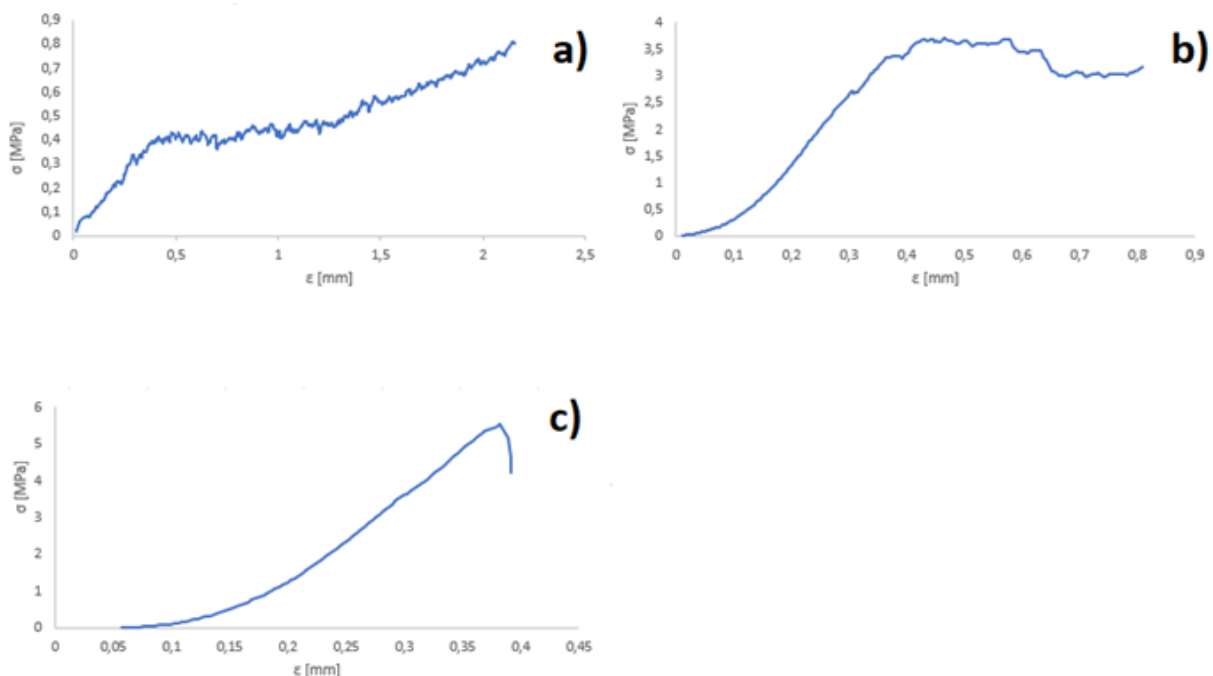
Obrázek 39: Pevnost v tlaku jednotlivých výplní

Pěny připravené s využitím vápence jako pěnícího činidla (směsi 1 a 2) při tlakovém namáhání vykazovaly tradiční chování pro elastické křehké pěnové materiály popsané v literatuře [59]. Na závislosti napětí na deformaci při namáhání v tlaku (Obrázek 40-a), lze po počátečním nárůstu napětí pozorovat oblast přibližně konstantního napětí. Zde dochází k postupnému drcení pěny křehkým lomem stěn jednotlivých pórů. Pevnost v tlaku pěnových skel byla podle stanovena jako nejvyšší napětí v této části napěťové křivky [63]. Při dalším namáhání byl pozorovatelný nárůst napětí, za který je zodpovědné zhuňování drcené pěny. Při tomto ději dochází k nárůstu napěťové odezvy materiálu díky zaklesnutí fragmentů a protilehlých stěn jednotlivých buněk. Pevnosti těchto pěn se pohybovaly přibližně v rozmezí 0,4-0,8 MPa. Pěny připravené z lisovaných tablet měly nižší pevnost v tlaku, dosahovaly ale nižších objemových hmotností.

U pěn 3a, 3b a 4a (Obrázek 40-b) bylo chování při tlakové zkoušce z počátku stejné jako u pěn 1 a 2. Po počátečním nárůstu napětí byla na napěťové křivce pozorovatelná oblast přibližně konstantního napětí, při kterém dochází k deformaci stěn pórů a jejich následnému kolapsu křehkým lomem. Nicméně na rozdíl od předchozích vzorků není zhutňování pěny doprovázeno nárůstem napětí, ale jeho prudkým poklesem a následným opětovným ustálením na nižší hodnotě. Toto chování je v souladu s výsledky prací [63], [64], [65] a usuzuje se, že je zapříčiněno křehkým chováním pěnového skla, u kterého jsou i po jeho částečném porušení stěny jednotlivých buněk schopny nést napětí.

U pěny 4b (Obrázek 40-c), jejíž objemová hmotnost byla ze všech vzorků připravených v této části práce nejvyšší, již nebyla oblast konstantního napětí na napěťové křivce pozorovatelná. Z tohoto lze usoudit, že dominantním mechanismem porušení při této objemové hmotnosti již není kolaps jednotlivých stěn pórů, ale dochází ke katastrofickému lomu materiálu a svým chováním se zde pěnové sklo blíží běžnému sklu, jehož pevnost je snížena přítomností pórů, které se při mechanickém namáhání chovají jako defekty materiálu. Tato změna chování pěnových skel s rostoucí objemovou hmotností se shoduje s výsledky uváděnými v ve studiích [65], [66].

Pěnová skla připravená s využitím grafitu dosahovala výrazně vyšších pevností (přibližně 4,5-6,5 MPa) nicméně objemová hmotnost těchto pěn byla vyšší. Vzhledem ke skutečnosti, že nosnou komponentou u termoizolačních cihel je samotný keramický výrobek, je všeobecně preferováno dosažení co nejlepších tepelně izolačních vlastností a nízké objemové hmotnosti oproti zvýšené pevnosti.



Obrázek 40: Příklady napěťově-deformačních křivek získaných při zkoušce pevnosti v tlaku připravených pěn

5 ZÁVĚR

Diplomová práce studuje možnosti přípravy anorganického tepelně izolačního materiálu na bázi pěnového skla práškovou metodou a možnosti jeho využití jako alternativy v současnosti využívaných tepelně izolačních, především organických, materiálů při výrobě tepelně izolačních zdících prvků. V práci bylo k výrobě pěnového skla využito odpadního obalového skla a byly zkoumány možnosti jeho přípravy s využitím vápence a grafitu jako primárních pěnících přísad.

Při přípravě pěnového skla s použitím vápence jako pěnící složky bylo prokázáno, že množství pěnícího činidla, velikost částic skla a teplota a doba výpalu mají významný vliv na vlastnosti výsledného materiálu. Bylo zjištěno, že prodloužením doby mletí, resp. snížením velikosti částic skla lze připravit pěnové sklo dosahující vyšší porozity. Vliv velikosti částic na objemovou hmotnost pěnového skla byl výraznější při vyšším obsahu vápence. Zvýšení teploty výpalu vedlo ke vzniku méně homogenní struktury obsahující převážně propojené póry větší velikosti, což nasvědčuje extenzivní koalescenci pórů způsobené zvýšenou rychlostí rozkladu vápence za současného poklesu viskozity taveniny. Obdobná změna struktury a vlastností pěnového skla byla pozorována také při prodloužení doby výpalu. S ohledem na dosažené výsledky pak byla navržena optimální receptura směsi a procesní parametry pro přípravu vysoce porézního materiálu dosahujícího objemové hmotnosti $0,20 \text{ g/cm}^3$.

Druhým zkoumaným pěnícím činidlem byl odpadní grafitový obrus. Při daných podmínkách se samotný grafit ukázal jako nedostatečný pro dosažení požadovaných vlastností pěnového skla. Bylo ovšem zjištěno, že přidavek vodního skla či alkalického hydroxidu do surovinové směsi vede ke značnému zvýšení porozity pěnového skla. Dalšího zvýšení tohoto efektu bylo dosaženo přidáním technologické přestávky při výrobě po kroku lisování před samotným výpalem. Vylisované tablety byly ponechány volně na vzduchu při laboratorní teplotě.

Z připravených pěnových skel byly vybrány z obou testovaných pěnících systémů dvě nejlepší receptury, u kterých byly testovány technologické možnosti jejich využití jako výplně pálených keramických cihel. Ukázalo se, že vzhledem k vysoké viskozitě a velmi rychlé expanzi roztavené skloviny se příprava pěnového skla ve vertikálně uložených cihlách při výpalu nejeví jako vhodné řešení. K úspěšnému vyplnění dutin cihly vedl výpal v horizontálně uloženém keramickém výrobku. Nižší objemové hmotnosti, vyšší homogenity struktury pěnového skla a také lepší adheze ke stěnám cihel bylo dosaženo lisováním surovinové směsi před samotným výpalem do tablet s průměrem 40 mm.

Tato práce otestovala počáteční kroky k potenciálnímu využití pěnového skla při výrobě moderních tepelně izolačních zdících prvků. Poskytuje také podněty k dalšímu výzkumu například v oblasti detailnější charakterizace mechanismu a kinetiky dějů probíhajících při výrobě pěnového skla. Vhodná by byla také další optimalizace výrobního procesu vedoucí k dalšímu zlepšení izolačních vlastností a snížení ceny výsledného materiálu.

6 SEZNAM LITERATURY

- [1] NAGY, Balázs a Máté OROSZ. Optimized Thermal Performance Design of Filled Ceramic Masonry Blocks. In: *Applied Mechanics and Materials*. 2015, **797**, s. 174-181. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMM.797.174. ISSN 1662-7482. Dostupné také z: <https://www.scientific.net/AMM.797.174>
- [2] PAVLÍK, Zbyšek, Miloš JERMAN, Jan FOŘT a Robert ČERNÝ. Monitoring Thermal Performance of Hollow Bricks with Different Cavity Fillers in Different Climate Conditions. In: *International Journal of Thermophysics*. 2015, **36**(2-3), s. 557-568. DOI: 10.1007/s10765-014-1752-8. ISSN 0195-928X. Dostupné také z: <http://link.springer.com/10.1007/s10765-014-1752-8>
- [3] WERNERY, Jannis, Avner BEN-ISHAI, Bruno BINDER a Samuel BRUNNER. Aerobrick — An aerogel-filled insulating brick. *Energy Procedia*. 2017, **134**, 490-498. DOI: 10.1016/j.egypro.2017.09.607. ISSN 18766102. Dostupné také z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1876610217347410>
- [4] NAGY, Balázs, I. HAGER a T. TRACZ. Hygrothermal modelling of masonry blocks filled with thermal insulation. *MATEC Web of Conferences*. 2018, **163**. DOI: 10.1051/mateconf/201816308006. ISSN 2261-236X. Dostupné také z: <https://www.matec-conferences.org/10.1051/mateconf/201816308006>
- [5] GANOBJAK, Michal, Josephine V. CARSTENSEN a T. TRACZ. Topology-optimized insulating face brick with aerogel filling. *Journal of Physics: Conference Series*. 2019, **1343**. DOI: 10.1088/1742-6596/1343/1/012195. ISSN 1742-6588. Dostupné také z: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1742-6596/1343/1/012195>
- [6] FOTI, Dora, Michela LERNA a Vitantonio VACCA. Experimental Characterization of Traditional Mortars and Polyurethane Foams in Masonry Wall. *Advances in Materials Science and Engineering*. 2018, **2018**, 1-13. DOI: 10.1155/2018/8640351. ISSN 1687-8434. Dostupné také z: <https://www.hindawi.com/journals/amse/2018/8640351/>
- [7] *Basic characteristics and application areas of perlite* [online]. 2018 [cit. 2020-05-09]. Dostupné z: <http://amit-online.de/en/perlite-expansion-plants/basic-characteristics-and-application-areas-of-perlite/>
- [8] Celik, A. G., Kilic, A. M., Cakal, G. O. (2013). Expanded perlite aggregate characterization for use as a lightweight construction raw material. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 49(2), 689-700. <https://doi.org/10.5277/ppmp130227>
- [9] *Vlastnosti expandovaného pěnového polystyrenu (EPS) Pěnový polystyren pro tepelnou a zvukovou izolaci* [online]. 13.4.2012 [cit. 2020-05-09]. Dostupné z: <https://stavba.tzb-info.cz/tepelne-izolace/8482-vlastnosti-expandovaneho-penového-polystyrenu-eps>
- [10] *Jak probíhá výroba minerální vlny značky ISOVER* [online]. [cit. 2020-05-09]. Dostupné z: <http://www.stavebniny-rychle.cz/jak-probiha-vyroba-mineralni-vlny-znacky-isover.html>
- [11] *Výroba kamenné vlny ROCKWOOL* [online]. [cit. 2020-05-09]. Dostupné z: <https://www.rockwool.cz/vyhody-kamenne-vlny/jak-se-vyrabi-kamenna-vlna/>
- [12] MUTHURAJ, R., C. JIMENEZ-SAELICES, Y. GROHENS a B. SEANTIER. Chapter 15. Applications of Polysaccharide and Protein Based Aerogels in Thermal Insulation. *Biobased Aerogels*. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2018, 2018, , 261-294. Green Chemistry Series. DOI: 10.1039/9781782629979-00261. ISBN 978-1-78262-765-4. Dostupné také z: <http://ebook.rsc.org/?DOI=10.1039/9781782629979-00261>
- [13] VACEK, Miroslav. *Vývoj a vlastnosti cihel HELUZ vyplněných polystyrenem* [online]. 17. 8. 2015 [cit. 2020-05-20]. Dostupné z:

- https://www.imaterialy.cz/rubriky/materialy/vyvoj-a-vlastnosti-cihel-heluz-vyplnenych-polystyrenem_42723.html
- [14] *HELUZ FAMILY 44 2in1 broušená* [online]. [cit. 2020-05-20]. Dostupné z: <https://www.heluz.cz/cs/vyrobek/heluz-family-44-2in1-brousena-1>
- [15] *Z jakého materiálu si zděný nízkenergetický nebo pasivní dům postavít* [online]. [cit. 2020-05-20]. Dostupné z: [1] https://homebydleni.cz/dum/ned-a-pasivni-domy/z-jakeho-materialu-si-zdeny-nizkoenergeticky-nebo-pasivni-dum-postavit/attachment/03_wst_porotherm_44-t-profil/
- [16] *Porotherm 36,5 Ti technický list* [online]. [cit. 2020-05-20]. Dostupné z: http://www.stavebniny-rychle.cz/data/mod_eshop/1090/mo/down/porotherm-36-5-ti-technicky-list.pdf
- [17] HLAVÁČ, Jan. *Základy technologie silikátů*. Praha: SNTL-Nakladatelství technické literatury, 1981.
- [18] ASKELAND, Donald R., Wendelin J. WRIGHT a Wendelin J. WRIGHT. *The science and engineering of materials*. Seventh edition. Boston, MA: Cengage Learning, [2016]. ISBN 978-1-305-07676-1.
- [19] *Sklo* [online]. [cit. 2020-01-25]. Dostupné z: <http://geologie.vsb.cz/loziska/suroviny/sklo.html#suroviny>
- [20] SVOBODA, Luboš. *Stavební hmoty*. Bratislava: Jaga, 2004. ISBN 80-807-6007-1.
- [21] VIEITEZ, Elena, Peter EDER, Alejandro VILLANUEVA a Hans SAVEYN. *End-of-Waste Criteria for Glass Cullet: Technical Proposals*. 2011. ISBN 78-92-79-23101-8. ISSN 1831-9424.
- [22] *Glass* [online]. [cit. 2020-03-08]. Dostupné z: <http://www.chemistryexplained.com/Ge-Hy/Glass.html>
- [23] HYNES, Michael J. a Bo JONSON. Lead, glass and the environment. *Chemical Society Reviews*. 1997, **26**(2). DOI: 10.1039/cs9972600133. ISSN 0306-0012. Dostupné také z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=cs9972600133> Konijnendijk, W. L. (1975). The structure of borosilicate glasses. Eindhoven: Technische Hogeschool Eindhoven. <https://doi.org/10.6100/IR146141>
- [24] *Glass packaging recycling and its effects on the egyptian environment* [online]. [cit. 2020-03-08]. Dostupné z: https://www.academia.edu/11711558/GLASS_PACKAGING_RECYCLING_AND ITS_EFFECT_ON_THE_EGYPTIAN_ENVIRONMENT
- [25] Recycling, Glass” in ECT 3rd ed., Vol. 19, pp. 963–966, by P. Marsh, Marsh-Eco-Service Co., Inc.; “Recycling, Glass” in ECT 4th ed., Vol. 20, pp. 1127–1134, by C. Philip Ross, Creative Opportunities, Inc.; “Recycling, Glass” in ECT (online), posting date: December 4, 2000, by C. Philip Ross, Creative Opportunities, Inc.
- [26] TINGLE, Mike. *The science of sorting* [online]. 2 September 2013 [cit. 2020-03-24]. Dostupné z: <https://edu.rsc.org/feature/the-science-of-sorting/2000131.article>
- [27] MAHESH KUMAR, G., A. a B. V. RAGHUNATH. *Integrated Waste Management in India*. Cham: Springer International Publishing, 2016. Environmental Science and Engineering. DOI: 10.1007/978-3-319-27228-3_24. ISBN 978-3-319-27226-9. Dostupné také z: http://link.springer.com/10.1007/978-3-319-27228-3_24
- [28] DYER, Thomas D. Glass Recycling. *Handbook of Recycling*. Elsevier, 2014, 2014, , 191-209. DOI: 10.1016/B978-0-12-396459-5.00014-3. ISBN 9780123964595. Dostupné také z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780123964595000143>
- [29] MOHAJERANI, Abbas, John VAJNA, Tsz Ho Homan CHEUNG, Halenur KURMUS, Arul ARULRAJAH a Suksun HORPIBULSUK. Practical recycling applications of crushed waste glass in construction materials: A review. *Construction and Building Materials*. Elsevier, 2017, 2014, **156**, 443-467. DOI:

- 10.1016/j.conbuildmat.2017.09.005. ISBN 9780123964595. ISSN 09500618.
Dostupné také z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0950061817318068>
- [30] ACKERMAN, Joe a Nazim CICEK. *Recycling Glass in Manitoba: Collection and Market Analysis*. 2018. DOI: 10.13140/RG.2.2.18290.76481.
- [31] SCHEFFLER, Michael a Paolo COLOMBO. *Cellular Ceramics*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., 2005. ISBN 978-3-527-31320-4.
- [32] PĚNOVÉ SKLO,, REFAGLASS“ TEPELNĚ IZOLAČNÍ MATERIÁL [online]. [cit. 2020-04-03]. Dostupné z: www.stavebnivyrobekroku.cz/
- [33] MANEVICH, V. E. a K. Yu. SUBBOTIN. Foamglass and problems of energy conservation. *Glass and Ceramics*. 2008, **65**(3-4), 105-108. DOI: 10.1007/s10717-008-9026-1. ISSN 0361-7610. Dostupné také z: <http://link.springer.com/10.1007/s10717-008-9026-1>
- [34] FOAMGLAS® *Insulation Systems for industrial applications* [online]. [cit. 2020-04-03]. Dostupné z: <https://www.foamglas.com/>
- [35] *Proces výroby penového skla* [online]. [cit. 2020-04-04]. Dostupné z: <https://www.penove-sklo.com/proces-vyroby-penoveho-skla.html>
- [36] PORAVER® – THE LIGHTWEIGHT AGGREGATE MADE OF POST-CONSUMER RECYCLED GLASS [online]. [cit. 2020-04-04]. Dostupné z: <https://www.poraver.com/en/poraver/>
- [37] *Penové sklo* [online]. [cit. 2020-04-04]. Dostupné z: <https://www.penove-sklo.com/>
- [38] EL-HAGGAR, Salah. *Sustainability and Innovation: The Next Global Industrial Revolution*. The American University in Cairo Press, 2016. ISBN 978-9774166471.
- [39] KARANDASHOVA, N S, B M GOLTSMAN a E A YATSENKO. Analysis of Influence of Foaming Mixture Components on Structure and Properties of Foam Glass. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2017, **262**. DOI: 10.1088/1757-899X/262/1/012020. ISSN 1757-8981. Dostupné také z: <http://stacks.iop.org/1757-899X/262/i=1/a=012020?key=crossref.077deef617d0c3907fcab279dca50639>
- [40] PETERSEN, Rasmus R., Jakob KÖNIG a Yuanzheng YUE. The mechanism of foaming and thermal conductivity of glasses foamed with MnO₂. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2015, **425**, 74-82. DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2015.05.030. ISSN 00223093. Dostupné také z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022309315300491>
- [41] KÖNIG, Jakob, Rasmus R. PETERSEN a Yuanzheng YUE. Fabrication of highly insulating foamglass made from CRT panel glass. *Ceramics International*. 2015, **41**(8), 9793-9800. DOI: 10.1016/j.ceramint.2015.04.051. ISSN 02728842. Dostupné také z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0272884215007968>
- [42] JOHNSTON, W. D., Jakob KÖNIG a Yuanzheng YUE. Oxidation-Reduction Equilibria in Molten Na₂O.2SiO₂ Glass. *Journal of the American Ceramic Society*. 1965, **48**(4), 184-190. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1965.tb14709.x. ISSN 0002-7820. Dostupné také z: <http://doi.wiley.com/10.1111/j.1151-2916.1965.tb14709.x>
- [43] BERNARDO, Enrico, Giovanni SCARINCI, Paolo BERTUZZI, Piero ERCOLE a Ludovico RAMON. Recycling of waste glasses into partially crystallized glass foams. *Journal of Porous Materials*. 2010, **17**(3), 359-365. DOI: 10.1007/s10934-009-9286-3. ISSN 1380-2224. Dostupné také z: <http://link.springer.com/10.1007/s10934-009-9286-3>
- [44] SHI, Huan, Ke-qin FENG, Hai-bo WANG, Chang-hong CHEN a Hong-ling ZHOU. Influence of aluminium nitride as a foaming agent on the preparation of foam glass-ceramics from high-titanium blast furnace slag. *International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials*. 2016, **23**(5), 595-600. DOI: 10.1007/s12613-016-1271-7.

- ISSN 1674-4799. Dostupné také z: <http://link.springer.com/10.1007/s12613-016-1271-7>
- [45] YOT, Pascal G., François O. MÉAR, Hai-bo WANG, Chang-hong CHEN a Hong-ling ZHOU. Lead extraction from waste funnel cathode-ray tubes glasses by reaction with silicon carbide and titanium nitride. *Journal of Hazardous Materials*. 2009, **172**(1), 117-123. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2009.06.137. ISSN 03043894. Dostupné také z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304389409010875>
- [46] DA SILVA, Robson Couto, Evaldo Toniolo KUBASKI, Ernandes Taveira TENÓRIO-NETO, Michele Karoline LIMA-TENÓRIO a Sergio Mazurek TEBCHERANI. Foamglass using sodium hydroxide as foaming agent: Study on the reaction mechanism in soda-lime glass matrix. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2019, **511**, 177-182. DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2019.02.003. ISSN 00223093. Dostupné také z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022309319301048>
- [47] ÉIDUKYAVICHUS, K. K., V. R. MATSEIKENE, V. V. BALKYAVICHUS, A. A. SHPOKAUSKAS, A. A. LAUKAITIS a L. Yu. KUNSKAITE. Use of Cullet of Different Chemical Compositions in Foam Glass Production: Study on the reaction mechanism in soda-lime glass matrix. *Glass and Ceramics*. 2004, **61**(3/4), 77-80. DOI: 10.1023/B:GLAC.0000034051.32100.24. ISSN 0361-7610. Dostupné také z: <http://link.springer.com/10.1023/B:GLAC.0000034051.32100.24>
- [48] ŠIMEK, Michal, Veronika GRÜNVALDOVÁ a Bohumil KRATOCHVÍL. Současné metody měření velikosti částic farmaceutických látek a jejich omezení. *Chemické listy*. 2014, **2014**(118), 50-55.
- [49] *Laserový analyzátor velikosti částic* [online]. [cit. 2020-04-14]. Dostupné z: <http://www.materials-research.cz/cs/vybaveni>
- [50] *Rentgen-fluorescenční spektrometrie* [online]. [cit. 2020-04-15]. Dostupné z: https://is.muni.cz/el/1431/podzim2017/C6920/um/XRFLIBS_teorie.pdf
- [51] ŠILER, Pavel, Iva KOLÁŘOVÁ a Halina SZKLORZOVÁ. *INSTRUMENTATION IN MATERIALS ENGINEERING*. Brno, 2015.
- [52] VÁVRA, Václav a Jiří PINKAS. *Úloha 10. Identifikace materiálů pomocí metod rentgenové práškové difrakce* [online]. [cit. 2020-05-18]. Dostupné z: https://www.sci.muni.cz/chemsekcce/c8870/pdf/Uloha10_RTG.pdf
- [53] DUTROW, Barbara a Christine CLARK. *X-ray Powder Diffraction (XRD)* [online]. [cit. 2020-05-18]. Dostupné z: https://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/XRD.html
- [54] *Bragg's Law of Diffraction* [online]. [cit. 2020-05-18]. Dostupné z: <https://www.microscopy.ethz.ch/bragg.htm>
- [55] ŠTARHA, Pavel a Zdeněk TRÁVNÍČEK. *Termická analýza*. Olomouc, 2011.
- [56] KARASOVÁ, Alexandra a Andra NISTOR. *Optická (světelná) mikroskopie* [online]. [cit. 2020-05-18]. Dostupné z: https://fchi.vscht.cz/files/uzel/0010367/8_cFAA.pdf?redirected
- [57] DE LA PARRA-ARCINIEGA, S.M.; ALVAREZ-MENDEZ, A; TORRES-GONZALEZ, L.C. y SANCHEZ, E.M.. Crystallization kinetics of a soda lime silica glass with TiO₂ addition. *Rev. mex. fis.* [online]. 2009, vol.55, n.1, pp.32-37. ISSN 0035-001X
- [58] EL-SADEK, Mohamed H., K. EL-BARAWY a I. M. MORSI. Production of calcium metal by aluminothermic reduction of Egyptian limestone ore. *Canadian Metallurgical Quarterly*. 2018, **58**(2), 213-222. DOI: 10.1080/00084433.2018.1544343. ISSN 0008-4433. Dostupné také z: <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/00084433.2018.1544343>

- [59] GIBSON, Lorna J. a M. F. ASHBY. Cellular solids: structure and properties. 2nd ed. Cambridge: Cambridge University Press, 1997. ISBN 05-214-9560-1.
- [60] ZENG, Li, Hong-juan SUN, Tong-jiang PENG a Wen-miao ZHENG. The sintering kinetics and properties of sintered glass-ceramics from coal fly ash of different particle size. *Results in Physics*. 2019, **15**. DOI: 10.1016/j.rinp.2019.102774. ISSN 22113797. Dostupné také z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2211379719322843>
- [61] KÖNIG, Jakob, Rasmus R. PETERSEN, Yuanzheng YUE a Wen-miao ZHENG. Influence of the glass particle size on the foaming process and physical characteristics of foam glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2016, **447**, 190-197. DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2016.05.021. ISSN 00223093. Dostupné také z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022309316301727>
- [62] PAUNESCU, LUCIAN, MARIUS FLORIN DRAGOESCU, SORIN MIRCEA AXINTE a ANA CASANDRA SEBE. NONCONVENTIONAL TECHNIQUE FOR PRODUCING HIGH MECHANICAL STRENGTH GLASS FOAM FROM GLASS WASTE. *Journal of Engineering Studies and Research*. 2019, **25**(2). DOI: 10.29081/jesr.v25i2.320. ISSN 2068-7559. Dostupné také z: <http://jesr.ub.ro/index.php/JESR/article/view/320>
- [63] TULYAGANOV, D. U., H. R. FERNANDES, S. AGATHOPOULOS a J. M. F. FERREIRA. Preparation and characterization of high compressive strength foams from sheet glass. *Journal of Porous Materials*. 2006, **13**(2), 133-139. DOI: 10.1007/s10934-006-7014-9. ISSN 1380-2224. Dostupné také z: <http://link.springer.com/10.1007/s10934-006-7014-9>
- [64] Elkersh, Hussein. (2014). Innovative Cleaner Production Technique: Foam Glass Production from Lead Crystal Glass Sludge. 10.13140/RG.2.1.4850.9849.
- [65] ALIM, Abdel. *Production and characterization of foam glass from container glass waste*. Cairo, 2009. MSc dissertation. The American University in Cairo.
- [66] MÉAR, François, Pascal YOT, Romain VIENNOIS a Michel RIBES. Mechanical behaviour and thermal and electrical properties of foamglass. *Ceramics International*. 2007, **33**(4), 543-550. DOI: 10.1016/j.ceramint.2005.11.002. ISSN 02728842. Dostupné také z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0272884206000137>

7 SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

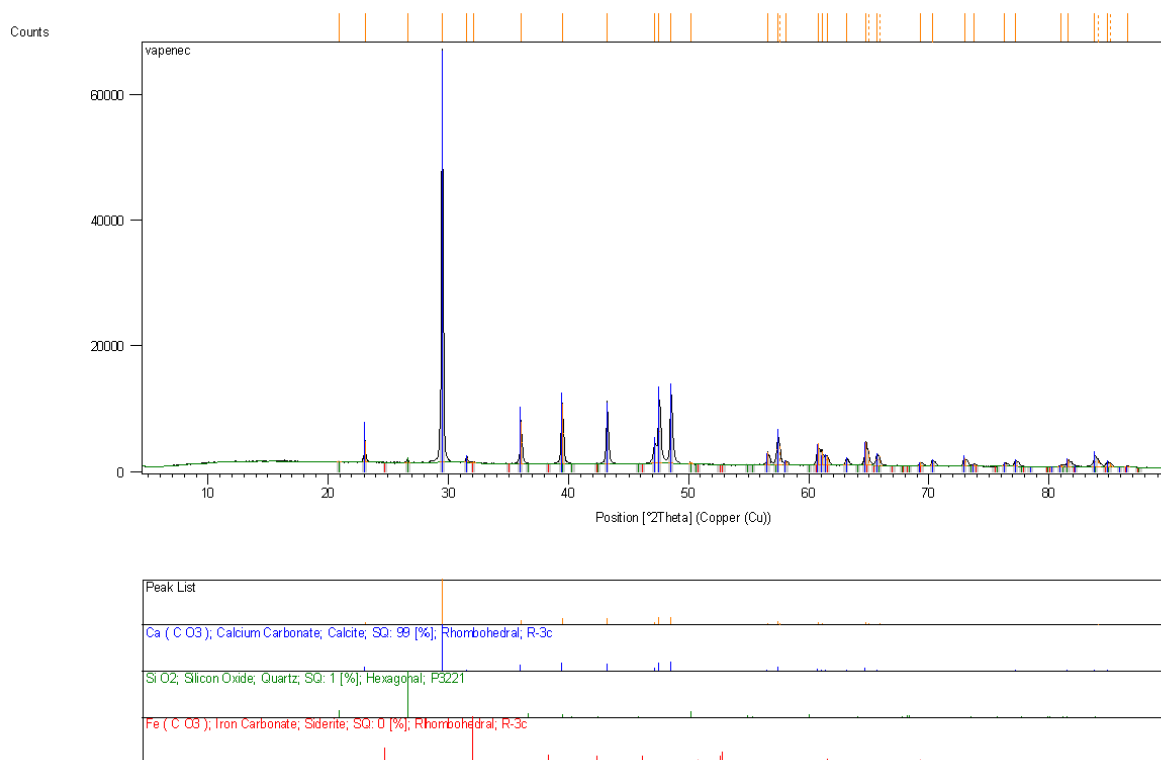
DTA – Diferenční termická analýza

TG– Termogravimetrie

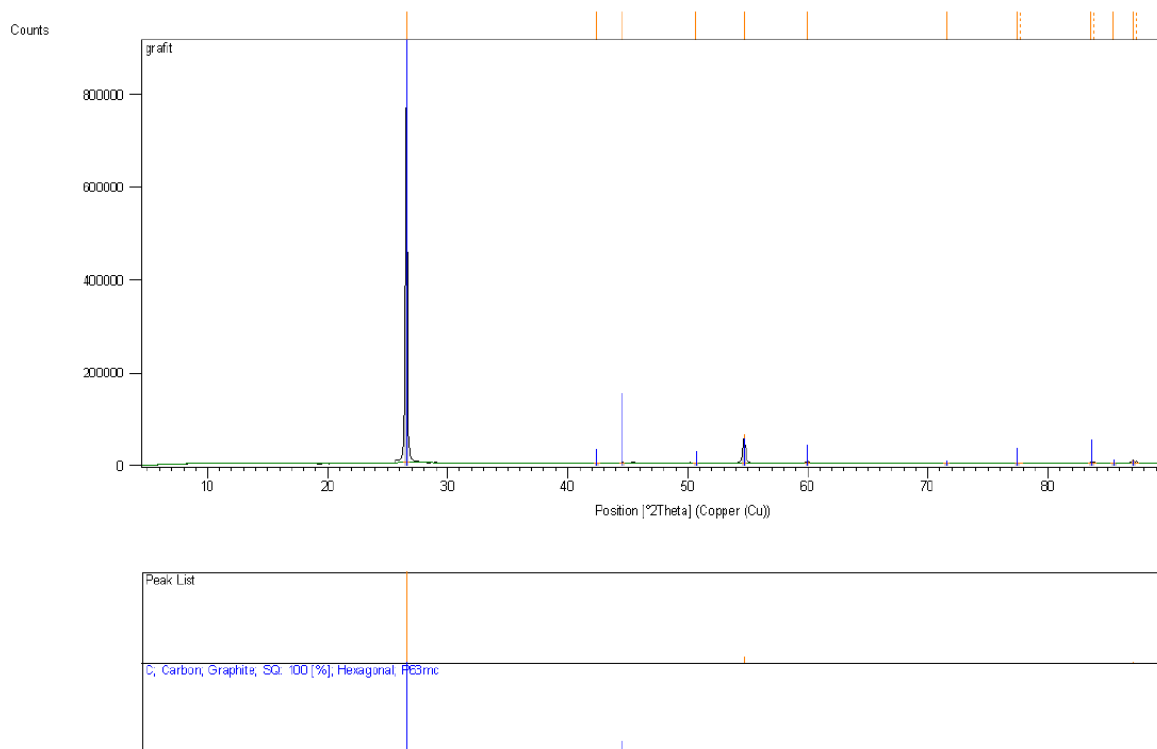
XRF – Rentgenová fluorescenční spektrometrie (X-Ray Fluorescence)

XRD – Rentgenová difrakční analýza (X-ray diffraction)

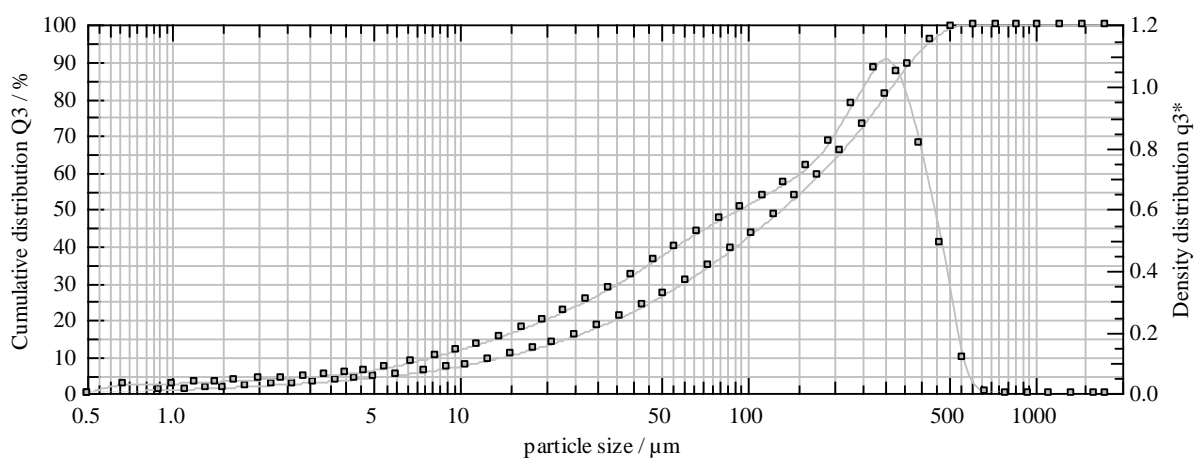
8 PŘÍLOHY



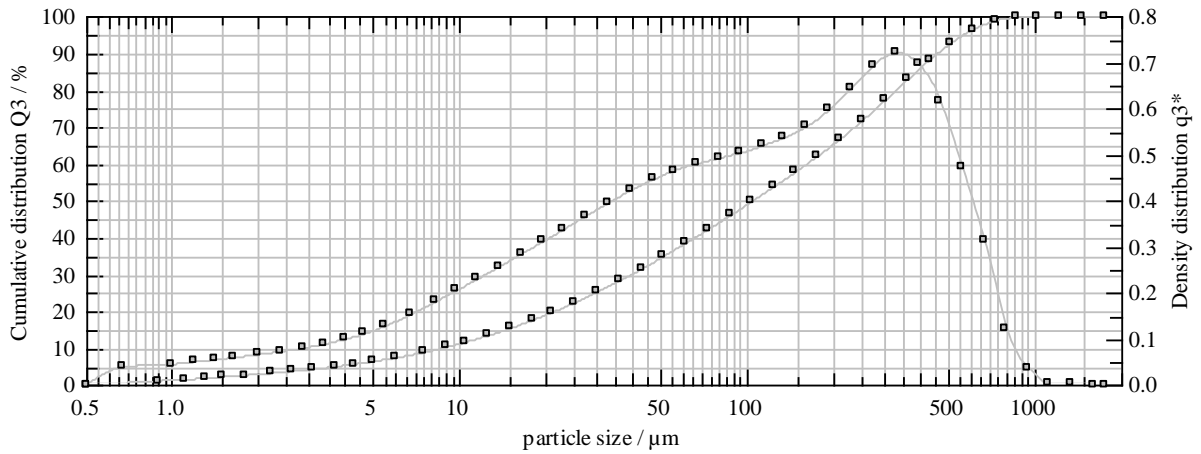
Obrázek 41: Difraktogram vápence Štramberk



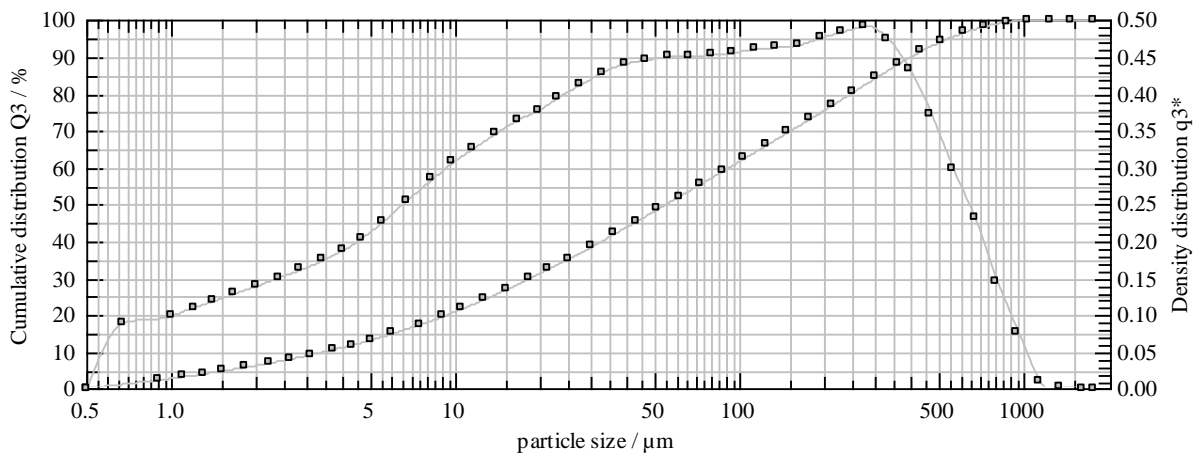
Obrázek 42: Difraktogram grafitu



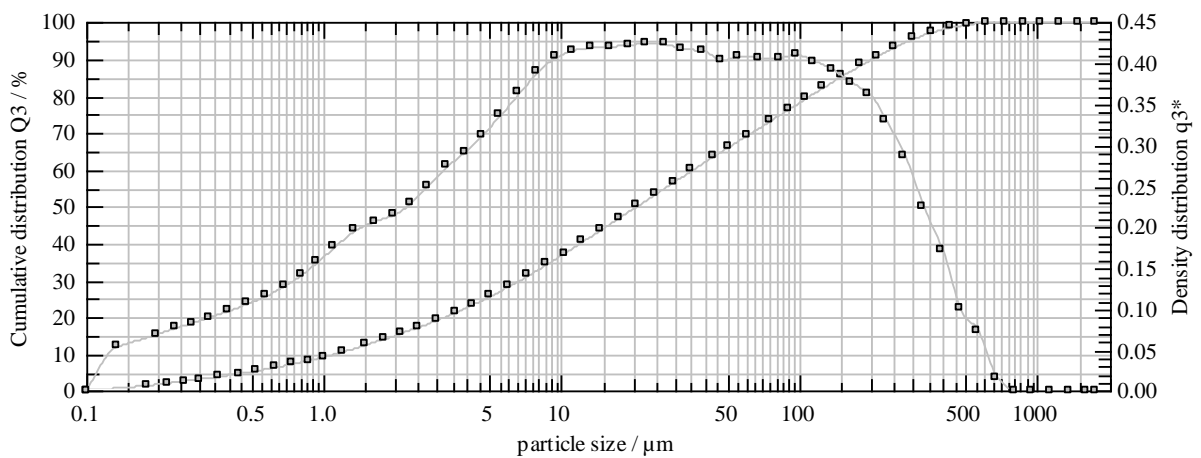
Obrázek 43: Výstup laserové difrakční analýzy pro odpadní sklo mleté po dobu 15 s



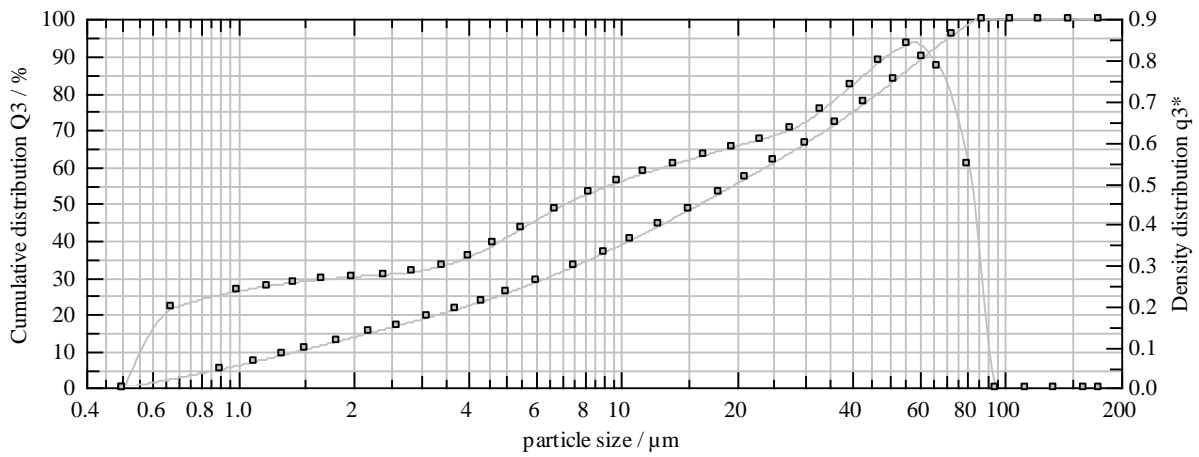
Obrázek 44: Výstup laserové difrakční analýzy pro odpadní sklo mleté po dobu 30 s



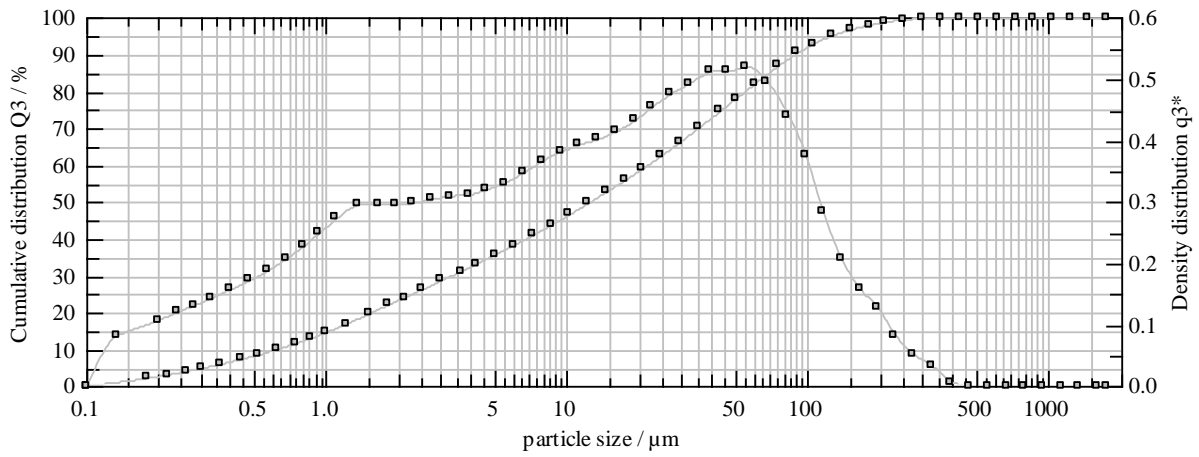
Obrázek 45: Výstup laserové difrakční analýzy pro odpadní sklo mleté po dobu 1 min



Obrázek 46: Výstup laserové difrakční analýzy pro odpadní sklo mleté po dobu 2 min



Obrázek 47: Výstup laserové difrakční analýzy pro odpadní sklo mleté po dobu 4 min



Obrázek 48: Výstup laserové difrakční analýzy pro odpadní sklo mleté po dobu 10 min