



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

**MOŽNOSTI VYUŽITÍ ZATÍM NEVYUŽÍVANÝCH
SEKUNDÁRNÍCH PRODUKTŮ Z VÝROBY TITANOVÉ
BĚLOBY**

POSSIBILITIES OF USING YET UNUSED SECONDARY PRODUCTS FROM THE PRODUCTION OF
TITANIUM WHITE

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Pavel Smirnov

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

doc. Ing. Tomáš Opravil, Ph.D.

BRNO 2022

Zadání bakalářské práce

Číslo práce: FCH-BAK1712/2021 Akademický rok: 2021/22
Ústav: Ústav chemie materiálů
Student: **Pavel Smirnov**
Studijní program: Chemie a technologie materiálů
Studijní obor: bez specializace
Vedoucí práce: **doc. Ing. Tomáš Opravil, Ph.D.**

Název bakalářské práce:

Možnosti využití zatím nevyužívaných sekundárních produktů z výroby titanové běloby

Zadání bakalářské práce:

1. Literární rešerše.
2. Analýza vstupních surovin, fyzikální a chemické vlastnosti.
3. Návrhy experimentů cílených na využití „červeného chemosádrovce“ z výroby titanové běloby.
4. Experimentální část – provedení experimentů s chemosádrovcem, experimenty budou zaměřeny na úpravy materiálu a následné zpracování do výrobku. Testovány budou možnosti použití především ve stavebnických aplikacích.
5. Zpracování dosažených dat, vyhodnocení experimentů.
6. Závěry a doporučení.
7. Sepsání závěrečné práce.

Termín odevzdání bakalářské práce: 3.6.2022:

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

Pavel Smirnov
student

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

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

V Brně dne 1.2.2022

prof. Ing. Michal Veselý, CSc.
děkan

ABSTRAKT

Nedílnou součástí každé výroby jsou odpadní produkty. Výroba titanové běloby není výjimkou. Bakalářská práce je zaměřena na nalezení aplikace pro sekundární produkt – červený chemosádrovec, který je získáván neutralizací odpadních síranových vod. Cílem práce bylo pomocí experimentů najít vhodné použití pro chemosádrovec ve stavebnictví. Sádrovec byl sušením zpracován na sádro, která je základní surovinou mnoha výrobků. Dále bylo stanoveno složení materiálu. Byly zjišťovány jeho vlastnosti jako počátek tuhnutí, pevnost v tlaku a tahu za ohybu. Taktéž byly zhotoveny sádrokartonové desky a lehčené a izolační desky. Poznatky zjištěné v bakalářské práci lze využít k dalšímu výzkumu a zlepšení výrobků a pravděpodobně i k reálnému využití tohoto doposud deponovaného materiálu v budoucnu. Práce přináší konkrétní příklady a návrhy na využití této druhotné suroviny.

ABSTRACT

Waste products are an integral part of any production. The production of titanium white is no exception. The bachelor thesis is aimed at finding an application for a secondary product, red chemogypsum which is obtained by neutralizing waste sulfate water. The thesis aimed to find a suitable application for chemogypsum in the construction industry using experiments. The calcium sulfate dihydrate was processed by drying into monohydrate, which is the basic raw material of many products. Furthermore, the composition of the material was determined. Its properties such as onset of solidification, compressive and flexural tensile strength were investigated. Gypsum plasterboards and lightweight and insulating boards were also made. This binder was also used in filling bricks with inorganic insulating material. The knowledge gained from this work can be used to further research and improve products and hopefully make realistic use of this hitherto deposited material in the future. The thesis also provides concrete examples and suggestions for the use of this secondary raw material.

KLÍČOVÁ SLOVA

Sekundární produkt, chemosádrovec, sádrokarton, izolační materiály.

KEY WORDS

Secondary product, chemo-gypsum, gypsum plasterboard, insulation materials.

SMIRNOV, Pavel. *Možnosti využití zatím nevyužívaných sekundárních produktů z výroby titanové běloby*. Brno, 2022. Dostupné také z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/139546>.
Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav chemie materiálů.
Vedoucí práce Tomáš Opravil.

PROHLÁŠENÍ

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

.....

podpis studenta

PODĚKOVÁNÍ

Touto formou bych chtěl poděkovat svému vedoucímu doc. Ing. Tomáši Opravilovi, Ph.D. za účinnou metodickou, pedagogickou a odbornou pomoc a další cenné rady při zpracování mé bakalářské práce. Děkuji rovněž za pomoc i dalším pracovníkům Ústavu chemie materiálů.

Obsah

1	ÚVOD	7
2	TEORETICKÁ ČÁST	8
2.1	Sádrovec	8
2.2	Uměle získané sádrovce	8
2.2.1	Energosádrovec	9
2.2.2	Chemosádrovec	10
2.3	Titanová běloba	11
2.4	Výroba titanové běloby	12
2.4.1	Chloridový proces výroby TiO_2	12
2.4.2	Sulfátový proces výroby TiO_2	13
2.5	Sekundární produkty z výroby titanové běloby	14
2.5.1	PREGIPS – Bílý chemosádrovec	15
2.5.2	PRESTAB – Červený chemosádrovec	15
2.6	Sádra a sádrová pojiva	16
2.6.1	Sádrokarton	17
2.6.2	Anhydritové pojivo	18
3	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	19
3.1	Použité suroviny	19
3.1.1	Chemosádrovec	19
3.1.2	Expandované sklo	19
3.2	Metody	19
3.2.1	Stanovení jemnosti částic síťovým rozbořem	20
3.2.2	Stanovení distribuce částic	20
3.2.3	Rentgenová strukturní analýza – XRD	21

3.2.4	Rentgenová fluorescence – XRF	21
3.2.5	Příprava zkušebních trámečků	21
3.2.6	Zkoušky pevnosti	22
3.2.7	Stanovení doby tuhnutí	23
3.2.8	Skenovací elektronová mikroskopie	24
3.2.9	Měření tepelné vodivosti izolačních desek	24
4	VÝSLEDKY A DISKUZE	25
4.1	Analýza a úprava vstupního materiálu	25
4.1.1	Stanovení vlhkosti dihydrátu	25
4.1.2	Jemnost sádry – síťová metoda	26
4.1.3	Stanovení velikosti částic – HELOS	27
4.1.4	Rentgenová difrakční analýza	28
4.1.5	Rentgenová fluorescence	29
4.1.6	SEM/EDS analýza	29
4.2	Pevnostní charakteristiky a doba tuhnutí	31
4.2.1	Vliv vodního součinitele na rychlost tuhnutí a pevnostní charakteristiky sádry	31
4.2.2	Doba počátku a konce tuhnutí	31
4.2.3	Pevnosti v tlaku a v tahu za ohybu	32
4.3	Možností přípravy sádrokartonových desek	34
4.4	Možností přípravy izolačních desek	35
5	ZÁVĚR	37
6	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY:	39

1 ÚVOD

V dnešní době, kdy stavební materiály jsou den ode dne dražší, je důležité více než kdy jindy hledat využití pro sekundární produkty z průmyslových výrob. Výhodou je, že takových materiálů je zpravidla dostatek. Jejich využití je nejen ekonomicky výhodné, ale hlavně má příznivý účinek na životní prostředí. Tato bakalářská práce se zabývá možnostmi využití jednoho ze sekundárních produktů z výroby titanové běloby. Titanová běloba je bílý pigment, který vzniká při loužení ilmenitové rudy v koncentrované kyselině sírové. Při výrobě vzniká velké množství kyselé odpadní vody, kterou je potřeba neutralizovat. Neutralizace se provádí přidáváním vápna/vápence. Ze dvou druhů odpadních vod vznikají dva různé produkty. První je bílý chemosádrovec, který nachází uplatnění především v cementárnách jako regulátor tuhnutí. Dále pak ve stavebnictví, kde se používá k výrobě sádry a sádrových pojiv. Druhým produktem je červený chemosádrovec. Materiál na bázi $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ s příměsí oxidů železa znečišťujících látku. Dříve byl červený chemosádrovec zkoumán jako možný regulátor tuhnutí cementu. V současnosti má nachází uplatnění převážně pro technickou rekultivaci uhelných dolů, zbytkových jam po těžbě a skládek odpadů.

V teoretické části bude v jednotlivých kapitolách představena problematika výroby titanové běloby, vstupních surovin, produktů včetně surovin sekundárních. V rámci testování možností využití chemosádrovce s obsahem železa bude zkoumána celá řada aplikací, které korelují se současným využitím sádry a sádrových pojiv.

Praktická část se bude zabývat vlastnostmi chemosádrovce, kde se metodami XRF a XRD stanoví přesné složení a ověří se doba sušení materiálu, aby bylo dosaženo vzniku hemihydrátu. Přesušený a rozemletý materiál se podrobí zkouškám s cílem nalézt vhodné konzistence pojiva pro různé aplikace s ohledem na počátek a konec tuhnutí čerstvého pojiva. Dále budou provedeny mechanické zkoušky pevnosti v tahu za ohybu a v tlaku po 1, 7 a 28 dnech od výroby.

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Sádrovec

Sádrovec je bílý nebo zabarvený minerál jednoklonné soustavy. Dihydrát síranu vápenatého ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) vzniká sedimentací, vysrážením z mořské vody či jako produkt hydrotermálních aktivit v okolí sopek. Vypařováním slaných jezer vznikají sádrovcové krasy a jeskyně. V přírodě existují různé odrůdy sádrovce: mariánské sklo, alabastr, selenit, pouštní růže viz obrázek 1-3. Je známo přes 70 krystalových tvarů, nejrozšířenější z nich jsou jehlicovité, čočkovité, prizmatické, tabulkové. Sádrovec se ve formě sádry využívá ve stavebnictví, medicíně, sochařství, jako hnojivo atd. Na území České republiky je průmyslově těžen v okolí Opavy [1].



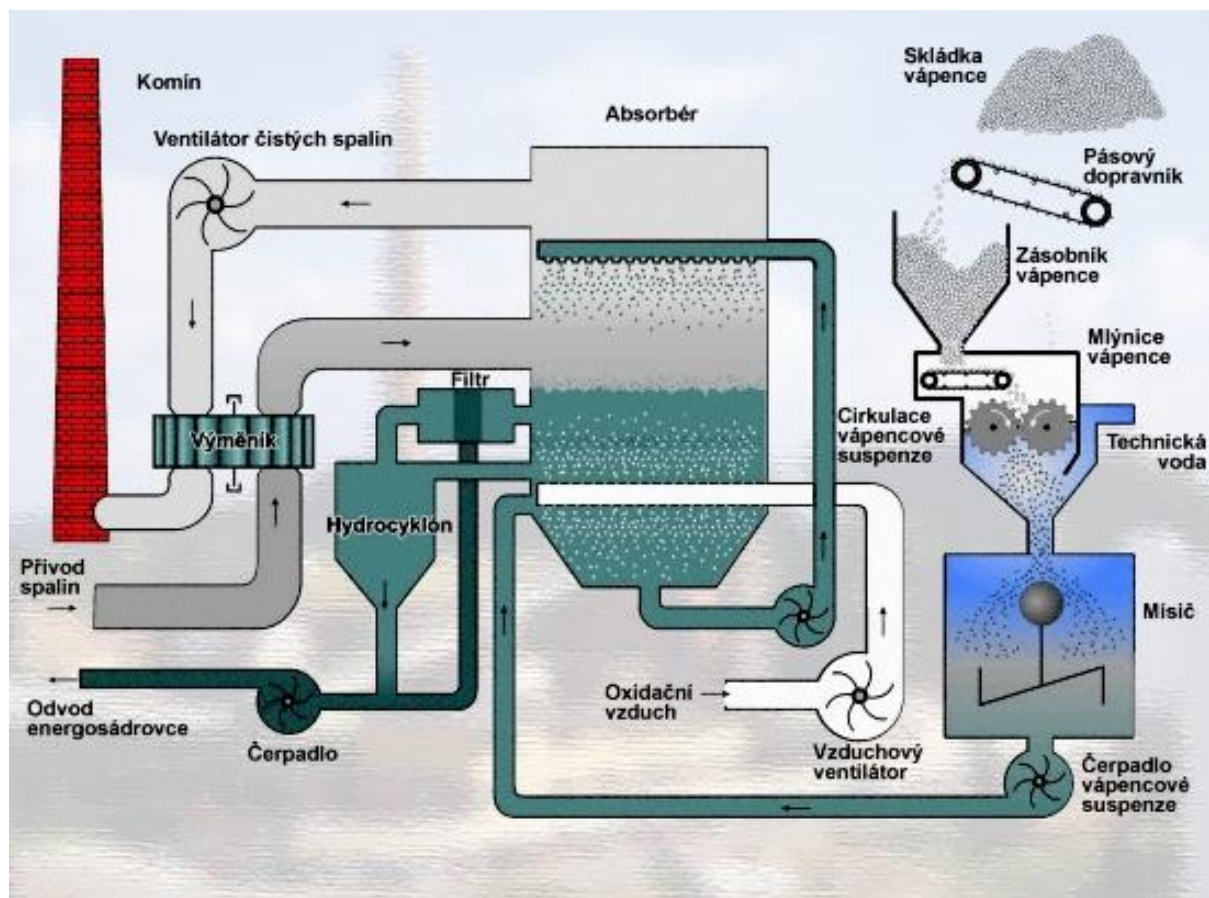
Obr. 1-3: Odrůdy sádrovce zleva: mariánské sklo, alabastr, pouštní růže [2, 3, 4]

2.2 Uměle získané sádrovce

Přírodní sádrovec není zdaleka jediným zdrojem sádry. Synteticky získaný sádrovec má řadu výhod oproti přírodnímu. Těžba přírodního sádrovce je zpravidla ekonomicky náročná a má negativní vliv na ekologii okolní krajiny. Umělý naopak není potřeba těžit, je získáván jako vedlejší produkt z průmyslových výrob. Přírodní $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ se často vyskytuje s příměsemi, které ho znečišťují. Ložiska bývají znečištěna vápencem, anhydritem, dolomitem, ale i oxidy železa. Syntetický je zpravidla získáván jako téměř čistá surovina. Umělé sádrovce vznikají v mnoha průmyslových výrobcích. Dle místa a způsobu vzniku se dělí na chemosádrovce a energosádrovce. Chemosádrovce vznikají při chemických výrobcích. Energosádrovce odsiřováním spalin [5].

2.2.1 Energosádrovec

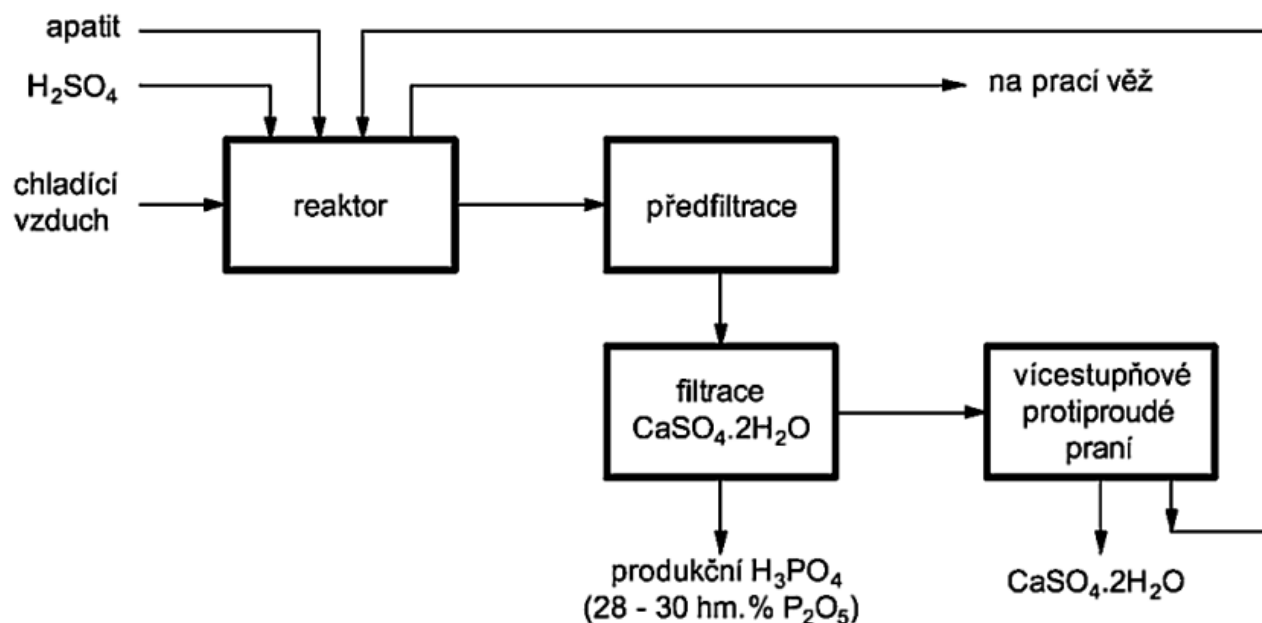
Energosádrovce vznikají v tepelných elektrárnách v procesu odsiřování spalín. Při spalování paliv v tepelných elektrárnách se uvolňuje značné množství oxidu siřičitého (SO_2). Ten je potřeba z proudu kouře před vypuštěním odstranit. Nejvíce se využívá tzv. metoda mokré vápencové vypírky. Její účinnost je až 96 %. Odsiřování se provádí následujícím způsobem. Reakčním činidlem – vodní suspenzí jemně mletého vápence je vypírán plyný SO_2 . Při tomto procesu vzniká hydrogensířičitan vápenatý ($\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$), který je oxidován. Produktem reakce je žádaný $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Podmínkou pro úspěšné odsiřování je kyselé prostředí v reakční nádobě ($\text{pH} = 3,5-5,0$). Získaný energosádrovec vyniká vysokou čistotou a využívá se zejména ve stavebnictví při výrobě cementu jako regulátor doby tuhnutí. Dále také při výrobě omítkových směsí, sádrových tvarovek atd. Z technologického hlediska výroba probíhá dle schématu viz obrázek 4 [6].



Obr. 4. Schéma odsiřování mokrou vápencovou metodou [6]

2.2.2 Chemosádrovec

Chemosádrovec vzniká jako odpadní produkt chemických a jiných průmyslových výrob, kde se odpadní surovina, kyselina sírová (H_2SO_4) nebo sírany, sráží vápencem. Převážně to je potravinářství, sklářství, chemický průmysl, odsiřování odpadních vod. Při výrobě kyseliny trihydrogen-fosforečné (H_3PO_4) viz obrázek 5, rozkladem fluorapatitu kyselinou sírovou vzniká fosfosádrovec o vysoké čistotě. Naopak při výrobě kyseliny citronové ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) je chemosádrovec znečištěn zbytky chemikálií z výroby. Znečišťující příměsi značně zpomalují tuhnutí a snižují pevnosti sádry vyrobené z daného chemosádrovce. Z této skutečnosti vyplývá omezená použitelnost. Dále chemosádrovce vznikají při výrobě chloridu hořečnatého (MgCl_2) a kyseliny fluorovodíkové (HF). Mezi nejznámější chemosádrovce patří sádrovec vznikající při čištění odpadních síranových vod, které jsou odpadním produktem při výrobě titanové běloby z ilmenitu [5].



Obr. 5: Schéma vzniku chemosádrovce ve výrobě H_3PO_4 [7]

2.3 Titanová běloba

Bílý pigment na bázi oxidu titaničitýho (TiO_2) byl objeven v roce 1791 Williamem Gregorem. Průmyslově se začal vyrábět až od roku 1920. Nahradil méně kvalitní a nebezpečná barviva, ze sloučenin olova. Jako čistý oxid titaničitý se začal používat až od roku 1925 do té doby se jednalo o kompozitní barvivo na bázi barytu nebo kalcitu. První pigmenty vyrobené reakcí ilmenitu (FeTiO_3) s kyselinou sírovou obsahovaly TiO_2 v krystalické formě anatasu. Rutilové pigmenty se začaly vyrábět až od 40. let 20. století. Při výrobě titanových pigmentů se používají dva hlavní způsoby. První sulfátový funguje na principu hydrolýzy vodných roztoků. Druhý chloridový zahrnuje oxidaci chloridu titaničitýho. V přírodě se TiO_2 nachází ve třech modifikacích: rutilu, anatasu a brookitu. Pigment, se ale vyrábí synteticky průmyslovým způsobem z minerálu ilmenitu. Produkt bývá ve formě prášku ve dvou krystalických modifikacích (anatas, rutil). TiO_2 je vysoce odolný vůči povětrnostním vlivům, působení kyselin, zásad i zvýšených teplot. Má vysokou bělicí schopnost, dobrou kompatibilitu s filmotvornými prostředky, netoxicitu a chemickou odolnost. Díky široké škále kladných vlastností je využíván ve mnohá různých odvětvích. Největší zastoupení TiO_2 je v nátěrových hmotách, plastech a papíru. Jeho inertnost umožňuje použití v kosmetice a potravinářství, kde je známý pod kódem E171. Od roku 2022 se však nesmí objevovat v potravinách na území evropské unie. To vše kvůli podezření na karcinogenitu látek ve formě nanočástic, kam TiO_2 také patří [8, 9, 10, 11].



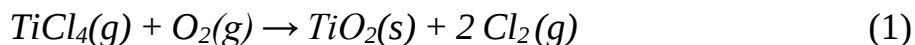
Obr. 6: Práškový oxid titaničitý [12]

2.4 Výroba titanové běloby

Existují dva hlavní způsoby výroby TiO_2 . Chloridový proces a sulfátový proces. Oba procesy jako základní surovinu používají rutilovou a ilmenitovou rudu. Rutilová ruda obsahuje až 99 % TiO_2 , ilmenitová přibližně 45-60 % TiO_2 . Sulfátový i chloridový proces umožňují produkovat TiO_2 ve formě rutilu. Anatasová modifikace vzniká pouze při sulfátovém procesu. Největší naleziště titanových rud se nacházejí v Austrálii a jižní Africe, největším těžařem je však Čína. V roce 2021 čínská důlní produkce ilmenitu dosáhla přibližně tří milionů metrických tun obsahu oxidu titaničitého [10, 13].

2.4.1 Chloridový proces výroby TiO_2

Kontinuální proces obsahuje dvě hlavní fáze. První fáze: přeměna rutilu na chlorid titaničitý (TiCl_4). Druhá fáze: oxidace TiCl_4 na TiO_2 . V první fázi je rutilová ruda přiváděna do vyhřívaného lože se zdrojem uhlíku (nejčastěji koks). Do lože je následně přiváděn plynný chlor a probíhá chemická přeměna za vzniku plynného TiCl_4 . Ten je z lože odváděn stejně jako přítomné železo a další kovy, které byly chlorovány. Kyslík přítomný v rudě se přeměňuje na oxid uhličitý a oxid uhelnatý. Odvedené chlorované kovy ve formě páry kondenzují a tuhnou. Páry TiCl_4 jsou kondenzovány a znovu destilovány, aby se získal co nejčistší produkt. Ve druhé fázi je kapalný TiCl_4 odpařen a spalován v kyslíku spolu s methanem za vysoké teploty. Ta iniciuje reakci. TiO_2 vzniká v proudu plynu přidáním zárodečných krystalů. Z plynu je produkt odfiltrován pomocí cyklonů nebo filtru. Aby byly získány částice potřebné velikosti pro pigmenty, je potřeba kontrolovat růst krystalů. Kontrola se provádí přidáním nukleačních činidel (chlorid hlinitý) do proudu plynu a ochlazením produktů. Chlor, který se uvolňuje při reakci, je zachycován a má další využití. Připravený TiO_2 je mírně znečištěn chlorem, proto je promýván a sušen. Dále následuje povrchová úprava a mletí. Proces je popsán rovnicí 1 [14].

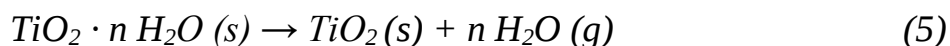
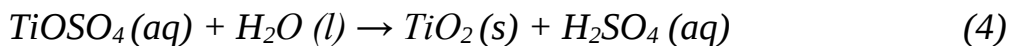
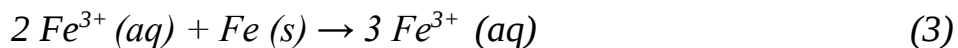
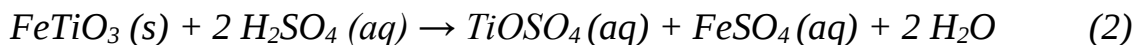


2.4.2 Sulfátový proces výroby TiO_2

Proces umožňuje extrahovat látku ze všech rud jako je rutil, titanová struska a ilmenit. Tím se také liší od chloridového procesu, kterým lze extrahovat sloučeninu pouze z rutilových rud. Výhodami sulfátového způsobu jsou levnější vstupní suroviny, jednoduchá technologie výroby a možnost produkovat dvě krystalické modifikace TiO_2 . Nevýhodou je velké množství odpadních látek. Velká část z nich je ale recyklovatelná.

Sulfátový proces se skládá ze tří základních fází. V první fázi dochází k rozpouštění rudy. Ve druhé se tvoří hydratovaný TiO_2 a ve třetí vzniká TiO_2 bezvodý. Postupy a technologie se mohou nevýznamně lišit v závislosti na původu firmy výrobce. Vstupní surovinou je nejčastěji ilmenit (obsah TiO_2 – 50-55 %) rozdrcený na prášek. Z 10 tisíc tun ilmenitu vzniká přibližně 5 tisíc tun titanové běloby. Ilmenit je ze zásobníku odváděn dopravníkem do souproudé sušárny, kde je vysušen na vhodnou vlhkost. Vysušený ilmenit musí obsahovat maximálně 0,5 % vody. Po vysušení následuje mletí v kulovém rotačním mlýnu. Pomletý ilmenit je přepraven do reakční nádrže, kde dochází k jeho rozkladu v kyselině sírové na titanylsulfát (TiOSO_4) a síran železnatý (FeSO_4). Do nádrže jsou přidávány železné kusy plechu. Díky nim probíhá redukce Fe^{III} iontů na Fe^{II} ionty. (Kontrola redukce se provádí přidávkou thiokyanatanu). Je to nutné kvůli odstranění železa, které by mohlo způsobit obarvení vznikajícího oxidu titaničitého. Síran železitý je zredukován železnými hoblinami na síran železnatý FeSO_4 , který je po zahuštění a ochlazení odfiltrován. Tento produkt je dále zpracováván jako železná skalice. Roztok TiOSO_4 je následně hydrolyzován. Hydrolyza se provádí metodou vnášení jader. Jádra se připravují vysrážením $\text{Ti}(\text{OH})_4$ z roztoků síranu titaničitého hydroxidem sodným. Ve fázi hydrolyzy mají výsledné částice hydrolyzátu vysokou adsorpční kapacitu, zejména s ohledem na soli Fe^{3+} , z tohoto důvodu je v předchozí fázi redukováno trojmocné železo na železnaté. Změnou podmínek hydrolyzy (koncentrace, trvání fází, počet jader, kyselost atd.) je možné dosáhnout výtěžku částic hydrolyzátu s požadovanými vlastnostmi v závislosti na zamýšlené aplikaci. Následuje tepelné zpracování hydrátů oxidu titaničitého. V této fázi lze změnou teploty sušení a použitím přísad (jako je oxid zinečnatý, chlorid titaničitý a jinými metodami provést rutilizaci (tj. přeměnu oxidu titaničitého na modifikaci rutilu). Pro tepelné zpracování – kalcinaci se používají rotační bubnové pece délky 40-60 m. V peci se odpařuje voda, hydroxid titaničitý a hydráty oxidu titaničitého se převádějí do formy oxidu titaničitého a také oxid siřičitý. Při spalování je nutné udržovat teplotu na konstantní úrovni, aby se získaly částice stejné velikosti, a také regulovat dobu, po kterou jsou vzniklé částice

tepelně ovlivněny. Právě podmínky spalování určují strukturální modifikaci výsledného oxidu titaničitého. Po výpalu se TiO_2 mele a povrchově upravuje pro potřeby aplikace. Proces popisují rovnice 2-5 [14,15,29].



2.5 Sekundární produkty z výroby titanové běloby

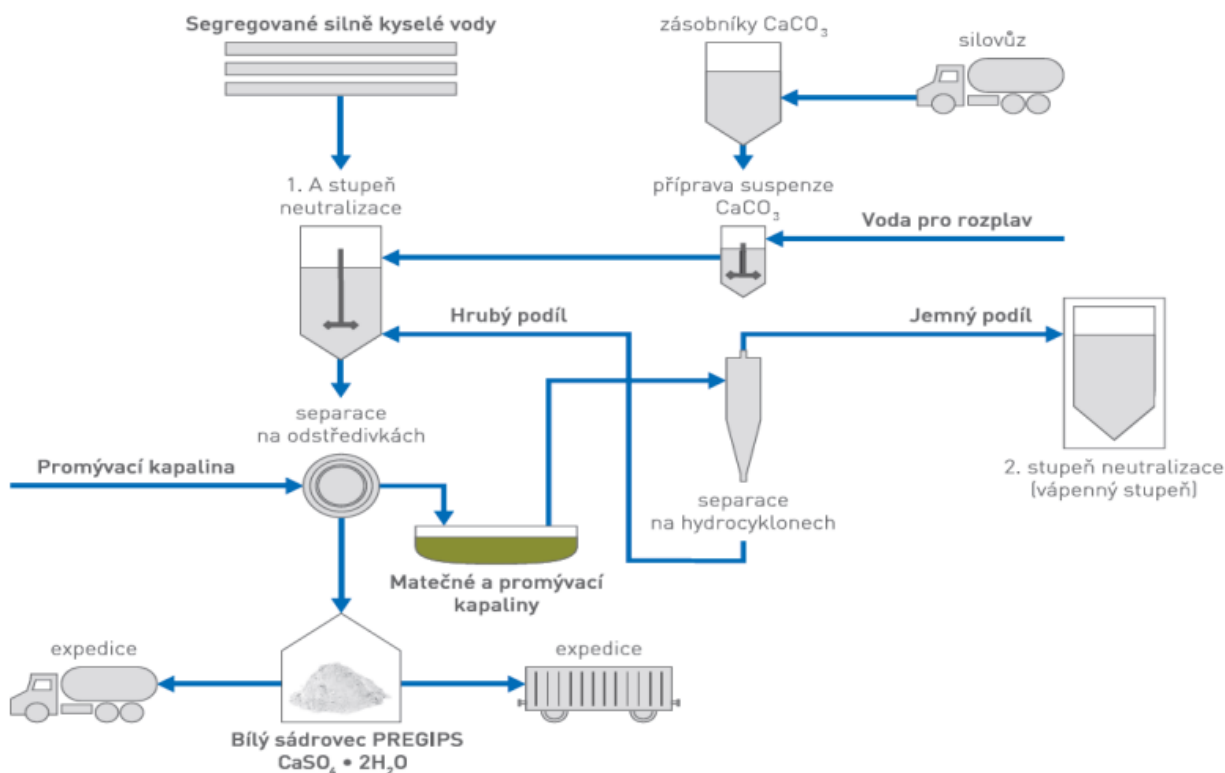
Nevýhodou sulfátového způsobu je produkce velkého množství odpadních látek. Patří mezi ně heptahydrát síranu železnatého ($\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$), též zelená skalice. Na jednu vyrobenou tunu TiO_2 vznikají více než tři tuny zelené skalice. Z odpadní skalice se vyrábí zejména železité pigmenty, po odstranění šestimocného chromu v cementárnách nebo po úpravě lze použít jako flokulační činidlo. Rozdělením technologických vod z výroby se podařilo získat dva druhy sádrovců. Neutralizaci kyselých vod vápnem nebo vápencem vzniká bílý a červený sádrovec.



Obr. 7-9: Vedlejší produkty z výroby TiO_2 , zleva – zelená skalice, bílý chemosádrovec, červený chemosádrovec [16, 17, 18]

2.5.1 PREGIPS – Bílý chemosádrovec

Bílý chemosádrovec je čistý $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, který obsahuje jen malé množství nečistot. Právě díky vyšší čistotě bílého sádrovce je to lepší surovina než přírodní sádrovec, který obsahuje nečistot více a těžba je také méně ekologická. Nachází uplatnění především jako regulátor tuhnutí cementu, jako hlavní surovina při výrobě sádry a sádrových pojiv. [19]



Obr. 10: Schéma přeměny technologické vody na bílý sádrovec [20]

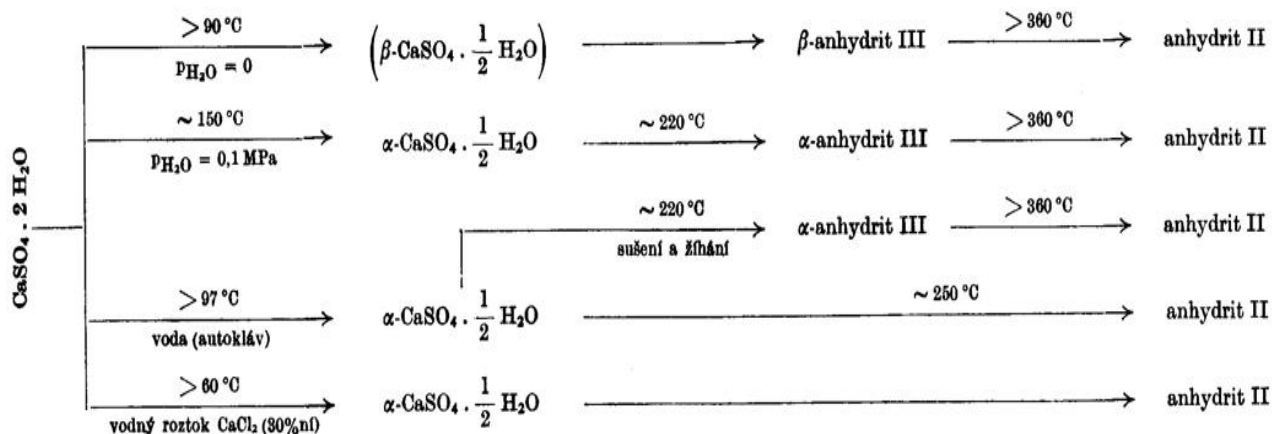
2.5.2 PRESTAB – Červený chemosádrovec

Výroba oxidu titaničitého generuje velké množství titano-sádrovce, až 50 % z celkového množství chemosádrovce. Vysoce tixotropní červený chemosádrovec je produktem s obsahem železných sloučenin, které způsobují charakteristické červené zbarvení. Produkt, je díky svým tixotropním vlastnostem velmi těžko zabavitelný vody, proto je ukládám do deponií, kde voda odchází pomalu v čase [21].

2.6 Sádra a sádrová pojiva

Sádra je anorganické práškové pojivo připravené tepelným zpracováním sádrovce ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) částečnou nebo úplnou dehydratací, nebo připravené z přírodního anhydritu (bezvodého síranu vápenatého). Částečnou dehydratací vzniká hemihydrát ($\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$) známý také jako rychle tuhnoucí sádra. Přibližné teplotní podmínky přeměn jsou uvedeny na obrázku 11. Anhydritové pojivo je naopak pomalu tuhnoucí sádrovou. Klasifikace je zavedená evropskou normou ČSN EN 13279-2 a je následující. Podle doby tuhnutí se sádrová pojiva dělí na rychle tuhnoucí (začátek tuhnutí - 2 minuty, konec tuhnutí - 15 minut), normálně tuhnoucí (začátek tuhnutí - 6 minut, konec tuhnutí - 30 minut) a pomalu tuhnoucí (začátek tuhnutí - 20 minut, konec tuhnutí - není standardizováno). Podle stupně mletí se sádrová pojiva dělí na kompozice hrubého, středního a jemného mletí. Při reakci s vodou všechny druhy sádrových pojiv exotermicky reagují. Probíhá hydratace, která je doprovázená tuhnutím [22].

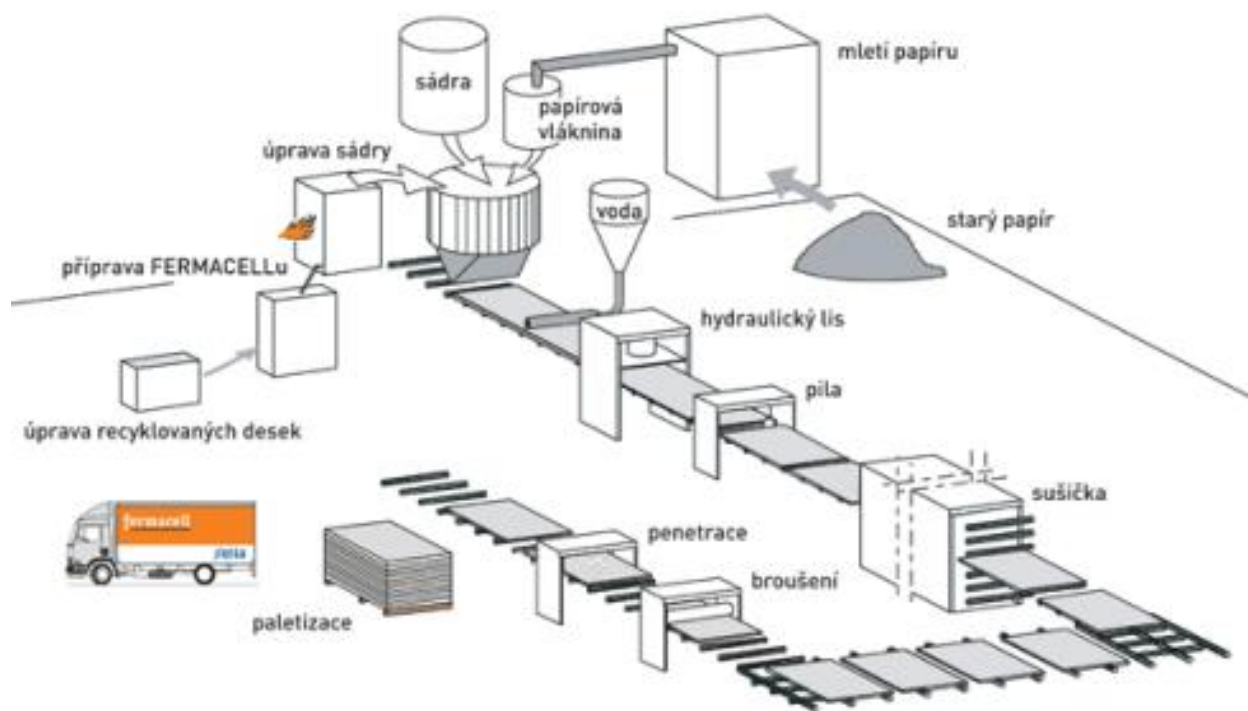
Sádrová pojiva se používají jako samostatný základ pro stavební směs nebo se přidávají do směsí na jiných základech, např. do vápenopískových malt pro zvýšení jejich pevností a urychlení tuhnutí. Přídavek sádrových pojiv do roztoku omítky zajišťuje lepší rovnost a bělost povrchu. Pro výrobu stavebních směsí a výrobků se používá především sádra pevnostních tříd G-2 až G-7. Při výrobě produktů se sádrová pojiva mísí nejen s vodou, ale také s polymerními disperzemi – získává se tak polymerní sádra, která v mnoha charakteristikách výrazně předčí konvenční sádro hustotou pevnosti (až 30 MPa), voděodolnosti, objemovou stálostí, ořezuvzdornosti a elektroizolačními vlastnostmi [23].



Obr. 11: Sled přeměn při zahřívání sádrovce $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ za různých podmínek [22]

2.6.1 Sádrokarton

Sádra, která tvoří základ sádrokartonu, má jedinečné vlastnosti pro stavební materiál. Nehořlavý, odolný a lehký, neobsahuje toxické složky a má kyselost podobnou kyselosti lidské kůže, navíc výroba a použití sádrokartonu nemá velký škodlivý vliv na životní prostředí. Jedním z použití sádry ve stavebnictví je sádrokarton. Jedná se o desku sestávající ze dvou vrstev stavebního papíru (kartonu) a jádra z vrstvy tvrzeného sádrového těsta. Určen je pro obklady, příčky, stropy v budovách se suchými a normálními vlhkostními podmínkami. Skládá se z vrstvy sádry vložené mezi dvě vrstvy papíru. Na začátku je $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ zahřátý, aby se částečně odstranila voda, poté dehydratován za vzniku $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$. Sádra se následně mísí s vlákny (obvykle papír a/nebo sklo), změkčovadlem, pěnidlem, jemně mletým sádrovým krystalem sloužícím jako urychlovač, EDTA, škrobem nebo jiným chelátem – zpomalovač tuhnutí a různé další přísady ke zvýšení odolností proti plísním a zvýšení požární odolnost [24,25].

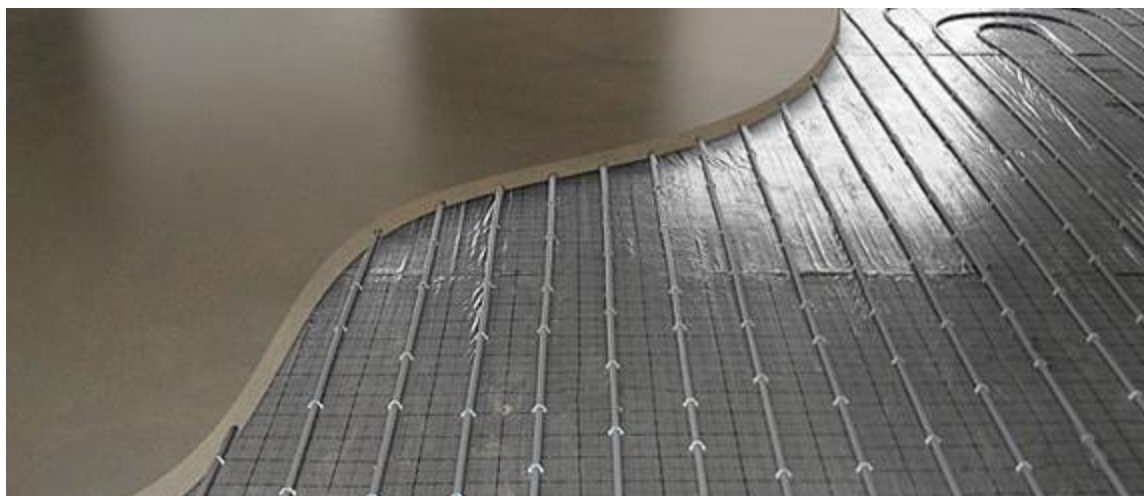


Obr. 12: Schéma výrobní linky sádrovláknitých desek [25]

2.6.2 Anhydritové pojivo

Anhydritové pojivo se získává pálením přírodní sádry při 600–700 °C do úplného vysušení, tj. do vzniku anhydritu, s následným mletím s přidavkem minerálů; je možné použít i přírodní anhydrit podrobený pouze sušení a mletí. Používají se alkalické aktivátory: vápno (3-5 %) nebo zásadité strusky (10-15 %) a rozpustné sírany: Na_2SO_4 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, FeSO_4 atd. (0,5-1 %). V přítomnosti těchto přísad anhydrit interaguje s vodou a získává schopnost tuhnout a tvrdnout. Pevnost v tlaku anhydritového cementu je 10–20 MPa, začátek tuhnutí nastává nejdříve za 30 minut, konec nejpozději za 24 hod.

Díky nízké ceně se anhydritové pojivo široce využívá ve stavebnictví. Jako přísada do cementu, a k výrobě anhydritového pojiva vhodného do vnitřních omítek. Díky své objemové stabilitě je anhydrit optimální pojivo k výrobě anhydritových podlah. Má uplatnění jako základ pro samonivelační lité podlahy. Oproti betonové podlaze má výhodu v lepším samonivelačním účinku, lépe vede teplo (podlahové topení), lze vytvářet větší plochy bez dilatací a není nutné používat na její zpevnění kari síť. Mezi nevýhody patří silná reakce s kovy (koroze), proto není možné použít ocelové síť ani kovové trubky pro podlahové topení. [26, 27]



Obr. 13: Příklad aplikace – anhydritová podlaha [27]

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1 Použité suroviny

- červený chemosádrovec – $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
- destilovaná voda
- expandované sklo – Poraver
- PP – vlákna

3.1.1 Chemosádrovec

Použitý $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ byl získán z úložišť firmy Precheza a.s., která je také výrobcem materiálu. Dodaný materiál byl mokřý a plastický. Pro potřebnou aplikaci a lepší zpracovatelnost byl sušen při 95 °C na $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ za uvolnění strukturní vody. Dále byl materiál pomocí čelistového drtiče a síta (velikost oka 1 mm) upraven na finální formu. Získaný jemný práškovitý materiál byl využit v následujících experimentech.

3.1.2 Expandované sklo

Lehčené kuličky od firmy Poraver jsou vyrobeny ze 100 % z recyklovaného skla. Byly použity dva druhy kuliček. První o velikosti 0,5-1,25 mm a druhé 2-4 mm. Materiál slouží nejen jako tepelná izolace, ale také pohlcuje zvuk, je tepelně stálý a odolný vůči vlhkosti a chemikáliím [28].

3.2 Metody

V experimentu byly použity dvě metody analýzy složení vstupního vzorku. Rentgenová krystalografie a rentgenová fluorescence. Dále byly provedeny zkoušky stanovení počátku tuhnutí sádry a pevnostní zkoušky dle normy ČSN EN 13279-2. Následně z hemihydrátu byly vyrobené sádrokartonové desky, u kterých se měřila pevnost a zkoumal potenciál aplikace. V poslední řadě byla provedena aplikace sádry jako pojiva lehčených kuliček při výrobě izolačních desek. U vyrobených desek bylo provedeno měření tepelné vodivosti.

3.2.1 Stanovení jemnosti částic síťovým rozborem

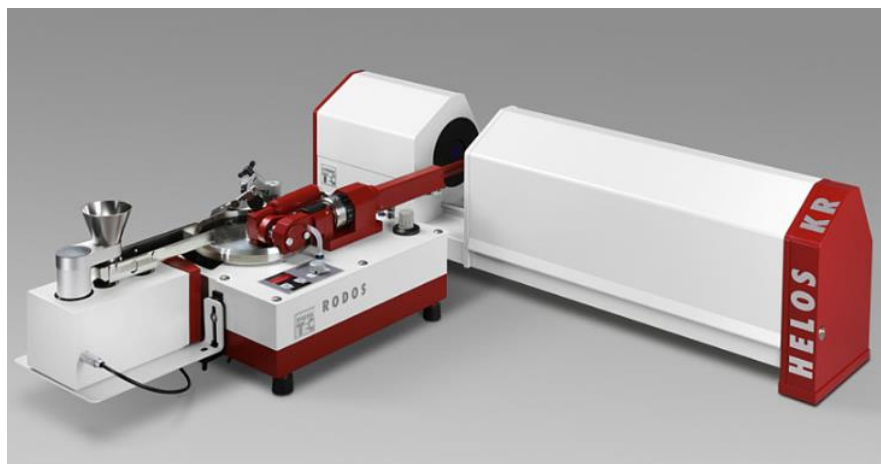
Měření bylo provedeno dle normy pro sádrová pojiva ČSN EN 13279-2. Přibližně 200 g hemihydrátu bylo sušeno v sušárně při teplotě 40 °C po dobu 1 hod. Po vyjmutí ze sušárny a ochlazení na laboratorní teplotu bylo naváženo $50 \pm 0,1$ g vzorku a přeneseno na zkušební síto. Prosévání bylo prováděno do okamžiku, kdy množství vzorku, procházejícího sítím během jedné minuty nepřesahovalo 0,2 g. Zkouška jemnosti částic se provádí dvakrát a výsledkem je průměr obou měření. Velikost oka síta je 0,2 mm. Po změření lze zařadit materiál do jedné ze tří jemností viz tabulka 1.

Tab. 1: Druhy sádrových pojiv dle jemností mletí

Druh pojiva	Označení jemností	Zbytek na normovaném sítě max. (%)
Hrubě mleté	I	30
Středně mleté	II	15
Jemně mleté	III	2

3.2.2 Stanovení distribuce částic

Stanovení bylo provedeno na přístroji Helos kr suchou cestou. Principem je měření rozptylu laserového světla. Velikost částic se měří, analýzou distribuce intenzity laserového světla rozptýleného částicemi pod různými úhly. Částice rozptylují světlo a porovnává se již známá závislost, jak které velikostí rozptylují. Malé částice rozptylují do velkého úhlu, velké do menších.



Obr. 14: Ilustrační fotografie přístroje Helos kr. [30].

3.2.3 Rentgenová strukturní analýza – XRD

Metoda rentgenové difrakce funguje na principu interference monochromatického rentgenového záření při kontaktu s krystalickým vzorkem. Rentgenové záření je rozptylováno elektrony atomů přítomných ve vzorku beze změny vlnové délky. Vzhledem k tomu, že rentgenové záření má vlnové délky (mezi 0,2 a 10 nm) srovnatelné s meziatomovým rozestupem krystalické pevné látky, dopadající rentgenový paprsek se difraktuje ve specifických směrech dle Braggova zákona. Výsledný difrakční obrazec, daný polohami a intenzitami difrakčních efektů, je základní fyzikální vlastností materiálu, poskytující nejen identifikaci, ale i úplné objasnění jeho struktury [38]

3.2.4 Rentgenová fluorescence – XRF

Rentgenová fluorescence neboli XRF je spektroskopická metoda, která patří do kategorie metod elektromagnetické spektroskopie. Využití nachází zejména ve forenzní chemii díky své nedestruktivitě a podrobné analýze širokého spektra materiálů. Funguje na principu stimulace vnitřních elektronů atomů. Všechny prvky mají pevný počet elektronů uspořádaných kolem jádra. Ve chvíli, kdy fotony vystřelené z rentgenové trubice dopadnou na potřebný předmět s dostatečnou energií a vypudí elektrony z prvku, stávají se atomy nestabilní. Pro získání stability zpět elektrony z vnějších orbitalů zaplňují prázdná místa ve vnitřních orbitalech. Při přechodu elektronu z vnějšího orbitalu do vnitřního dochází k vyzáření fotonové energie, která je známa jako fluorescenční. Tato energie je určena diferencí energií mezi původními a konečnými orbitaly přesunů jednotlivých elektronů. Změřená intenzita signálu pak odpovídá množství zjišťovaného prvku.

3.2.5 Příprava zkušebních trámeček

Pomocí míchačky byla připravena sádrová směs, která byla dávkována do ocelových forem. Rozměry formy byly 40 x 40 x 160 mm. Po naplnění byla forma umístěna na zhutňovací stůl. Formy s připravenými směsmi byly ponechány k volnému vytuhnutí na vzduchu. Po 15 minutách byla zkušební tělíska vytažena z formy.



Obr. 15: Kovová forma pro přípravu zkušebních těles

3.2.6 Zkoušky pevnosti

Vyrobené trámečky byly podrobeny pevnostním zkouškám ke zjištění mechanických vlastností – pevnosti v tlaku a tahu za ohybu dle normy. Jedná se o destruktivní metodu, na zkoušky byly použity normované trámký o rozměrech $40 \times 40 \times 160$ mm. Pevnosti trámečků byly měřeny v intervalech 1, 7, 28 dní. Výsledky měření jsou zpracované v tabulkách. Testy byly provedeny na univerzálním testovacím přístroji Instron 5985. Zkoušky byly provedeny v souladu s normou pro sádrová pojiva – ČSN EN 72 2301.

Tab. 2: Klasifikace sádrových pojiv do tříd dle pevnosti

Třída	Pevnost v tlaku (MPa)	Třída	Pevnost v tlaku (MPa)	Třída	Pevnost v tlaku (MPa)
G-2	2	G-6	6	G-16	16
G-3	3	G-7	7	G-19	19
G-4	4	G-10	10	G-22	22
G-5	5	G-13	13	G-25	25

3.2.7 Stanovení doby tuhnutí

Principem zkoušky je pronikání normalizovaného penetračního válečku Vicatova přístroje kaší, která klade odpor. Normální konzistence je dosaženo v případě, že váleček pronikl do hloubky, která je stanovena normou (ČSN EN 72 2301). Jako počátek tuhnutí je považována chvíle, kdy volně spuštěný váleček po ponoření poprvé nedotkne povrchu destičky. Za konec tuhnutí se považuje moment, kdy se penetrační váleček ponoří do hloubky nejvýše 2 mm.



Obr. 16: Vicatův přístroj pro měření rychlosti tuhnutí [31]

3.2.8 Skenovací elektronová mikroskopie

Metodou SEM – EDS bylo analyzováno prvkové složení vzorků dihydrátu a hemihydrátu, dále pak jejich mikrostruktura při různých úrovních zvětšení. Měření je založeno na principu interakce elektronového paprsku s analyzovaným vzorkem. V důsledku interakce vznikají nízkoenergetické sekundární elektrony, které jsou sbírány detektorem sekundárních elektronů. Intenzita elektrického signálu detektoru závisí jak na charakteru vzorku, tak i na topografii vzorku v oblasti interakce. Je tak možné získat reliéfní mapu analyzované zóny. Analýza byla provedena na přístroji SEM Zeiss EVO LS10 [32].

3.2.9 Měření tepelné vodivosti izolačních desek

Tepelná vodivost byla stanovena v souladu s ČSN EN 12667 a ISO 8301 za střední teploty $+10\text{ }^{\circ}\text{C}$ a teplotním spádem $10\text{ }^{\circ}\text{C}$. Pro měření byl použit přístroj Lasercomp FOX 200 Vacuum. Zkušební vzorky byly před měřením vysušeny při teplotě $+95\text{ }^{\circ}\text{C}$ do ustálení hmotnosti. Měření probíhá následujícím způsobem. Vzorky jsou umístěny mezi dvě desky ve zkušebním stolu a je stanovena tepelná vodivost měřením tepelného toku, tloušťky vzorku a teplotního rozdílu ve vzorku. Přesnost měření je $0,01\text{ }^{\circ}\text{C}$.



Obr. 17: Přístroj Lasercomp FOX 200 Vacuum [33]

4 VÝSLEDKY A DISKUZE

V této kapitole jsou předloženy a diskutovány výsledky měření, které byly získány v rámci této bakalářské práce. Z důvodu logického členění a souvislosti jsou nejprve uvedeny výsledky z komplexní analýzy vstupního vzorku, kam spadá stanovení vlhkosti, stanovení velikosti částic, stanovení prvkového a fázového složení a struktury vstupního a přeměněného materiálu. Následně jsou popsány výsledky ze zkoušek pevnostních charakteristik a rychlosti tuhnutí sádry.

V závěru jako hlavní výsledek této bakalářské práce jsou uvedeny možnosti aplikací hemihydrátu připraveného z „červeného“ chemosádrovce. A to do sádrokartonových a izolačních desek.

4.1 Analýza a úprava vstupního materiálu

4.1.1 Stanovení vlhkosti dihydrátu

Vstupní dihydrát byl podroben sušení v sušárně při 60 °C po dobu dvou dní až do úplného vysušení. Dle hodnot v tabulce 3 je zřejmé, že vlhkost materiálu na počátku byla přibližně 48,5 %. Nepatrné rozdíly v hodnotách úbytku vlhkosti jsou zapříčiněny nestejnorodostí materiálu. Dodaný dihydrát měl formu hutného obtížně zpracovatelného bláta, které bylo potřeba v průběhu sušení zjemňovat na menší zrnitost, aby sušení bylo dokonalé a rovnoměrné.

Tab. 3: Hodnoty úbytku vody v sušených vzorcích

Vzorek	Hmotnost na začátku [g]	Hmotnost na konci [g]	Úbytek [%]
1	29,6	15,2	48,61
2	67,1	34,5	48,58
4	5,2	2,7	48,07
Průměr	-	-	48,42

Vzniklý suchý chemosádrovec byl následně tepelným procesem při 95 °C převeden na hemihydrát, který byl dále používán k experimentům. Po sušení bylo potřeba materiál zpracovat na vhodnou jemnost. Hemihydrát byl pomlet na velikost zrna v intervalu 0–1 mm a pro získání jemnější sádry byla hrubší část oddělena pomocí síta. Následně bylo provedeno stanovení velikosti částic sítovou metodou a laserovou difrakcí na přístroji HELOS kr, na suché cestě.

4.1.2 Jemnost sádry – sítová metoda

Stanovení velikosti částic bylo provedeno sítovou metodou v souladu s normou ČSN EN 13279-2. Pro stanovení byl použit vzorek hemihydrátu o hmotnosti 50 g a síto o velikosti oka 0,2 mm. Jemnost mletí je zde definovaná jako poměr zbytku materiálu na síti k původní hmotnosti vzorku. Jako výsledek zkoušky jemnosti se bere aritmetický průměr dvou výsledků stanovení. Jak je uvedeno v tabulce 4, po prvním měření byla jemnost hemihydrátu 27,3 %. Ve druhém stanovení se hodnota mírně lišila – 26,8 %, ale rozdíl je nepatrný. Výsledná jemnost hemihydrátu byla 27,0 %

Tab. 4: Jemnost sádry dle normovaného stanovení

Vzorek	Hmotnost na začátku [g]	Hmotnost na konci [g]	Zůstatek [%]
1	50,0	13,6	27,3
2	50,0	13,4	26,8
Průměr	-	-	27,0

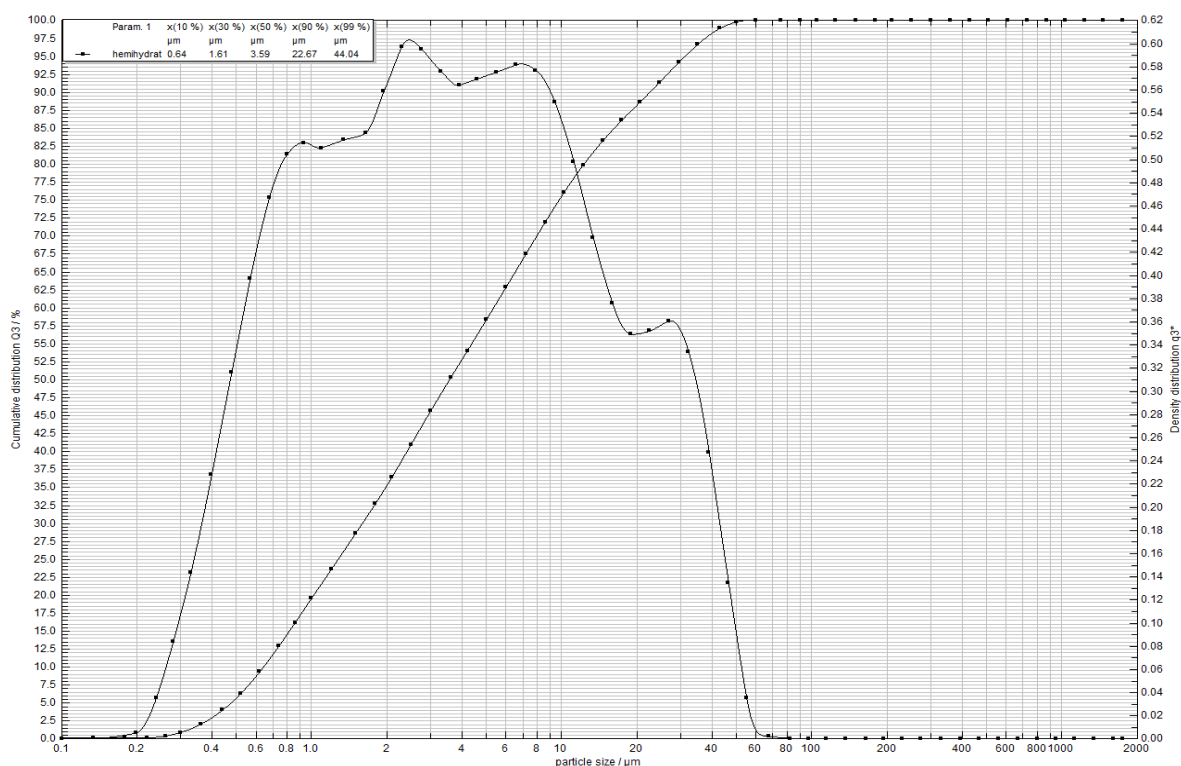
Norma ČSN EN 13279-2 definuje tři třídy jemnosti sádry viz tabulka 1. Vzorek hemihydrátu spadá do první třídy, pro kterou platí, že zbytek na síti musí být maximálně 30 %. Materiál, který patří do této třídy se označuje jako hrubě mletý. Jemnost materiálu závisí na době jeho mletí, čím déle se mele, tím je jemnější. Hrubá jemnost materiálu byla pro následující aplikace dostačující.

4.1.3 Stanovení velikosti částic – HELOS

Distribuce velikosti částic byla stanovena přístrojem Helos kr. na suché cestě. Výsledky pro hemihydrát a dihydrát jsou uvedeny v tabulce 5. Velikost částic hemihydrátu je mnohem menší než u dihydrátu. To je způsobené pravděpodobně především delším mletím hemihydrátu. Samuel Nehéz ve své bakalářské práci prováděl stejné stanovení chemosádrovce a jeho výsledky pro hemihydrát se znatelně lišily. Používal stejný materiál, a tedy je odlišnost způsobená pravděpodobně technologickou úpravou. [15]. Dle tabelovaných hodnot je velikost částic β – hemihydrátu v rozmezí 1–5 μm . Analyzovaný hemihydrát je také v β – formě, a tedy výsledky by mohly korelovat [34].

Tab. 5: Distribuce velikosti částic ve vzorku hemihydrátu a dihydrátu

Vzorek	d ₂₅ [μm]	d ₅₀ [μm]	d ₉₀ [μm]
Hemihydrát	1,29	3,59	22,67
Dihydrát	5,89	23,58	124,39



Graf 1: Křivky distribuce velikosti částic ve vzorku hemihydrátu

4.1.4 Rentgenová difrakční analýza

U vysušených vzorků – dihydrátu i hemihydrátu bylo stanoveno fázové složení metodou XRD práškové difrakce. Hodnoty v tabulce 6 ukazují, že ve vzorku hemihydrátu není přítomna fáze dihydrátu a naopak. Tyto výsledky kromě složení potvrzují správné zvolení doby a teploty sušení pro přípravu hemihydrátu. Kromě majoritní složky – hydrátu síranu vápenatého oba vzorky obsahují přibližně stejné množství vedlejších sloučenin. Jsou zde přítomné oxidy železa, které způsobují charakteristické červené zbarvení, oxid titaničitý a další znečišťující sloučeniny. Všechny zjištěné fáze pomocí XRD difrakce odpovídají původu suroviny, kterou je sekundární chemosádrovec z výroby titanové běloby.

Tab. 6: Složení hemihydrátu stanovené metodou XRD, semikvantitativní stanovení

Fáze	Sloučenina	Složení – hemihydrát [%]	Složení – dihydrát [%]
Dihydrát	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0	94
Hemihydrát	$\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$	93	0
Křemen	SiO_2	2	2
Magnetit	$\text{FeO}(\text{OH})$	2	2
Hematit	Fe_2O_3	2	1
Rutil	TiO_2	1	1

4.1.5 Rentgenová fluorescence

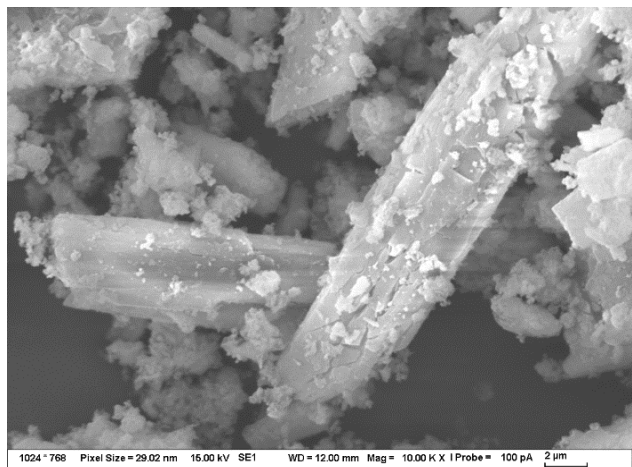
Analýza prvkového složení byla provedena metodou XRF na vzorku $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Teplota sušení vstupního materiálu nemá obecně vliv na prvkové složení. Nebylo tedy podstatné, zda byla analýza provedena na dihydrátu nebo hemihydrátu. V tabulce 7 jsou uvedeny nejvíce zastoupené prvky v sloučenině. V největší koncentraci jsou vápník a síra, které dohromady tvoří hlavní sloučeninu. Třetím nejvíce zastoupeným prvkem je železo. Součet procent zastoupených prvků je dle tabulky 7 dohromady 44,47 %, zbylých 55,53 % představují lehké prvky jako je vodík, kyslík apod.

Tab. 7 Prvkové složení analyzovaného vzorku $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

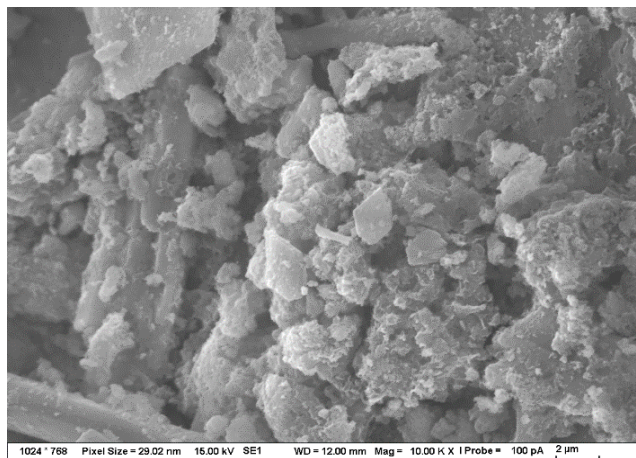
Prvek	[%]	Prvek	[%]
Fe	11,575	Al	0,302
Mg	0,477	Si	0,696
Mn	0,371	Ti	3,245
Ca	13,994	-	-
S	13,807	-	-

4.1.6 SEM/EDS analýza

Pomocí skenovacího elektronového mikroskopu byla zkoumána struktura hemihydrátu a dihydrátu. Zároveň bylo analyzováno jejich složení. Při přípravě hemihydrátu byl dihydrát sušen na 95 °C. Při této teplotě vznikl β – hemihydrát, který má jehlicovité krystaly. To je patrné i na obrázku 18. Jehlice jsou však nepravidelné a v okolí se nachází menší shluky hmoty. Vysvětlením by mohlo být to, že obecně krystaly β -hemihydrátu jsou pórovité a mají nepravidelný tvar, lépe uspořádané krystaly má α – hemihydrát. Dále pak záleží i na způsobu tepelného a mechanického zpracování materiálu. V tomto případě mohlo strukturu narušit mletí. Dihydrát se většinou také vyskytuje ve formě protáhlých hranolovitých krystalů, někdy se však tvoří i ve formě hustých tablet nebo šupinovitých shluků. Něco podobného lze pozorovat na obrázku 19, kde je struktura dihydrátu zobrazena. [37]



Obr. 18: Fotografie struktury hemihydrátu, zvětšení 10000x



Obr. 19: Fotografie struktury dihydrátu, zvětšení 10000x

Tab. 8: Stanovené složení dihydrátu a hemihydrátu metodou SEM-EDS

Dihydrát			Hemihydrát		
Prvek	Wt (%)	Atomic (%)	Prvek	Wt (%)	Atomic (%)
Kyslík	57,61	77,36	Kyslík	47,86	69,42
Sodík	0,20	0,19	Sodík	0,72	0,72
Hořčík	0,30	0,26	Hořčík	0,63	0,60
Hliník	0,36	0,29	Hliník	0,39	0,33
Křemík	0,42	0,32	Křemík	0,49	0,41
Síra	12,61	8,45	Síra	15,17	10,98
Vápník	13,54	7,26	Vápník	16,78	9,72
Titan	1,70	0,76	Titan	2,45	1,19
Mangan	0,44	0,17	Mangan	0,51	0,21
Železo	12,82	4,93	Železo	14,07	5,85

4.2 Pevnostní charakteristiky a doba tuhnutí

4.2.1 Vliv vodního součinitele na rychlost tuhnutí a pevnostní charakteristiky sádry

Při sušení chemosádrovce na 95 °C docházelo k přeměně dihydrátu na hemihydrát. Sušením na nižší teplotu vznikala modifikace β – $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$. Na rozdíl od α – $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ má β – hemihydrát větší měrný povrch, a tím pádem i větší potřebu záměsové vody. S tím souvisí nižší pevnost β – sádry. Platí, že čím větší je vodní součinitel, tím menší je pevnost a delší doba tuhnutí. Proto byla snaha v následujících krocích zvolit vhodný vodní součinitel, při kterém by sádra netuhla příliš rychle a zároveň, aby byly pevnosti výrobku dostatečné.

4.2.2 Doba počátku a konce tuhnutí

Pro stanovení byly připraveny tři sádrové kaše o různých vodních součinitelích. V tabulce 9 jsou uvedeny výsledky stanovení doby tuhnutí sádry pro zvolené součinitele. Sádra se po smíchání s vodou rozpustí, tím se vytvoří přesycený roztok. Ten následně vykrytalizuje na dihydrát a postupným růstem a spojováním krystalů se vytvoří pevný produkt. Vodní součinitele z tabulky 9 byly pro zpracování v malém měřítku dostačující. Do budoucna by ale bylo vhodné zkoumat problematiku tuhnutí tohoto materiálu více dopodrobna. Ve větším měřítku výroby by zvolené součinitele mohly být nedostačující.

Tab. 9: Hodnoty počátku a konce tuhnutí sádry

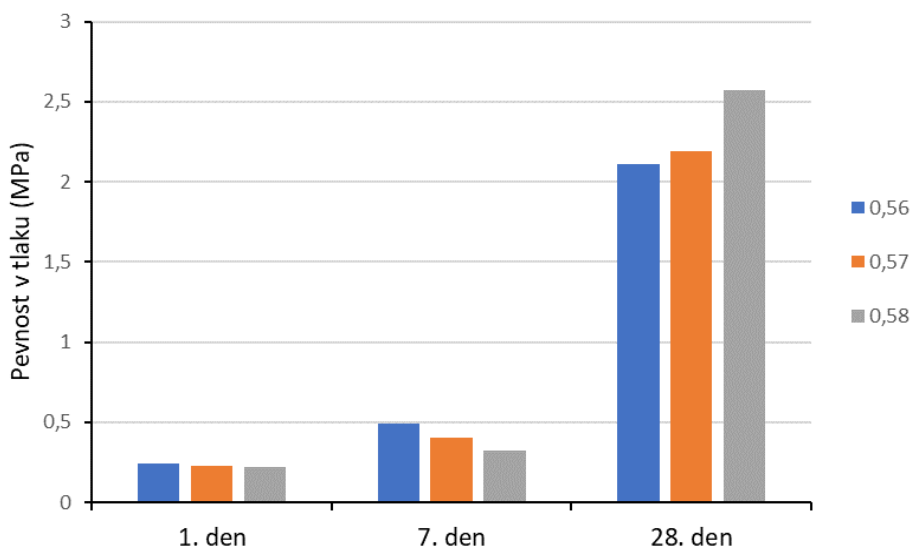
w/c [-]	Počátek tuhnutí [min]	Konec tuhnutí [min]
0,56	3,4	15
0,57	4	17
0,58	4,2	18

4.2.3 Pevnosti v tlaku a v tahu za ohybu

Byly připraveny normované trámečky o třech vodních součinitelích. Po 1, 7 a 28 dnech byly měřeny jejich pevnostní charakteristiky. Pevnost v tlaku dle předpokladu s rostoucím vodním součinitelem měla být nižší. Hodnoty pevností po prvním a po sedmi dnech tomu také odpovídaly. To dokazují data v tabulce 10. Obecně s časem pevnost sádry ve všech trámečkách rostla. Po 28 dnech však přestala platit zákonitost, že největší pevnost v tlaku je u nejvyššího vodního součinitele. Pravděpodobně to je způsobeno tím, že u trámečků s větším vodním součinitelem docházelo k odpařování vody po delší dobu. To mělo za následek dokonalejší krystalizaci, a i propojení krystalů při pozvolném odpařování síranového roztoku uloženého mezi krystaly. Všechny součinitele lze po 28 dnech zařadit do pevnostní třídy G–2. Pro které je pevnost 2–3 MPa normovaná [35].

Tab. 10: Hodnoty pevnosti v tlaku trámečků pro vybrané vodní součinitele v MPa

w/c [-]	Po 1 dni	Po 7 dnech	Po 28 dnech
0,56	0,24	0,49	2,11
0,57	0,23	0,40	2,19
0,58	0,22	0,32	2,57

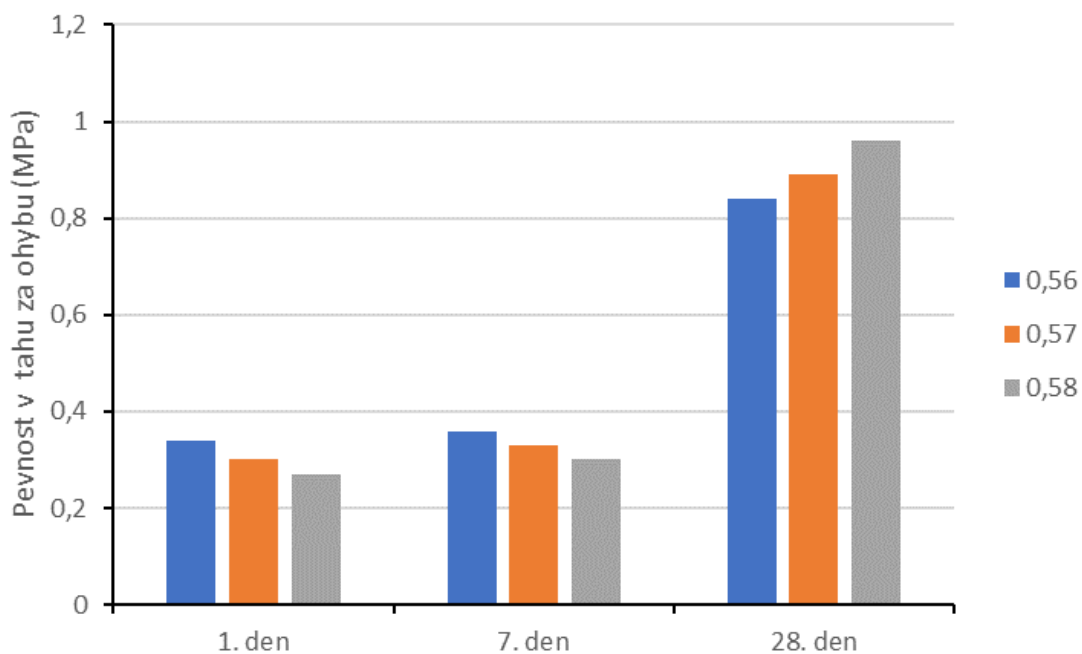


Obr. 20: Graf závislosti pevnosti v tlaku na čase

Tab. 11: Hodnoty pevnosti v tahu za ohybu sádrových trámečků v MPa

w/c [-]	Po 1 dni	Po 7 dnech	Po 28 dnech
0,56	0,34	0,36	0,84
0,57	0,30	0,33	0,89
0,58	0,27	0,30	0,96

Pevnost trámečků v tahu za ohybu také rostla v průběhu času. Po 28 dnech nastala stejná situace jako u pevnosti v tlaku. Trámečky s vyšším vodním součinitelem vykazovaly větší pevnost. Vysvětlení je stejné jako u výsledků zkoušky pevnosti v tlaku, jelikož se jedná o stejné trámečky.



Obr. 21: Graf závislosti pevnosti v tahu za ohybu na čase

4.3 Možností přípravy sádrokartonových desek

Po provedení pevnostních zkoušek a dosažení uspokojivých výsledků v oblasti pevnosti materiálu, byl hemihydrát aplikován do sádrokartonových desek. Na začátku byly prováděny zkoušky s cílem nalezení vhodné konzistence sádrové kaše, protože se do ní pak měly přidávat polypropylenová vlákna, která také na sebe vážaly určitou část vody. Jako nejvhodnější pro zpracování byla vybrána směs sádry a vody v poměru 1:1,72. Polypropylenová vlákna byla přidávána za účelem zvýšení pevnosti sádrokartonových desek. Dalším cílem bylo nalézt vhodné množství přidávaných vláken. To bylo řešeno přípravou sádrokartonových desek s postupně se zvyšujícím obsahem polypropylenových vláken. U připravených desek byla měřena pevnost v tlaku a v tahu za ohybu. Pevnosti jsou uvedeny v tabulce 12 a 13. Kromě polypropylenových vláken obsahovaly sádrokartonové desky na obou stranách papír.

Tab. 12: Pevnosti v tlaku sádrokartonových desek v závislosti na množství PP vláken.

Obsah vláken [%]	Pevnost [MPa]	Obsah vláken [%]	Pevnost [MPa]
0,0	1,05	2,2	1,43
1,0	1,17	2,5	1,59
1,2	1,15	2,7	1,73
1,5	1,07	3,0	1,99
2,0	1,46	-	-

Tab. 13: Pevnosti v tahu za ohybu sádrokartonových desek v závislosti na množství PP vláken.

Obsah vláken [%]	Pevnost [MPa]	Obsah vláken [%]	Pevnost [MPa]
0,0	0,75	2,2	0,92
1,0	0,79	2,5	0,96
1,2	0,68	2,7	1,00
1,5	0,70	3,0	1,18
2,0	1,04	-	-

Z výsledků zkoušek pevnosti v tlaku a v tahu za ohybu je patrné, že množství přidávaných vláken má jasný pozitivní vliv na pevnost. Nejvyšší pevnosti měly vzorky s největším obsahem PP vláken. Pevnost vzorku s rostoucím obsahem vláken však roste jen do určité hodnoty. Příliš vysoké množství PP vláken by pevnost desky narušilo. Při menších přídavcích vláken jsou menší výkyvy v pevnosti a nárůst není zcela zřejmý. Tato skutečnost může být zapříčiněná nedokonalým promícháním vláken ve směsi při přípravě vzorku. Nízké hodnoty pevnosti bylo také problematické měřit na přístroji. Při testování se objevila další užitečná vlastnost přidávaných vláken. Při lomu desek nedocházelo jejich k drolení, vlákna držela desky pohromadě. Nesplnil očekávání naopak papír na stranách desek. Adheze byla nedostatečná, papír občas odpadával. Při případném podrobnějším výzkumu je potřeba nalézt a použít vhodnější papír s vyšší adhezí.

4.4 Možností přípravy izolačních desek

Druhou aplikací hemihydrátu do výrobku bylo pojivo do izolačních desek. Kvůli dobré zpracovatelnosti byl použit stejný poměr sádry a vody (1:1,72). Izolačním materiálem byly lehčené kuličky o dvou velikostech. Postupovalo se přibližně podobně jako u přípravy sádrokartonu. Nejprve bylo zapotřebí určit vhodné množství kuliček. Množství, které by poskytovalo co nejlepší izolační vlastnosti, ale při kterém by bylo ještě s vyhotovenou deskou možné manipulovat. Byly připraveny desky s přídavkem 10, 20, 30, 40 a 50 % kuliček. Pevnost výrobků nebylo možné změřit kvůli jejich křehkosti. Z této řady se jako nejlepší ukázala koncentrace 40 %. Dle poměru množství kuliček ku pevnosti.

V dalším experimentu byl hemihydrát znovu použit jako pojivo pro již dříve vyzkoušené izolační kuličky. Vzniklá směs byla aplikována do cihel a izolačních desek, ve kterých by měla plnit izolační funkci. Při volbě koncentrace kuliček byly kladeny požadavky především na pevnost materiálu po zatuhnutí. Byly zvoleny tři kombinace směsi. Obsah kuliček byl vždy 40 %. V první směsi byly použity pouze kuličky malé (0,5-1,25mm), ve druhé směsi byly použity kuličky velké (2-4 mm), a ve třetí směsi byla kombinace těchto dvou velikostí kuliček v poměru 1:1. U výrobku byly změřeny izolační vlastnosti. Výsledky jsou uvedeny v tabulce 14.

Tab. 14: Tepelná vodivost izolačních desek

Vzorek	Kulička	ρ [kg/m ³]	Λ_1 [W/m.K]	Λ_2 [W/m.K]	Λ_3 [W/m.K]	$\lambda_{\text{průměr}}$ [W/m.K]
1	Jemná	475,04	0,09806	0,09781	0,09771	0,0979
2	Jemná	459,97	0,09481	0,09477	0,09462	0,0947
3	Mix	389,11	0,08834	0,08811	0,08823	0,0882
4	Mix	390,26	0,09056	0,09042	0,09036	0,0904
5	Hrubá	290,61	0,07172	0,07156	0,07137	0,0716
6	Hrubá	285,34	0,07201	0,07166	0,07182	0,0718

Před měřením se předpokládalo, že nejhorší tepelnou vodivost a zároveň nejlepší izolační vlastnosti budou mít desky s velkými kuličkami. Předpoklad byl založen na skutečnosti, že dané desky byly nejlehčí při stejných rozměrech jako u ostatních desek. To se ukázalo jako pravda. Tabulky 14 ukazují, že lehčí desky měli nižší tepelnou vodivost. Je tomu tak, protože velké kuličky vyplňují většinu prostoru a zároveň je v nich více plynu.. Nejlepšího výsledku bylo dosaženo u izolační desky s hrubou fází měla tepelnou vodivost přibližně 0,0717 W/m.K. Tato hodnota se blíží horní hodnotě součinitele tepelné vodivosti pěnového skla 0,060 W/m.K nebo pěnového šterku 0,075 W/m.K. Do budoucna je dobré se touto aplikací zabývat, zejména se ubírat směrem ke snaze o zvýšení pevnosti desek. Tento materiál lze též používat jako výplň do děrovaných cihel. Výhodou je, že tam není pevnost podstatnou vlastností [36].

**Obr. 22:** Izolační deska se sádrovým pojivem a izolačními kuličkami Poraver.

5 ZÁVĚR

V rámci bakalářské práce byly řešeny možnosti využití sekundárního produktu z výroby TiO_2 – červeného chemosádrovce. Vlhký materiál byl nejprve tepelně upraven a převeden na hemihydrát, který je základní surovinou mnohá stavebních výrobků. Pro následující aplikace materiálu byly nejprve analyzovány jeho vlastnosti. Stanoveno bylo fázové a prvkové složení, mikrostruktura a velikost částic. Doba počátku a konce tuhnutí hemihydrátu připraveného z červeného chemosádrovce přibližně odpovídala době tuhnutí bílých rychlotuhnoucích sáder. Pro zpracování je tedy dostačující, ale také záleží na druhu aplikace. Případně lze dobu tuhnutí upravovat přidáním korigujících přísad.

Dalším důležitým krokem bylo nalezení vhodného vodního součinitele za podmínky dostatečné doby pro zpracování do výrobku a zachování vyšších hodnot pevnosti. Po návrhu součinitelů a výrobě sádrových trámečků byly provedeny normové zkoušky (stanovení pevnosti v tlaku a tahu za ohybu), jejichž účelem bylo stanovení pevnostních parametrů hemihydrátu. Pevnost vyrobených trámečků na počátku a po prvním týdnu byla poměrně nízká kvůli pomalému schnutí. Po uplynutí přibližně měsíce už pevnost byla podstatně vyšší. Sádra byla zařazena do jedné z pevnostních tříd. Pro stanovení maximálních pevnosti by bylo vhodné provést zkoušky i v delším časovém období.

Následně byly z hemihydrátu vyrobeny sádrokartonové a izolační desky. Sádrokartonové desky měly relativně dobré vlastnosti. Postupným zvyšováním množství přidaných polypropylenových vláken bylo dosaženo vyšších pevností. Přidaná vlákna navíc zabraňovala drolení desek. Papír na obou stranách desky měl horší přilnavost a plnil spíše vizuální funkci. Pro přiblížení praktické aplikace připraveného sádrokartonu je potřeba zdokonalit výrobní technologii a zvýšit adhezi papíru k jádru.

Izolační desky byly připraveny smísením hemihydrátu s lehčenými kuličkami. Cílem bylo vyrobit desky s co nejlepšími izolačními vlastnostmi. Byly vyzkoušeny různé poměrové kombinace velikosti a množství kuliček. Vyrobené desky byly podrobeny měření tepelné vodivosti. Součinitel tepelné vodivosti desky s nejnižší tepelnou vodivostí byl blízký k pěnovému sklu, které se v současné době také využívá jako izolační materiál. Z výsledků vodivostní zkoušky lze soudit, že izolační vlastnosti připravené desky jsou téměř srovnatelné s komerčně využívanými

izolačními materiály. Je tedy jen otázkou času, kdy najdou tyto desky plněné lehčenými kuličkami komerčního využití ve stavebnictví.

Z výsledků experimentální části bakalářské práce lze soudit, že má materiál získaný z červeného chemosádrovce vhodné vlastnosti pro využití ve stavebnictví. Žádoucí je však jeho další výzkum.

6 SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY:

- [1] KOPEČNÁ, Kopečná. *Postdepoziční mineralizace rosicko-oslavanské pánve* [online]. Brno, 2013 [cit. 2022-03-10]. Dostupné z: <https://is.muni.cz/th/ss011/>. Bakalářská práce. Masarykova univerzita, Přírodovědecká fakulta. Vedoucí práce Václav VÁVRA.
- [2] Sádrovec | Minerály Čada – *Plastové krabičky, stojánky, minerály a šperky* [online]. Copyright © 2022 [cit. 2022-03-11]. Dostupné z: <https://www.minerally-cada.cz/variants/145>
- [3] Sádrovec – Wikiwand. *Wikiwand* [online]. [cit. 2022-03-11] Dostupné z: <https://www.wikiwand.com/cs/S%C3%A1drovec>
- [4] Sádrovec – Wikiwand. *Wikiwand* [online]. [cit. 2022-03-11] Dostupné z: <https://www.wikiwand.com/cs/S%C3%A1drovec>
- [5] MOLDRZYK, Jan. *Alfa sádra připravovaná beztlakovou metodou v roztocích chloridových solí* [online]. Brno, 2012 [cit. 2022-03-28]. Dostupné z: <http://hdl.handle.net/11012/15411>. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně. Fakulta stavební. Ústav technologie stavebních hmot a dílců. Vedoucí práce Karel Dvořák.
- [6] *Mokrý vápencová vypírka spalin* [online]. [cit. 2022-03-28]. Dostupné z: https://www.cez.cz/edee/content/file/static/encyklopedie/encyklopedie-energetiky/02/vypirka_5.html
- [7] *Ústav chemického inženýrství – Home* [online]. Copyright © [cit. 2022-03-28]. Dostupné z: http://uchi-old.vscht.cz/uploads/pedagogika/ucht/4_TechnologieFosforu.pdf
- [8] Titanium Dioxide Pigments. Surface Coatings [online]. Dordrecht: Springer Netherlands, 1983, 1983, s. 305-312 [cit. 2022-02-15]. ISBN 978-94-011-6942-4. Dostupné z: https://doi.org/10.1007/978-94-011-6940-0_26
- [9] LIVSHITS, Mark, Pshiyalkovsky, Boris. *Lakovací materiály, referenční příručka*. [online] 1982, s. 172-174 [cit. 2022-02-15]. Dostupné z: <http://padaread.com/?book=13815&pg=1>
- [10] ALEKSEV-ALYURVI, Nikolaj. *Barvy starých mistrů. Od antiky do konce 19. století*. 2004, 142, 58-61, ISBN 5-98758-002-1.

[11] European Union: Titanium Dioxide Banned as a Food Additive in the EU | USDA Foreign Agricultural Service. Home | USDA Foreign Agricultural Service [online]. Dostupné z: <https://www.fas.usda.gov/data/european-union-titanium-dioxide-banned-food-additive-eu>

[12] The misunderstood pigment; Titanium dioxide; PROSPECTOR [online]. Dostupné z: https://knowledge.ulprospector.com/5187/pc-titanium-dioxideintroduction/?utm_source=strongmail&utm_medium=email&utm_campaign=NewTrendTuesdayNewsletter

[13] Titanium production worldwide by country 2021 | Statista. Statista – The Statistics Portal for Market Data, Market Research and Market Studies [online]. Copyright © Statista 2022 [cit. 2022-02-20]. Dostupné z: <https://www.statista.com/statistics/759972/mine-production-titanium-minerals-worldwide-by-country/>

[14] Essential Chemical Industry [online]. 2018 [cit. 2022-02-11]. Dostupné z: <https://www.essentialchemicalindustry.org/chemicals/titanium-dioxide.html>

[15] NEHÉZ, Samuel Emil. Zmapování potenciálu sekundárních produktů z výroby titanové běloby [online]. Brno, 2021 [cit. 2022-03-15]. Dostupné z: <http://hdl.handle.net/11012/201367>. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně. Fakulta chemická. Ústav chemie materiálů. Vedoucí práce Tomáš Opravil.

[16] Síran železnatý – Wikipedie. [online]. Dostupné z: https://cs.wikipedia.org/wiki/S%C3%ADran_%C5%BEEleznat%C3%BD

[17] PREGIPS – Precheza. Object moved [online]. Dostupné z: <https://www.precheza.cz/cz/produkty/pregips>

[18] PRESTAB - Precheza. Object moved [online]. Dostupné z: <https://www.precheza.cz/cz/produkty/prestab>

[19] PREGIPS – Precheza. Object moved [online]. Dostupné z: <https://www.precheza.cz/cz/produkty/pregips>

- [20] Vlastnosti vápenatých a železnatých síranů pro cementářský Průmysl [online]. In: 27.06.2018 [cit. 2022-03-19]. Dostupné z: <https://www.vumo.cz/wp-content/uploads/2018/07/07-vlastnosti-zeleznatych-a-vapenatych-siranu-pro-cementarsky-prumysl.pdf>
- [21] LI, Jingwei, Wenlong WANG, Dong XU, Xujiang WANG a Yanpeng MAO. Preparation of sulfoaluminate cementitious material using harmful titanium gypsum: material properties and heavy metal immobilization characteristics. Waste Disposal & Sustainable Energy [online]. 2020, 2(2), 127-137 [cit. 2022-03-23]. ISSN 2524-7980. Dostupné z: doi:10.1007/s42768-020-00038-9
- [22] HLAVÁČ, Jan. Základy technologie silikátů. 1. vyd. Praha: SNTL-Nakladatelství technické literatury, 1981.
- [23] ČSN EN 13279-2. Sádrová pojiva a sádrové malty pro vnitřní omítky – Část 2: Zkušební metody. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2014, 24 s. Třídící znak 72 2486
- [24] Technologie výroby sádrokartonových desek | Sádrokartonářské vybavení. [online]. Copyright © 2011 [cit. 2022-04-01]. Dostupné z: <http://china-gypsum.ru/kak-vyglyadit-tekhnologiya-proizvodstva-gipsokartona/>
- [25] KOSTKA, Jan. Realizace podlahového souvrství suché výstavby. Praha, 2018, 80 s. Bakalářská práce. ČESKÉ VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ FAKULTA STAVEBNÍ. Vedoucí práce Ing. Miloslava Popenková, CSc.
- [26] Anhydritová podlaha. Vlastnosti anhydritové podlahy. Postav dům. [online]. Copyright © 2012 [cit. 2022-03-13]. Dostupné z: <https://alina-sharapova.ru/otdelochnye-materialy/angidridnaya-styazhka-styazhka.html>
- [27] SKOUPIL, Zbyněk. Výroba sádrových tvárnic z chemosádrovce [online]. Brno, 2016 [cit. 2022-03-12]. Dostupné z: <http://hdl.handle.net/11012/57481>. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně. Fakulta stavební. Ústav technologie stavebních hmot a dílců. Vedoucí práce Dominik Gazdič.
- [28] Poraver® - PORAYER expanded glass. Home – PORAYER Blähglas [online]. Copyright © [cit. 2022-04-18]. Dostupné z: <https://poraver.com/en/poraver/>

- [29] Technologie výroby oxidu titaničitého [TiO₂ – Oxid titaničitý] [online]. Copyright © [cit. 2022-02-21]. Dostupné z: <https://titanium-chemical.com/titanium-dioxide-manufacturing-processes/>
- [30] HELOS-KR-RODOS-VIBRI. Sympatec | Analysers for Particle Size and Shape [online]. Copyright © Sympatec GmbH [cit. 2022-05-01]. Dostupné z: <https://www.sympatec.com/en/particle-measurement/sensors/laser-diffraction/helos/helos-kr-rodos-vibri/>
- [31] VŠB, Zkoušení stavebních materiálů a výrobků – Maltoviny. 302 Found [online]. Copyright © GraFiKh design [cit. 2022-04-22]. Dostupné z: https://homel.vsb.cz/~khe0007/opory/opory.php?stranka=malty_cement_zk
- [32] EVO Family - Your Modular SEM Platform for Intuitive Operation, Routine Investigations and Research Applications. 301 Moved Permanently [online]. Dostupné z: <https://www.zeiss.com/microscopy/int/products/scanning-electron-microscopes/evo.html>
- [33] FOX 200 – TA Instruments. TA Instruments [online]. Copyright © 2022. TA Instruments. All rights reserved. [cit. 2022-04-25]. Dostupné z: <https://www.tainstruments.com/fox-200/>
- [34] Anorganická pojiva: Sádra a síranová pojiva [online]. In: 2015 [cit. 2022-05-01]. Dostupné z: http://geologie.vsb.cz/loziska/suroviny/anorganicka_pojiva.html
- [35] HÁJKOVÁ, Iveta. Vysokohodnotné síranové pojivo na bázi odpadních surovin. Brno, 2019. Dostupné také z: https://www.vut.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=191064. Disertační práce. Vysoké učení technické v Brně. Fakulta stavební. Vedoucí práce Ing. DOMINIK GAZDIČ, Ph.D.
- [36] TZB INFO: Tepelná izolace [online]. [cit. 2022-05-15]. Dostupné z: <https://stavba.tzb-info.cz/tepelne-izolace/300-penove-sklo>
- [37] ANORGANICKÁ POJIVA: Sádra a síranová pojiva; [online]. [cit. 2022-05-07]. Dostupné z: http://geologie.vsb.cz/loziska/suroviny/anorganicka_pojiva.html?fbclid=IwAR2MioljkAv-dLL-CE7LULKCuAHBv5uOSCs1h4MlwM8LWLIqmesLEl3P8_A

[38] SELVA, Thiago Matheus Guimarães, Jéssica Soares Guimarães SELVA a Raphael Bacil PRATA. Sensing Materials: Diamond-Based Materials. Reference Module in Biomedical Sciences [online]. Elsevier, 2021, 2021 [cit. 2022-05-20]. ISBN 9780128012383. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-12-822548-6.00081-9