



# VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

## FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

## ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

# ZVYŠOVÁNÍ BĚLOSTI KAOLINU MECHANO-CHEMICKÝMI POSTUPY

KAOLINE WHITNESS IMPROVEMENT BY MECHANO-CHEMICAL TREATMENT

## BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

### AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Samuel Uher

### VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

doc. Ing. František Šoukal, Ph.D.

BRNO 2018

## Zadání bakalářské práce

Číslo práce: FCH-BAK1258/2017  
Ústav: Ústav chemie materiálů  
Student: **Samuel Uher**  
Studijní program: Chemie a chemické technologie  
Studijní obor: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů  
Vedoucí práce: **doc. Ing. František Šoukal, Ph.D.**  
Akademický rok: 2017/18

### Název bakalářské práce:

Zvyšování bělosti kaolinu mechano–chemickými postupy

### Zadání bakalářské práce:

- literární rešerše
- úprava vzorků kaolinu různými technikami mletí v kombinaci s působením chemických činidel
- stanovení bělosti před a po úpravě, příp. stanovení obsahu obsahu barvicích prvků Fe a Ti

### Termín odevzdání bakalářské práce: 21.5.2018

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

-----  
Samuel Uher  
student(ka)

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

prof. RNDr. Josef Jančář, CSc.  
vedoucí ústavu

V Brně dne 31.1.2018

-----  
prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.  
děkan

## **ABSTRAKT**

Práce se zabývá zvyšováním bělosti kaolinu pomocí kyselého loužení současně s mletím. Byl připraven plavený kaolin z kaolinové suroviny z lomu Otovice (Sedlecký kaolin a.s.), který byl následně pomlet v suspenzi s kyselinou šťavelovou, vinnou nebo citronovou v kulovém planetárním mlýnu. Byl zjišťován vliv druhu a koncentrace kyseliny a času mletí na index bělosti, na množství vyluhovaných barvicích sloučenin Fe a Ti, na distribuci Fe a Ti v kaolinu a na míru uspořádanosti kaolinu.

## **ABSTRACT**

The thesis deals with the issue of increasing the whiteness of kaolin by acid leaching simultaneously with milling. Kaolin was prepared from kaolin raw material from the Otovice quarry (Sedlecký kaolin a.s.), which was subsequently grinded in suspension with oxalic acid, tartaric acid or citric acid in a ball planetary mill. We had been observing the influence of the type and concentration of acid and grinding time on many aspects, such as: the whiteness index, the amount of leached Fe and Ti, the distribution of Fe and Ti in kaolin, and the kaolin structure order.

## **KLÍČOVÁ SLOVA**

kaolin, kaolinit, bělení, mletí, loužení

## **KEYWORDS**

kaolin, kaolinite, bleaching, grinding, leaching

UHER, S. Zvyšování bělosti kaolinu mechano-chemickými postupy. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2018. 40 s. Vedoucí bakalářské práce doc. Ing. František Šoukal, Ph.D..

## **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**

Rád bych tímto poděkoval vedoucímu mé bakalářské práce doc. Ing. Františku Šoukalovi, Ph.D, Ing. Jiřímu Švecovi, Ph.D. a Ing. Evě Bartoníčkové, Ph.D. za pomoc, cenné rady, ochotu a trpělivost.

# OBSAH

1. ÚVOD .....	7
2. TEORETICKÁ ČÁST.....	8
2.1. Jílové materiály.....	8
2.1.1. Složení jílových minerálů.....	8
2.1.2. Klasifikace planárních filosilikátů.....	11
2.2. Kaolinit .....	12
2.2.1. Dehydroxylace kaolinitu .....	12
2.2.2. Využití kaolinitu.....	13
2.3. Kaolin .....	14
2.3.1. Výskyt kaolinu .....	14
2.4. Zpracování kaolinu .....	15
2.4.1. Těžba kaolinu .....	15
2.4.2. Zpracování vytěženého kaolinu .....	15
2.4.3. Rozplavování.....	16
2.4.4. Plavení kaolinu .....	17
2.4.5. Dělení .....	17
2.4.6. Drcení a mletí .....	19
2.4.7. Bělení kaolinu .....	19
3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST .....	21
3.1. Použité chemikálie.....	21
3.2. Postup plavení kaolinu.....	21
3.2.1. Postup zjištění vlivu množství dispergátoru na velikost částic a index bělosti..	21
3.3. Postup kyselého loužení kaolinu se současným mletím .....	21
3.3.1. Postup zjištění vlivu času mletí na velikost částic a na index bělosti .....	22
3.4. Principy měření charakteristik získaných vzorků.....	22
3.4.1. Měření bělosti.....	22
3.4.2. Prášková rentgenová difraktoografie.....	23
3.4.3. Rastrovací elektronový mikroskop (SEM).....	25
3.4.4. Emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-OES).....	25
4. VÝSLEDKY A DISKUZE .....	26
4.1. Vliv množství dispergátoru na velikost částic a na index bělosti.....	26
4.2. Rastrovací elektronový mikroskop .....	27

4.3.	Indexy bělosti po 2 hodinách mletí s kyselinami. ....	29
4.3.1.	Kyselina citronová.....	30
4.3.2.	Kyselina šťavelová. ....	31
4.3.3.	Kyseliny vinná.....	32
4.4.	Stanovení míry uspořádanosti .....	33
4.5.	Koncentrace Fe a Ti v extraktu.....	34
5.	Závěr.....	35
6.	SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ .....	37
	SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK .....	40

# 1. ÚVOD

Kaolin je bílá, měkká, plastická hornina složená hlavně z jemně zrnitých deskovitých částic minerálu kaolinitu. Roční produkce kaolinu činila v roce 2003 45,6 milion tun suroviny. Kaolin se používá v mnoha průmyslových odvětvích kvůli jeho vlastnostem, jako: plasticita, tvar a velikost částic, barva, neabrazivost, chemická stabilita a relativní nerozpustnost. Bělost je jednou z vlastností, která má vysoký vliv na tržní cenu suroviny. Právě proto se tato práce zaměřuje na zvýšení bělosti kaolinu. První částí práce je shrnutí teoretických poznatků o jílových materiálech a jejich klasifikaci, o kaolinu a jeho hlavní složce kaolinitu, kde se blíže podíváme na jeho složení, strukturu, jeho těžbu, zpracování a metody bělení kaolinu v praxi, které se zaměřují hlavně na odstraňování barvicích nečistot, zejména sloučeniny železa a titanu.

Jednou z možností odstranění těchto sloučenin je kyselé loužení kaolinu. V této práci bude sledován právě vliv této metody, která byla spojena se současným mletím kaolinu, na výslednou bělost. Následně byl vzniklý zpracovaný kaolin charakterizován za použití vybraných metod, a objektivně zhodnoceny výsledky.

## 2. TEORETICKÁ ČÁST

### 2.1. Jílové materiály

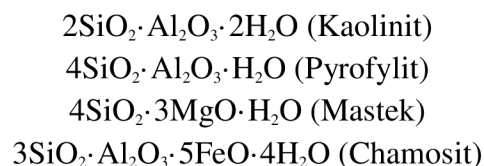
Už od pradávných dob člověk využíval jílové materiály, ať už jako stavební materiál a hrnčířský materiál až po mnohočetné využití v průmyslu. Jílové materiály byly a stále jsou velkou součástí našich každodenních životů. [1]

Jako jíl běžně označujeme jemně zrnitý materiál, který s vodou vytváří plastický materiál, a po následném vysušení, nebo vypálení se vytvrdí. Velikost zrn je kolem 2  $\mu\text{m}$ , co odpovídá přibližně velikosti virů. Jíly jsou většinou zpravidla složeny z filosilikátů, obsahují také ale i jiné minerály a organickou hmotu ovlivňující jejich plasticitu a vytvrzování. Plasticita, jako vlastnost, je výrazně ovlivněna chemickou strukturou, ku příkladu, některé druhy chloritů, nebo slíd netvoří plastickou hmotu ani po pomletí materiálu, kdy více jako 70% zrn je menších než 2  $\mu\text{m}$ . Na druhou stranu, existují i také druhy chloritů a slíd, které tvoří plastickou hmotu již při 3% obsahu zrn menších než 2  $\mu\text{m}$ . [2]

#### 2.1.1. Složení jílových minerálů

Termín jílové minerály odkazuje na filosilikátové minerály a minerály, které předávají jílům jejich plasticitu. Jílové minerály jsou vrstvené silikáty, které vznikají jako produkt chemického zvětrávání jiných silikátů. V přírodě mají důležitou roli „chemické houby“ která pohlcuje vodu, v které se pak rozkládají organické živiny. [3]

Jílové minerály jsou složeny zejména z atomů křemíku, hliníku nebo hořčíku. Někdy může být hliník nebo hořčík substituovaný železem. Taky minerál může obsahovat stopy draslíku, sodíku a vápníku. Některé jílové minerály mohou být vyjádřeny klasickým chemickým vzorcem, například:

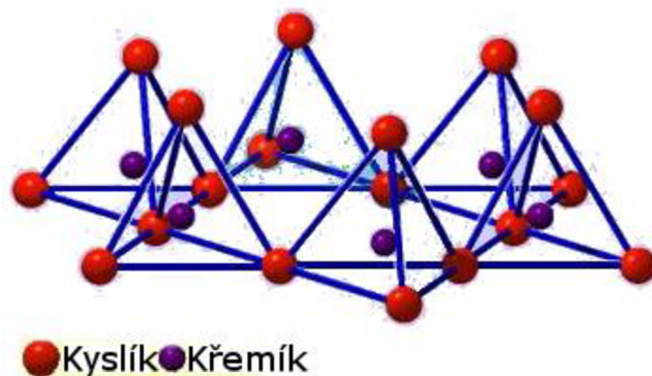


Poměr  $\text{SiO}_2$  ve vzorci je klíčovým faktorem k stanovení typu jílového minerálu. Tyto minerály mohou být pak klasifikovány do osmi skupiny, a to na základě jejich chemického složení a molekulové struktury. Tyto skupiny jsou následovně: skupina serpentinu kaolinitu, skupina mastku-pyrofylitu, skupina slíd, skupina smektitů, skupina chloritů, skupina vermikulitů, skupina sepiolit-palygorskitů a skupina pravidelně smíšených struktur. Základní strukturou filosilikátů jsou tetraedrické a oktaedrické sítě. [4]



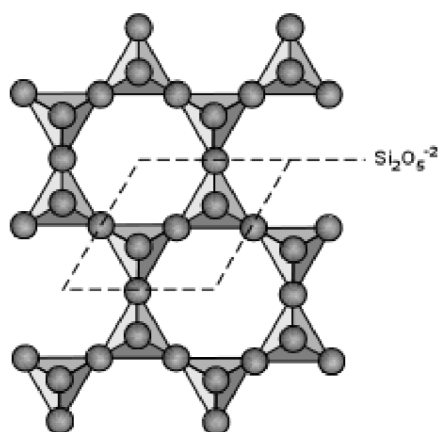
### 2.1.1.1. Tetraedrická síť

Tetraedrická síť je tvořena kationtem v středě tetraedru s anionty jako vrcholy. Kationtem je nejčastěji kationt křemíku, někdy ale ho může substituovat kationt hliníku. Aniontem je aniont kyslíku. Sousedící tetraedry v síti mají společný jenom jeden kyslík, takže výsledkem je, že jeden tetraedr sousedí s třemi dalšími tetraedry (viz. Obr. 1)



Obr. 1: tetraedrická síť

Takto seskupené tetraedry vytvářejí síť hexagonálního charakteru. Při takovém seskupení se dá definovat základní stavební jednotka jako  $\text{Si}_2\text{O}_5^{-2}$  (viz Obr. 2).

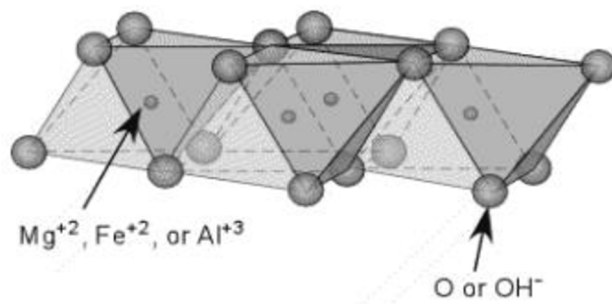


Obr. 2: tetraedrická síť s hexagonálním charakterem.

Většina filosilikátů obsahuje také hydroxidový iont ve své struktuře, proto základní stavební jednotka může také být i  $\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})^{-3}$ . [4,5]

### 2.1.1.2. Oktaedrická síť

Oktaedry jsou složeny z kationtu hlinitého, hořečnatého nebo železnatého a šesti anionty kyslíku nebo hydroxidové skupiny. Oktaedrické sítě na rozdíl od tetraedrických jsou spojeny hranou, takže sousední oktaedry sdílejí spolu dva anionty (viz. Obr. 3).

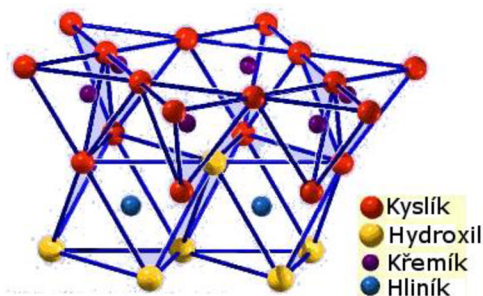


Obr. 3: struktura oktaedru

Podle náboje kationtu ve struktuře můžeme rozdělit oktaedrické sítě na dioktaedrické a trioktaedrické. V trioktaedrických sítích je každý aniont obklopen třemi divaletními kationty  $Mg^{2+}$  nebo  $Fe^{2+}$ . V dioktaedrických sítích je každý aniont obklopen dvěma trivalentními kationty  $Al^{3+}$ , takže jedno místo pro kationt bude prázdné. [5]

### 2.1.1.3. Vazba tetraedrických a oktaedrických sítí

Tetraedrické a oktaedrické sítě jsou spojeny sdílením jednoho z apikálních aniontů tetraedru (viz. Obr. 4).

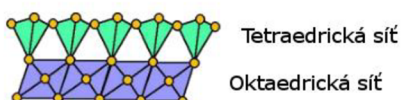


Obr. 4: spojená tetraedrická a oktaedrická síť v Kaolinitu

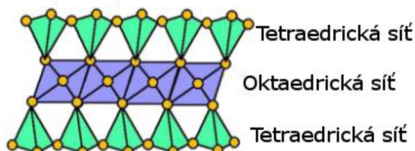
Takto spojené sítě mohou vytvářet dva typy vrstev:

- 1:1 vrstva, nebo také T-O vrstva, kde na jednu oktaedrickou síť je navázána jen jedna tetraedrická síť (viz. Obr. 5)
- 2:1 vrstva, nebo také T-O-T vrstva, kde na jednu oktaedrickou síť jsou navázány dvě tetraedrické sítě (viz. Obr. 5) [6]

1:1 vrstva (T-O)



2:1 vrstva (T-O-T)



Obr. 5: T-O a T-O-T vrstva filosilikátů

## 2.1.2. Klasifikace planárních filosilikátů

### 2.1.2.1. Skupina serpentinu kaolinitu

Minerály v této skupině mají T-O vrstvy. V oktaedrické části vrstvy na vnější straně oktaedru jsou hydroxidové anionty. Všeobecný vzorec pro tuto skupinu filosilikátů se dá zapsat jako  $Y_{2-3}Z_2O_5(OH)_4$ , kde Y představuje kationty v oktaedrické síti, například  $Al^{3+}$  a  $Fe^{3+}$  pro dioktaedrické síť a  $Mg^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$  a  $Ni^{2+}$  pro trioktaedrické síť. Z jsou kationty v tetraedrické síti, hlavně Si a v menší míře Al a  $Fe^{3+}$ . Typickým dioktaedrickým typem této skupiny filosilikátů je kaolinit, s ideální strukturou  $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ . [4]

### 2.1.2.2. Skupina mastku-pyrofylitu

Minerály v této skupině mají formu T-O-T s tloušťkou přibližně 9,2-9,6 Å. Pyrofylit  $Al_2Si_4O_{10}(OH)_2$  je příkladem dioktaedru z této skupiny, mastek  $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$  zase na druhou stranu je příkladem trioktaedru z této skupiny filosilikátů. [4]

### 2.1.2.3. Skupina slíd

Slídové minerály v této skupině mají T-O-T vrstvy, tak jako skupina mastku-pyrofylitu. Na rozdíl od skupiny mastku-pyrofylitu mají substituované některé atomy křemíku v struktuře atomy hliníku (ideálně jednu čtvrtinu). Deficit kladného náboje ve struktuře vyvažují kationty draslíku, které se nachází mezi jednotlivými vrstvami. Typickým zástupcem dioktaedru této skupiny je muskovit  $KAl_2(Si_3Al)O_{10}(OH)_2$  a zástupcem trioktaedru jsou phlogopit  $KMg_3(Si_3Al)O_{10}(OH)_2$  a biotit  $K(Mg, Fe)_3(Si_3Al)O_{10}(OH)_2$ . [4]

### 2.1.2.4. Skupina vermikulitů

Skupina vermikulitů pozůstává z vrstev trioktaedrických slíd nebo mastků oddělených vrstvou vody o přibližné tloušťce dvou molekul (přibližně 4,8 Å). Ve struktuře může vznikat nábojový deficit, způsobený substitucí hliníkových kationtů  $Si^{3+}$  za kationty křemíku  $Si^{4+}$ . Tato nerovnováha je ale částečně kompenzována jinými substitucemi v rámci slídové vrstvy, nebo v rámci mezivrstvy, kde jsou kationty úzce spjaté s molekulami vody, nejčastěji je to kationt hořčíku  $Mg^{2+}$ . Kationty v mezivrstvě se ale snadno mění za jiné kationty, či už organického, nebo anorganického původu. Při vysokých teplotách (někdy až 500°C) se ztrácí molekuly vody z mezivrstvy, avšak při pokojové teplotě se minerál znovu hydratuje a nabývá své původní podoby. [4]

### 2.1.2.5. Skupina smektitů

Strukturální jednotka smektitů může být odvozena ze struktury pyrofylitu a mastku. Na rozdíl ale od pyrofylitu a mastku T-O-T vrstva smektitu má mírně záporný náboj, díky iontové substituci v oktaedrické a tetraedrické síti. Nábojový deficit bývá ale menší než je tomu tak u vermikulitů. [4]

### 2.1.2.6. Skupina chloritů

Chloritové minerály v této skupině mají T-O-T vrstvy, tak jako skupina slíd. Dvě takové vrstvy mají vrcholy tetraedrických sítí směřující k sobě, jsou ale odděleny další oktaedrickou sítí. Kvůli podobnosti této vrstvy minerálu brucitu ( $Mg(OH)_2$ ) se struktura vrstvy dá zapsat jako -T-O-T-brucit-T-O-T-brucit-. Právě proto se tato skupina také nazývá i skupinou 2:1:1 minerálů. [7]

### 2.1.2.7. Skupina sepiolit-palygorskitů

Sepiolity a palygorskity jsou speciální skupinou filosilikátů. Speciální kvůli tomu, že sice obsahují kontinuální tetraedrickou síť, no na rozdíl od ostatních filosilikátů neobsahují kontinuální oktaedrickou síť. Jejich základní stavební jednotkou jsou pásy T-O-T vrstvy, kde sousedící tetraedrické sítě jsou propojeny Si-O-Si vazbou. [8]

### 2.1.2.8. Skupina pravidelně smíšených struktur

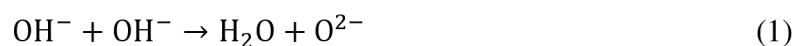
Do této skupiny patří jílové materiály, které obsahují více jako jeden jílový minerál. Nejčastější se taková směs vyskytuje v pravidelně střídajících se ABAB struktur, kde A představuje jeden jílový minerál a B druhý. Existuje několik takových minerálů, například rectorit (dioktaedrická slída a montmorillonit), tosudit (dioktaedrický chlorit a smektit), corrensit (trioctaedrický vermikulit a chlorit), hydrobiotit (trioctaedrická slída a vermikulit). [4]

## 2.2. Kaolinit

Důležitost kaolinitu je pozoruhodná. Je jeden z nejrozšířenějších minerálů v půdě, a výrazně přispívá spolu s ostatními minerály k celkové mechanické stabilitě půdy. Jak již bylo zmíněno, kaolinit patří do skupiny serpentinu kaolinitu, a má tedy T-O vrstvy. Jedna vrstva obsahuje oktaedrickou síť s kationtem hliníku, a tetraedrickou síť s kationtem křemíku. Tyto vrstvy jsou spojeny sdílením aniontu kyslíku (viz. obr. 5) a jednotlivé vrstvy jsou spolu propojeny vodíkovými vazbami. V důsledku těchto vazeb jsou částice kaolinitu rigidní, a právě proto většina sorpčních aktivit kaolinitu se odehrává buď na povrchu, nebo na hranách vrstev. Díky vysoké molekulární stabilitě, izomorfní substituce u kaolinitu neexistuje. Kaolinit patří mezi nejméně reaktivní jílové minerály. [9]

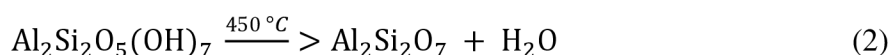
### 2.2.1. Dehydroxylace kaolinitu

Proces při kterém kaolinit ztrácí na hmotnosti při teplotách přesahujících  $450^\circ\text{C}$  za normálního atmosférického tlaku se někdy nazývá „dehydratace“ kdy se při procesu uvolňuje „strukturní voda“. Oba tyto názvy jsou ale nesprávné, jelikož ze struktury se odštěpují hydroxylové ionty  $\text{OH}^-$ . Proto lepší název pro tento jev je „dehydroxylace“ a může být vyjádřena chemickou rovnicí:

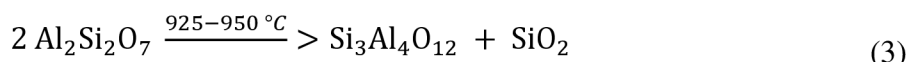


Mechanismus toho děje je pravděpodobně navazování protonů na atomy kyslíku, když se dva takové protony navážou na jeden atom kyslíku, zvýší pravděpodobnost, že se spolu odštěpí ze struktury za vzniku vody. V oktaedrické síti se nachází čtyři  $\text{OH}^-$  ionty, jeden z nich se

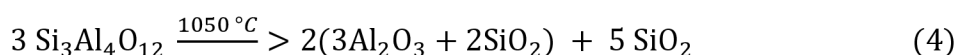
nachází vně struktury, tři zbylé jsou ale na vnější straně struktury. A právě tyto tři hydroxylové skupiny jsou nejnáchylnější k dehydroxylaci. Celkový děj vzniku metakaolinitu se dá popsat chemickou rovnicí (2). [10,11]



Zahříváním na teploty 925-950°C se metakaolinit štěpí na hlinito-křemičitý spinel a amorfni oxid křemičitý (3). [10,11]



Zahříváním na teploty nad 1050°C se spinel štěpí za vzniku mulitu a amorfniho oxid křemičitého (4). [10,11]



Nad 1200°C se z amorfniho oxidu křemičitého vzniká krystalický cristobalit (5). [10,11]



### 2.2.2. Využití kaolinitu

Průmyslní využití kaolinitu je široké. Hlavně díky skvělým vlastnostem jako bělost, jemné velikosti částic, neabrazivnost a chemická stabilita. Proto je využíván v průmyslných odvětvích jako:

- Papírenský průmysl – kaolinit díky své bělosti, nízké viskozitě ve vodě a jemným částicím se používá v papírenském průmyslu jako povlak povrchu papíru.
- Gumárenský průmysl – kaolinit se používá jako plnivo do různých gumárenských produktů. Zvyšuje sílu, oděru odolnost a tuhost přírodním i syntetickým kaučukům.
- Keramický průmysl – kaolinit se používá na výrobu bílé keramiky, izolátorů a žáruvzdorných materiálů.
- Barvy – přidává se do barev díky své chemické inertnosti. Má vysokou krycí schopnost a dává barvě žádoucí tokové vlastnosti
- Plastikářský průmysl – adice kaolinitu do termoplastů zlepšuje jemnost povrchu, dimenzionální stabilitu a zvyšuje chemickou odolnost produktu

Využívá se taky na výrobu produktů jako: inkoust, cement, čisticí prostředky, lepidla, hnojiva, porcelánové smalty, insekticidy, omítka, léky, pomocné filtry, kosmetika, katalytické přípravky, bělení, pastelky, linoleum, adsorbenty, tužky, podlahové dlaždice, textilie. [12]

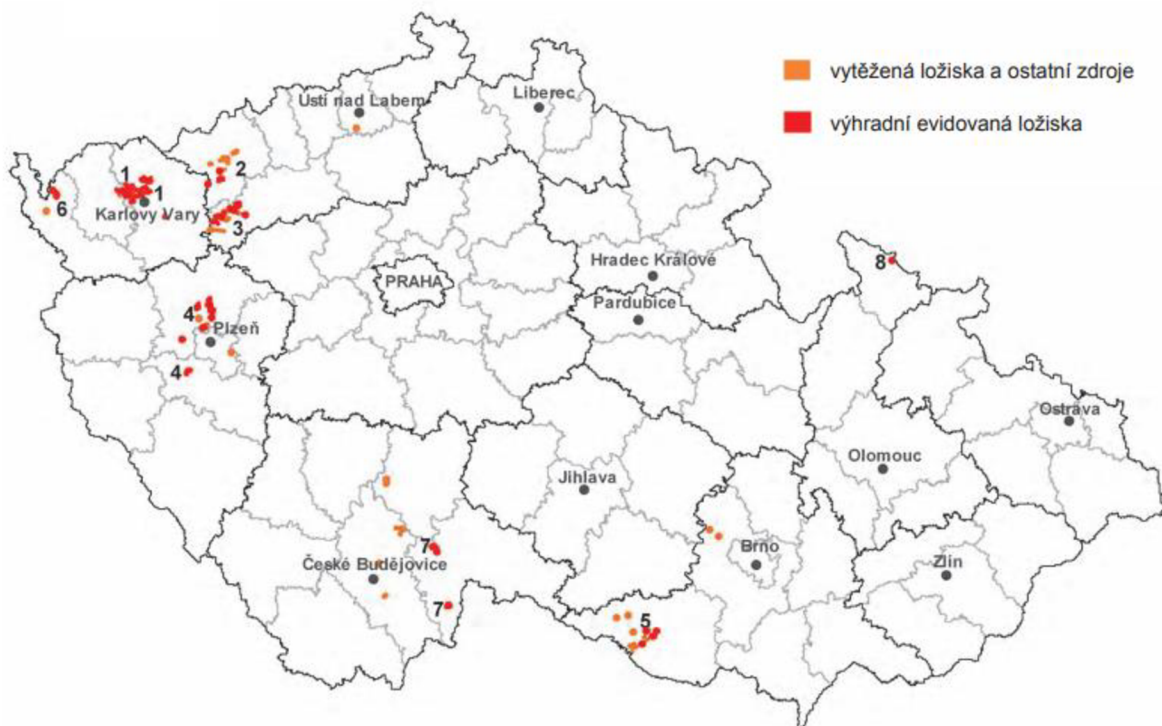
## 2.3. Kaolin

Kaolin je bílá, nebo světle zbarvená hornina, obsahující podstatné množství jílových minerálů, zejména ze skupiny serpentinu kaolinitu. Kaolin nejčastěji vzniká dvěma způsoby, a to:

- Zvětváním - kaolinizací hornin bohatých živcem, při teplém a vlhkém klimatu, v kyselém prostředí (tzv. primární kaolin). [13]
- Hydrotermálním rozkladem podobných hornin – při rozrušení a přeplavení primárního kaolinu mohou vznikat sekundární ložiska této horniny. [13]

### 2.3.1. Výskyt kaolinu

Světové ložiskové zásoby kaolinu jsou odhadovány na cca 12-14 mld. t. Ložiska se nacházejí v USA, Brazílii, Ukrajině, Indii ale také i v České republice. (viz. Obr. 6). Hlavními ložisky jsou oblasti: Karlovarsko (1), Kadaňsko (2), Podbořansko (3), Plzeňsko (4), Znojemsko (5), chebská pánev (6), třeboňská pánev (7), Vidnava (8). [13]



Obr. 6: ložiska kaolinu v České Republice

## 2.4. Zpracování kaolinu

### 2.4.1. Těžba kaolinu

Typicky je kaolin extrahován z otevřených lomů (viz. Obr. 7). Těžební proces začíná navržením dolu, který zohledňuje geotechnické aspekty lokality. Musí se navrhnou stěny lomu, aby nedocházelo k sesuvům půdy. Dalším krokem je odstranění nadloží pomocí škrabačů, rýpadel a lopatových nakladačů. Jakmile se přemístí nadloží, těžba kaolinu započne. [14]



Obr. 7: typický otevřený lom kaolinu. (Georgia, USA)

### 2.4.2. Zpracování vytěženého kaolinu

Vytěžený kaolin je většinou převážen pomocí nákladních aut do závodů určených na zpracování této horniny, které se nacházejí buď přímo v lomu, nebo poblíž lomu. Pro většinu aplikací je kaolin zpracováván mechanickými metodami, jako drcení, mletí a prosévání, které podstatně nezmění jeho chemické složení. Ale jelikož je kaolin využíván v tak širokém spektru aplikací, jeho zpracování se liší, a mohou být využívány i jiné mechanické a chemické procesy na jeho úpravu. Procesy jako: sušení, kalcinace a bělení. Primární drcení snižuje velikost materiálu od jednoho metru až k několika centimetrům průměru a typicky se provádí pomocí čelistích nebo rotačních drtičů. Otáčivé drtiče, kuželové drtiče, hladké válcové drtiče, ozubené válcové drtiče a kladivové mlýny se používají pro sekundární drcení, které dále snižuje velikost částic na 3 mm nebo méně. Pro některé aplikace je nutné i terciární snížení velikosti a to je dosaženo pomocí kulových nebo tyčových, které jsou často v kombinaci se separací vzduchem. Materiálové ztráty po mechanickém zpracování jsou zanedbatelné. Avšak při materiálových procesech jako je například rozplavování mohou být ztráty 30 až 40%. Ve všeobecnosti se kaolin zpracovává dvěma způsoby, a to suchou a mokrou cestou. [15]

#### **2.4.2.1. Zpracování kaolinu suchou cestou**

Zpracování suchou cestou je proces, který je jednodušší a levnější než zpracování mokrou cestou, na druhou stranu získáme méně kvalitní produkt. Takto zpracovaný kaolin se používá v gumárenském průmyslu jako plnivo, a v menší míře taky v papírenském průmyslu a v sanitární keramice. Při suchém procesu se surovina rozdrťí na požadovanou velikost, následně se suší v rotačních sušárnách, rozprašuje se profukováním vzduchem, aby se odstranila většina hrubého zrna. [15]

#### **2.4.2.2. Zpracování kaolinu mokrou cestou**

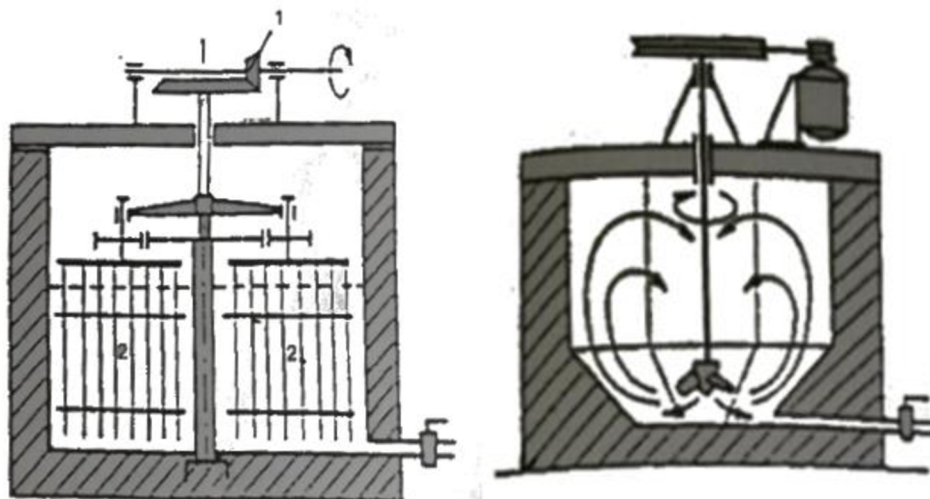
Kaolin zpracovaný mokrou cestou se ve velké míře používá v papírenském průmyslu. Proces se začíná plavením za vzniku suspenze, která se následně frakcionuje za použití odstředivek, hydrocyklonů nebo hydroseparátorů. V tomto kroku mohou být k vylepšení materiálu použity různé chemické, fyzikální a magnetické metody. Chemické zpracování zahrnuje vyluhování kyselinou sírovou a následné přidání silného redukčního činidla. Před sušením se suspenze přefiltruje a zbaví vody pomocí filtračního lisu, odstředivky nebo rotačního vakuového filtru. Když chceme využít kaolin jako plnivo nebo na produkci žáruvzdorných materiálů, kaolin po sušení kalcinujeme. [15]

#### **2.4.3. Rozplavování**

Rozplavování je proces kdy přidáním vody vzniká z vytěžené suroviny suspenze. Zajistí se tak homogenizace hmoty. Existuje několik typů rozplavovačů, některé jsou kontinuální, některé periodické.

- Planetový rozplavovač: druh hrabicového rozplavovače, kde se hrabice otáčí kolem svých os a zároveň obíhají kolem nádoby (viz. Obr. 8)
- Vrtulový rozplavovač: tvořen nádrží, která se v dolní části zužuje se sklonem stěn 45°. V nádrži se na svislé hřídeli otáčí vysokou rychlostí vrtule. Nádrž je hranatá, co zabraňuje aby se suspenze otáčela s míchadlem. (viz. Obr. 8)
- Bubnový rozplavovač: používá se k rozplavování kaolinu a skládá z koryta, v němž se na vodorovné hřídeli otáčí ocelový buben s děrovaným pláštěm. Surovina s vodou se přivádí do vnitřku bubnu, kde se promíchává. Jemnější částice pláštěm projdou a odtékají korytem, hrubší částice s vodou se odvádějí z vnitřku bubnu.
- Korytový nožový rozplavovač: také se používá při rozplavování kaolinu.
- V korytě se na vodorovné hřídeli otáčí soustava nožů, které mechanicky rozpojují kusy. [20]

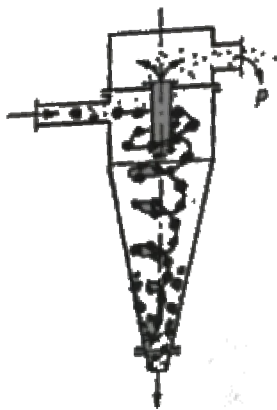




Obr. 8: Planetový rozplavovač (vlevo) a vrtulový rozplavovač (vpravo)

#### 2.4.4. Plavení kaolinu

Plavení kaolinu se provádí v hydrocyklonech. Hydrocyklon je válcová nádoba, která se směrem dolů zužuje k výpustnímu otvoru. Do horní válcové části se vhání tlakem suspenze. Hrubé částice jsou odstředivou silou vrhány na stěnu hydrocyklonu, tím se zbrzdí a padají dolů k výpustnímu otvoru. Jemné částice jsou vodou vynášeny středem hydrocyklonu a v horní části jsou odsávány. (viz. Obr. 9). [20]



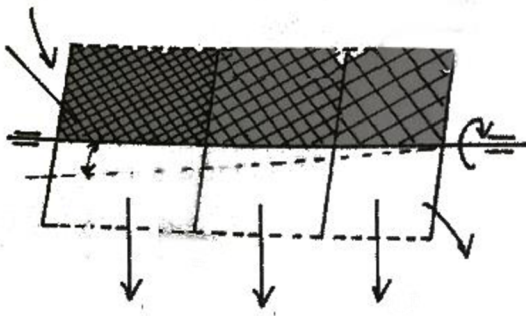
Obr. 9: Hydrocyklon

#### 2.4.5. Dělení

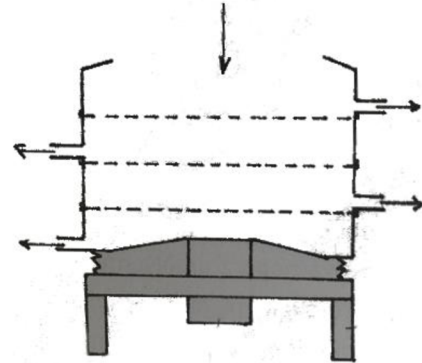
Dělením se rozumí rozdělování disperzních soustav dle zrnitosti frakcí (třídění), a rozdělování dle typu skupenství (oddělování). Třídění se nejčastěji provádí pomocí soustav sít. Existuje několik typů takových soustav, a to:

- Rotační třídiče: prosévací plocha tvořena válcem nebo hranolem, který se otáčí podél osy, která je nakloněna pod mírným úhlem. Nejprve propadává frakce s nejjemnější zrnitostí, postupně hrubší. (viz. Obr. 10) [20]

- Vibrační třidiče: třídění napomáhá vibrace sít. Pohyb síta může být kruhový, eliptický nebo přímý. Vibrace můžou mít různou amplitudu a frekvenci kmitů. (viz. Obr. 11) [20]

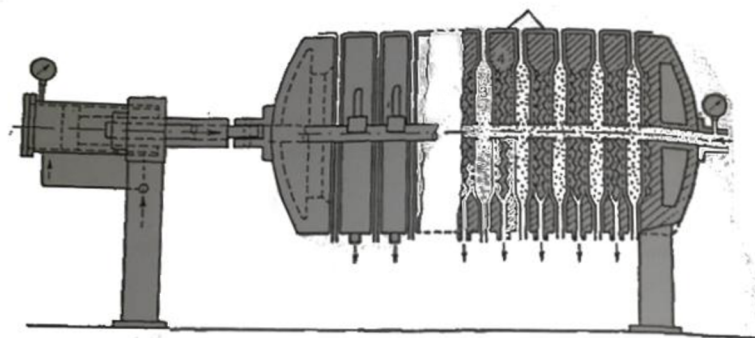


Obr. 10: Rotační třidič



Obr. 11: Vibrační třidič

Při úpravě surovin (mletí za mokra, třídění) se k surovinám často přidává voda, kterou je následně potřeba odstranit. Způsob odvodňování závisí na obsahu vody v surovině nebo surovinové směsi. Pro získání plastického těsta z vodné suspenze keramické suroviny se nejčastěji používají kalolisy. Nejběžnějším typem kalolisu je komorový kalolis. Skládá se z kruhových nebo čtvercových desek, které při uzavření kalolisu tvoří komory. Ve středu desek jsou otvory pro přívod suspenze. Přes desky jsou napnuté textilní plachetky, jejichž středový otvor se kryje s otvorem v deskách. Kalolis se uzavře a středovým otvorem se do komor kalolisu čerpá suspenze. Voda je vytlačována přes plachetky do drážek vytéká ve spodní části kalolisu, pevné částice zůstávají v komorách kalolisu mezi plachetkami. (viz. Obr. 12) [20]



Obr. 12: Komorový kalolis

#### 2.4.6. Drcení a mletí

Účelem drcení a mletí je zmenšení částic surovin. Částice plastických surovin bývají velmi jemné, někdy je stačí rozplavit, ale po vytěžení je často potřeba alespoň hroudy a větší kusy rozmělnit. Keramické výrobní postupy vyžadují velmi různou zrnitost směsi. Proto se postupně vyvinula řada různých typů drtičů a mlýnů, vhodných pro různé účely. Liší se velikostí, rychlostí chodu, způsobem provozu (periodické nebo kontinuální), prostředím v němž dochází ke zdrobňování (za sucha, za mokra). [20]

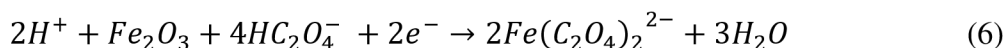
#### 2.4.7. Bělení kaolinu

##### 2.4.7.1. Původ barevných nečistot kaolinu

Čistý kaolinit je bílé barvy, tedy index bělosti 95% a více by mohli být dosaženy odstraněním barvicích nečistot. Mezi tyto nečistoty patří hlavně oxid titaničitý  $TiO_2$ , který je paradoxně v čisté formě bílé barvy, ale oxid titaničitý obsažen v kaolinu má béžovou nebo až tmavě načervenalou barvu. Toto zbarvení je způsobeno substitucí kationtů železa v jeho mřížce. Odstraněním těchto nečistot se dá docílit zvýšení indexu bělosti až o 5%. Oxid titaničitý se může v kaolinu nacházet ve dvou formách, a to ve formě anatasu a rutilu. Rutil se většinou vyskytuje v hrubých částicích, proto jeho odstranění při zpracování není nijak náročné, a tím pádem v konečném produktu nijak výrazně bělost kaolinitu neovlivňuje. Kromě rutilu a anatasu se v kaolinu vyskytují i mnoho dalších minerálů, na příklad: goethit, grafit, kyanit, markazit, muskovit, pyrit, křemen, siderit, smektit, turmalin, staurolit a zirkon. Mnoho z těchto minerálů jsou potenciální nečistotou v kaolinu, ale jejich koncentrace nebývá příliš vysoká.

##### 2.4.7.2. Redukční kyselé loužení

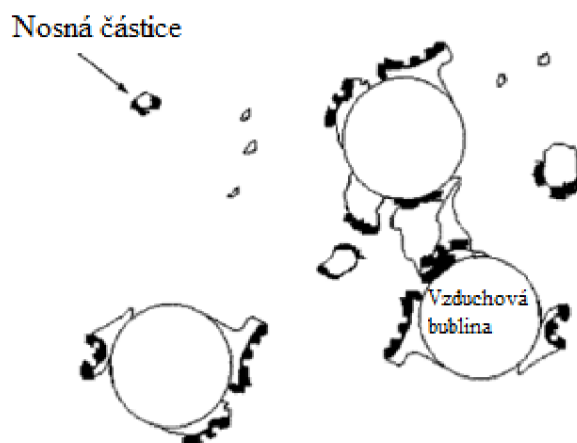
Přítomnost barevných nečistot, způsobuje, že většina vytěženého kaolinu je nepoužitelná pro průmyslové aplikace z důvodu nedostatečného jasů. Velké množství těchto nečistot je možno snížit konvenčními procesy, jako například vyluhováním, kde se k luhování kaolinu používá jak anorganické kyseliny (kyselina chlorovodíková, kyselina fosforečná) a také organické kyseliny (kyselina šťavelová, kyselina citronová). Takové luhování je redukční proces, kdy se železité ionty redukují na ionty železnaté, vzniká sůl kyseliny rozpustná ve vodě. Výsledkem je tedy kaolin s vyšším indexem bělosti. Příkladem této redukce, je reakce hematitu s kyselinou šťavelovou (6).



Alternativní přístup k odstranění železa spočívá v rozvoji biotechnologického procesu zahrnujícího mikroorganismy produkující výše zmíněné kyseliny. Biohydrometalurgické procesy jsou účinné a způsobují méně ekologických škod než chemické metody. Jako příklad, je houba *Aspergillus niger*, která je schopná produkce kyseliny šťavelové. [21,22]

### 2.4.7.3. *Ultra plavení*

Ultra plavení také nazývaná i Carrierovo minerální plavení je proces využívajících dvou základních látek, talového oleje a uhličitanu vápenatého. Rozpuštěné vápenaté ionty fungují jako aktivátor železa a anatasu k absorbování talového oleje na svém povrchu, čímž minerál bude mít hydrofobní vlastnosti, co způsobuje, že přilne ke vzduchovým bublinám, které jsou vstříkovány do suspenze. Tím se umožní vyplavení barvicích nečistot (viz. Obr. 13). Vzduchové bubliny, které obsahují anatas, stoupají na povrch plavící komory, kde se následně odstraní. Většina kaolinů obsahuje až 2,5%  $\text{TiO}_2$  a pomocí plavení může být procento sníženo až na 0,3%. [18, 19]



Obr. 13: schéma ultra plavení

### 3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

#### 3.1. Použité chemikálie

- Kaolinová surovina, Sedlecký kaolin a.s., lom Otovice
- Kyselina sírová 96% (p.a. Penta s.r.o.)
- Destilovaná voda
- Síran sodný (p.a. Penta s.r.o.)
- Magnafloc 919 (komerční flokulant, BASF Corporation)
- Dihydrát kyseliny šťavelové (p.a. Penta s.r.o.)
- Kyselina citronová (p.a. Penta s.r.o.)
- Kyselina vinná (p.a. Penta s.r.o.)

#### 3.2. Postup plavení kaolinu

Bylo naváženo 300g kaolinové suroviny. K surovině byly přility 3 litry okyselené vody kyselinou sírovou na pH 4 a směs byla promíchána. Následně byla vzniklá suspenze převedena přes 63 µm síto. Bylo přidáno 1,5 ml síranu sodného jako dispergátoru (množství určeno z výsledků dle kapitoly 4.1). Směs byla ponechána 10 minut stát. Následně byla suspenze převedena přes 20 µm síto. Do směsi byl přidán 6 ml flokulantu Magnafloc. Následně byla suspenze přefiltrována za sníženého tlaku a vysušena při 105°C.

##### 3.2.1. Postup zjištění vlivu množství dispergátoru na velikost částic a index bělosti

Bylo naváženo 300g kaolinové suroviny. K surovině byly přility 3 litry okyselené vody kyselinou sírovou na pH 4 a směs byla promíchána. Následně byla vzniklá suspenze převedena přes 63 µm síto. 3 litry suspenze bylo rozděleno na 6 částí po 500 ml. Do jednotlivých částí byly přidány množství síranu sodného jako dispergátoru podle tabulky (viz. Tabulka 1). Po přidání dispergátoru byla suspenze ponechána 10 minut stát. Následně byla suspenze převedena přes 20 µm síto.

Tabulka 1: množství přidaného síranu sodného na 500 ml suspenze

část	1	2	3	4	5	6
množství síranu sodného [ml]	0,05	0,25	0,50	0,75	1,00	1,50

#### 3.3. Postup kyselého loužení kaolinu se současným mletím

Byla připravena suspenze 10g kaolinu ve 100 ml kyseliny o dané koncentraci (viz. Tabulka 2). Suspenze byla převedena do mlecí misky (viz. Obr. 14). Do mlecí misky byly umístěny mlecí kuličky a mlecí misky byly přichyceny do planetárního mlýna (viz. Obr. 14). Suspenze byla mleta rychlostí 120 ot./min. 2 hodiny, následně byla směs přefiltrována za sníženého tlaku a vysušena při 105°C. Postup byl opakován také pro referenční vzorek bez kyseliny, tedy jenom 10g plaveného kaolinu ve 100 ml destilované vody.

Tabulka 2: koncentrace použitých kyselin a jejich navážky potřebné k dosažení požadované koncentrace na 100 ml vody.

	c [mol/dm <sup>3</sup> ]	m [g]	c [mol/dm <sup>3</sup> ]	m [g]	c [mol/dm <sup>3</sup> ]	m [g]
kys. citronová	0,05	0,96	0,10	1,92	0,50	9,61
kys. šťavelová	0,05	0,63	0,10	1,26	0,50	6,30
kys. vinná	0,05	0,75	0,10	1,50	0,50	7,50



Obr. 14: planetární mlýn, uzavřená mlecí miska a otevřená mlecí miska s mlecími kuličkami

### 3.3.1. Postup zjištění vlivu času mletí na velikost částic a na index bělosti

Byly připraveny 3 suspenze, každá 10g kaolinu ve 100 ml kyseliny a to konkrétně 0,5 mol/dm<sup>3</sup> kyseliny citronové, 0,5 mol/dm<sup>3</sup> kyseliny šťavelové a 0,5 mol/dm<sup>3</sup> kyseliny vinné. Suspenze byla převedena do mlecí misky (viz. Obr. 14). Do mlecí misky byly umístěny mlecí kuličky a mlecí misky byly přichyceny do planetárního mlýna (viz. Obr. 14). Suspenze byla mleta rychlostí 120 ot./min. 1 hodinu, následně byla směs přefiltrována za sníženého tlaku a vysušena při 105°C. Postup byl opakován s mlecí dobou 3 hodiny. Postup byl opakován také pro referenční vzorek bez kyseliny, tedy jenom 10g plaveného kaolinu ve 100 ml destilované vody. Celková časová řada mletí je uvedena v tabulce (viz. Tabulka 3).

Tabulka 3: časová řada mletí

	c [mol/dm <sup>3</sup> ]	t [min]	c [mol/dm <sup>3</sup> ]	t [min]	c [mol/dm <sup>3</sup> ]	t [min]
kys. citronová	0,50	60	0,50	120	0,50	180
kys. šťavelová	0,50	60	0,50	120	0,50	180
kys. vinná	0,50	60	0,50	120	0,50	180
bez kyseliny	0	60	0	120	0	180

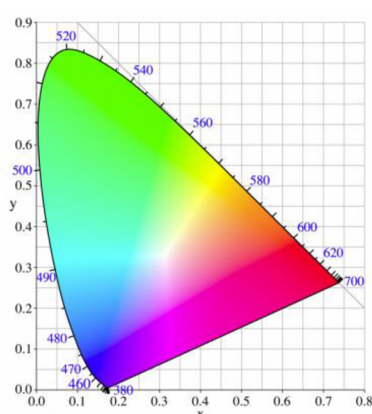
## 3.4. Principy měření charakteristik získaných vzorků

### 3.4.1. Měření bělosti

Měří se odrazivost, tedy jaké množství světla se odrazilo od materiálu v poměru k množství, které na materiál dopadlo. Měří se za pomoci spektrometru (Agilent Technologies Cary 60) doplněný o reflektanční jednotku (Agilent Technologies DRA). Měří se za použití dvou druhů standartního osvětlení, a to:

- Standardní osvit D65: Průměrné denní světlo (včetně oblasti ultrafialové vlnové délky)
- Standardní osvit C: Průměrné denní světlo (bez ultrafialové vlnové délky)

Získané indexy byly vypočteny pomocí empirických rovnic ze souřadnic CIE xyY chromatického diagramu (viz Obr. 15). Tyto indexy jsou bezjednotkové veličiny. Index bělosti (WI) udává míru odklonu barvy vzorku od preferované bílé. Index žlutosti (YI) udává míru odklonu barvy vzorku od bílé, ke žluté. Tint index (TI) udává míru zeleného nebo načervenalého odstínu ve vzorku. [27]



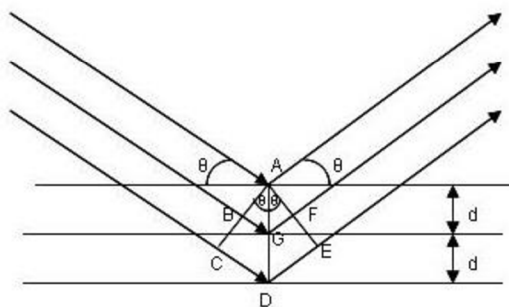
Obr. 15: CIE xyY chromatický diagram

#### 3.4.1.1. *Postup měření bělosti*

Vzorky byly vysušeny na 105°C a následně se 40 s mlely v mlýně IKA 10. Vzorky byly nadávkovány do PMMA květy a setřepány. Byly měřeny veličiny při osvitu D65 a 10° pozorovatel: R457-D65 (dle ISO 2470-2:2008), index bělosti (WI), tint index (TI) a yellowness index (YI) (dle ASTM E313 – 00: Standard Practice for Calculating Yellowness and Whiteness Indices from Instrumentally Measured Color Coordinates). Byl použit BaSO<sub>4</sub> na kalibraci přístroje. Byla měřena veličina při osvitu C a 2° pozorovatel: R457-C (odpovídá normě ČSN 72 1089 a ISO 2470-1:2016). Byl použit BaSO<sub>4</sub> na kalibraci přístroje.

#### 3.4.2. **Prášková rentgenová difrakografie**

Prášková rentgenová difrakografie je technika pro stanovení trojrozměrné struktury molekul, při atomovém rozlišení. Data se shromažďují rentgenovými paprsky z jediného krystalu. Měřením úhlů a intenzity těchto difrakčních paprsků může krystalograf vygenerovat trojrozměrný obraz hustoty elektronů uvnitř krystalu. Difrakce rentgenového paprsku nastává, když světlo interaguje s oblakem elektronů obklopujícím atomy krystalické pevné látky. Vzhledem k periodické krystalické struktuře tuhého tělesa je možné jej popsat jako sérii rovin se stejnou vzdáleností mezičlenů. Některé paprsky budou difraktovány pod úhlem theta a zbytek bude cestovat hlouběji do tuhého tělesa. Tento proces se bude opakovat u mnoha rovin v krystalu (viz. Obr. 16).



Obr. 16: Difrakce rentgenových paprsků

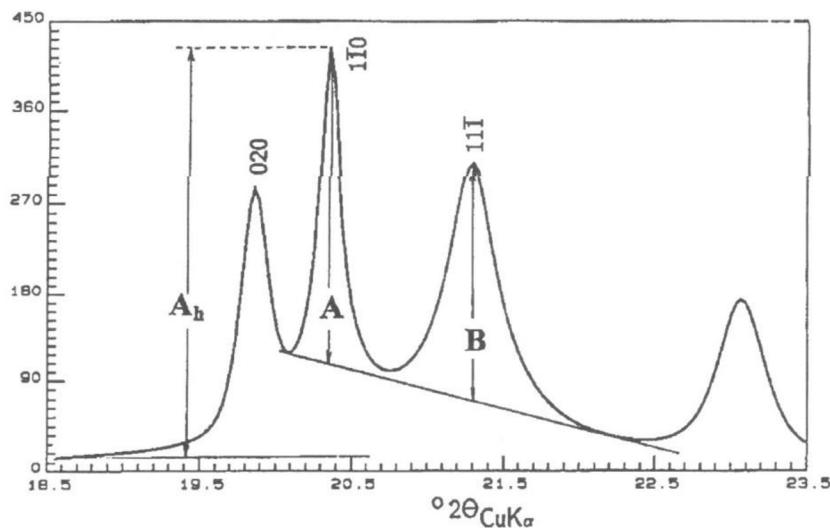
Vzdálenost  $d$  krystalových rovin můžeme vypočítat pomocí Braggovi rovnice (7), známe-li vlnovou délku  $\lambda$  a úhel  $\theta$ . [23,24]

$$2d \sin\theta = n\lambda \quad (7)$$

### 3.4.2.1. Hodnocení uspořádanosti

Pro hodnocení uspořádanosti kaolinitu se nejčastěji používá Hinckleyho index (HI), který je založen na hodnocení vrcholové intenzity profilů difrakcí  $1\bar{1}0$ ,  $11\bar{1}$  a  $11\bar{1}$  vůči pozadí (viz. Obr. 17). Hinckleyho index se následně vypočítá pomocí rovnice (8).

$$HI = \frac{A+B}{A_h} \quad (8)$$



Obr. 17: hodnocení vrcholové intenzity profilů difrakcí

Hodnoty hinckleyho indexu se nepohybují mezi 0 a 1. Minimální hodnota pro HI se pohybuje kolem 0,3 a maximální je větší než 1. [29]



### **3.4.3. Rastrovací elektronový mikroskop (SEM)**

Rastrovací elektronový mikroskop používá paprsek elektronů pro přímé sledování ploch pevných předmětů. Zdroj elektronů, katoda, nejčastěji z wolframového vlákna ve tvaru „V“. Paprsky elektronů zaostřují elektromagnetické čočky. Při interakci vzorku s elektronovým paprskem se od vzorků emitují různé typy elektronů. Detektor backscattered electron (BSE) je umístěn nad vzorkem, a detekuje zpětně rozptýlené vysokoenergetické elektrony. Detektor sekundárních elektronů (SE) je umístěn na straně elektronové komory pod úhlem, aby se zvýšila účinnost detekce sekundárních nízkoenergetických elektronů, což může poskytnout podrobnější informace o povrchu. [25, 26]

#### **3.4.3.1. Postup přípravy vzorku pro rastrovací elektronový mikroskop**

Rastrovací elektronový mikroskop byl použit na zjištění prvkového složení získaného vyběleného kaolinu, konkrétně na zjištění kvantity a distribuce barvicích složek. Vzorek byl zalit do pryskyřice a následně vybroušen. Povrch vzorku byl pozlacen a vložen do rastrovacího elektronového mikroskopu JEOL JSM-7600F. Analýza probíhala při urychlovacím napětí 15 kV.

### **3.4.4. Emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-OES)**

ICP-OES je technika, při níž lze stanovit složení prvků ve vzorcích pomocí plazmatu a spektrometru. Roztok pro analýzu je prováděn čerpadlem přes rozprašovač do rozprašovací komory. Vzniklý aerosol se vede do argonové plazmy. Plazma je generována indukční cívkou, kterou proudí vysokofrekvenční střídavý proud. V důsledku toho je vyvoláno střídavé magnetické pole, které zrychluje elektrony do kruhové trajektorie. Kvůli kolizi mezi atomem argonu a elektrony dochází k ionizaci, což vede ke vzniku stabilní plazmy. Vzorek se okamžitě srazí s elektrony a nabitými ionty v plazmatu a sám se rozkládá na nabitě ionty. Když se vzniklé excitované elektrony deexcitují, uvolní se fotony. Každý prvek má vlastní charakteristické emisní spektrum, které se měří pomocí spektrometru. Intenzita světla na vlnové délce se měří a s kalibrací se dopočítá. [28]

#### **3.4.4.1. Postup měření**

Emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem byl použit pro zjištění obsahu barvicích složek (železo a titan) ve filtrátech, které byly získané při filtraci po mletí z kapitol 3.3 a 3.3.1. Filtráty byly zředěny desetkrát a vloženy do ICP-OES Ultima 2 (Horiba Jobin Yvon).

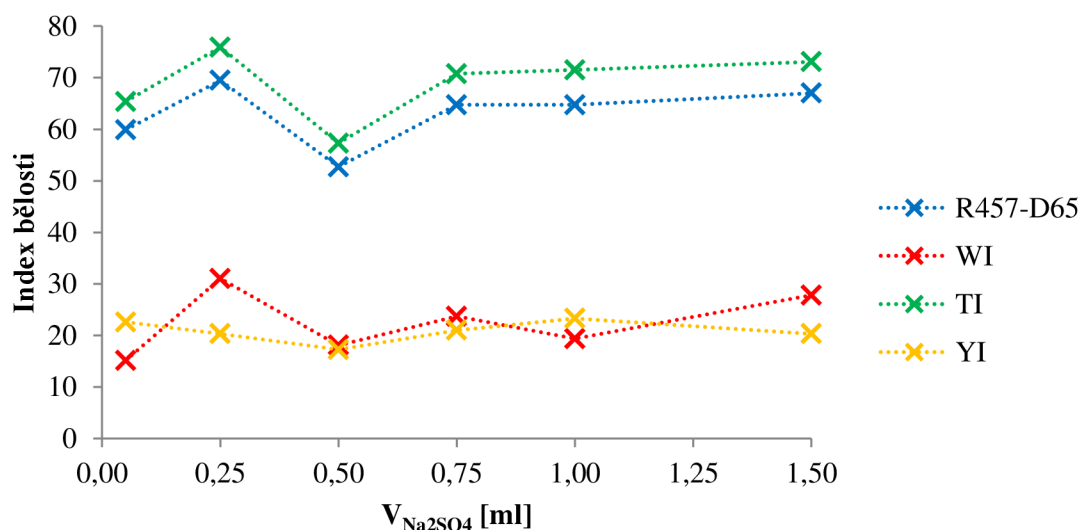
## 4. VÝSLEDKY A DISKUZE

### 4.1. Vliv množství dispergátoru na velikost částic a na index bělosti

Kaolinová suspenze byla připravena dle kapitoly 3.2.1. V prvním kroku bylo důležité zjistit ideální množství přidaného dispergátoru při plavení, aby vstupní surovina při kyselém loužení spojeném s mletím bylo co nejefektivnější. Velikost částic byla měřena na laserovém difraktometru HELOS (H2568) & SUCELL. Z tabulky (viz Tabulka 5) lze vidět, že velikost částic se se zvyšujícím množstvím přidaného dispergačního činidla příliš od sebe neliší a závislost se blíží lineární závislosti, čili lze usoudit, že množství dispergačního činidla ve zvoleném objemovém intervalu nemá na výslednou velikost částic příliš velký vliv. I když vliv není příliš velký, je třeba si všimnout, že u množství 0,25 ml  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  jsou částice nejmenší. Při 0,5 ml  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  je nejvyšší, co přímo koreluje s naměřenou závislostí množství dispergačního činidla na indexu bělosti v tabulce (viz Tabulka 4). Lze pozorovat, že 0,25 ml  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  má relativně nejvyšší indexy bělosti, a jeden z nejnižších indexů žlutosti. Na druhou stranu při 0,5 ml  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  je tomu naopak. Z této skutečnosti bylo množství dispergačního činidla při plavení zvoleno na 0,25 ml na 500 ml suspenze.

Tabulka 4: výsledné indexy bělosti při daném množství dispergačního činidla na 500 ml suspenze.

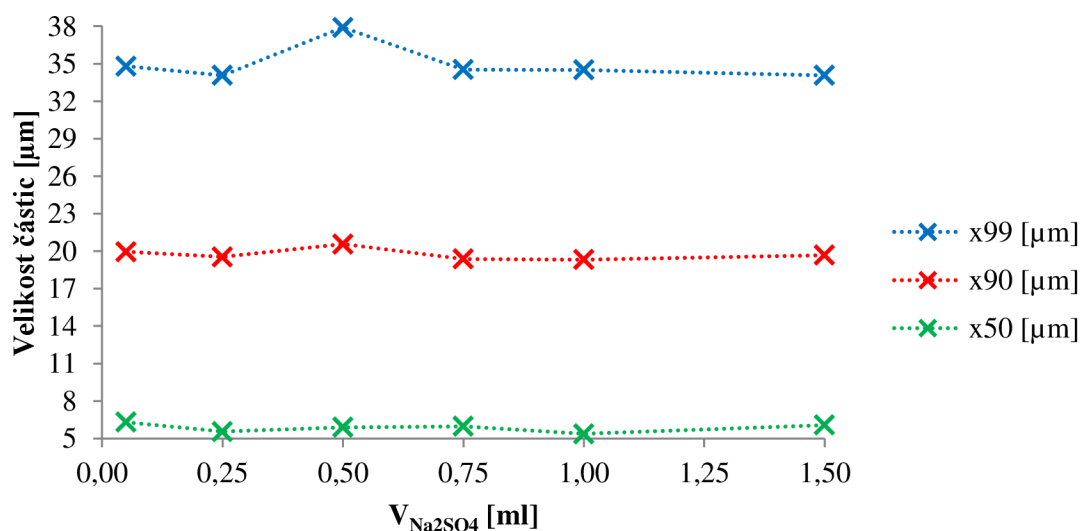
$V_{\text{Na}_2\text{SO}_4}$ [ml]	0,05	0,25	0,50	0,75	1,00	1,50
<b>R457-D65</b>	59,8818	69,4753	52,7037	64,7405	64,7455	67,0029
<b>WI</b>	15,1314	31,0240	18,0747	23,7010	19,3470	27,7771
<b>TI</b>	65,3515	75,9016	57,2881	70,7524	71,5026	73,0952
<b>YI</b>	22,5804	20,3010	17,2470	20,9982	23,2843	20,3044



Graf 1: výsledné indexy bělosti při daném množství dispergačního činidla na 500 ml suspenze.

Tabulka 5: výsledné velikosti částic při daném množství dispergačního činidla na 500 ml suspenze. Kde  $x_{99}$  značí, že 99% částic je menších než daná hodnota,  $x_{90}$  značí, že 90% částic je menších než daná hodnota a  $x_{50}$  značí, že 50% částic je menších než daná hodnota.

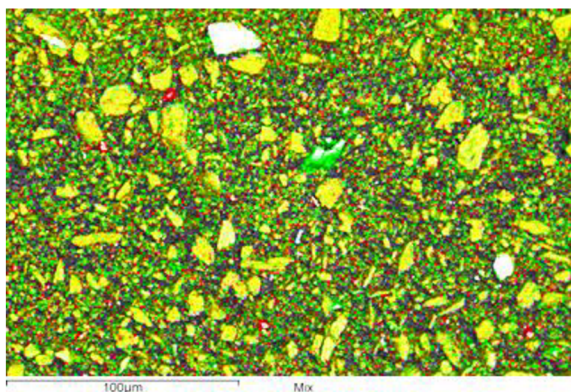
$V_{\text{Na}_2\text{SO}_4}$ [ml]	0,05	0,25	0,50	0,75	1,00	1,50
$x_{99}$ [ $\mu\text{m}$ ]	34,81	34,07	37,90	34,53	34,51	34,07
$x_{90}$ [ $\mu\text{m}$ ]	19,95	19,54	20,56	19,37	19,32	19,67
$x_{50}$ [ $\mu\text{m}$ ]	6,31	5,55	5,90	5,98	5,38	6,07



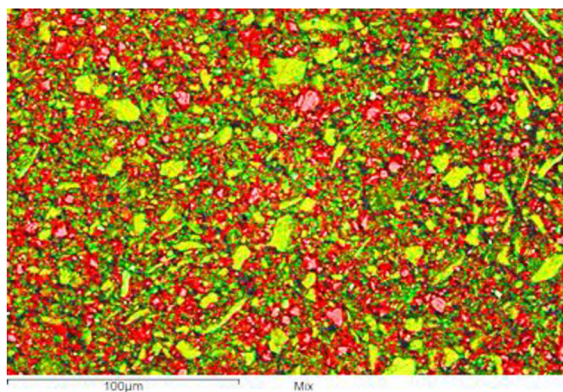
Graf 2: výsledné velikosti částic při daném množství dispergačního činidla na 500 ml suspenze.

## 4.2. Rastrovací elektronový mikroskop

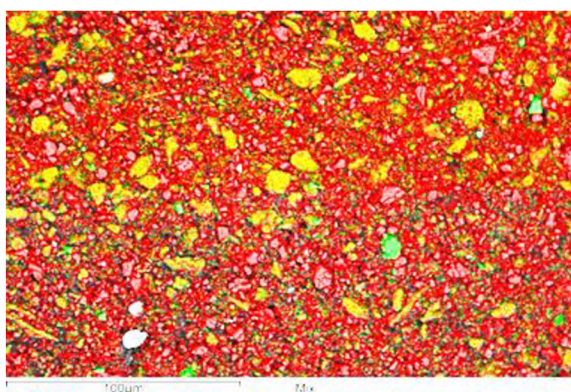
Byly změřeny vzorky připravené v kapitolách 3.3 a 3.3.1. Na prvkových mapách (viz. Obr. 18 až Obr. 23) bylo znázorněno prvkové složení vzorků, a to Si zelenou a Al červenou, žluto-zelená je kombinací těchto dvou barev, tedy právě žluto-zelenou je znázorněn kaolinit. Už po dvou hodinách je viditelný nárůst obsahu částic bohatých na Al (červených), tedy nárůst obsahu korundu ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), po třech hodinách je tento nárůst extrémní a červená, tedy korund kvantitativně dominuje vzorku, což je způsobené omelem mlecích kuliček během mletí. Na prvkové mapě (viz. Obr. 23) je analýza vzorku, kdy byla změněna mlecí nádoba z korundové na zirkonovou (Zr modrou) a jak je vidět, množství omelu už je zcela minimální. Na prvkových mapách (viz. Obr. 24 a Obr. 25) je zobrazen obsah Fe a Ti v plaveném kaolinu, Na prvkových mapách (viz. Obr. 26 a Obr. 27) je zobrazen obsah Fe a Ti v kaolinu mletém 3 hodiny v  $0,5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  kyselině šťavelové. Z prvkových map lze pozorovat snížený obsah Fe z částic kaolinu s původně zvýšeným obsahem železa, změna obsahu Ti je minimální až žádná.



Obr. 18



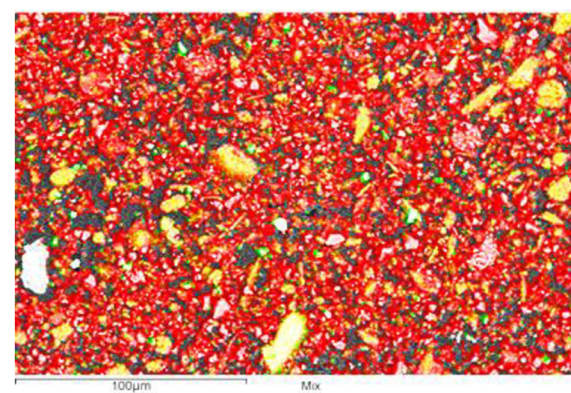
Obr. 19



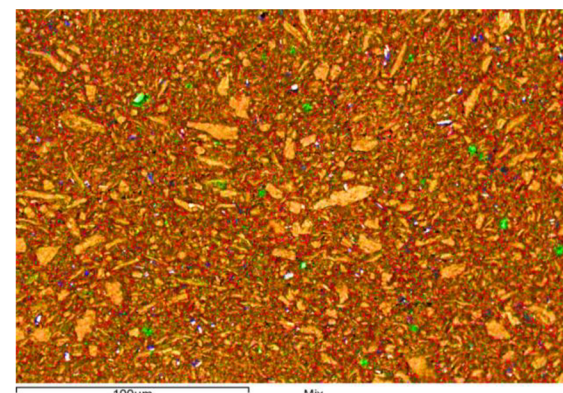
Obr. 20



Obr. 21

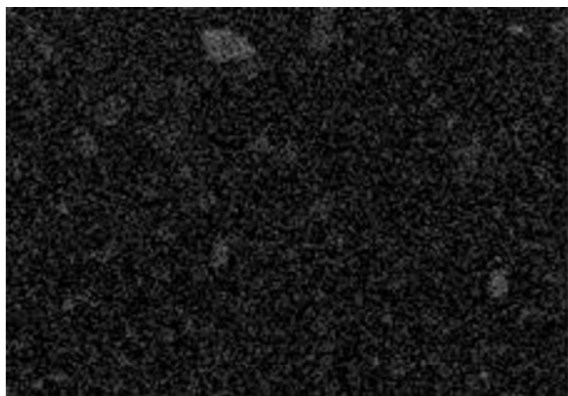


Obr. 22

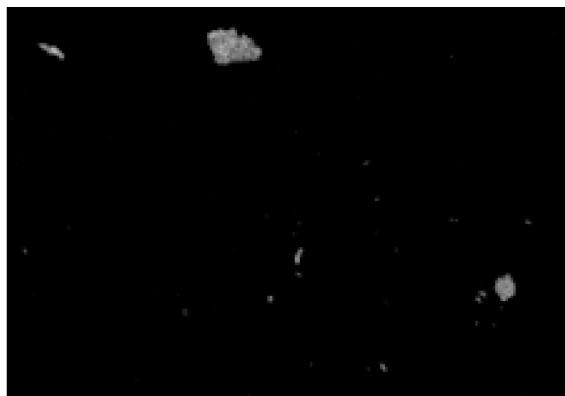


Obr. 23

Obr. 18 - kaolin po plavení, Obr. 19 – kaolin mletý 2 hodiny v korundové mlecí misce bez kyseliny, Obr. 20 – kaolin mletý 3 hodiny v korundové mlecí misce s  $0,5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  kyselinou šťavelovou, Obr. 21 – kaolin mletý 3 hodiny v korundové mlecí misce s  $0,5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  kyselinou vinnou, Obr. 22 - kaolin mletý 3 hodiny v korundové mlecí misce s  $0,5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  kyselinou citronovou, Obr. 23 - kaolin mletý 0,5 hodiny v zirkonové mlecí misce bez kyseliny.



Obr. 24



Obr. 25



Obr. 26



Obr. 27

Obr. 24 - obsah Fe v plaveném kaolinu, Obr. 25 - obsah Ti v plaveném kaolinu,  
Obr. 26 - obsah Fe v kaolinu mletém 3 hodiny v  $0,5 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  kyselině šťavelové,  
Obr. 27 - obsah Ti v kaolinu mletém 3 hodiny v  $0,5 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  kyselině šťavelové

### 4.3. Indexy bělosti po 2 hodinách mletí s kyselinami.

Vzorky byly připraveny dle kapitoly 3.3 a následně byla změřena bělost dle kapitoly 3.4.1.1. Indexy bělosti byly výrazně ovlivněny z důvodu velkého obsahu korundu naměřeného na SEM a XRD. Proto na zminimalizování vlivu omelu, budou níže porovnávány jenom změny indexů daných kyselin vůči indexům ze samotného plaveného kaolinu mletého o stejném čase. Důvodem je předpoklad relativně stejného množství omelu ve vzorcích, i když z difraktogramů (viz. Obr. 28) je patrné, že množství korundu (omelu) se při použití kyselin ještě mírně zvýšilo. Hodnoty indexů pro plavený kaolin a samotný plavený kaolin mletý 2 hodiny jsou uvedeny v tabulce (viz. Tabulka 6).

Tabulka 6: naměřené indexy pro plavený kaolin a samotný plavený kaolin mletý 2 hodiny.

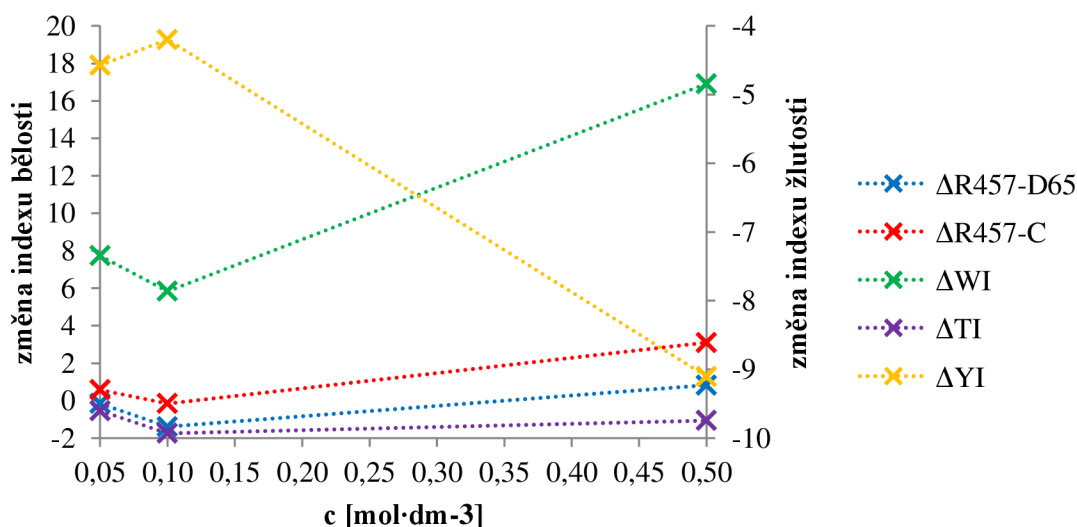
	plavený	mletý 2 hodiny
<b>R457-D65</b>	68,37	75,50
<b>R457-C</b>	67,47	74,02
<b>WI</b>	30,51	45,55
<b>TI</b>	74,04	80,64
<b>YI</b>	20,42	16,64

### 4.3.1. Kyselina citronová.

Byla použita koncentrační řada 0,05, 0,10 a 0,50 mol·dm<sup>-3</sup> kyseliny citronové. Z grafu (viz. Graf 3) lze vyčíst, že závislost koncentrace na indexech bělosti a indexu žlutosti není lineární. U všech koncentrací se veličiny R457-D65, R457-C a TI příliš nemění, co bylo pravděpodobně způsobeno přítomností omelu mlecích kuliček ve vzorcích. Největší změnu indexu bělosti ( $\Delta WI$ ) byla při nejvyšší koncentraci kyseliny a to 0,50 mol·dm<sup>-3</sup>. Nejnižší změna byla změřena při koncentraci 0,10 mol·dm<sup>-3</sup>. U indexu žlutosti je závislost opačná, a změny jsou záporné, což je žádoucí (viz Tabulka 7).

Tabulka 7: Naměřené indexy a změna indexů po použití kyseliny citronové po 2 hodinách mletí

Absolutní hodnoty				Relativní hodnoty			
c [mol·dm <sup>-3</sup> ]	0,05	0,10	0,50	c [mol·dm <sup>-3</sup> ]	0,05	0,10	0,50
<b>R457-D65</b>	75,34	74,10	76,32	<b><math>\Delta R457-D65</math></b>	-0,16	-1,39	0,83
<b>R457-C</b>	74,60	73,86	77,12	<b><math>\Delta R457-C</math></b>	0,58	-0,16	3,10
<b>WI</b>	53,28	51,39	62,46	<b><math>\Delta WI</math></b>	7,73	5,84	16,91
<b>TI</b>	80,10	78,90	79,58	<b><math>\Delta TI</math></b>	-0,54	-1,74	-1,06
<b>YI</b>	12,06	12,44	7,53	<b><math>\Delta YI</math></b>	-4,57	-4,20	-9,10



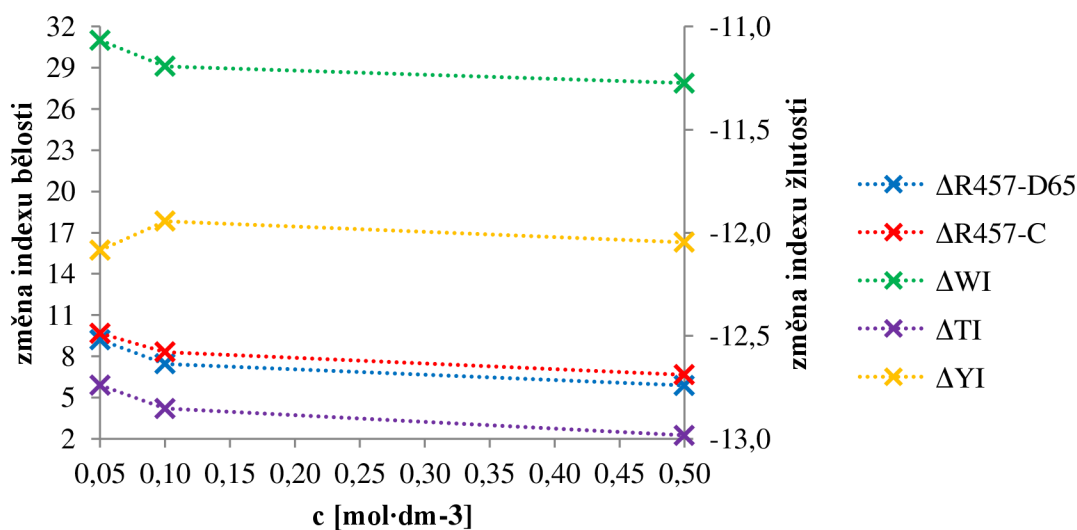
Graf 3: Změna indexů po použití kyseliny citronové po 2 hodinách mletí

### 4.3.2. Kyselina šťavelová.

Byla použita koncentrační řada 0,05, 0,10 a 0,50 mol·dm<sup>-3</sup> kyseliny šťavelové. Z grafu (viz. Graf 4) lze vyčíst, že závislost koncentrace na indexech bělosti se blíží lineární závislosti a se zvyšující se koncentrací, se změny indexů snižují. Závislost změny indexu žlutosti na koncentraci je nepatrná, a má spíše konstantní charakter. Největší změny indexů bělosti byly při nejnižší koncentraci kyseliny a to 0,05 mol·dm<sup>-3</sup>. Nejnižší změna byla změřena při koncentraci 0,50 mol·dm<sup>-3</sup> (viz Tabulka 8).

Tabulka 8: Naměřené indexy a změna indexů po použití kyseliny šťavelové po 2 hodinách mletí

Absolutní hodnoty				Relativní hodnoty			
c [mol·dm <sup>-3</sup> ]	0,05	0,10	0,50	c [mol·dm <sup>-3</sup> ]	0,05	0,10	0,50
<b>R457-D65</b>	84,70	82,94	81,38	<b>ΔR457-D65</b>	9,21	7,45	5,88
<b>R457-C</b>	83,70	82,34	80,68	<b>ΔR457-C</b>	9,67	8,31	6,66
<b>WI</b>	76,54	74,65	73,43	<b>ΔWI</b>	31,00	29,11	27,88
<b>TI</b>	86,54	84,84	82,89	<b>ΔTI</b>	5,90	4,20	2,25
<b>YI</b>	4,55	4,69	4,59	<b>ΔYI</b>	-12,09	-11,94	-12,05



Graf 4: Změna indexů po použití kyseliny šťavelové po 2 hodinách mletí

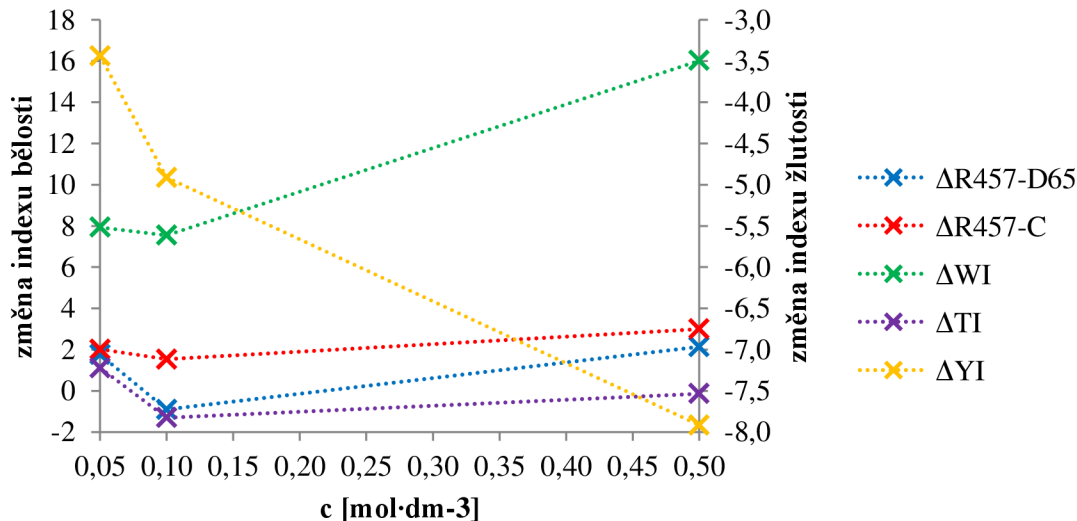
### 4.3.3. Kyseliny vinná.

Byla použita koncentrační řada 0,05, 0,10 a 0,50 mol·dm<sup>-3</sup> kyseliny vinné. Z grafu (viz. Graf 5) lze vyčíst, že závislost koncentrace na indexech bělosti a indexu žlutosti není lineární. U všech koncentrací se veličiny R457-D65, R457-C a TI příliš nemění, což bylo pravděpodobně způsobeno přítomností omelu mlecích kuliček ve vzorcích. Největší změna indexu bělosti ( $\Delta WI$ ) byla při nejvyšší koncentraci kyseliny a to 0,50 mol·dm<sup>-3</sup>. Nejnižší změna byla změřena při koncentraci 0,10 mol·dm<sup>-3</sup>. U indexu žlutosti je závislost opačná, a změny jsou záporné, což je žádoucí (viz

Tabulka 9)

Tabulka 9: Změna indexů po použití kyseliny vinné po 2 hodinách mletí

Absolutní hodnoty				Relativní hodnoty			
c [mol·dm <sup>-3</sup> ]	0,05	0,10	0,50	c [mol·dm <sup>-3</sup> ]	0,05	0,10	0,50
<b>R457-D65</b>	77,25	74,59	77,63	<b><math>\Delta D65</math></b>	1,76	-0,91	2,14
<b>R457-C</b>	76,04	75,55	77,02	<b><math>\Delta C</math></b>	2,02	1,53	3,00
<b>WI</b>	53,48	53,09	61,57	<b><math>\Delta WI</math></b>	7,94	7,55	16,03
<b>TI</b>	81,75	79,34	80,50	<b><math>\Delta TI</math></b>	1,11	-1,30	-0,14
<b>YI</b>	13,20	11,73	8,72	<b><math>\Delta YI</math></b>	-3,44	-4,91	-7,92

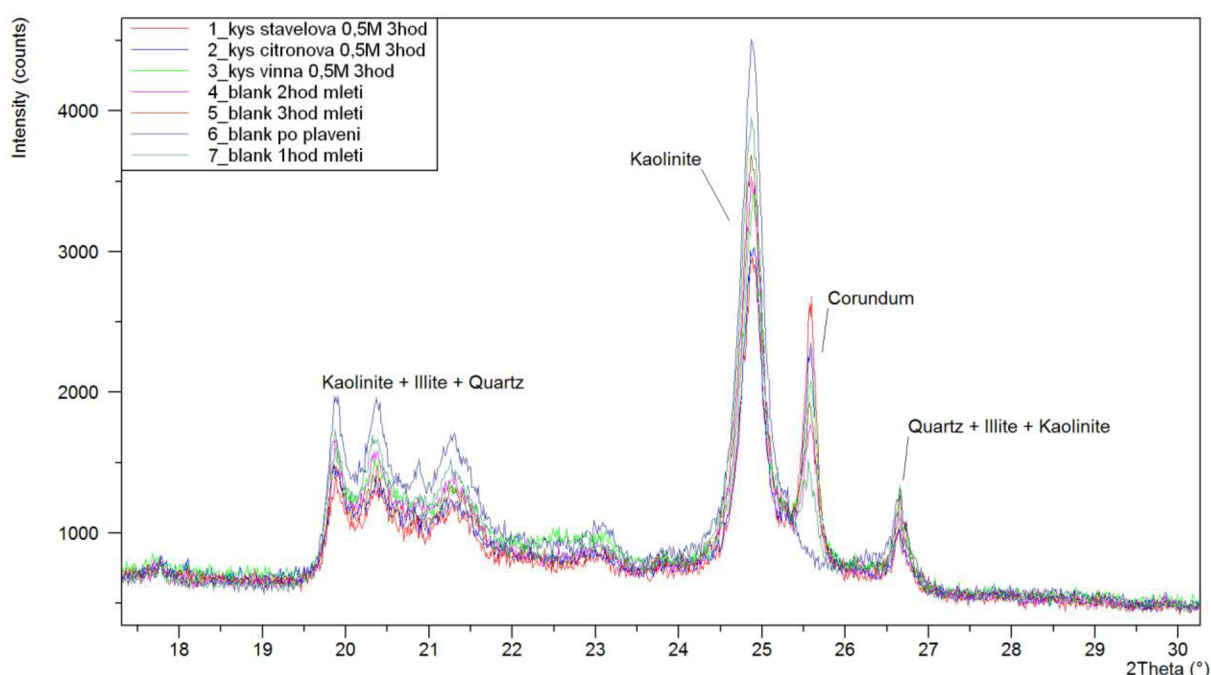


Graf 5: Změna indexů po použití kyseliny vinné po 2 hodinách mletí



#### 4.4. Stanovení míry uspořádanosti

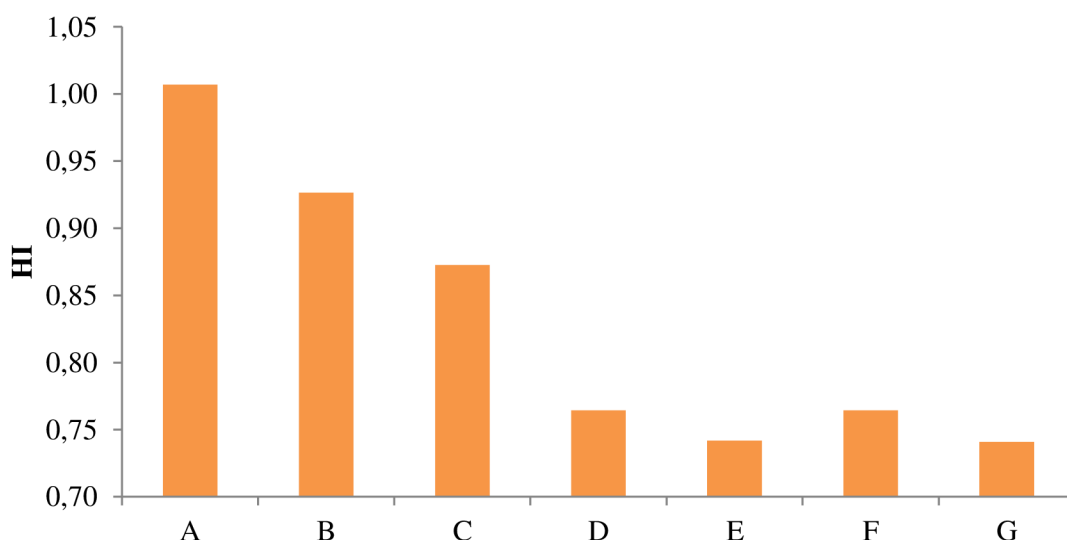
Byl zjišťován vliv času mletí a vliv kyselin na míru uspořádanosti. Na zjištění vlivu kyselin na míru uspořádaní byl vybrán extrém, a to nejvyšší připravená koncentrace po nejdelším čase mletí, na maximalizování eventuálního vlivu kyselin. Byl vypočten Hinckleyho index podle rovnice 8 z kapitoly 3.4.2.1. Z Obr. 28 lze vyčíst snižování intenzity difrakcí  $1\bar{1}0$ ,  $11\bar{1}$  a  $1\bar{1}\bar{1}$  se zvyšujícím se časem mletí. U Hinckleyho indexu (viz. Graf 6 a Tabulka 10) byl pozorován podobný trend, tedy s rostoucím časem mletí se snižuje HI. Kyseliny na HI měli minimální vliv. V obrázku (viz. Obr. 28) lze také vidět nárůst intenzity korundového píku s rostoucím časem mletí, co nepřímo potvrzuje hypotézu z kapitoly 4.2, že za zvýšeným obsahem korundu může omel z mletí. Největší korundový pík v rámci použitých kyselin, je u kyseliny šťavelové, nižší u kyseliny citronové a nejnižší u kyseliny vinné.



Obr. 28: Difraktogram vzorků kaolinu.

Tabulka 10: Vypočten Hinckleyho index v závislosti na času mletí a použité kyselině.

použitá kyselina	c [mol·dm <sup>-3</sup> ]	t [min]	A	B	Ah	HI
<b>A) bez kyseliny</b>	0	0	689,19	621,62	1301,80	1,01
<b>B) bez kyseliny</b>	0	60	472,97	490,99	1040,54	0,93
<b>C) bez kyseliny</b>	0	120	423,42	409,91	954,95	0,87
<b>D) bez kyseliny</b>	0	180	309,32	348,35	860,36	0,76
<b>E) kyselina vinná</b>	0,5	180	315,32	288,78	814,32	0,74
<b>F) kyselina šťavelová</b>	0,5	180	274,77	265,77	707,21	0,76
<b>G) kyselina citronová</b>	0,5	180	246,24	254,25	675,68	0,74



Graf 6: Vypočten Hinckleyho index v závislosti na času mletí a použité kyselině.

#### 4.5. Koncentrace Fe a Ti v extraktu

Bylo měřeno množství vyluhovaného železa a titanu v závislosti na koncentraci a použité kyselině. Na koncentrační závislost byla použita kyselina šťavelová o koncentracích 0,05, 0,10 a 0,50 mol·dm<sup>-3</sup>. Na zjištění vlivu použité kyseliny byl vybrán extrém, a to nejvyšší připravená koncentrace po nejdelším čase mletí, na maximalizování eventuálního vlivu kyselin. V tabulce (viz. Tabulka 11) jsou uvedeny množství vyluhovaného železa a titanu na litr filtrátu (viz. kapitoly 3.3 a 3.3.1) a množství vyluhovaného železa a titanu na gram kaolinu. Při porovnání kyselin, má kyselina šťavelová přibližně až 5x více vyluhovaného železa a dva krát více titanu než zbylé dvě kyseliny. V rámci těchto dvou kyselin, kyselina vinná vyluhovala o pár mg/l železa a o pár setin mg/l titanu více, než kyselina citronová. Z koncentrační řady kyseliny šťavelové nejvíce železa bylo vyluhováno u koncentrace 0,10 mol·dm<sup>-3</sup> a nejvíce titanu u koncentrace 0,50 mol·dm<sup>-3</sup>. Obsah železa a titanu ve filtrátu u koncentrace 0,05 mol·dm<sup>-3</sup> kyseliny šťavelové při 2 hodinách mletí je o pár mg/l železa a o pár setin mg/l titanu méně, než u 0,50 mol·dm<sup>-3</sup> kyselin citronové a vinné při 3 hodinách mletí.

Tabulka 11: výsledky z ICP-OES

použitá kyselina	c [mol·dm <sup>-3</sup> ]	t [min]	výluh [mg/l]		m [mg/g sušina]	
			Fe	Ti	Fe	Ti
kyselina šťavelová	0,50	180	48,8 ± 1,0	0,88 ± 0,01	0,56 ± 0,01	(4,29 ± 0,04)·10 <sup>-4</sup>
kyselina vinná	0,50	180	12,5 ± 0,7	0,43 ± 0,00	0,15 ± 0,01	(5,35 ± 0,05)·10 <sup>-5</sup>
kyselina citronová	0,50	180	9,4 ± 0,2	0,40 ± 0,01	0,11 ± 0,00	(3,75 ± 0,10)·10 <sup>-5</sup>
kyselina šťavelová	0,05	120	5,6 ± 0,2	0,30 ± 0,01	0,10 ± 0,00	(1,68 ± 0,05)·10 <sup>-5</sup>
kyselina šťavelová	0,10	120	67,2 ± 0,9	0,60 ± 0,01	0,84 ± 0,01	(4,03 ± 0,05)·10 <sup>-4</sup>
kyselina šťavelová	0,50	120	40,21 ± 1,4	6,10 ± 0,07	0,32 ± 0,01	(2,45 ± 0,03)·10 <sup>-3</sup>

## 5. Závěr

Cílem této práce bylo zvyšování bělosti kaolinu pomocí kyselého loužení spojeného s mechanickým mletím. Kaolinová surovina byla zpracována nejprve plavením, kdy se surovina zbavila hrubozrnných nečistot a zároveň se tak směs zhomogenizovala. Z připravené suroviny byla vytvořena suspenze s různými kyselinami, o různých koncentracích a mleta při různých časech. Bělost výsledného kyselého louženého a mletého kaolinu byl stanovena pomocí UV-VIS spektrometru. Také bylo změřeno množství vyluhovaných barvicích složek (Fe a Ti) kaolinu v extraktu na ICP-OES, dále distribuce Fe a Ti v louženém kaolinu pomocí SEM-EDS a míra uspořádání kaolinitu, tzv. Hinckleyho index, byl stanoven na XRD.

Na rastrovacím elektronovém mikroskopu byla zjištěna snížená kvantita barvicích složek kaolinu po kyselém loužení spojeném s mletím oproti plavené surovině. Železo bylo vyluhováno zejména z částic kaolinu s původně zvýšeným obsahem železa. Důležitým zjištěním bylo ale také velké množství korundu ve vzorcích, což mohlo ovlivnit měření indexů bělosti. Nárůst korundu byl pravděpodobně způsoben omelem mlecích kuliček a mlecí misky během mletí.

Z důvodu výskytu korundu ve výsledných vzorcích bylo měření indexů bělosti zatíženo značnou chybou. Relativní minimalizaci této chyby bylo docíleno porovnáním indexů bělosti vzorku kaolinu mletého v suspenzi s destilovanou vodou s indexy bělosti vzorku kaolinu mletého v suspenzi kyselin za totožný časový interval mletí. Byla sledována koncentrační řada 0,05, 0,10 a 0,50 mol·dm<sup>-3</sup> kyseliny citronové, šťavelové a vinné. Největší změnu indexů bělosti bylo možné pozorovat u kyseliny šťavelové, a to konkrétně při koncentraci 0,05 mol·dm<sup>-3</sup>, a nejnižší změna byla při koncentraci 0,50 mol·dm<sup>-3</sup>. Zbylé dvě kyseliny dosahovali podobných výsledků u změny indexů bělosti, obě měly největší změnu indexů při koncentraci 0,50 mol·dm<sup>-3</sup> a nejnižší při koncentraci 0,10 mol·dm<sup>-3</sup>. Z důvodu ale nižší intenzity korundového píku na difraktogramu u kyseliny vinné, lze předpokládat nižší vliv korundu na indexy bělosti, a tedy i vyšší vliv této kyseliny na celkovou bělost.

Stanovením míry uspořádanosti Hinckleyho indexem z difraktogramu bylo zjištěno, že s rostoucím časem mletí se snižuje míra uspořádanosti a vliv kyseliny na míru uspořádanosti je minimální až žádný. Z difraktogramu bylo také možno sledovat nárůst intenzity korundového píku s časem mletí.

Emisní spektrometrií, která spolu s rentgenovou difraktometrií byla minimálně zatížena chybou způsobenou omelem mlecích kuliček a mlecí misky, byly změřeny koncentrace Fe a Ti v extraktech jednotlivých kyselin a celé koncentrační řady v případě kyseliny šťavelové. Z výsledků zřejmé, že nejvíce Fe a Ti bylo vyluhováno kyselinou šťavelovou, výrazně méně účinná byla kyselina vinná a ještě o něco slabší efekt vykazovala kyselina citronová. Z koncentrační řady kyseliny šťavelové bylo v extraktu nejvíce barvicích složek při koncentraci 0,10 mol·dm<sup>-3</sup>, menší množství bylo při 0,50 mol·dm<sup>-3</sup> a nejmenší při 0,05 mol·dm<sup>-3</sup>. Porovnáním výsledků této metody v této bakalářské práci s výsledky v diplomové práci Ing. Jana Bartošíka [30] je množství vyluhovaného železa kyselinou šťavelovou skoro

poloviční, tedy lze usoudit, že vliv teploty na vyluhovatelnost barvicích složek je daleko větší než vliv mletí. Z naměřených veličin, lze usoudit, že korelace mezi množstvím barvicích složek a indexem bělosti je také kauzalitou, a že index bělosti byl silně ovlivněn obsahem korundu z omelu.

## 6. SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] What is clay? Science Learning Hub [online]. Nový Zéland: The University of Waikato, 2010 [cit. 2017-10-24]. Dostupné z: <https://www.sciencelearn.org.nz/resources/1771-what-is-clay>
- [2] GUGGENHEIM, S. a R.T. MARTIN. DEFINITION OF CLAY AND CLAY MINERAL. *Clays and Clay Minerals*. 1995, 1995(2), 255-256.
- [3] Dr. Thair Al-Ani a Dr. Olli Sarapää. CLAY AND CLAY MINERALOGY: PHYSICAL – CHEMICAL PROPERTIES AND INDUSTRIAL USES. Espoo, Finland: GEOLOGIAN TUTKUSKESKUS, 2008.
- [4] Ralph E. Grim a Hideomi Kodama. Clay mineral. *Encyclopædia Britannica* [online]. Encyclopædia Britannica, 2014 [cit. 2017-11-04]. Dostupné z: <https://www.britannica.com/science/clay-mineral>
- [5] Prof. Stephen A. Nelson. *Phyllosilicates (Micas, Chlorite, Talc, & Serpentine): Phyllosilicates (Sheet Silicates)* [online]. Tulane University, 2015 [cit. 2017-11-10]. Dostupné z: <http://www.tulane.edu/~sanelson/eens211/phyllosilicates.htm>
- [6] *Phyllosilicates* [online]. 1997 [cit. 2017-11-10]. Dostupné z: <http://classes.colgate.edu/rapril/geol201/summaries/silicates/phyllo.htm>
- [7] Chlorite Group. *Mindat* [online]. [cit. 2017-11-17]. Dostupné z: <https://www.mindat.org/min-1016.html>
- [8] E. GALAN. Clay Minerals: PROPERTIES AND APPLICATIONS OF Palygorskite-sepiolite clays [online]. Universidad de Sevilla, Spain, 1996, , 443-453 [cit. 2017-11-19]. Dostupné z: <http://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download?doi=10.1.1.605.8148&rep=rep1&type=pdf>
- [9] Applied Clay Science. , J.C. Miranda-Trevino, C.A. Coles.: *Kaolinite properties, structure and influence of metal retention on pH* [online]. Newfoundland, Canada, 2003, 133 – 139 [cit. 2017-11-24]. Dostupné z: <http://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download?doi=10.1.1.596.6815&rep=rep1&type=pdf>
- [10] Bellotto, M., Gualtieri, A., Artioli, G., and Clark, S.M. (1995). "Kinetic study of the kaolinite-mullite reaction sequence. Part I: kaolinite dehydroxylation". *Phys. Chem. Minerals*. 22 (4): 207–214. Bibcode:1995PCM....22..207B. doi:10.1007/BF00202253.
- [11] G. W. BRINDLEY AND M. NAKAHIRA. A KINETIC STUDY OF THE DEHYDROXYLATION OF KAOLINITE [online]. Department of Ceramic Technology, The Pennsylvania State University, University Park, Pennsylvania, , 266-278 [cit. 2017-11-24]. Dostupné z: <http://www.clays.org/journal/archive/volume%205/5-1-266.pdf>

- [12] HAYDN H. MURRAY. *INDUSTRIAL APPLICATIONS OF KAOLIN* [online]. Georgia Kaolin Company, Elizabeth, New Jersey, USA, , 291-297 [cit. 2017-11-25]. Dostupné z: <http://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download?doi=10.1.1.512.8926&rep=rep1&type=pdf>
- [13] STARÝ, RNDr. Jaromír, Mgr. Pavel KAVINA, PH.D. a Prof. Ing. Mirko VANĚČEK, DRSC. *SUROVINOVÉ ZDROJE ČESKÉ REPUBLIKY: Nerostné suroviny* [online]. 2010, , 254-255 [cit. 2017-11-25]. ISSN 1801-6693. Dostupné z: <http://www.geology.cz/extranet/publikace/online/surovinove-zdroje/SUROVINOVE-ZDROJE-CESKE-REPUBLIKY-2010.pdf>
- [14] Jessica Elzea Kogel. *Mining and Processing Kaolin* [online]. , 189-193 [cit. 2017-11-26]. DOI: 10.2113/gselements.10.3.189. Dostupné z: <http://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download?doi=10.1.1.890.3112&rep=rep1&type=pdf>
- [15] *Clay Processing* [online]. United States Environmental Protection Agency [cit. 2017-11-26]. Dostupné z: <https://www3.epa.gov/ttnchie1/ap42/ch11/final/c11s25.pdf>
- [16] Mitchell J. Willis, Sharad Mathur a Raymond H. Young. *Kaolin Flotation: Beyond the Classical* [online]. , 219-229 [cit. 2017-12-02]. Dostupné z: <https://www.911metallurgist.com/blog/wp-content/uploads/2016/05/Kaolin-Flotation.pdf>
- [17] Atef Helal. *Kaolin Wet-Processing* [online]. **2012** [cit. 2017-12-03]. Dostupné z: [http://atef.helals.net/mental\\_responses/misr\\_resources/kaolin-wet-processing.htm](http://atef.helals.net/mental_responses/misr_resources/kaolin-wet-processing.htm)
- [18] Ramazan ASMATULU. *Removal of the Discoloring Contaminants of an East Georgia Kaolin Clay and its Dewatering* [online]. FEORC Virginia Tech, , 447 – 453 [cit. 2017-12-03]. Dostupné z: <http://dergipark.gov.tr/download/article-file/126673>
- [19] Maurice C. Fuerstenau, Graeme Jameson a Roe-Hoan Yoon. *Froth Flotation: A Century of Innovation* [online]. 2007 [cit. 2017-12-07]. ISBN 978-0-87335-252-9. Dostupné z: [https://books.google.cz/books?id=8zpjAhBViC0C&pg=PA492&lpg=PA492&dq=ultraflotation+kaolinite&source=bl&ots=UKkYM6jY3m&sig=GGdY0jULYhKqfuPQ\\_6eMvNcMwBI&hl=sk&sa=X&ved=0ahUKEwi9l83x1\\_jXAhVJPRoKHZAPAtEQ6AEIPjAD#v=onepage&q=ultraflotation%20kaolinite&f=false](https://books.google.cz/books?id=8zpjAhBViC0C&pg=PA492&lpg=PA492&dq=ultraflotation+kaolinite&source=bl&ots=UKkYM6jY3m&sig=GGdY0jULYhKqfuPQ_6eMvNcMwBI&hl=sk&sa=X&ved=0ahUKEwi9l83x1_jXAhVJPRoKHZAPAtEQ6AEIPjAD#v=onepage&q=ultraflotation%20kaolinite&f=false)
- [20] HERAINOVÁ, Marcela. *Keramické suroviny a jejich úprava*. 2002. ISBN 80-903113-2-6.
- [21] Tam Tran, Sung Oh Lee, Byoung Hi Jung, Seong Jun Kim a Myong Jun Kim. *Dissolution of iron oxide using oxalic acid. Hydrometallurgy*. 2007, , 91-99. ISSN 0304-386X.
- [22] Izabela Musiał, Edmund Cibis a Waldemar Rymowicz. *Designing a process of kaolin bleaching in an oxalic acid enriched medium by Aspergillus niger cultivated on*

- biodiesel-derived waste composed of glycerol and fatty acids. *Applied Clay Science* [online]. 2011, , 277-284 [cit. 2018-03-30]. ISSN 0169-1317. Dostupné z: [https://ac.els-cdn.com/S0169131711000974/1-s2.0-S0169131711000974-main.pdf?\\_tid=9a546b5f-e7f1-44ce-8fc7-dab1c404c479&acdnat=1522431209\\_c03d6a96120908b92b4b5c569ca9605c](https://ac.els-cdn.com/S0169131711000974/1-s2.0-S0169131711000974-main.pdf?_tid=9a546b5f-e7f1-44ce-8fc7-dab1c404c479&acdnat=1522431209_c03d6a96120908b92b4b5c569ca9605c)
- [23] X-ray Crystallography. *Chemistry LibreTexts Library* [online]. USA: The California State University, 2018 [cit. 2018-04-21]. Dostupné z: [https://chem.libretexts.org/Core/Analytical\\_Chemistry/Instrumental\\_Analysis/Diffraction\\_Scattering\\_Techniques/X-ray\\_Crystallography](https://chem.libretexts.org/Core/Analytical_Chemistry/Instrumental_Analysis/Diffraction_Scattering_Techniques/X-ray_Crystallography)
- [24] Difrakce rentgenového záření. *VIRTUÁLNÍ KATEDRA FYZIKÁLNÍCH VĚD A INFORMATICKÉ PEDAGOGIKY* [online]. České vysoké učení technické v Praze [cit. 2018-04-21]. Dostupné z: [http://vega.fjfi.cvut.cz/docs/sfbe/rtg\\_difrakce/4.html](http://vega.fjfi.cvut.cz/docs/sfbe/rtg_difrakce/4.html)
- [25] Scanning electron microscope. *Encyclopædia Britannica* [online]. [cit. 2018-04-21]. Dostupné z: <https://www.britannica.com/technology/scanning-electron-microscope>
- [26] SEM & IMAGING: THE APPLICATIONS AND PRACTICAL USES OF SCANNING ELECTRON MICROSCOPES. *ATA Scientific* [online]. 2017 [cit. 2018-04-21]. Dostupné z: <https://www.atascientific.com.au/sem-imaging-applications-practical-uses-scanning-electron-microscopes/>
- [27] Understanding Standard Illuminants in Color Measurement. *Konica Minolta Sensing Americas* [online]. [cit. 2018-04-21]. Dostupné z: <https://sensing.konicaminolta.us/blog/understanding-standard-illuminants-in-color-measurement/>
- [28] ICP-OES. Radboud University [online]. Nijmegen [cit. 2018-04-22]. Dostupné z: <http://www.ru.nl/science/gi/facilities-activities/elemental-analysis/icp-oes/>
- [29] WEISS, Zdeněk a Miloš KUŽVART. *Jílové minerály: Jejich nanostruktura a využití*. Praha: Karolinum. ISBN 80-246-0868-5.
- [30] BARTOŠÍK, J. Zvyšování bělosti kaolinu. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2017. 86 s. Vedoucí diplomové práce doc. Ing. František Šoukal, Ph.D..

## SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK

HI	Hinckleyho index
SEM	Rastrovací elektronový mikroskop
BSE	Detektor backscattered electron
SE	Detektor sekundárních elektronů
ICP-OES	Emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem