VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

MOŽNOSTI ZVÝŠOVÁNÍ BĚLOSTI KAOLINU

POSSIBILITIES OF INCREASING KAOLIN'S WHITENESS

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE — VERONIKA KRAHULOVÁ

AUTHOR

VEDOUCÍ PRÁCE — Ing. TOMÁŠ OPRAVIL, Ph.D.

SUPERVISOR

BRNO 2018

Vysoké učení technické v Brně
Fakulta chemická
Purkyňova 464/118, 61200 Brno 12

Zadání bakalářské práce

Číslo bakalářské práce:	
Ústav:	Ústav chemie materiálů
Student(ka):	**Veronika Krahulová**
Studijní program:	Chemie a chemické technologie
Studijní obor:	Chemie, technologie a vlastnosti materiálů
Vedoucí práce	**Ing. Tomáš Opravil, Ph.D.**
Akademický rok:	2017/18

Název bakalářské práce:

Možnosti zvyšování bělosti kaolinu

Zadání bakalářské práce:

Bělost kaolinu hraje zásadní roli ve většině jeho aplikací. Bělost kaolinu je snižována zejména přítomností oxidů železa a titanu. Snížení obsahu železa je základním přístupem při zvyšování bělosti kaolinů a lze jej provádět magnetickou separací popřípadě kyselým loužením. Část železa je však obsažena v takových fázích, které nelze běžnými postupy odstranit. Proto se tato bakalářská práce bude zabývat testováním postupů, které by měly vést k odstranění těchto hůře separovatelných fází.

Termín odevzdání bakalářské práce: 21.5.2018

Bakalářská práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu bakalářské práce. Toto zadání je přílohou bakalářské práce.

Veronika Krahulová Student(ka)	Ing. Tomáš Opravil, Ph.D. Vedoucí práce	prof. RNDr. Josef Jančář, CSc. Ředitel ústavu

V Brně, dne 31. 1. 2018

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
Děkan fakulty

Abstrakt

Tato práce se zabývá problematikou zvyšování indexu bělosti kaolinu. Cílem práce je ověřit možnosti a účinnost mechanického způsobu zvyšování bělosti kaolinu s použitím písku o definované frakci. Tento způsob nelze jako samotný považovat za operaci bělení kaolinu, ale za předúpravu suroviny či za jeden z kroků při navyšování bělosti. Byly testovány různé poměry přidaného písku, se kterým byla vsázka kaolinové suroviny intenzivně míchána po různé časy, mimo to byl testován vliv obsahu vody a celkového objemu vsázky. K charakterizaci připravených vzorků bylo použito několika metod. XRF a XRD analýzy pro stanovení prvkového a fázového složení kaolinové suroviny před a po mechanickém působení písku. Pro stanovení dosažených bělostí, bylo použito metody UV – VIS s reflektancí.

Abstract

This thesis focuses on problematics of increasing the kaolin whiteness index. The aim of the thesis is to verify possibilities and efficiency of the mechanical method of increasing whiteness of kaolin using sand of a defined fraction. This method cannot be considered as a whitening operation of kaolin but as a pre-treatment of the raw material or as one of the steps in increasing the whiteness. There have been tested diverse proportions of added sand with which the batch of kaolin material was intensively mixed for various times. Moreover, there has been tested influence of water and total batch volume. To characterize prepared samples there have been used several methods; XRF and XRD analysis was used to determine the elemental and phase composition of raw kaolin before and after mechanical sand action. The UV - VIS method with reflectance was used to assess the achieved whiteness.

Klíčová slova

Kaolin, kaolinit, plavení kaolinu, bělosti kaolinu, mletí kaolinu, písek.

Key words

Kaolin, kaolinite, floating kaolin, whiteness of kaolin, grinding kaoilin, sand.

KRAHULOVÁ, V. *Možnosti zvyšování bělosti kaolinu*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2018. 37 s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Tomáš Opravil, Ph.D.

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracovala samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citovala. 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 VUT.

.....

Veronika Krahulová

Poděkování

Ráda bych tímto chtěla poděkovat především mému vedoucímu bakalářské práce Ing. Tomášovi Opravilovi, Ph.D. za odborné vedení, čas, který mi byl věnován, cenné rady a korekturu této práce. Dále také mé díky patří i ostatním pracovníkům Fakulty chemické za jejich ochotu a pomoc při práci.

Obsah

1 Úvod 7

2 Teoretická část 8

2.1 Historie kaolinu 8

2.2 Rozdělení a zařazení kaolinů 8

2.2.1 Křemičitany 8

2.2.2 Jílové minerály 9

2.2.3 Kaolinit 9

2.3 Kaolin 10

2.3.1 Ložiska kaolinu 11

2.3.2 Těžba kaolinu 13

2.3.3 Využití kaolinu 13

2.4 Technologie úpravy kaolinu 14

2.4.1 Mechanická separace částic 14

2.4.2 Plavení za sucha 15

2.4.3 Plavení za mokra 15

2.4.4 Ultraplavení 16

2.4.5 Flokulace 16

2.4.6 Purifikace 16

2.4.7 Odvodňování a sušení 18

2.4.8 Bělení kaolinu 18

2.5 Zkoušení vlastností kaolinu 19

2.5.1 Stanovení absolutní bělosti kaolinu 19

2.5.2 Stanovení pH kaolinu 19

2.5.3 Stanovení vlhkosti a hygroskopičnosti kaolinu 19

2.6 Písek 20

3 Experimentální část 21

3.1 Použité suroviny a chemikálie 21

3.2 Postup přípravy kaolinové suroviny plavením 21

3.3 Metoda úpravy kaolinové suroviny mícháním s pískem různých frakcí 21

3.4 Stanovení bělosti kaolinu 22

3.5 Stanovení prvkového složení 23

3.6 Stanovení fázového složení 23
4 Výsledky a diskuze 25
4.1 Stanovení prvkového složení 25
4.2 Stanovení vhodné velikosti částic písku pro jemnou delaminaci kaolinu 26
4.3 Vliv doby míchání na výsledné bělosti kaolinu 28
4.4 Vliv množství vody ku přidanému písku na výsledné bělosti kaolinu 29
4.5 Vliv celkového objemu vsázky na výsledné bělosti kaolinu 30
4.6 Fázového složení vzorků před a po ošetření pískem 32
5 Závěr 34
6 Literatura 35

1 Úvod

Kaolin patří do skupiny jílových minerálů. Jílové minerály jsou důležitou složkou půd a mnoha sedimentárních hornin. Kaolin patří do skupiny fylosilikátů, které mají vrstevnatou strukturu složenou z tetraedricky a oktaedricky uspořádaných molekul. Jílové minerály mají široké využití. Nejčastěji jsou využívány v průmyslu keramickém, stavebním, papírenském, farmaceutickém a v mnoha dalších. Kaoliny se běžně využívají jako plniva do plastů, papíru či ve farmaceutickém průmyslu. Nezanedbatelná je jejich role v keramickém průmyslu a v průmyslu žárovzdorných materiálů, kde se používá především k výrobě mullitu. Česká republika patří mezi největší spotřebitele kaolinu. Území ČR je na ložiska jílových minerálů poměrně bohatá. Významné oblasti, kde se tato ložiska nalézají, jsou především na západě Čech na Karlovarsku, Podbořansku a Plzeňsku. Dále stojí za zmínku ložiska kvalitních žárovzdorných jílů, která se nacházejí ve východní části křídové pánve (oblast hřebečská a březinská). Hlavní zájem této bakalářské práce se bude ubírat ke kaolinovým surovinám, jež jsou těženy a plaveny v oblasti západních Čech, v okolí Božičan.

Kaolin je plastická surovina, která je tvořená převážně kaolinitem. Výskyt ložisek kvalitního kaolinu je v okolí Plzně, Karlových Varů, Kadaně a Podbořan. Těžbou a zpracováním se zabývá Společnost Sedlecký kaolin a.s., která vyrábí Kaolin Sedlec Ia, jenž určuje mezinárodní normu pro kvalitu této horniny v průmyslovém využití při výrobě porcelánu. Dalším velkým zpracovatelem je v rámci ČR společnost Keramost, a.s. Jednou z důležitých vlastností produkovaných kaolinů je bělost, která hraje zásadní roli při použití v průmyslových aplikacích, např. pro papírenský průmysl všechny kaoliny vzhledem k jejich bělosti použít nelze. Z toho důvodu je pozornost, jež se věnuje právě bělostem kaolinů, zcela na místě. Zvyšování bělosti kaolinu závisí na snižování barvících oxidů Fe_2O_3 a TiO_2 (rutilu). Zvýšení bělosti umožní kaolinu mnohostranné využití a zvýšení po jeho poptávce. Tato práce studuje možnosti předúpravy suroviny při zpracování plavením, kdy je k již rozplavené surovině přidáván abrazivní materiál (písek), se kterým je plavená surovina intenzivně míchána. Očekávaným výsledkem této zdánlivě jednoduché operace, je částečná a šetrná delaminace suroviny a uvolnění se části nežádoucích barvících oxidů do plavící vody. Rovněž lze tuto operaci vnímat jako přípravu plavené suroviny před magnetickou separací.

2 Teoretická část

V této části práce jsou uvedeny teoretické poznatky, které byly použity při řešení bakalářské práce.

2.1 Historie kaolinu

Kaolin neboli čínský jíl pochází z čínštiny a znamená vysoký hřeben (Kao-ling). Označuje kopce v jihovýchodní Číně, kde byla původně objevena a používána hlína. V 7. a 8. století byli Číňané první, kteří používali kaolin k výrobě porcelánu. Do Evropy byly vzorky kaolinu poslány francouzským jezuitským misionářem až okolo roku 1700 n. l. jako příklad používaných materiálů při výrobě porcelánu v Číně.

2.2 Rozdělení a zařazení kaolinů

Tato kapitola se zabývá základním rozdělením a zařazením jílových a podobných minerálů. Kapitola je členěna do několika podkapitol.

2.2.1 Křemičitany

Jílové minerály se řadí do skupiny křemičitanů (silikátů), které patří mezi nejrozšířenější nerosty a tvoří cca 75% zemské kůry. Na jejich krystalové stavbě se podílí 57 chemických prvků. Základem stavby jsou anionty $(SiO_4)^{4-}$, které mají tvar čtyřstěnů – tetraedrů, v jejíchž středu je ion křemíku a v rozích čtyři ionty kyslíku. U některých křemičitanů mohou být ionty křemíku Si v tetraedrech zastoupeny hliníkem (Al) – tzv. aluminosilikáty. Dále se místo křemíku mohou vyskytovat prvky: Na, K, Li, Ca, Mg, Fe, Mn, Be, Al, B, Zr, Ti, F, H. Základní systematické rozdělení křemičitanů je znázorněno v tabulce 1. [4]

Tabulka 1: Systematické rozdělení křemičitanů. [4]

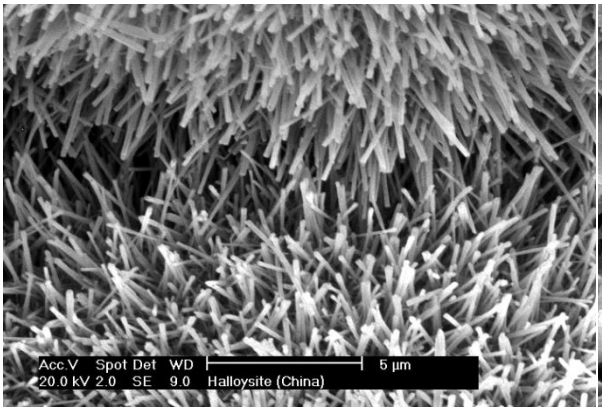
Křemičitany	
Primární Al-křemičitany	Živce Slídy
Sekundární Al - křemičitany	Jílové minerály Zeolity
Primární Mg-Fe-křemičitany	Skupina olivínu Pyroxeny Amfiboly
Druhotné Mg-křemičitany	Skupina serpentinu Chlority
Druhotné Al-křemičitany	Al-křemičitany Granáty
Borokřemičitany	Skupina turmalínu

2.2.2 Jílové minerály

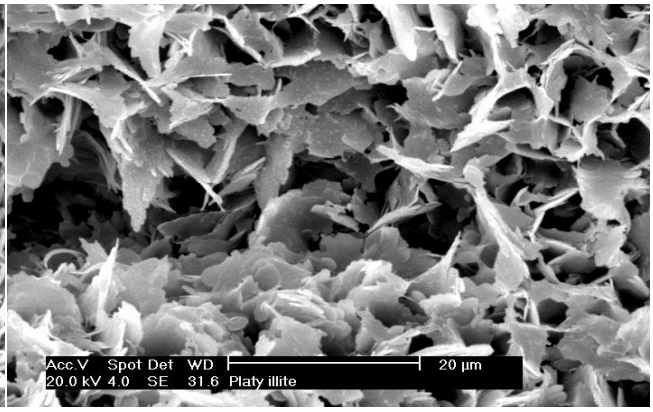
Jílové minerály spadají do skupiny sekundárních Al-křemičitanů a vznikají hlavně při zvětrávání živců. Tvorba jílových nerostů je podmíněna chemickou stránkou matečné horniny a zejména klimatickými poměry. V mírném klimatu je v jílových nerostech poměr $SiO_2.Al_2O_3$ 4:1 a v subtropickém a tropickém klimatu je poměr $SiO_2.Al_2O_3$ 2:1. [4] Mají krystalickou vrstevnatou nebo řetězovou strukturu, která může být různě roztažitelná, což je způsobeno mezivrstevními mezerami, které mají schopnost poutat vodu. Při působení vody zvětšují svůj objem a při vysychání se jílové nerosty smršťují. Schopnost sorpce vody a kationtů závisí jednak na roztažitelnosti krystalové mřížky a jednak na velikosti kationtů. Jílové minerály jsou důležitou složkou zvětralin, sedimentů a zejména půd, ve kterých vytvářejí podstatnou část sorpčního půdního komplexu. Systematicky se jílové minerály dělí podle stavby jejich struktury na dvojvrstevné a trojvrstevné, což je znázorněno v tabulce 2. Dvojvrstevné silikáty jsou takové silikáty, které mají ve své mřížce pravidelně střídající se vrstvy tetraedrů Si-O a oktaedrů Al-(OH). Do dvojvrstevných silikátů je řazen např. halloysit, který je znázorněn na obr. 1. Trojvrstevné silikáty mají v mřížce mezi dvěma vrstvami tetraedrů Si-O vrstvu oktaedrů Al-(OH). Hlavním minerálem je illit na obr. 2. [13]

Tabulka 2: Rozdělení jílových minerálů podle struktury. [13]

Jílové minerály		
Dvojvrstevné	Kaolinit	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$
	Halloysit	$Al_4Si_4O_{10}(OH)_8 \cdot 4\ H_2O$
Trojvrstevné	Motmorillonit	$(Mg,Ca,Na_2)Al_2(Si_4O_{10})(OH)_6 \cdot n\ H_2O$
	Illit	$(KH_3O)Al_2(SiAl)Al_4O_{10}\ (OH)_2$
	Glaukonit	$(K,Na)(Fe^{3+},Al,Mg)_2(Si,Al)_4O_{10}(OH)_2$



Obrázek 1: Struktura halloysitu. [14]



Obrázek 2: Lupínkovitá struktura illitu. [14]

2.2.3 Kaolinit

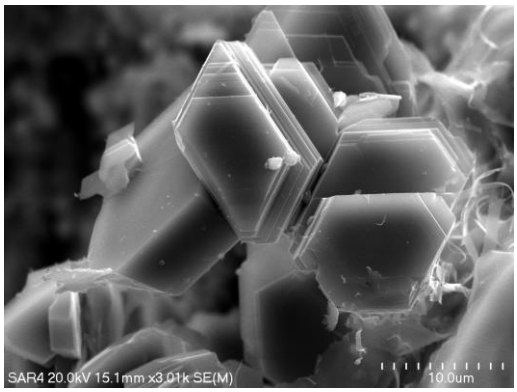
Kaolinit má chemický vzorec $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ a celkové složení je 46,6 % SiO_2, 39,5 % Al_2O_3 a 13,9% H_2O. Jedná se o trojklonný nebo pseudomonoklonný minerál bílé nebo čiré barvy. Šupinková – destičkovitá struktura (hexagonálního tvaru), která je znázorněna na obr. 3, je tvořena z tetraedrů – silikátové skupiny $[SiO_4]^{4-}$ a je vázaná na oktaedry – vrstvu

tvořenou $[Al(OH)_6]^{3-}$, tzv. gibbsitová vrstva. Vazba mezi silikátovou a gibbsitovou vrstvou Si-O-Al je kovalentní a slabá, což způsobuje štěpnost minerálu a jeho měkkost. Voda je v kaolinitu vázaná ve formě hydroxidových skupin a při zahřívání se uvolňuje při teplotě 450–700 °C. Vzniká metakaolinit $Al_2O_3.2SiO_2$ a konečnou fází přeměny je mulit $3Al_2O_3.2SiO_2$ Rozpoložení jednotlivých iontů ve struktuře lze vidět na obr. 4. [14] Kaolinit je základní složkou kaolinů a nejčastějším minerálem v hlínách a jílech. Kaolinit vzniká procesem kaolinitizace, který lze zjednodušeně znázornit rovnicí (1): [4]

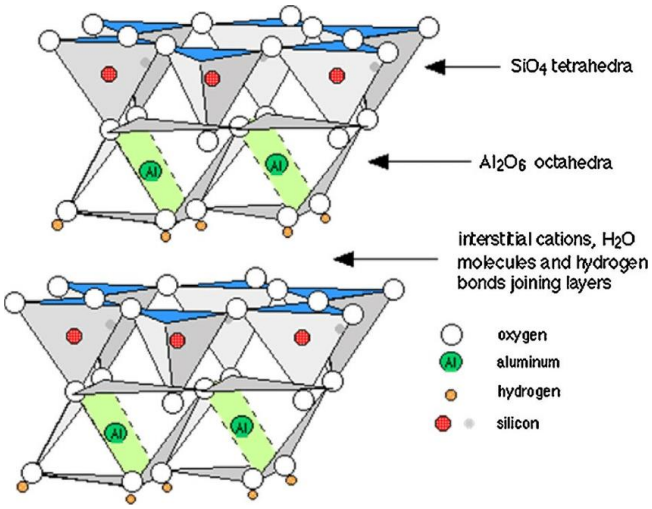
$$K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 + CO_2 + 2H_2O \rightarrow Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O + K_2CO_3 + 4SiO_2 \quad (1)$$

Proces přeměny může pokračovat dále až na diaspor nebo gibbsit, a tyto minerály se pak vyskytují také v ložisku. [6] Reakce je znázorněná rovnicí (2).

$$K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 + CO_2 + 3H_2O \rightarrow 2Al(OH)_3 + K_2CO_3 + 6SiO_2 \quad (2)$$



Obrázek 3: Hexagonální destičky kaolinitu.[14]

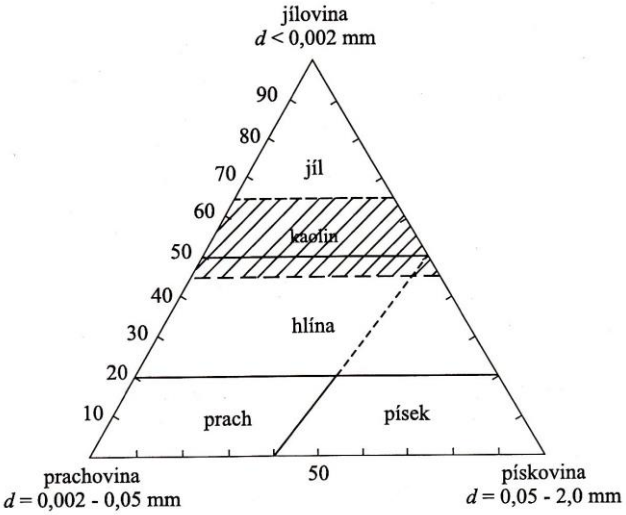


Obrázek 4:Rozpoložení jednotlivých iontů ve struktuře kaolinitu. [15]

2.3 Kaolin

Kaolin je zemina s vysokým obsahem kaolinitu. Obsahuje minerály, které byly přítomny v matečné hornině - sloučeniny železa a titanu a organické zbytky, dále pak příměsi vzniklé při přeměně živce na kaolinit. Kaolin je bílá, nebo světle zbarvená hornina. Kvůli příměsím v kaolinu, především křemenného písku a živce, se zhoršují technologické vlastnosti kaolinu, a proto je nutno jej upravovat plavením na tzv. plavený kaolin. [4] Z granulometrického hlediska jsou kaoliny jemnozrnné plastické suroviny a patří mezi jíly a hlíny. Grafické

znázornění granulometrického složení lze vidět na obr. 3. Z uvedeného obrázku vyplývá, že kaolin je tvořen ze 45 % jílovou složkou, 0–55 % prachovinou a 0–55 % pískovinou. [7]



Obrázek 5: Granulometrické složení kaolinu. [7]

2.3.1 Ložiska kaolinu

Naleziště této suroviny jsou i v České republice. Všechna ložiska v ČR vznikla kaolinitickým zvětráváním živcových hornin. V ČR jsou hlavní oblasti výskytu ložisek na Karlovarsku, v okolí Plzně, Podbořan, Kadaně a na Moravě se ložiska nachází v okolí Znojma.

Obrázek 6: Mapa s ložisky kaolinu evidovaná v České republice (rok 2016). [8]

Karlovarské kaoliny

Karlovarské kaoliny jsou jemnozrnné kaoliny z oblasti okolí KV. Tyto kaoliny jsou z hlediska výroby keramiky nejkvalitnější. Plavené jsou velmi jemnozrnné, 50–60 % částic má velikost menší než 2 μm. Jsou dobře ztekutitelné, tudíž vhodné pro technologii lití. Mají

dostatečně vysokou pevnost v ohybu po vysušení. Barva po výpalu je bílá. [5] Matečnými horninami na Karlovarsku byly autometamorfované a horské žuly.

Kaolin Sedlec

V roce 1924 na kongresu v Kodani byl kaolin Sedlec vyhlášen za světový standart. Jeho hlavní složkou je kaolinit, jehož obsah v plaveném kaolinu dosahuje až 90 %. Mezi hlavní přednosti kaolinu Sedlec patří relativně vysoká plastičnost, která umožňuje dobrou zpracovatelnost za syrova. Je snadno ztekutitelný dostupnými ztekucovadly a obsahuje vysoký obsah Al_2O_3 při nízkém obsahu alkálií dodávající vysokou stabilitu v žáru. Prvotní využití kaolinu Sedlec bylo ve výrobě porcelánu. Kombinace plastičnosti za syrova a vysoké stability v žáru se uplatňuje ve výrobě keramických válečků pro rychlovýpalové pece. Ve výrobě tužek spolu s plastičností hraje významnou roli velmi nízký obsah škodlivin v plaveném kaolinu. To se uplatňuje i při využití kaolinu v kosmetice. [10]

Kadaňské kaoliny

Kaoliny z okolí Kadaně se používají především pro jejich bělost jako plnivo v papírenském průmyslu. Kaoliny vznikly z granulovité ortoruly krušnohorského krystalinika.

Podbořanské kaoliny

Ložiska kaolinů v oblasti Podbořan jsou většinou ložiska sekundární. Plavené kaoliny jsou hůře až obtížně ztekutitelné (pravděpodobně způsobeno vyšším podílem montmorillonitu), ale díky tomu mají vysokou pevnost v ohybu po vysušení. Tyto kaoliny jsou používány jako korekční složky do karlovarský kaolinů při výrobě porcelánu pro zvýšení mechanických vlastností.

Plzeňské kaoliny

Tuto oblast lze rozdělit na severní a jižní, V severní části se kaolin těží v Kaznějově a Horní Bříze. V jižní části se kaolin těží v Chlumčanech. Hrubozrnné plzeňské kaoliny se používají zejména pro výrobu obkladaček, dlaždic a zdravotnické keramiky, v papírenském průmyslu a pro výrobu izolačních minerálních vláken. Surové kaoliny z oblasti Chlumčan mají vysoký obsah nerozloženého živce. Štěrkopísek po jejich vyplavení se označuje jako „pegraf“ a využívá se jako nízkoprocentní živcová surovina.

Znojemské kaoliny

Kaoliny vznikly především z dyjského masivu. Jsou zde vyhodnoceny především jako keramické, méně pro papírenský průmysl.

Světová ložiska

Mezi země s významnými ložisky kaolinu patří Čína. Zde je známo přes 700 ložisek kaolinu s roční produkcí cca 1 milion tun plaveného kaolinu. Další významnou zemí jsou Spojené státy americké. Asi 90 % těžby kaolinu v USA pochází z pásma mezi státem Georgia a Jižní Karolina. Zbylá část těžby se směřuje do oblastí Kalifornie a Floridy, které jsou zdrojem kaolinu pro keramiku, papír a skelná vlákna. V Evropě je pro těžbu kaolinu významné Spojené království. Ložiska kaolinu v Cornwallu patří k nejdůležitějším na světě zásluhou vysoké těžby kaolinizované žuly. Používá se na výrobu papíru, gumy a žárovzdorného materiálu. Mezi další evropské státy s vysokou těžbou kaolinu patří Rusko, Ukrajina a Německo.

2.3.2 Těžba kaolinu

Vytěžený kaolin z ložiska se označuje jako surový kaolin. Je to zemina, která obsahuje 20–80% kaolinitu. Kaolin, který vznikl zvětráním nebo hydrotermálními pochody z různých hornin bohatých živcem, se označuje jako primární kaolin. Tyto tzv. primární kaoliny vzniklé zvětráním živců mohou být v přírodě přemístěny, pak se jedná o kaoliny sekundární. Kaolin se těží běžnými lžícovými bagry. Povrchové doly jsou většinou etážového typu, jež se obvykle nacházejí pod hladinou povrchové vody, kterou je nezbytné odčerpávat. Na dně jámy je natěžený surový kaolin míchán s vodou ve vhodném poměru (35–70 % obsah vodné fáze). Obvykle je suspenze surového kaolinu s podzemní vodou dopravována pomocí potrubí na plavírnu, kde je skladována ve válcových nádržích s mixérem (tzv. blungers). Zde poté dochází k mísení a rozdělování shluků kaolinu na jednotlivé částice.[11][16]

2.3.3 Využití kaolinu

Kaolin se používá pro různé účely a podle toho jsou na surovinu kladeny různé nároky na jeho čistotu a procentuální zastoupení jednotlivých oxidů. Využívá se ve všech odvětvích průmyslu. Je velmi důležitou složkou v keramickém průmyslu - výroba porcelánu a ostatní keramiky. Největší podíl spotřeby plaveného kaolinu je v papírenském průmyslu. Zde se používá jako plnivo a jako nátěrový kaolin na vnější vrstvu křídových papírů. Dále se využívá jako plnivo do gumy, plastů a barev, při výrobě žárovzdorných materiálů a bílého cementu, v kosmetickém, farmaceutickém i potravinářském průmyslu.

Technologická vhodnost kaolinu se posuzuje podle vlastností získaného plaveného kaolinu. V ČR jsou kaoliny rozděleny podle použitelnosti: [9]

Kaolin pro výrobu porcelánu a jemné keramiky

Požadavky kladené na tento typ kaolinu jsou: vysoká čistota, dobrá ztekutitelnost a plasticita, pevnost po vysušení, čistě bílá vypalovací barva (obsah Fe_2O_3 + TiO_2 do 1,6 %) a žárovzdornost min. 1730 °C. Kaolin řídí vlastnosti keramiky a dodává suchou a vypálenou pevnost, rozměrovou stabilitu a hladkou povrchovou úpravu nádoby. Díky vynikajícím dielektrickým vlastnostem a chemické inertnosti kaolinu, jsou vhodné pro porcelánové elektrické izolátory.

Kaolin pro papírenský průmysl

Používá se jako plnivo do papíru. Je zde požadována vysoká bělost za surova a nízké obsahy abrazivních částic. Kaolin používaný jako plnivo v mezerách papírového listu zvyšuje přilnavost inkoustu. Také se používá k pokovování povrchu papírového archu, kde umožňuje ostré fotografické ilustrace a jasně vytištěné barvy. [12]

Kaolin – průmysl barev

Kaolin se používá do barev jako plnivo, protože je inertní a nerozpustný v nátěrovém systému. Má krycí výkon a dává barvě žádoucí tokové vlastnosti.

Výroba metakaolinu

Metakaolin se využívá jako příměs do betonů. Po jeho přidání se zlepšují jeho fyzikální a mechanické vlastnosti. V betonu totiž dochází ke zjemnění pórové struktury, a tím dochází

ke snižování propustnosti betonu a rychlosti pronikání škodlivých iontů. Metakaolin napomáhá ke zvýšení odolnosti betonu, a díky tomu může nahradit jiné dražší příměsi betonu.

Využití speciálních kaolinů

Kaolin titaničitý

Kaolin titaničitý má obsah TiO_2 nad 0,5 %. Lze snížit obsah titanu, a tím pádem nachází tento typ kaolinu využití jako surovina pro výrobu jemné keramiky.

Kaolin živcový

Obsahuje vyšší podíly nekaolinizovaných živců. Tento typ kaolinu se používá především pro keramický průmysl, zejména pro výrobu sanitární a užitkové keramiky.

2.4 Technologie úpravy kaolinu

Surový kaolin lze zpracovávat suchou i mokrou cestou za účelem zvyšování obsahu kaolinitu. Během procesu dochází také k odstraňování příměsí oxidů a hydroxidů obsažené v surovém kaolinu, které mají vliv na výsledné vlastnosti. Postup zpracování kaolinové suroviny je volen individuálně podle jejího charakteru v ložisku. Suché zpracování bylo používáno dříve a dnes od něj bylo téměř upuštěno z několika základních důvodů. Při suché cestě zpracování není možnost ovlivňovat vlastnosti kaolinu, jako jsou reologické vlastnosti nebo jeho index bělosti aj. Úpravu vytěženého kaolinu lze rozdělit do několika kroků: [11][16]

- Mechanická separace částic
- Plavení
- Flokulace
- Purifikace (magnetická separace, použití redukčního činidla, redukční kyselé loužení)
- Odvodňování (sedimentace, odstřeďování, filtrace, sušení)

2.4.1 Mechanická separace částic

Na plavírně je surový kaolin mechanicky separován na potřebné frakce. Pomocí mechanických sil dojde k oddělení hrubých frakcí surového kaolinu (písky, kamenivo) a dodatečnému promísení suspenze. Suspenze, zbavená hrubých frakcí, se dále separuje v hydrocyklonech na základě odstředivé síly. Čím větší je průměr hydrocyklonu, tím jemnější produkt se získá. Cirkulací a odstředivými silami jsou separovány částice těžší než voda (případně hrubší než určitá definovaná částice), která je odváděna z horní části hydrocyklonu, zatímco zahuštěná suspenze s obsahem těžších částic odtéká spodní stranou (příčinou akumulace těžších částic na spodním odtoku je způsobena ztrátou kinetické energie při nárazu částice o stěnu cyklonu). Vzniká tzv. kaolinové mléko, což je řídká kaolinová suspenze, která obsahuje některé příměsi, např. slídu. Dalším krokem separace jsou síta s určitou velikostí ok, které odstraní zbytek nežádoucích příměsí. Síta propouští částice menší než je velikost oka na sítě a slouží především jako kontrolní bod předešlých separátorů. V konečném případě mechanickou separací prochází pouze jemnozrnné částice s velikostí menší než 20 μm.

2.4.2 Plavení za sucha

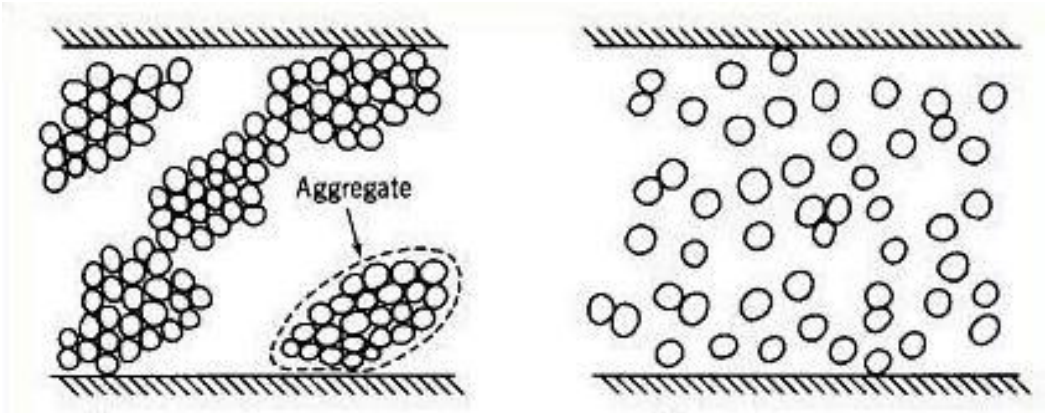
Plavení suchou cestou je nejjednodušší proces. Vlastnosti hotového výrobku závisí do značné míry na vlastnostech surového kaolinu. Zpracování probíhá v zařízení, které je rozdělené na dvě části. V první části zařízení se surový kaolin drtí a v druhé části se nadrcený kaolin rozplavuje. Rozplavení nadrceného kaolinu zprostředkovává proudící vzduch. Jemné částice jsou proudem vzduchu unášeny do sběrných komor. Hrubé částice kaolinu propadávají a vrací se zpět do drtící části přístroje. Takto připravený kaolin je velmi levný, ovšem proces zpracování nedisponuje možnostmi regulovat vlastnosti. [11][17]

2.4.3 Plavení za mokra

Druhý proces je mnohem složitější a nazývá se mokrý proces. Kaolin je po těžbě rozptýlen ve vodě. Po smíchání kaolinu s vodou vzniká stabilní suspendovaná kaše, do které se přidává ještě malé množství dispergačního činidla, jeho množství se pohybuje v rozmezí 1,8–5,5 kg na tunu kaolinu. Známá dispergační činidla jsou: [11][17]

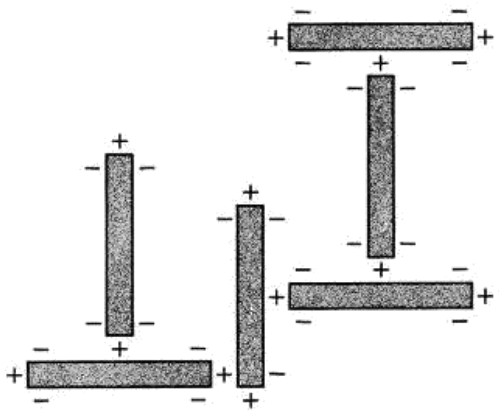
- $Na(PO_3)_n$ – polymetafosfát sodný (známy jako Grahamova sůl), jedná se o směs metafosfátů o polymeračním stupni 30–60
- Na_2SO_3 – vodní sklo, což je vodný roztok křemičitanu sodného
- Organické koloidní polymery – např. polyakrylát sodný

Přídavek dispergačního činidla zajišťuje, aby byly částice od sebe navzájem oddělené a zachovala se individualita jednotlivých částic. V opačném případě by docházelo ke tvorbě vloček nebo velkých agregátů. Níže na obr. 7 lze vidět rozdílné chování částic v suspenzi s použitím dispergačního činidla a bez něj.



Obrázek 7: Chování částic suspenze bez (vlevo) a s přídavkem dispergačního činidla (vpravo). [16]

Důsledkem shlukování částic a tvoření aglomerátů jsou lokální náboje na destičkovitých útvarech kaolinitu. Opačné náboje na jednotlivých krystalech se navzájem přitahují a vytváří agregáty (viz obr. 8). [12][18]



Obrázek 8: Lokální náboje na krystalech kaolinitu. [11]

Pro rozplavení kaolinu jsou využívána dispergační činidla, která po rozpuštění ve vodě poskytují jednomocné kationty (Na^+, výjimečně Li^+). Kationty jsou přitahovány záporným lokálním nábojem na kaolinitu. Tento jev způsobuje, že všechny částice kaolinitu mají stejný náboj a navzájem se odpuzují. Typ a množství použitého dispergačního činidla závisí na chemickém složení surového kaolinu. [11]

2.4.4 Ultraplavení

Základem procesu je rozplavení surového kaolinu s vodním sklem jako dispergačním činidlem. V dalším kroku je přidávána směs borovicového oleje s přídavkem jemně mletého vápence. Z vápence se do roztoku rozpouští malé množství Ca^{2+} iontů. Proces je nutné regulovat, protože v přítomnosti dvojmocných a trojmocných kationtů může docházet k flokulaci suspenze (tvorba agregátů). Pomocí vápenatých iontů se stává povrch borovicového oleje hydrofobní. Vápenaté ionty slouží jako aktivátory pro povrchy oxidů železa. Borovicový olej se selektivně adsorbuje pouze na oxidy železa, resp. titanu. Oxidy potaženy borovicovým olejem mají schopnost přilnout k proudícím vzduchovým bublinkám. Vzduchové bubliny s navázanými nečistotami stoupají na hladinu, kde jsou nečistoty pomocí sběrných komor odstraňovány. Jako nosný minerál je využíván vápenec kvůli své dostupnosti, ekonomické náročnosti a dobré plavící odezvě. [11][17][18]

2.4.5 Flokulace

Rozplavený a profiltrovaný kaolin má vysokou čistotu a je ve vodní suspenzi. Ze suspenze je izolován procesem flokulace, při kterém dochází ke shlukování částic do větších celků a jejich následné sedimentaci. Proces se obvykle využívá pro dosažení vysoké bělosti, 90% a vyšší. Flokulační činidla jsou používány jak anorganické, tak organické. Nejvyšší efektivity je dosahováno použitím anorganického činidla v prvním kroku a po určitém časovém intervalu je přidáváno flokulační činidlo organické. Anorganické flokulační činidla jsou vysoce citlivé na pH a mezi nejznámější patří hydroxid sodný. Organické činidla fungují již při malém množství a dělí se na přírodní a syntetické. [26]-[28]

2.4.6 Purifikace

Proces, při kterém dochází k odstranění nežádoucích složek, se nazývá purifikace. Odstraňování nečistot se může provádět fyzikální (magnetická separace) i chemickou cestou (loužení, bělení, atd.). Obsah nečistot kaolinu ovlivňuje vlastnosti, jako jsou index bělosti,

abrazivita, reologické vlastnosti aj. Mezi hlavní purifikační procesy můžeme zahrnovat redukční kyselé loužení, použití silného redukčního činidla a magnetickou separaci.

Redukční kyselé loužení

Redukční kyselé loužení patří mezi chemické cesty purifikace vedoucí ke zvýšení bělosti kaolinu. Principem je odstraňování rozpustných oxidů železa (hematit, goethit) v kyselém prostředí. Suspenze se okyselí a rozmíchá při pH 2,5–3. [19] Za účelem snížení množství chromogenních látek byly experimentálně i průmyslově použity anorganické (kyselina sírová, kyselina fosforečná atd.) i organické kyseliny (kyselina octová, kyselina mravenčí, kyselina citrónová, kyselina askorbová, kyselina šťavelová atd.) [20][21]

Loužení hydrogensiřičitanem sodným

Suspenze kaolinu je nejdříve okyselena pod pH 3 kyselinou sírovou. Dále je do kyselé suspenze přidáván hydrogensiřičitan sodný, resp. může být přidáván i dithioničitan sodný. Při loužení dochází k redukci železitých iontů na železnaté v přítomnosti silného redukčního činidla. Železnaté ionty pak v kyselém prostředí kyseliny sírové tvoří $FeSO_4$, který je následně odstraněn filtrací. [11][17]

Chlorace

Chlorace je používána především k odstranění železa a titanu z jílových minerálů. Základem procesu je kalcinace pelet v proudu plynného chloru při teplotách mezi 700 a 950 °C. Odstranění nečistot železa a titanu probíhá v důsledku těkavosti příslušných vznikajících chloridů. Proces chlorace probíhá v ochranné atmosféře bez přístupu O_2 a H_2O. Optimální teplota pro odstranění koloidního železa je 850 °C. Při nižších teplotách se zvyšuje reakční doba chlorace. Proces chlorace umožňuje dosáhnout vysoké bělosti kolem 90 %. [22]

Loužení kyselinou fosforečnou

Kyselina fosforečná poskytuje v roztoku H^+ ionty, které následně reagují s oxidem železitým podle rovnice (3). V pozdější fázi výzkumu se zjistilo, že kromě H^+ iontů reagují souběžně s oxidem železitým i PO_4^{3-} ionty. Výsledná rovnice reakce je poté následující (4).

$$6H^+ + Fe_2O_3 \rightarrow 2Fe^{3+} + 3H_2 \quad (3)$$

$$8H^+ + 4PO_4^{3-} + Fe_2O_3 \rightarrow [Fe(HPO_4)_2]^- + [Fe(PO_4)_2]^{3-} + 3H_2O \quad (4)$$

Proces bělení kyselinou fosforečnou probíhá v reakční nádobě opatřené mechanickým míchadlem, zpětným chladičem a termoregulátorem. Bělení v reakční nádobě probíhá při konstantní teplotě 94 °C po dobu 120 minut. [22]

Loužení kyselinou šťavelovou

Kyselina šťavelová je jednou z nejúčinnějších v rámci rozpuštění oxidu železa v jílových minerálech. Kyselina šťavelová velmi málo kontaminuje zpracovaný materiál po kalcinaci, má dobré komplexotvorné vlastnosti a vysokou redukční sílu ve srovnání s jinými organickými kyselinami. Proces loužení kyselinou šťavelovou zahrnuje tři různé procesy, které probíhají současně: adsorpce organické kyseliny na povrchu oxidu železa, neredukční rozpouštění a redukční rozpouštění. [24][25]

Magnetická separace

Magnetickou separací jsou z kaolinové suspenze odstraňovány nežádoucí nositelé Fe a Ti. Separace zahrnuje použití silných magnetů s intenzitou pole v intervalu od 2 do 6 T (Tesla). Kaolinová suspenze je čerpaná přes stlačenou ocelovou matrici, tvořenou z jemných nerezových vláken, která při průchodu kaolinové suspenze odděluje magnetické minerály a umožňuje, aby nemagnetický kaolinit prošel matricí. Magnetický separátor běží periodicky z důvodů nutnosti čistění ocelové matrice od magneticky aktivních minerálů. [11][16]

2.4.7 Odvodňování a sušení

Dalším krokem je separace pevné fáze od kapalné. Nejobvyklejší používanou technologií jsou kalolisy, což je tlaková filtrace přes filtrační tkaninu, která je tvořena buď z impregnované bavlny, nebo ze syntetických vláken. Kalolisy používají filtrační tlak do 20 bar, umožňující dosažení zbytkového obsahu vlhkosti až 26 %. Druhou alternativní možností je použití kontinuální filtrační odstředivky. Sušení probíhá v rozprašovacích sušárnách (princip je založen na rychlém odvodnění jemně rozprašovaných kapek suspenze v proudu teplého sušícího média), fluidních sušárnách (vlhký materiál je sušen ve vznosu – fluidní vrstvě), nebo v rotačních bubnových sušárnách.

2.4.8 Bělení kaolinu

Chemické bělení se používá u takových kaolinů, které obsahují velmi slabě magnetické minerály neoddělitelné ani ve vysokých magnetických polích. Principem bělení je převedení oxidu železa na síran železnatý, viz loužení hydrogensiřičitanem sodným. Cílem je zvýšení bělosti u kaolinů papírenských i keramických. Obecně je znám účinek oxidů železa do žluta. Oxidační bělení je další chemický proces zvyšující bělost kaolinu. Je založeno na principu rozkladu organických složek ozonem, který oxiduje organickou hmotu obsaženou v suspenzi kaolinu. [17]

2.5 Zkoušení vlastností kaolinu

2.5.1 Stanovení absolutní bělosti kaolinu

Dle normy ČSN 72 1089 A Stanovení absolutní bělosti keramických surovin se bělost zkoušené látky zjišťuje porovnáním vzorku s pracovním normálem bělosti na předepsaném přístroji - fotometru. Vyjadřuje se v procentech bělosti základního normálu. Testovací vzorek se upraví mletím na předepsanou velikost a vysuší se při teplotě (110 ± 5) °C. Z upraveného vzorku se jedním ze tří uvedených způsobů připraví 3 zkušební tělesa. Následně se provede kalibrace přístroje a změří se bělost všech tří zkušebních vzorků s přesností 0,1 %. Výsledkem zkoušky je aritmetický průměr z měření bělosti vzorků a zaokrouhlení na 0,1 % vyjádřený v procentech absolutní bělosti. [29]

2.5.2 Stanovení pH kaolinu

Dle normy ČSN 70 1070 A stanovení pH keramických surovin a hmot se stanovuje na základě zkoušky elektromotorického napětí vznikajícího mezi referenční a měřící elektrodou, které jsou ponořeny do suspenze nebo do filtrátu výluhu zkoušeného vzorku. Elektromotorické napětí je závislé na pH vzorku. Orientačně je možné stanovit pH pomocí barevných indikátorů nebo indikátorových papírků. Zkouška se provádí na elektronickém pH-metru s přesností odečtu alespoň 0,05 pH, vysokoohmovou skleněnou elektrodou a nasycenou kalomelovou elektrodou, tlumivými roztoky, z nichž jeden má pH nižší než 7,5 a druhý vyšší než 9,0 nebo vhodnými indikátory s barevnou stupnicí. Testovací vzorek se připraví buď jako suspenze (1 díl vzorku a 6–7 dílů destilované vody), nebo výluh (10 g vzorku a 200 ml destilované vody zahřátá 1 min k varu a poté přefiltrovaná). Na kalibrovaném pH-metru se provede stanovení na připravených vzorcích. Výsledkem je aritmetický průměr ze tří stanovení, zaokrouhlený na 0,1 pH. [30]

2.5.3 Stanovení vlhkosti a hygroskopičnosti kaolinu

Dle normy ČSN 72 1080 A Stanovení vlhkosti a hygroskopičnosti keramických surovin vlhkost zjistí po vysušení vzorku na předepsanou teplotu do ustálené hmotnosti a z rozdílů hmotnosti před sušením a po vysušení se vypočte vlhkost v procentech. Hydroskopičnost se měří tak, že se zvážený vzorek uloží do uzavřeného prostoru nad 5% roztokem kyseliny sírové při teplotě (20 ± 1) °C a po zvlhnutí do rovnovážného stavu se zjistí jeho hygroskopická vlhkost. Testy se provádí v laboratorních sušárnách, na analytických, technických vahách, v exsikátoru s vysoušedlem, v exsikátoru s teploměrem, vlhkoměrem a s běžnými laboratorními pomůckami. Dle normy se dá stanovit analytická, technologická, rovnovážná a hygroskopická vlhkost. [31]

2.6 Písek

Písek je sypký jemnozrnný usazený sediment s porozitou kolem 35 %. Písek obsahuje zrna o velikosti 0,063–2 mm, existuje však řada přechodných typů směrem ke štěrkům, prachům nebo jílům. Písek se dělí podle obsahu prachové nebo jílové frakce, což je znázorněno v tabulce 3. [32]

Tabulka 3: Rozdělení písku podle obsahu prachové nebo jílové frakce. [32]

Nad 50 % usazených zrn	Písek
25–50 % usazených zrn	Prachovitý nebo jílovitý písek
10–25 % usazených zrn	Písčitý prach nebo písčitý jíl
Pod 10 % usazených zrn	Prach nebo jíl

Podle složení se rozlišují křemenné písky, ve kterých zcela převažují křemenná zrna. Při vyšším zastoupení živců vznikají živcové nebo arkózové písky, vyšší podíl slíd a jílových minerálů se označuje termínem jílovité nebo drobovité písky. Speciálními případy jsou glaukonitové písky tzv. černé písky složené převážně z magnetitu, ilmenitu nebo chromitu. [32]

Podle způsobu vzniku rozlišujeme eluviální písky (vznikají zvětráváním různých typů hornin), glacifluviální a glacilakustrinní písky (vznik při součinnosti řek a jezer s ledovci), eloické písky (vznikají eolickou činností v pouštích a stepních oblastech), mořské, jezerní a říční písky. [32]

3 Experimentální část

3.1 Použité suroviny a chemikálie

Kaolinová surovina, Karlovarsko
Hydroxid vápenatý $Ca(OH)_2$
Voda z vodovodního řadu Karlovy Vary
Jemný písek (velikost zrn 0,06-0,2 mm)
Střední písek (velikost zrn 0,2-0,6 mm)
Hrubý písek (velikost zrn 0,6-2 mm)

3.2 Postup přípravy kaolinové suroviny plavením

Navážka 300 g surového kaolinu byla přisypána do nádoby se 3 litry vody. Vzniklá směs byla ručním mixérem míchána při nejvyšších otáčkách dostatečnou dobu, aby došlo k úplnému rozmělnění suroviny. Po dokonalém promíchání byla suspenze přelita přes síto s velikostí ok 63 µm, na kterém byly zachyceny největší nečistoty kaolinové suroviny (písky, štěrky, aj.). Vzniklá čistější suspenze byla znovu přelita přes druhé síto s velikostí ok 40 µm. K suspenzi kaolinu bylo přilito 5 litrů čisté vody a následně bylo přidáno 12 g hydroxidu vápenatého (flokulační činidlo). Po přidání flokulačního činidla byla kaolinová suspenze ponechána 12 hodin sedimentovat. Po uplynutí doby byl produkt dekantován a vysušen v laboratorní sušárně při 105°C. Vysušený produkt byl rozetřen ve třecí misce a uložen v nádobě na další použití.

Obrázek 9: Rozplavená kaolinová suspenze před vložením do sušárny.

3.3 Metoda úpravy kaolinové suroviny mícháním s pískem různých frakcí

Tato práce se zabývá zvýšením bělosti kaolinu mechanickým mícháním kaolinové suroviny s pískem, proto bylo důležitým aspektem zjištění správné frakce písku.

Navážených 100 g kaolinu bylo spolu s určitým objemem vody jemně promícháno v rychloběžném míchadlu značky KitchenAid. Bylo přidáno potřebné vypočítané množství písku různé frakce a směs byla míchána při nejvyšších otáčkách různou dobu. Po uplynutí doby míchání byly ke směsi přility 3 litry vody a celý objem směsi byl přelit přes síto s velikostí ok 25 µm. Vzniklá suspenze byla ponechána k sedimentaci, poté byla dekantována a byla vložena do sušárny při 105 °C. Vysušené produkty byly rozetřeny ve třecí misce

a 5 gramů každého vzorku bylo vloženo do žíhacích misek. Misky byly uloženy do pece k výpalu v režimu ramp 10 °C/min, T = 1090 °C, čas 120 min (doba výdrže na T).

Obrázek 10: Rychloběžné míchadlo zn. KitchenAid pro míchání směsi.

Obrázek 11: Vyplavené vzorky v žíhacích miskách.

3.4 Stanovení bělosti kaolinu

Stanovení indexu bělosti je založené na měření reflektance. Reflektance je charakterizující schopnost materiálu odrážet dopadající záření. Odrazivost je závislá na dopadajícím záření a jeho úhlu, vlnové délce, frekvenci, polarizaci světla, na druhu materiálu, struktuře a povrchu. [34]. Měření bělosti bylo prováděno na přístroji UV-VIS spektrometru Cary 60 doplněný reflektanční jednotkou DRA viz obr. 12 a 13. Byly měřeny veličiny R_{457}-D65 (dle ISO 2470–2:2008) a R_{457}-C (odpovídá normě ČSN 72 1089 a ISO 2470–1:2016).

Veličiny R_{457}-D65 a R_{457}-C se liší zdrojem světla. Oba dva zdroje světla se řadí mezi formálně definována a změřena mezinárodní organizací pro osvětlení – CIE. Zdroj D65 je nejčastěji používaný s teplotou chromatičnosti 6504 K a charakterizuje průměrné denní světlo s určitým podílem UV záření. Zdroj osvitu C CIE definuje jako zdroj s umělým denním světlem bez ultrafialové vlnové délky.

Podstatou UV-VIS spektrometrie je absorpce ultrafialového a viditelného záření (200–800 nm) zředěnými roztoky molekul. Při absorpci dochází k excitaci valenčních elektronů, které jsou v molekulových orbitalech. Metoda spočívá v měření prošlého zářivého toku. Prošlý zářivý tok je ochuzen o odražené, rozptýlené a absorbované záření. Předpokládá se, že rozhodující část úbytku připadá na jeho absorpci. [33] Látky, které absorbují jen záření s vlnovou délkou menší než 380 nm, se projevují jako bezbarvé. Zatímco látky, které absorbují záření vlnové délky v rozsahu 380–770 nm se projevují jako barevné. Na samotné

měření byly vzorky připraveny tak, že byly pomlety v mlýně IKA 10 po dobu 40 s. Následně byly nadávkovány do PMMA kyvety a 30 s setřepávány. Před samotným měřením se proces setřepávání zopakoval.

Obrázek 12: UV-VIS spektrometr Cary 60.

Obrázek 13: Reflektanční jednotka DRA.

3.5 Stanovení prvkového složení

Prvkové složení vzorku bylo testováno na ručním spektrometru Delta Professional viz obr. 14, který je založený na měření rentgenové fluorescenční spektrometrie (XRF). XRF měří a vyhodnocuje sekundární rentgenové záření emitované vzorkem, který byl ozářen primárním rentgenovým zářením. Druh přítomných prvků se zjišťuje pomocí vlnových délek charakteristických čar ve spektru pomocí tabulek a procentuální zastoupení prvků je určeno z intenzity čar. Vzorky pro XRF byly připraveny pomletím v mlýně IKA 10 (40s) a nadávkováním do formy s průhledným dnem. Surovina byla setřepána, aby vytvořila celistvou plochu.

Obrázek 14: Spektrometr Delta Professional.

3.6 Stanovení fázového složení

Fázové složení bylo stanoveno pomoci rentgenové difrakční analýzy (XRD). Metoda patří mezi základní způsoby užívané pro určování krystalické struktury a jejich jednotlivých fází. Technika je založená na interakci rentgenového záření s elektrony atomů vyskytující se v pružném (bezfotonovém) rozptylu. Díky pravidelnému periodickému uspořádání atomů v krystalické fázi dochází po rozptylu a následné interferenci rentgenového záření ke vzniku difrakčních maxim, jejichž poloha, intenzita a tvar závisí na druhu atomů a jejich uspořádání v prostoru, které jsou charakteristické pro daný krystalický útvar. [36] K difrakci dochází v případě, jestliže je splněna Braggova podmínka (5).

Braggova rovnice:

$$2d \sin \theta = n\lambda, \quad n = 1,2,3, \ldots \tag{5}$$

d……vzdálenost mezi mřížkami
θ…… úhel dopadajícího záření do roviny mřížky
λ…… vlnová délka záření

Měření bylo provedeno na rentgenovém difraktometru Empyrean viz obr. 15. Vzorky byly před měření rozemlety v ocelové misce na vibračním mlýnu.

Obrázek 15: Rentgenový difraktometr Empyrean.[36]

4 Výsledky a diskuze

4.1 Stanovení prvkového složení

Pro snazší vyhodnocení rentgenové difrakční analýzy bylo provedeno bezkalibrační stanovení prvkového složení práškové suroviny (kvalita) metodou XRF. Analýze byly podrobeny dva vzorky. První vzorek byl rozplavený kaolin (postup přípravy je uvedený v kapitole 3.2) a vypálený na teplotu 1090 °C po dobu 120 minut, bez použití písku. Druhý vzorek byl vypálený kaolin po provedení delaminace působením písku při míchání (postup popsán v kapitole 3.3). Výsledky rentgenové fluorescenční spektrometrie jsou uvedeny v tabulce 4. Jelikož analýza byla uskutečněna bez kalibrace a bez standardů, lze považovat za odpovídající pouze kvalitativní složení vzorků. Přepočtené oxidy se mohou odlišovat od skutečnosti, ovšem trendově lze vzorky mezi sebou srovnávat.

Tabulka 4:Výsledky rentgenové fluorescenční spektrometrie.

	Rozplavený kaolin bez přídavku písku	**Kaolin míchaný s pískem**
Složka (prvek přepočtený na oxid)	Množství (%)	
Al_2O_3	33,5	39,8
SiO_2	53,4	65,3
K_2O	1,0	1,0
CaO	2,7	3,7
TiO_2	0,6	0,6
Fe_2O_3	2,1	1,7

Vzorek, jež byl podroben procesu míchání s pískem, obsahuje větší množství SiO_2, což je způsobeno jemnými částicemi pravděpodobně z otěru přidaného písku. Dále za zmínku stojí i nižší obsah železa, což je pozitivní zjištění.

4.2 Stanovení vhodné velikosti částic písku pro jemnou delaminaci kaolinu

Pro nastavení experimentů, které povedou k vyhodnocení vlivu jemné delaminace kaolinu pomocí intenzivního míchání kaolinu s pískem, bylo nejprve nutné vybrat vhodnou frakci písku pro další experimenty. K předem rozplavenému kaolinu (příprava je uvedena v kapitole 3.2), byly přidávány vždy stejné navážky písků s různou velikostí částic, všechny vzorky byly následně míchány na míchačce KitchenAid po dobu 3 minuty a intenzitě míchání 220 otáček/min. Následně byly experimenty vyhodnoceny. Složení testovaných suspenzí je uvedeno v tabulce 5, použité písky jsou uvedeny v tabulce 6.

Tabulka 5: Složení suspenzí

Kaolin (g)	100	100	100	100
Voda (ml)	1000	1000	1000	1000
Písek (g)	55	110	220	440
Písek (hm %.)	5	10	17	29
Doma míchání (min)	3	3	3	3

Tabulka 6: Použité písky v experimentu dle normy ČSN 72 1200a ČSN EN 196-1

Písek	**Velikost zrn (mm)**
Jemný písek	0,06-0,2
Střední písek	0,2-0,6
Hrubý písek	0,6-2

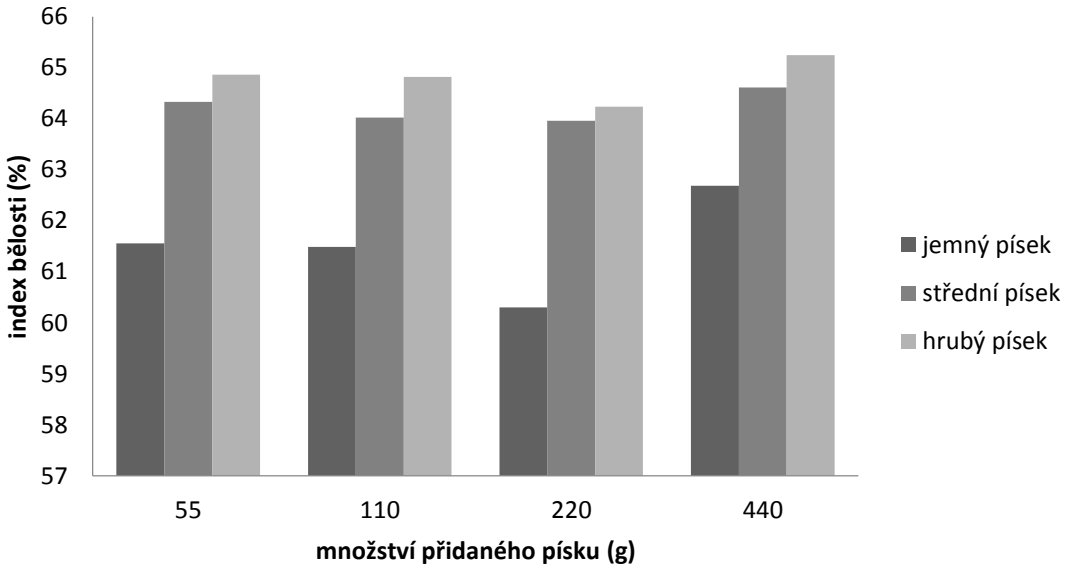
Vyhodnocení:

Vzhledem ke skutečnosti, že barevné rozdíly byly po separaci, vysušení a provedení výpalu kaolinu viditelné pouhým okem, viz obrázek 16, byl pro další experimenty zvolen hrubý písek dle ČSN 72 1200 a ČSN EN 196-1. Následné testování bělosti vzorků, podle metody popsané v kapitole 3.4, potvrdilo, že mícháním suspenze s hrubým pískem má největší vliv na zvyšování indexu bělosti, viz obrázek 17 s grafickým znázorněním závislosti indexu bělosti na různé frakci písku. V tomto experimentu byly indexy bělosti testovány s osvitem C, a to z důvodu potvrzení nejlepší frakce písku. Výsledky stanovené aritmetickým průměrem z 8 měření bělosti R_{457} – C jsou znázorněny v tabulce 7.

Obrázek 16: Bělost vypáleného kaolinu obsahující jemnou frakci písku (vlevo), střední frakci písku (uprostřed) a hrubou frakci písku (vpravo).

Tabulka 7: Výsledky indexu bělosti s různou frakcí a množství písku.

Frakce písku	Množství přidaného písku (g)	Index bělosti $R_{457} - C$ (%)
Jemný písek (velikost zrn 0,06–0,2 mm)	55	61,6
	110	61,5
	220	60,3
	440	62,7
Střední písek (velikost zrn 0,2–0,6 mm)	55	64,3
	110	64,0
	220	64,0
	440	64,6
Hrubý písek (velikost zrn 0,6–2 mm)	55	64,9
	110	64,8
	220	64,2
	440	65,2



Obrázek 17: Závislost indexu bělosti na množství a frakci písku.

4.3 Vliv doby míchání na výsledné bělosti kaolinu

Po zjištění vhodné frakce písku bylo důležité zjistit, jaká doba míchání má největší vliv na delaminaci struktury kaolinu. Byly připraveny 3 vzorky s obsahem 100 g kaolinu, 500 g písku a 500 ml vody. Postupně byly vzorky míchány v míchačce KitchenAid po dobu 3, 5 a 10 minut při intenzitě míchání 220 otáček/min. Přesné složení směsi a doba míchání je uvedena v tabulce 8.

Tabulka 8: Složení směsi pro zjištění vhodné doby míchání.

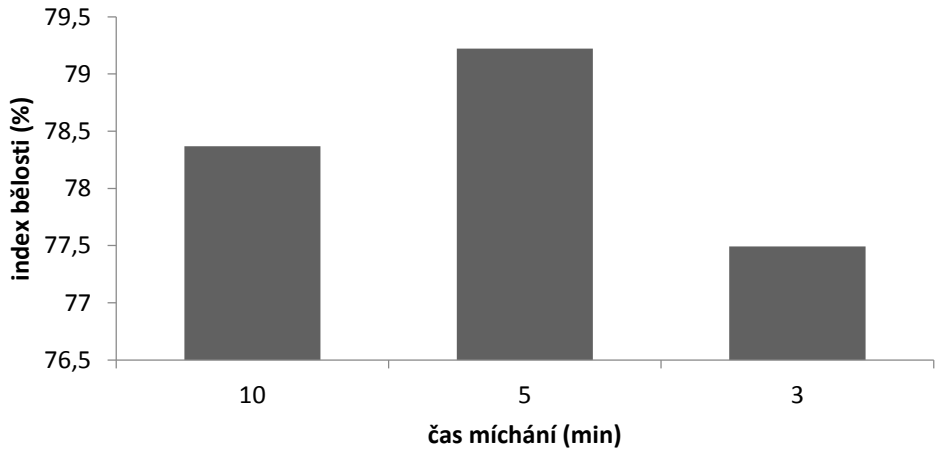
Doba míchání (min)		3	5	10
Složení suspenze	Kaolin (g)	100	100	100
	Voda (ml)	500	500	500
	Písek (g)	500	500	500
	Písek (hm. %)	46	46	46

Vyhodnocení:

Průměrné výsledky stanovení indexu bělosti s osvitem D65 na základě doby míchání jsou uvedeny v tabulce 9. Z dat byla sestavena grafická závislost (Obr. 18) indexu bělosti na době míchání. Z obrázku 17 vyplývá, že ideální dobou pro šetrnou delaminaci mícháním s hrubým normovým pískem v přídavku 46 % hmot. (vztaženo na celou vsázku včetně vody, 1100 g) je ideální doba míchání 5 minut. Z toho důvodu byly ostatní experimenty prováděny stejnou dobu, 5 minut.

Tabulka 9: Výsledky indexu bělosti v závislosti na době míchání.

Doba míchání (min)	Index bělosti R_{457} – D65 (%)
3	78,4
5	79,2
10	77,5



Obrázek 18:Závislost indexu bělosti na čase míchání suspenze.

4.4 Vliv množství vody ku přidanému písku na výsledné bělosti kaolinu

Jako další experiment byla zjišťována závislost indexu bělosti na množství přidané vody do suspenze. Jako testovací podmínky bylo zvoleno: navážka 100 g kaolinu a množství meliva (písku) 500 g. Všechny vzorky byly míchány po dobu 5 minut s 220 otáčkami za minutu a s různými přídavky vody dle tabulky 10.

Tabulka 10: Navážky a doba míchání suroviny.

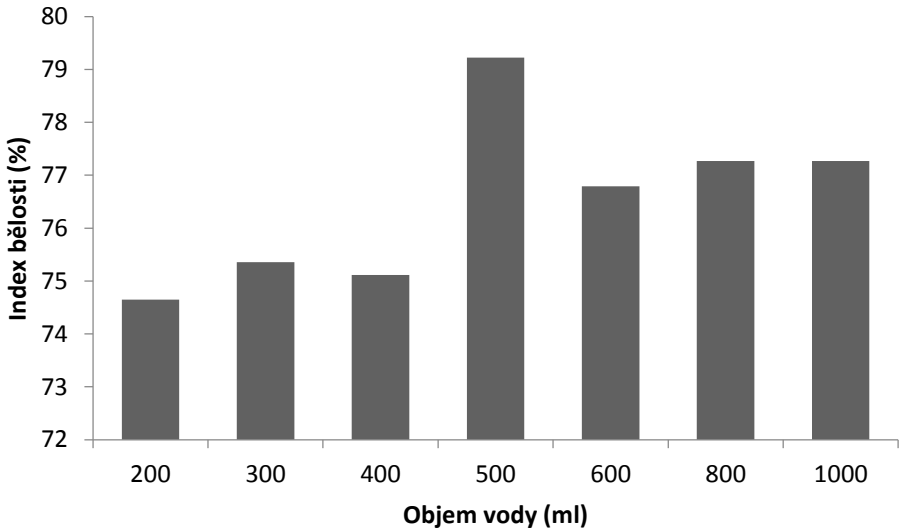
Kaolin (g)	100	100	100	100	100	100	100
Voda (ml)	1000	800	600	500	400	300	200
Písek (g)	500	500	500	500	500	500	500
Písek (hm. %)	31	36	42	46	50	56	63
Doba míchání (min)	5	5	5	5	5	5	5

Vyhodnocení:

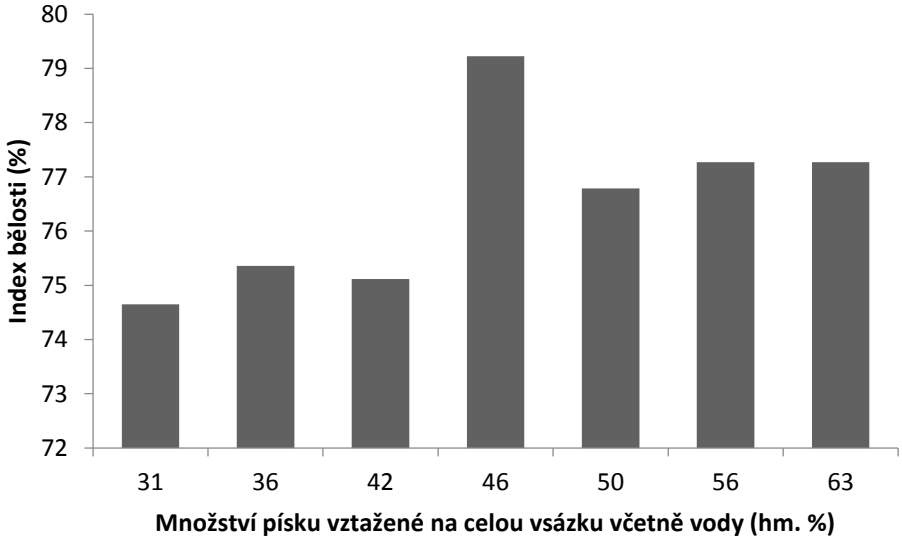
Z proběhlého experimentu se dá vyvodit, že největší index bělosti R_{457} – D65 je u směsi s přidáním vody v poměru s pískem 1:1. Výsledky zobrazující tuto skutečnost jsou znázorněny v tabulce 11. Závislost indexu bělosti na přidaném objemu vody ku množství písku je znázorněna na obrázku 19. Z grafu vyplývá, že snižováním objemu vody a množství písku, tedy zvyšováním hustoty suspenze má negativní vliv na index bělosti, který je v těchto případech velmi nízký. V opačném případě, při zvyšování hustoty suspenze, je index bělosti větší, ale stále menší než při poměru vody s pískem 1:1. Na obrázku 20 je vyobrazena grafická závislost indexu bělosti na hmotnostních procentech přidaného písku, vztažených na celou vsázku včetně vody.

Tabulka 11: Výsledky indexu bělosti v závislosti na přidaném objemu vody ku písku.

Objem přidané vody (ml)	Index bělosti R_{457} – D65 (%)
1000	77,3
800	77,3
600	76,8
500	79,2
400	75,1
300	75,4
200	74,7



Obrázek 19: Závislost indexu bělosti na množství přidané vody ku množství písku v mleté suspenzi.



Obrázek 20: Závislost indexu bělosti na množství přidaného písku do celé sázky včetně vody.

4.5 Vliv celkového objemu vsázky na výsledné bělosti kaolinu

V předchozím experimentu byl stanoven jako vhodný poměr písek : voda pro všechny vzorky 1 : 1. Jako další bylo zjišťováno, jak bude ovlivněn index bělosti s měnícím se celkovým objemem vsázky vůči použitému míchadlu i nádobě. Testovány byly vzorky s obsahem 500 g, 600 g, 700 g, 800 g a 1000 g písku, stejným množstvím vody a 100 g kaolinu. Přesné složení všech testovaných směsí je uvedeno v tabulce 12.

Tabulka 12: Přesné navážky písku a objemy vody.

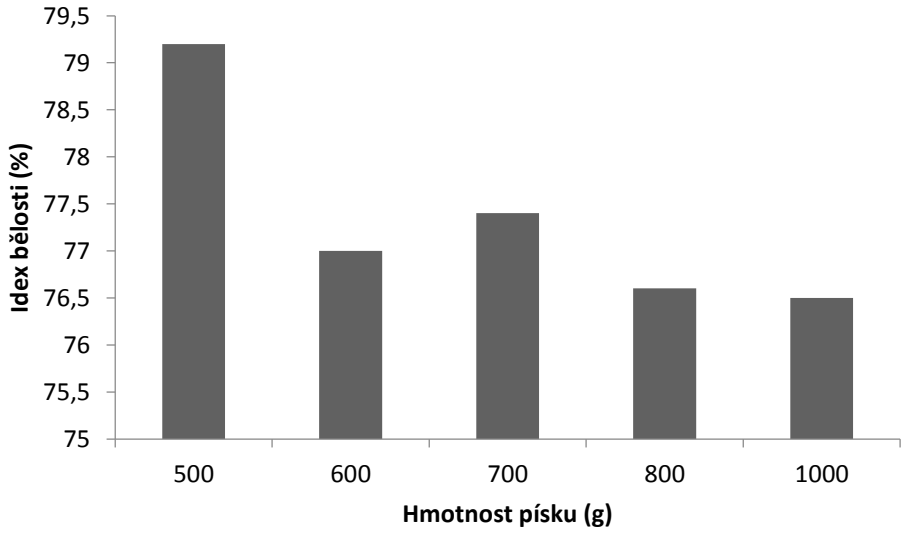
Kaolin (g)	100	100	100	100	100
Voda (ml)	500	600	700	800	1000
Písek (g)	500	600	700	800	1000
Písek (hm. %)	46	46	47	47	48
Doba míchání (min)	5	5	5	5	5

Vyhodnocení:

Průměrné výsledky stanovení jsou zobrazeny v tabulce 13. Z výsledků vyplývá, že největší index bělosti má vzorek s přidanými 500 g písku, toto množství písku se zdá jako optimální. Při překročení ideálního množství přidaného písku dochází k tomu, že pískové částice se melou samy o sebe a kaolin je díky tomu pouze přemílán a nedochází k jemné delaminaci. Výsledky byly znázorněny graficky na obrázku 21.

Tabulka 13: Výsledky indexu bělosti v závislosti na množství přidaného písku.

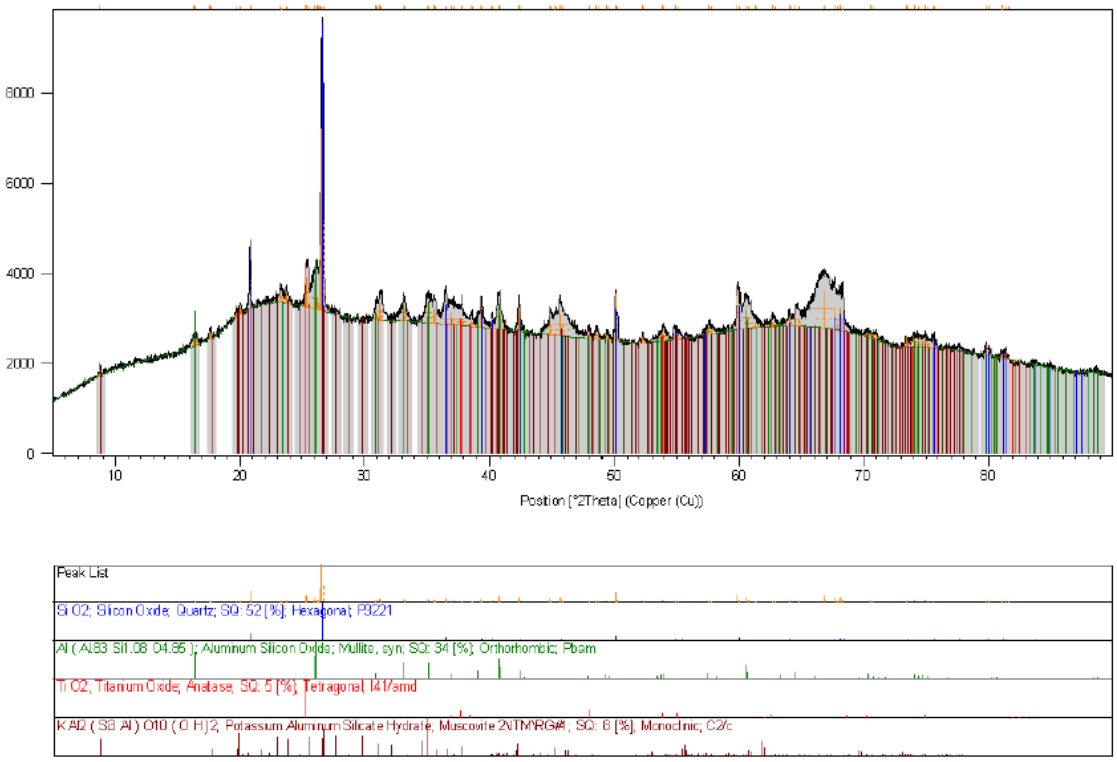
Množství přidaného písku	Index bělosti (%)
500	79,2
600	77,0
700	77,4
800	76,6
1000	76,5



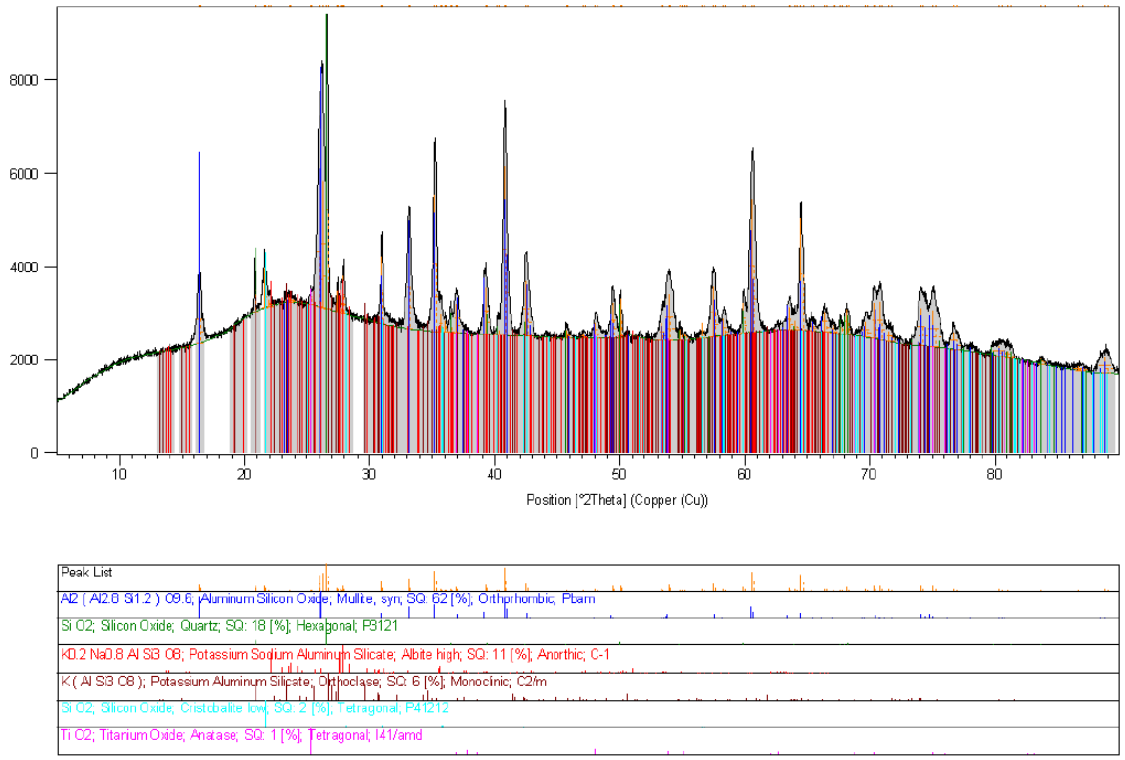
Obrázek 21: Graf závislosti indexu bělosti na množství přidaného písku.

4.6 Fázového složení vzorků před a po ošetření pískem

Metodou práškové rentgenové difrakce bylo zjištěno fázové složení vzorků. Na obr. 20 je záznam z XRD analýzy, pod difraktogramem je uvedeno fázové složení vypáleného rozplaveného kaolinu, v tomto případě se jedná o vzorek bez mletí kaolinové suroviny s pískem. Na obr. 21 jsou totožné údaje pro vzorek kaolinu rovněž po výpalu, avšak upravený mletím s pískem. Cílem této analýzy bylo posoudit, jak velké množství písku se při mletí omele do kaolinu.



Obrázek 22: Spektrum znázorňující fázové složení vypáleného rozplaveného kaolinu.



Obrázek 23: Spektrum odpovídající fázovému složení vypáleného kaolinu po působení jemné delaminace pískem.

Fázové složení odpovídá operaci, jež byla se vzorky prováděna. Graf znázorňující vzorek, který byl míchán s pískem, ukazuje, že je zde obsah písku vyšší, než u vzorku, který s pískem míchán nebyl. Procenta uvedená u jednotlivých fází pod difraktogramem lze brát v úvahu pouze orientačně, neboť analýza byla měřena bez kalibrace a přidaného standartu. Oba vzorky jsou po vypálení a mají odpovídající fázové složení, vymizel illit a vznikl mullit.

5 Závěr

Cílem práce bylo ověřit možnosti zvýšení bělosti kaolinu pomocí jemné delaminace intenzivním mícháním s pískem. Na experimenty byl použit normový písek, celkem byly testovány tři frakce písku – jemná, střední a hrubá. Bylo zjištěno, že nejlepší účinek měla hrubá frakce písku. Dále bylo zjištěno, že při zvyšování obsahu přidaného písku vůči kaolinu v poměrech 1:2, 1:1, 2:1, 4:1 se osvědčil pouze hrubý písek, u kterého byly následně změřené indexy bělosti nejvyšší, a současně s mírně rostoucím trendem vzhledem ke zvyšujícímu se poměru písek – kaolin. Vzhledem k horším výsledkům byly z dalších pokusů vyloučeny jemná a střední frakce. Ke všem dalším experimentům byla použita už jen hrubá frakce (0,6–2,0 mm) písku.

V následujícím experimentu byla testována doba míchání, při které bylo identifikováno největší navýšení bělosti. Konkrétně byla testována doba míchání 3, 5 a 10 minut. Bylo určeno, že nejlepší dobou míchání je 5 minut. Z toho důvodu byly všechny další experimenty prováděny stejnou dobu, 5 minut.

Dále byl studován vliv množství přidaného hrubého písku vůči vodě v suspenzi na výslednou bělost kaolinu. Bylo zjištěno, že ideálním poměrem písek voda při obsahu 100 gramů kaolinu v suspenzi je poměr 1:1. Zvyšováním či snižováním tohoto poměru docházelo vždy ke snížení hodnoty indexu bělosti. Díky tomuto poznatku se dále studoval vliv celkového objemu vsázky při zachování stejného poměru voda – písek a stejného množství upravovaného kaolinu.

Následně bylo zjišťováno, jaké množství suspenze voda-písek je potřeba přidat ke 100 gramům kaolinu, aby byl bělící proces co nejefektivnější. Bylo experimentálně ověřeno, že ideální složení vsázky je 500 g hrubého písku a 500 ml vody na 100 gramů kaolinu.

Nejlepších výsledků bylo dosaženo u kaolinové suspenze, která se skládala ze 100 g kaolinu, 500 g hrubého normového písku a 500 ml vody. Směs byla míchána 5 min při intenzitě 2200 otáček za minutu. Index bělosti tohoto vzorku byl po úpravě výpalem stanoven na 79,2 % (R_{457} – D65). Bělost vypáleného rozplaveného kaolinu bez úpravy mícháním s pískem byla stanovena na 72% (R_{457} – D65). Celkový nárůst indexu bělosti kaolinu pomocí jemné delaminace mícháním suroviny s pískem byl 7,2 %.

Práce potvrdila, že působením intenzivního míchání kaolinové suroviny s pískem dochází ke znatelnému zvýšení indexu bělosti. Tato operace se dá využít jako krok předúpravy kaolinové suroviny před magnetickou separací či kyselým loužením. Tím může výrazně ovlivnit výsledný index bělosti, a tak přispět ke zvýšení využití kaolinu v praxi. Nevýhodou této předúpravy je následná separace přidaného písku. Proto by se další část studie této operace měla zabývat metodami separace písku například zapojením hydrocyklon do konečného separačního procesu. Rovněž lze konstatovat, že vzhledem ke stále se zvyšujícím požadavkům na bělosti kaolinu, je řešené téma aktuální a v budoucnu bude zcela jistě řešeno.

6 Literatura

[1] MELKA, Karel a Martin ŠŤASTNÝ. *Encyklopedický přehled jílových a příbuzných minerálů*. Praha: Academia, 2014. Neživá příroda. ISBN 978-80-200-2369-8.

[2] Mineralogy, Petrology, and Geochemistry Across the Curriculum: Teaching Clay Mineralogy [online]. [cit. 2017-12-20]. Dostupné z: https://serc.carleton.edu/NAGTWorkshops/mineralogy/clay_mineralogy.html

[3] SRAVANTHI, Loganathan. *An Overview of Polymer/Clay Nanocomposites* [online]. , 42 [cit. 2017-12-20]. Dostupné z: https://www.researchgate.net/publication/312222191_An_Overview_of_PolymerClay_Nanocomposites

[4] BAJER, Aleš, Aleš KUČERA a Valerie VRÁNOVÁ. Geologie. Brno: Mendelova univerzita v Brně, Lesnická a dřevařská fakulta. CZ.1.07/2.2.00/28.0018. Dostupné také z: https://akela.mendelu.cz/~xcepl/inobio/skripta/Geologie_skripta.pdf

[5] Dancer, W.S., Handley, J.F. & Bradshaw, A.D. Plant Soil (1977) 48: 153. https://doi.org/10.1007/BF00015165

[6] HERAINOVÁ, Marcela. *Keramické suroviny a jejich úprava*. Praha: Silikátový svaz, 2002. Učebnice pro střední odborné školy (Silikátový svaz). ISBN 80-903-1132-6

[7] HANYKÝŘ, Vladimír. Technologie keramiky. Hradec Králové: Vega, 2000. ISBN 80-900-8606-3

[8] Surovinové zdroje České republiky: nerostné suroviny, Ročenka 2016. Praha: Ministerstvo životního prostředí České republiky, 2016. ISBN 978-80-7075-920-2

[9] PETRŽELKA, Josef a Václav HANUS. *Těžba a úprava silikátových surovin*. Praha: Silikátový svaz, 2013. ISBN 978-80-86821-71-9.

[10] Sedlecky-kaolin. Sedlecky-kaolin [online]. Božičany: Sedlecký kaolin a.s, 2008 [cit. 2017-12-22]. Dostupné z: http://www.sedlecky-kaolin.cz/cz/kaolin-bentonit-kerastuk/

[11] Atef Helals. Kaolin Wet-Processing [online]. Atef Helal, 2012 [cit. 2017-02-09]. Dostupné z: http://atef.helals.net/mental_responses/misr_resources/kaolin-wetprocessing.htm

[12] SOKOLÁŘ, Radomír. Žárovzdorné jíly v ČR a metodika posuzování jejich vlastností. Brno: Akademické nakladatelství CERM, 2012. ISBN 978-80-7204-817-5.

[13] MATYÁŠEK (MASARYKOVA UNIVERZITA), Jiří a Miloš SUK (MASARYKOVA UNIVERZITA). Jílové minerály. *Přehled minerálů a horni: Určeno studentům učitelství na základních a středních školách* [online]. Brno: Masarykova univerzita, 2007 [cit. 2018-02-25]. Dostupné z: https://is.muni.cz/elportal/estud/pedf/js07/mineraly/materialy/min_silikaty/fylosilikaty_jilove.html

[14] Mineralogical Society of Great Britain & Ireland [online]. United Kingdom: Mineralogical Society of Great Britain & Ireland, 2017 [cit. 2018-02-25].

[15] LOWER, Stephen. The Earth's crust. LibreTexts: Geoscience [online]. United States: MindTouch®, \n [cit. 2018-02-25]. Dostupné z: https://geo.libretexts.org/Core/Geochemistry/The_Earth_and_its_Lithosphere/The_Earth's_crust

[16] MURRAY, Haydn H. Applied clay mineralogy: occurrences, processing and application of kaolins, bentonites, palygorskite-sepiolite, and common clays. Boston: Elsevier, 2007. ISBN 04-445-1701-4.

[17] KOGEL, Jessica Elzea. Industrial minerals: commodities, markets, and uses. 7th ed. /. Littleton, Colo.: Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, c2006. ISBN 978-087-3352-338.
[18] FUERSTENAU, Maurice C., Graeme J. JAMESON a Roe-Hoan. YOON. *Froth flotation: a century of innovation*. 7th ed. /. Littleton, Colo.: Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, c2007. ISBN 08-733-5252-1.
[19] Veglio, F.; Passariello, B.; Toro, L.; Marabini, A. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1996**, *35*, 1680-1687
[20] Ambikadevi V.R., Lalithambika M., *App. Clay Science*, **2000,** *16*, 133-145
[21] Martínez Luévanos A., Rodríguez Delgado M.G., Uribe Salas A., Carrillo Pedroza F.R., Osuna Alarcón J.G.,*App. Clay Science*, **2011**, *51*, 473–477.
[22] GONZÁLEZ, J.A. a M. del C. RUIZ. Bleaching of kaolins and clays by chlorination of iron and titanium. *Applied Clay Science*. 2006, **2006**(3-4), 219-229
[23] Zhang, Z.; Li, J.; Li, X.; Huang, H.; Zhou, L.; Xiong, T. High efficiency iron removal from quartz sand using phosphoric acid. Int. J. Miner. Process. 2012, 114, 30–34
[24] LEGORRETA, Felipe G., Eleazar R. SALINAS, Leticia E. HERNANDEZ C. a Eduardo CERECEDO S. KINETICS STUDY OF IRON LEACHING FROM KAOLINITIC CLAY USING OXALIC ACID. *European Scientific Journal*. 2015, **2015**(12), 12-23
[25] Panias D., Taxiarchou M., Paspaliaris I., Kontopoulos A., Hydrometallurgy, 1996, 42, 257–265.
[26] YAHAYA, Sani, 2011. Bacterial Removal of Iron Impurities to Increase the Quality and Value of Industrial Minerals. Newcastle, United Kingdom. Disertace. School of civil Engineering & Geosciences, Newcastle university.
[27] SHARMA, B. R., N. C. DHULDHOYA a U. C. MERCHANT. Flocculants—an Ecofriendly Approach. Journal of Polymers and the Environment. 2006, 14(2), 195-202. DOI: 10.1007/s10924-006-0011-x. ISSN 1566-2543. Dostupné také z: http://link.springer.com/10.1007/s10924-006-0011-x
[28] CHAIWONG, Nongkhran a Apinon NUNTIYA. Influence of pH, Electrolytes and Polymers on Flocculation of Kaolin Particle. Thailand, 2007. Department o fIndustrial Chemistry, Facultyof Science, ChiangMai University.
[29] ČSN 72 1089 (721089) A Stanovení absolutní bělosti keramických surovin. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2015. Dostupné také z: http://csnonline.agentura-cas.cz/
[30] ČSN 72 1070 (721070) A Stanovení pH keramických surovin a hmot. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2015. Dostupné také z: http://csnonline.agentura-cas.cz/
[31] ČSN 72 1080 (721080) A Stanovení vlhkosti a hygroskopičnosti keramických surovin. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2015. Dostupné také z: http://csnonline.agentura-cas.cz/
[32] VÁVRA, Václav a Jindřich ŠTELCL. Písek. Multimediální atlas hornin [online]. Brno: Ústav geologických věd, Přírodovědecká fakulta MU, 2013 [cit. 2018-02-28]. Dostupné z: http://atlas.horniny.sci.muni.cz/sedimentarni/pisek.html
[33] KLOUDA, Pavel. Moderní analytické metody. Třetí, upravené vydání. Ostrava: Pavel Klouda - nakladatelství Pavko, 2016. ISBN 978-80-86369-22-8.

[34] WEISS, Zdeněk a Miloš KUŽVART. *Jílové minerály: jejich nanostruktura a využití*. Praha: Karolinum, 2005. ISBN 80-246-0868-5.
[35] NĚMCOVÁ, Irena, Petr RYCHLOVSKÝ a Ludmila ČERMÁKOVÁ. Spektrometrické analytické metody. 2. vyd. Praha: Karolinum, 2004. ISBN 80-246-0776-X.
[36] MÁSILKO, Jiří. Rentgenová difrakční analýza na práškových vzorcích. In: CHEMPOINT [online]. 2011 [cit. 2018-04-23]. Dostupné z: http://www.chempoint.cz/rentgenova-difrakcnianalyza-na-praskovych-vzorcich
[37] FRIDRICH, J. Možnosti uplatnění metamastku. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2017. 44 s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Tomáš Opravil, Ph.D.
[38] WASSERBAUER, Jaromír. Vidět znamená vědět – elektronová mikroskopie. CHEMPOINT [online]. 2011 [cit. 2018-04-23]. Dostupné z: http://www.chempoint.cz/videt-znamena-vedet