



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

ZVYŠOVÁNÍ BĚLOSTI KAOLINU

INCREASING THE WHITENESS OF KAOLINE

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Jan Bartošík

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

doc. Ing. František Šoukal, Ph.D.

BRNO 2017

Zadání diplomové práce

Číslo práce: FCH-DIP1078/2016
Ústav: Ústav chemie materiálů
Student: **Bc. Jan Bartošík**
Studijní program: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů
Studijní obor: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů
Vedoucí práce: **doc. Ing. František Šoukal, Ph.D.**
Akademický rok: 2016/17

Název diplomové práce:

Zvyšování bělosti kaolinu

Zadání diplomové práce:

- literární rešerše
- úprava kaolinu chemickými a fyzikálními procesy za účelem snížení obsahu železa a tím zvýšení jeho bělosti

Termín odevzdání diplomové práce: 12.5.2017

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

Bc. Jan Bartošík
student(ka)

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

prof. RNDr. Josef Jančář, CSc.
vedoucí ústavu

V Brně dne 31.1.2017

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
děkan

ABSTRAKT

Práce se zabývá problematikou zvyšování indexu bělosti kaolinové suroviny. Výzkum byl zaměřen na plavení kaolinové suspenze a následné procesy související se zvyšováním indexu bělosti. Zvyšování bělosti kaolinové suroviny probíhalo na principu kyselého loužení. Loužicí byla jsou založeny na bázi kys. sírové, kys. fosforečné, kys. šťavelové a hydrogensířičitanu sodného. Proces loužení byl ovlivňován teplotou a koncentrací loužicího činidla. Plavené a loužené vzorky kaolinu byly charakterizovány pomocí několika metod. Metodou XRD bylo zjišťováno mineralogické složení a míra uspořádanosti kaolinitu. Pomocí SEM-EDS byla sledována distribuce chromogenních složek. Residua organické hmoty byla stanovena pomocí COD testu a metodou ICP-OES byly sledovány koncentrace chromogenních složek ve výluhu. V poslední řadě byl měřen index bělosti, jehož zvyšování je cílem diplomové práce, pomocí UV-VIS spektrometru s reflektančním nástavcem.

ABSTRACT

The thesis deals with the issue of increasing the whiteness index of kaolin raw material. The research was focused on floating the kaolin suspension and the subsequent processes related to increasing the whiteness index. Increasing the whiteness of the kaolin raw material took place on the basis of acid leaching. The eluents were based on sulfuric acid, phosphoric acid, oxalic acid and sodium bisulfite. The leaching process was influenced by the temperature and concentration of the leaching agent. Floated and leached kaolin samples were characterized by several methods. The XRD method investigated the mineralogical composition and the kaolinite structure order. The distribution of chromogenic components was monitored by SEM-EDS. Residues of organic matter was determined by COD test and the concentration of chromogenic components in the extract was monitored by the ICP-OES method. Last but not least, the index of whiteness was measured, the increase of which is the aim of the diploma thesis, using a UV-VIS spectrometer with reflective extension.

KLÍČOVÁ SLOVA

Kaolin; kaolinit; plavení; bělení; loužení

KEYWORDS

Kaolin; kaolinite; floating; bleaching; leaching

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..

PROHLÁŠENÍ

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

.....
podpis studenta

PODĚKOVÁNÍ

Rád bych tímto poděkoval vedoucímu mé diplomové práce doc. Ing. Františku Šoukalovi, Ph.D. a Ing. Evě Štěpánkové, Ph.D. za pomoc, cenné rady, ochotu a trpělivost.

OBSAH

1	ÚVOD	8
2	TEORETICKÁ ČÁST	9
2.1	Jílové materiály	9
2.1.1	Fylosilikáty.....	10
2.1.1.1	Struktura tetraedru	10
2.1.1.2	Struktura oktaedru.....	10
2.1.1.3	Tetraedrická síť	11
2.1.1.4	Oktaedrická síť.....	11
2.1.1.5	Vazba tetraedrických a oktaedrických sítí.	13
2.1.2	Klasifikace planárních fylosilikátů.....	14
2.1.2.1	Skupina serpentinu – kaolinitu.....	15
2.1.2.2	Skupina mastku – pyrofylitu	16
2.1.2.3	Skupina slíd.....	16
2.1.2.4	Skupina křehkých slíd.....	17
2.1.2.5	Skupina smektitů.....	17
2.1.2.6	Skupina vermikulitu.....	17
2.1.2.7	Skupina chloritů	18
2.1.2.8	Skupina pravidelně smíšených struktur	18
2.2	Kaolinit.....	19
2.2.1	Dehydroxylace kaolinitu	20
2.2.2	Využití kaolinitu.....	20
2.3	Kaolin	22
2.3.1	Vznik kaolinu	22
2.3.2	Výskyt kaolinu	23
2.4	Zpracování kaolinu.....	26
2.4.1	Těžba kaolinu a doprava na plavírnu	26
2.4.2	Mechanická separace částic	26
2.4.3	Plavení kaolinu	27
2.4.3.1	Ultraplavení.....	28
2.4.3.2	Hydroxamátové plavení	29
2.4.4	Purifikace	30
2.4.4.1	Magnetická separace	30

2.4.4.2	Redukční kyselá loužení	31
2.4.4.3	Oxidační bělení	36
2.4.4.4	Selektivní flokulace	36
2.4.5	Flokulace	36
2.4.6	Odvodňování kaolinové suspenze	37
3	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	39
3.1	Použité chemikálie	39
3.2	Postup přípravy plaveného kaolinu	39
3.3	Postup přípravy louženého kaolinu	39
3.4	Kalcinace kaolinu	41
3.4.1	Postup přípravy kalcinovaného kaolinu	41
3.5	Charakterizace kaolinu	41
3.5.1	Optická emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-OES).....	41
3.5.1.1	Postup přípravy vzorku pro metodu ICP-OES.....	42
3.5.2	Rentgenová difrakční analýza (XRD)	43
3.5.2.1	Postup přípravy vzorku pro metodu XRD	44
3.5.3	Stanovení indexu bělosti	45
3.5.3.1	Postup přípravy vzorku a měření indexu bělosti.....	45
3.6	COD test.....	47
3.6.1.1	Laboratorní postup COD testu	47
3.6.2	Rastrovací elektronová mikroskopie (SEM)	47
3.6.2.1	Postup přípravy vzorku pro SEM	48
4	VÝSLEDKY A DISKUZE	49
4.1	Charakterizace kaolinové suroviny	49
4.1.1	Mineralogické složení	49
4.1.2	Stanovení míry uspořádanosti kaolinitu	50
4.1.3	Rastrovací elektronový mikroskop (SEM-EDS).....	52
4.1.4	Optická emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-OES).....	53
4.1.5	COD test.....	54
4.1.6	Index bělosti plaveného kaolinu Otovice	54
4.1.7	Index bělosti kalcinovaného kaolinu.....	55
4.2	Charakterizace loužených vzorků kaolinu	56
4.2.1	Optická emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-OES).....	56

4.2.1.1	Odstraňování sloučenin železa pomocí kyseliny sírové	56
4.2.1.2	Odstraňování sloučenin železa pomocí kyseliny fosforečné	58
4.2.1.3	Odstraňování sloučenin železa pomocí kyseliny šťavelové	59
4.2.1.4	Odstraňování sloučenin železa v kyselém redukčním prostředí.	60
4.2.1.5	Porovnání účinnosti loužících roztoků.....	61
4.2.2	Indexu bělosti kaolinu Otovice	62
4.2.2.1	Index bělosti kaolinu louženého v kys. sírové	62
4.2.2.2	Index bělosti kaolinu louženého v kys. fosforečné	66
4.2.2.3	Index bělosti kaolinu louženého v kys. šťavelové	72
4.2.2.4	Index bělosti kaolinu louženého v kys. sírové s přídavkem hydrogensířičitanu sodného	75
4.2.2.5	Shrnutí měření indexů bělosti	77
5	ZÁVĚR	80
6	SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ	82

1 ÚVOD

Jílové minerály patří mezi nejrozšířenější minerály zemské kůry. Využití jílových minerálů lze najít v téměř všech průmyslových oblastech. Optimalizace výrobního procesu a zlepšování vlastností jílových minerálů má stěžejní dopad na jejich produkci a tržní cenu. V rámci těžby a následného zpracování jílových minerálů zaujímá Česká republika nemalou část celosvětové produkce. V práci bude nastíněn podtext týkající se problematiky jílových materiálů. V rámci jílových minerálů budou podrobněji probrány fylosilikáty s důrazem na minerál kaolinit, který je majoritní součástí kaolinu.

Kaolin, jehož hlavní složkou je kaolinit, bude studován zejména pro svoji dostupnost, specifické vlastnosti a průmyslové možnosti využití. Zpracováním kaolinu může docházet k úpravě jeho vlastností, které zvyšují možnost jeho průmyslového využití a uplatnění. V rámci zpracování bude vyzdvížena část týkající se odstraňování chromogenních složek z kaolinové suroviny, především pak sloučenin železa. V rámci purifikace budou představeny, jak průmyslově používané, tak experimentálně použité metodiky založené na chemických (loužení, bělení atd.) a fyzikálních (magnetická separace) procesech odstraňujících sloučeniny železa. Experimentálně pak budou vybrané metodiky chemické purifikace testovány. Jednotlivé metodiky budou pro experimenty vybrány na základě ekonomické a technologické náročnosti procesu. Zvýšením indexu bělosti kaolinové suroviny, který je i cílem této práce, lze rozšířit jeho průmyslové využití, resp. jeho přidanou hodnotu.

Kaolinová surovina bude po plavení dále použita v rámci vybraných metodik s cílem zvyšování indexu bělosti kaolinu. Práce má sloužit jako obecný přehled o použitých metodikách a vysvětlit souvislosti procesů a jevů, které v rámci bělení kaolinové suroviny probíhají. Zpracovaný kaolin bude vyhodnocen a charakterizován pomocí několika testovacích metod, aby byl, co nejobektivněji zachycen vliv a intenzita jednotlivých procesů. Výsledný index bělosti bude „výslednicí“ všech jevů a procesů, které v kaolinu probíhají při procesu chemické purifikace.

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Jílové materiály

První definice „jílu“ byla v roce 1546 popsána Agricolou. Od této doby byla definice „jílu“ mnohokrát pozměněna, ovšem základní charakteristické vlastnosti a rysy zůstaly platné dodnes. Nomenklaturní výbory AIPEA (Association Internationale Pour l'Étude des Argiles) a CMS (Clay Mineral Society) začaly koncem 20. století pracovat na vytvoření obecné definice „jílu“.

Závěry těchto výborů jsou shrnuty v odborné práci S. Guggenheima a R. T. Martina z roku 1995, kde je „jíl“ definován jako směsný materiál přírodního původu, složený primárně z jemně zrnitých materiálů, který je plastický za přidání vhodného obsahu vody a po vysušení či vypálení ztvrdne. [1]

Součástí jílu bývají především fylosilikáty, tj. silikáty tvořené vrstevnatou strukturou, ovšem kromě nich se v jílech nacházejí i jiné minerály a organická hmota, které mohou ovlivňovat jejich plasticitu nebo tvrdnutí při vysušení nebo vypálení. Mezi tyto minerály mohou patřit například krystalické i nekrystalické modifikace SiO_2 , minerály skupiny alofanu, živce, zeolity, karbonáty, oxidy a hydroxidy železa a hliníku. [1, 2]

Problematikou výše zmíněné definice je zavedení pojmu jemně zrnitého materiálu, která je příliš obecná. V různých oblastech chemie a mineralogie je limitní velikost částice rozlišná. V oblasti mineralogie jsou jemně zrnité materiály definovány do velikosti $2 \mu\text{m}$, sedimentologie limituje velikost těchto částic do $4 \mu\text{m}$ a v oblasti koloidní chemie je velikost jemně zrnitých materiálů ohraničena $1 \mu\text{m}$. [3]

Spekulativní je i kvantifikace plasticity. Plasticita v jílových materiálech je ovlivněna mnoha faktory (samotným složením jílového materiálu, typem a velikostí částic, hydratační úrovní atd.) [2]. Také se v přírodě vyskytují i jílové materiály vykazující velmi malou plasticitu. Mezi materiály s velmi malou plasticitou patří tzv. „flint clay“, které se vyznačují vysokým obsahem kaolinitu. [1]

S definicí pojmu „jíl“ přichází i nutnost definovat „jílové minerály“. Definice jílových materiálů je popsána v práci Guggenheima a Martina, kde se pojem „jílový materiál“ definuje jako fylosilikáty s obsahem dalších minerálních látek propůjčující jílu svoji plasticitu a po vysušení či vypálení ztvrdnou. Při zařazení jednotlivých minerálů do „jílových materiálů“ není možné použít klasifikaci na základě velikosti částí nebo míry plasticity. Jíly obsahují nepřehledné množství minerálů patřící do různých skupin mineralogického systému. [1, 2]

S tendencí rozčlenit minerály obsažené v „jílových materiálech“ jsou rozděleny nomenklaturními výbory AIPEA a CMS do dvou skupin:

- Jílové minerály.

Majoritními složkami jílových minerálů jsou všechny minerály s vrstevnatou strukturou, tj. fylosilikáty. Mezi minoritní složky patří minerály skupiny alofanu, oxidy, oxidy-hydroxidy a hydroxidy udělující jílu plasticitu a po vysušení či vypálení ztvrdnou. [2, 4]

- Doprovodné minerály.
Minerály, které mohou být v jílech obsažené, ale nejsou uvedeny ve výše zmíněné skupině.

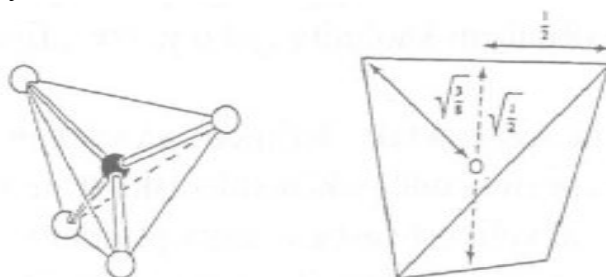
2.1.1 Fylosilikáty

Fylosilikáty jsou silikáty s vrstevnatou strukturou a plošnou vazbou tetraedrů. Patří mezi majoritní minerály jílových materiálů. Základními polyedry, z kterých jsou složeny struktury fylosilikátů, jsou tetraedry a oktaedry.

2.1.1.1 Struktura tetraedru

Tetraedry mají sumární vzorec $[TO_4]^{m-}$, kde T značí centrální kationt tetraedru. Nejčastěji zastoupený kationt ve struktuře tetraedru je Si^{4+} . Dalšími kationty vyskytující se ve strukturách tetraedru jsou Al^{3+} , Fe^{3+} a Ge^{4+} . [2, 5, 6]

Na obr. 1 je zobrazen tetraedr s černě vyznačeným centrálním atomem. Anionty jsou značeny bílými kroužky. [5]

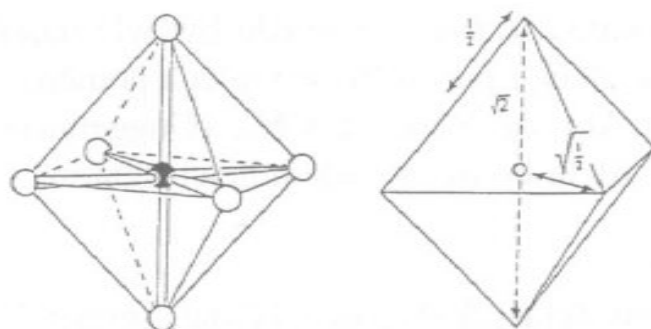


Obr. 1: Schéma ideálního tetraedru. [5]

2.1.1.2 Struktura oktaedru

Oktaedry mají sumární vzorec $[MA_6]^{n-}$, kde M značí centrální kationt oktaedru. Centrálními kationty oktaedrů mohou být Al^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} a Li^+ . Označení A je zavedeno z důvodu výskytu většího množství skupin aniontů ve strukturách oktaedrů. Skupiny aniontů vyskytující se v oktaedrech jsou O^{2-} , OH^- a F^- . [2, 5]

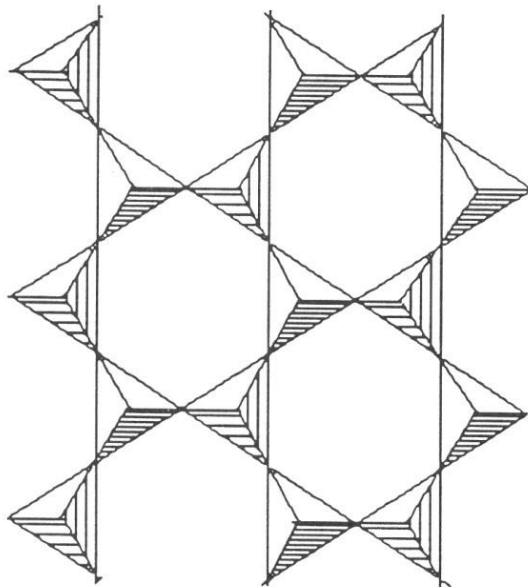
Na obr. 2 je vyobrazen oktaedr s černě vyznačeným centrálním atomem. Skupiny aniontů jsou značeny bílými kroužky. [5]



Obr. 2: Schéma ideálního oktaedru. [5]

2.1.1.3 Tetraedrická síť

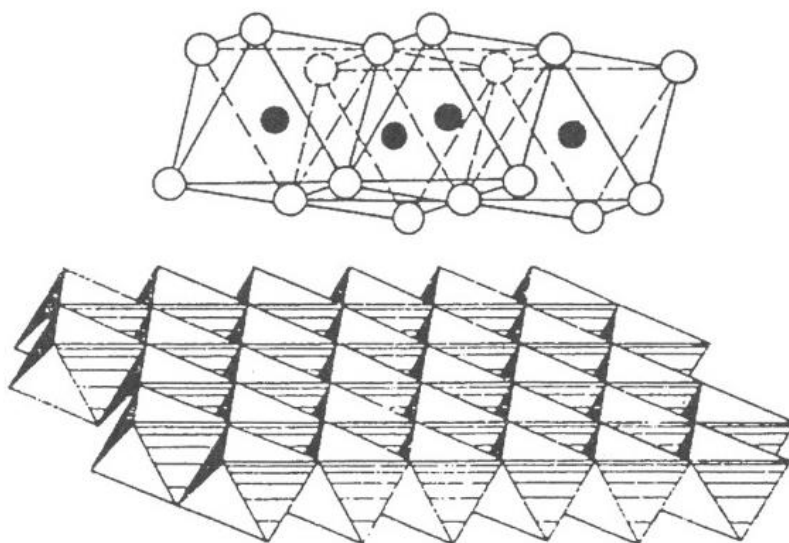
V nejčastějším případě se jedná o tetraedrickou síť tvořenou majoritně z tetraedrů $[\text{SiO}_4]^{4-}$. Každý tetraedr $[\text{SiO}_4]^{4-}$ je vázán třemi vrcholy se sousedními tetraedry přes bazální kyslíky. Výsledná struktura (viz obr. 3) je hexagonální síť s charakteristickou skupinou $[\text{Si}_4\text{O}_{10}]^{4-}$. Ve struktuře fylosilikátů jsou jednotlivé sítě tetraedrů navzájem rovnoběžné. Volné vrcholy tetraedrů (apikální kyslíky) jsou vždy orientovány na stejnou stranu sítě. Apikální kyslíky bývají součástí oktaedrických sítí. [7]



Obr. 3: Hexagonální síť tetraedrů. [7]

2.1.1.4 Oktaedrická síť

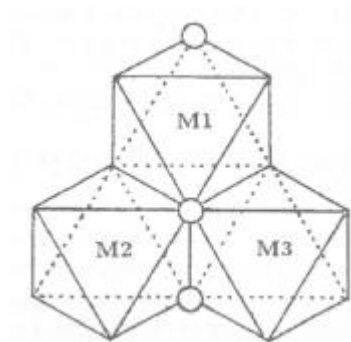
Další strukturální jednotkou fylosilikátů jsou oktaedry. Jak již bylo zmíněno, oktaedry mají sumární vzorec $[\text{MA}_6]^{n-}$. Jednotlivé oktaedry sdílí se svými sousedními oktaedry vrcholy a polovinu hrany [2, 5]. Grafické znázornění uspořádání oktaedrů lze vidět na obr. 4.



Obr. 4: Uspořádání oktaedrů v rámci vrstvy. [5]

Oktaedry mohou obsahovat stejné nebo různé centrální atomy (Al^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} a Li^+). Z hlediska zastoupení centrálních kationtů rozlišujeme 3 typy oktaedrických sítí: [5]

- Homooktaedrické sítě obsahují všechny centrální kationty stejného typu.
- Mesooktaedrické sítě jsou obsazeny tak, že v trojici sousedících oktaedrů (graficky znázorněno na obr. 5) jsou 2 centrální atomy shodné a 1 se liší. Toto uspořádání trojic se periodicky opakuje v celé síti.
- Heterooktaedrické sítě obsahují 3 odlišné centrální atomy v rámci výše zmíněné trojice sousedících oktaedrů. Toto uspořádání se opět periodicky opakuje v rámci celé sítě.



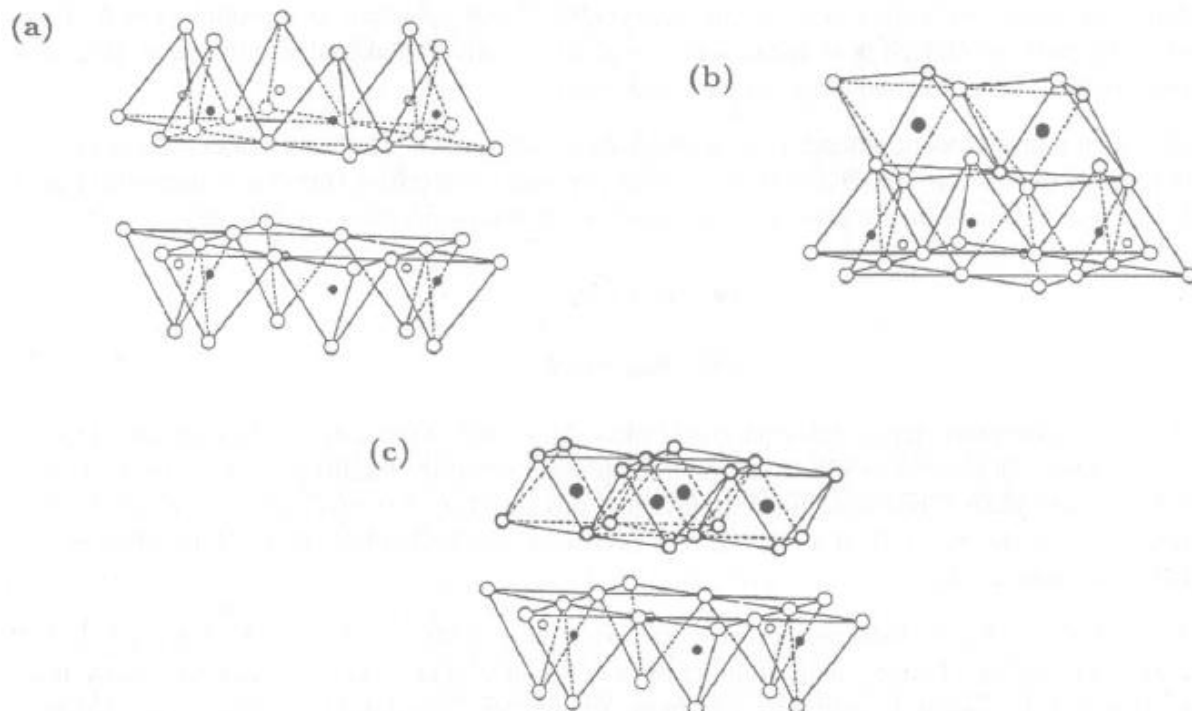
Obr. 5: Sousedící trojice oktaedrů. [5]

V určitých případech mohou být místa centrálních pozic kationtů v oktaedru nezaplněná. Z hlediska zaplněnosti těchto struktur rozlišujeme opět 3 typy oktaedrických sítí: [5]

- Trioktaedrické sítě mají obsazené všechny centrální pozice kationtem.
- Dioktaedrické sítě jsou tvořeny oktaedry, které mají zaplněny pouze 2 z 3 centrálních pozic ve výše zmíněné trojici sousedících oktaedrů.
- Monooktaedrické sítě mají obsazen pouze 1 z 3 centrálních pozic kationtem v sousedící trojici oktaedrů.

2.1.1.5 Vazba tetraedrických a oktaedrických sítí.

Ve strukturách fylosilikátů dochází ke spojení tetraedrických sítí nebo ke spojení tetraedrické a oktaedrické sítě. Graficky jsou tyto případy znázorněny níže na obr. 6.



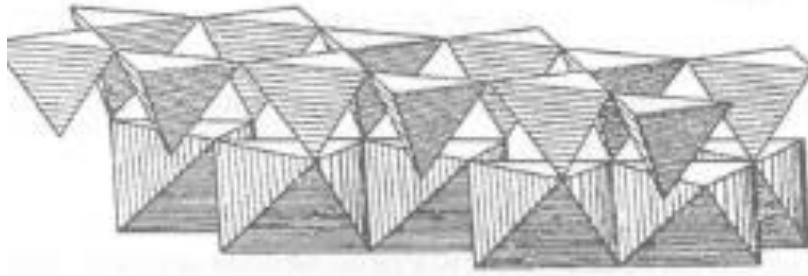
Obr. 6: Tři typy spojení tetraedrických a oktaedrických sítí. (a) Spojení dvou tetraedrických sítí přes rovinu bazálních kyslíků. (b) Spojení tetraedrické a oktaedrické sítě přes rovinu kyslíkových atomů. (c) Spojení tetraedrické a oktaedrické sítě přes rovinu bazálních kyslíků tetraedru a rovinu OH^- aniontů oktaedrické sítě. [5]

Spojení dvou tetraedrických sítí přes rovinu bazálních kyslíků může být zprostředkováno: [5, 7]

- Pomocí van der Waalových sil.
- Interakcemi kationtů v mezivrstvě s bazálními kyslíky.
- Pomocí kationtů s hydratačním obalem, kde dochází k interakci bazálních kyslíků s hydratačními obaly kationtů (vodíkové můstky).

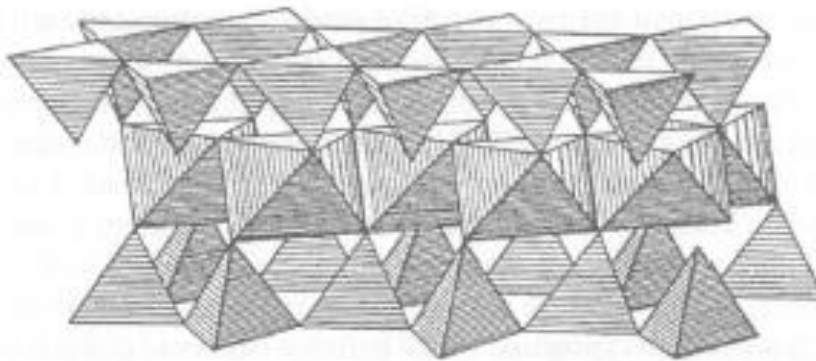
Vazba mezi tetraedrickou a oktaedrickou sítí je realizována sdílením kyslíkových atomů. Takto vzniklé vazby mají charakter polarizovaných kovalentních vazeb. Ve strukturách fylosilikátů může docházet ke dvěma typům uspořádání vrstev zprostředkovaných výše uvedenou vazbou: [5, 7]

- Vrstva 1:1 se vyznačuje tím, že má oktaedrická a tetraedrická síť společnou pouze 1 rovinu kyslíkových atomů. Při realizaci tohoto typu vrstvy dochází ke spojení jedné oktaedrické a jedné tetraedrické sítě. Vrstva 1:1 je graficky znázorněna na obr. 7.



Obr. 7: Grafické znázornění vrstvy typu 1:1. [5]

- Vrstva 2:1 se skládá z jedné oktaedrické a dvou tetraedrických sítí. Oktaedrická síť sdílí 2 roviny kyslíkových atomů s přilehlými tetraedry. Graficky je tento případ spojení vyobrazen na obr. 8.



Obr. 8: Grafické znázornění vrstvy typu 2:1. [5]

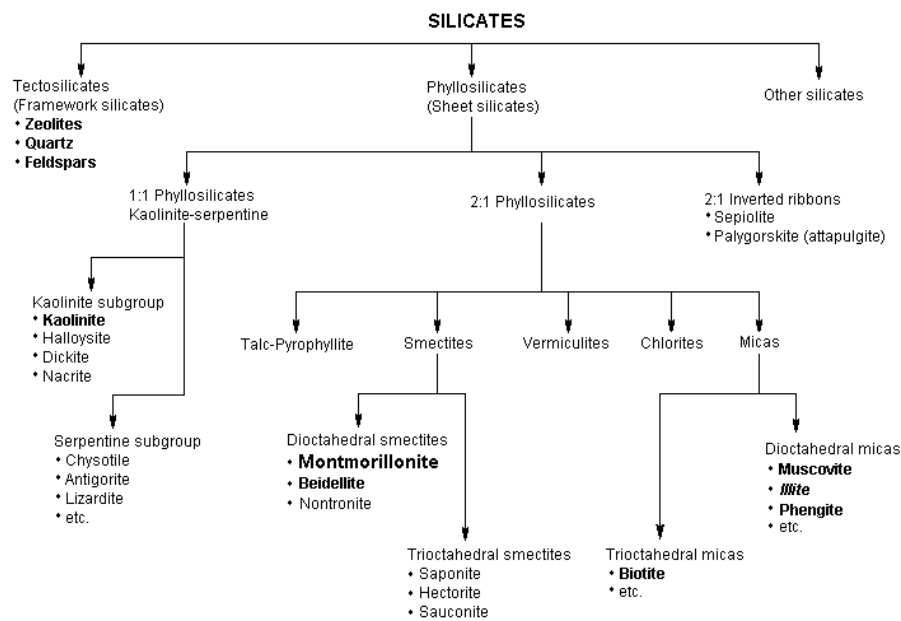
Druhým spojením mezi tetraedrickou a oktaedrickou sítí je zprostředkováno vodíkovými můstky. Ke spojení obou vrstev dochází v důsledku interakcí bazálních kyslíků tetraedrické sítě a rovinou OH^- aniontů oktaedrické sítě.

2.1.2 Klasifikace planárních fylosilikátů

Planární fylosilikáty jsou rozděleny do skupin na základě jednotlivých kritérií: [2, 8, 9]

- Typu vrstvy (1:1, 2:1).
- Chemickém složení.
- Náboje a obsahu mezivrstvy.
- Typu oktaedrické sítě.

Rozdělení jednotlivých skupin a podskupin fylosilikátů je graficky znázorněno na obr. 9.



Obr. 9: Grafické znázornění klasifikace fylosilikátů. [8]

Základní klasifikace fylosilikátů na základě výše zmíněných kritérií je následující: [2, 8, 9]

- skupina serpentinu – kaolinitu,
- skupina mastku – pyrofylytu,
- skupina slíd,
- skupina křehkých slíd,
- skupina smektitů,
- skupina vermikulitu,
- skupina chloritů,
- skupina pravidelně smíšených struktur.

2.1.2.1 Skupina serpentinu – kaolinitu

Tato skupina obsahuje vrstvy typu 1:1, jejichž spojení je uskutečněno pomocí vodíkových můstků. Náboj jednotlivých vrstev bývá obvykle nulový. Minerály (antigorit, lizardit a chrysotil) s trioktaedrickou sítí skupiny serpentinu – kaolinitu obsahují převážně dvojmocné centrální kationty Mg^{2+} , částečně zastupované Fe^{2+} . Minerály (kaolinit, nakrit a dickit) obsahující dioktaedrické sítě mají jako centrální atom Al^{3+} . [4, 9, 10]

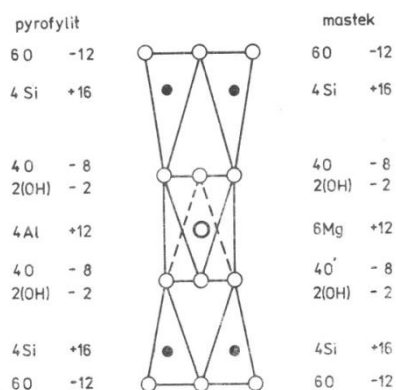
Grafické znázornění spojení tetraedrických a oktaedrických sítí skupiny serpentinu – kaolinitu je znázorněno na obr. 10.



Obr. 10: Znárodnění spojení tetraedrické a oktaedrické sítě minerálů skupiny serpentinu – kaolinitu (trioctaedrická síť nalevo a dioctaedrická síť napravo). [10]

2.1.2.2 Skupina mastku – pyrofylytu

Minerály patřící do skupiny mastku – pyrofylytu obsahují vrstvy typu 2:1. Nábojová bilance vrstvy bývá obvykle nulová (viz obr. 11) a mezi vrstvami se nevyskytují žádné molekuly či ionty. Spojení vrstev je převážně realizováno slabými van der Waalsovými silami. Minerál s trioctaedrickým typem sítě je mastek. Dioctaedrické sítě obsahuje minerál pyrofylyt. [4, 9, 11]



Obr. 11: Nábojová bilance vrstvy minerálů skupiny mastku – pyrofylytu. [11]

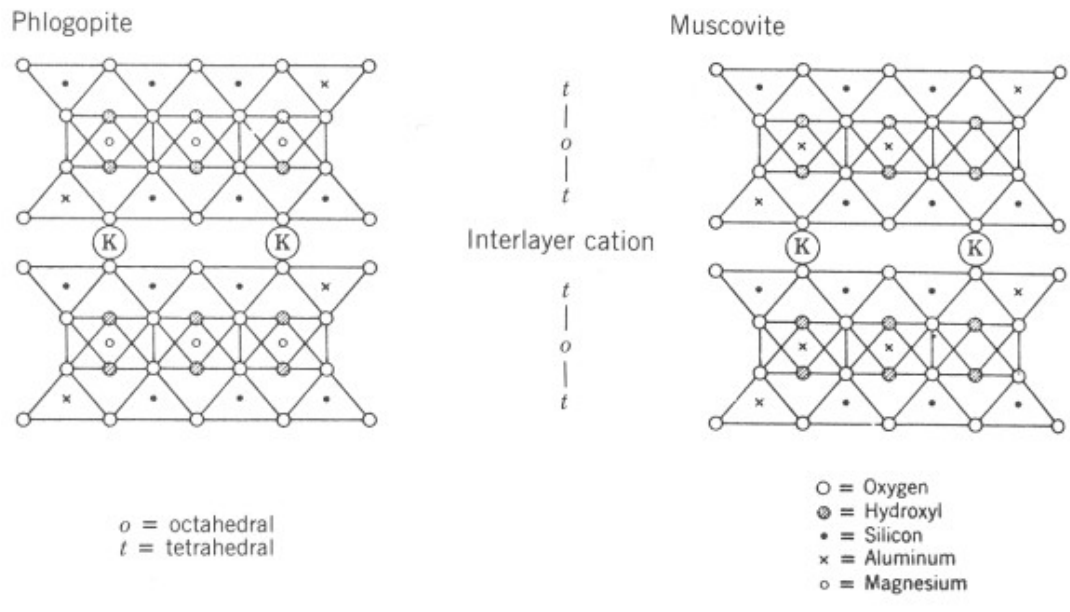
2.1.2.3 Skupina slíd

Pro minerály patřící do této skupiny je charakteristický nenulový náboj vrstev a typ vrstvy 2:1. Na obr. 12 si lze povšimnout obsahu kationtů v mezivrstvě a zastoupení jednotlivých iontů v rámci vrstvy. V mezivrstvě se jedná výhradně o nehydratované jednomocné kationty, které určují náboj vrstev, pohybující se v intervalu $x = 0,6-1$. Podle mechanismu propojení jednotlivých vrstev můžeme rozlišit tři skupiny slíd: [4], [12]

- pravé slídy – mají náboj vrstvy zpravidla $x = 1$;
- křehké slídy – náboj vrstev se blíží $x = 2$;
- deficitní slídy – mají náboj vrstev $x = 0,6-0,85$ a zpravidla nevykazují bobtnavost či expandabilitu.

Minerály patřící do skupiny:

- annit, biotit, flogopit a polytionit – obsahující trioctaedrické sítě;
- muskovit, seladonit, illit nebo glaukonit – obsahující dioctaedrické sítě.



Obr. 12: Znárodnění kationtů v mezivrstvě minerálů skupiny slíd. [5]

2.1.2.4 Skupina křehkých slíd

Skupina křehkých slíd je velmi podobná skupině slíd (typ vrstvy 2:1, nenulový náboj vrstvy) s rozdílem kationtů nacházejících se v mezivrstvě. V mezivrstvě se nacházejí nehydratované dvojmocné kationty a náboj vrstev se pohybuje v intervalu $x = 1,8-2$. Minerály patřící do skupiny křehkých slíd: [4, 9, 12]

- clintonit – obsahující trioktaedrické sítě,
- margarit – obsahující dioktaedrické sítě.

2.1.2.5 Skupina smektitů

Skupina smektidů má charakteristický typ vrstev 2:1. V mezivrstvě jsou přítomny hydratované vyměnitelné kationty a náboj vrstev se pohybuje v intervalu $x = 0,2-0,6$. Zástupce minerálů skupiny smektidů: [4, 9, 12]

- saponit a hektorit – obsahující trioktaedrické sítě;
- montmorillonit, nontronit a beidellit – obsahující dioktaedrické sítě.

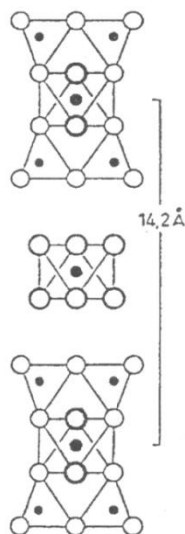
2.1.2.6 Skupina vermikulitu

Minerály skupiny vermikulitu obsahují vrstvy typu 2:1. Mezi vrstvami se vyskytují vyměnitelné hydratované kationty. Náboj vrstev bývá většinou v rozmezí $x = 0,6-0,9$. Do skupiny patří jediný minerál a to vermikulit, který se může vyskytovat, jak s dioktaedrickou, tak i s trioktaedrickou sítí. [4, 9, 12]

2.1.2.7 Skupina chloritů

Minerály obsahují vrstvy typu 2:1, často označované i jako 2:1:1 z důvodu vyskytující se oktaedrické sítě v mezivrstvě (grafické uspořádání jednotlivých vrstev na obr. 13). Kvůli charakteristickému uspořádání sítí je náboj vrstev velmi variabilní. Klasifikace minerálů ve skupině chloritů je podle typu oktaedrické sítě ve vrstvě 2:1 a oktaedrické sítě v mezivrstvě následující:

- tri-tri-chlority (minerály patřící do podskupiny jsou pennin, klinochlor a chamosit);
- di-di-chlority (jediný minerál podskupiny je donbasit);
- di-tri-chlority (do této podskupiny patří minerál cookeit a sudoit).



Obr. 13: Znárodnění oktaedrické sítě v mezivrstvě minerálů skupiny chloritů. [5]

2.1.2.8 Skupina pravidelně smíšených struktur

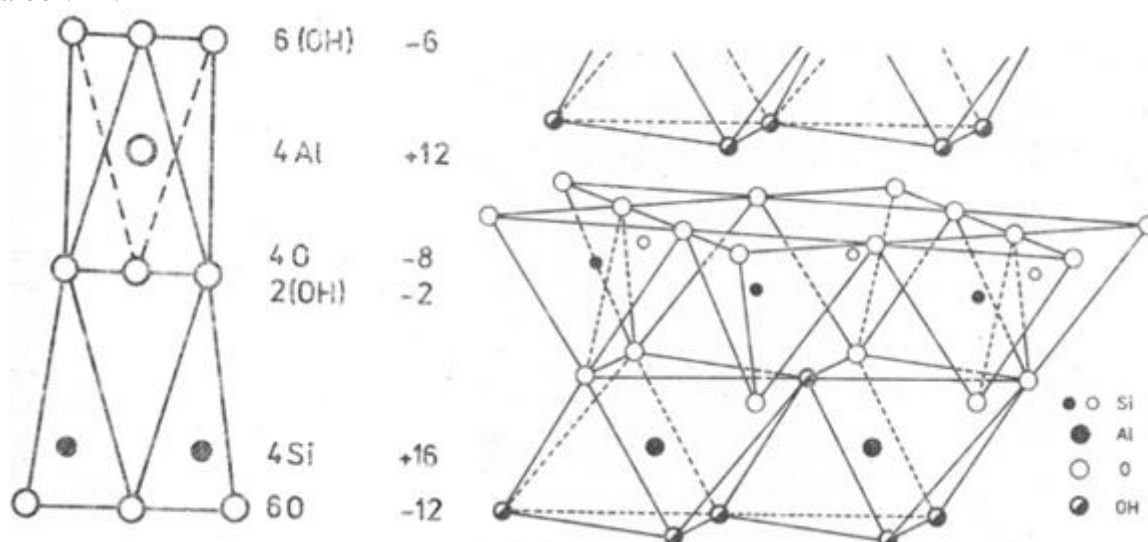
Patří sem fylosilikáty, u kterých dochází většinou k nahodilému prorůstání strukturních jednotek. V ojedinělých případech prorůstání způsobuje změnu, která se pravidelně (periodicky) opakuje v rámci celé struktury. Pro takové minerály jsou zavedeny konkrétní názvy, např. rectorit (dioktaedrická slída/dioktaedrický smektit), corrensit (trioktaedrický chlorit/trioktaedrický smektit). [4, 12]

2.2 Kaolinit

Charakteristické vlastnosti kaolinitu reflektují charakteristiky skupiny serpenitu-kaolinitu (typ vrstvy 1:1, nulový náboj vrstev, absence kationtu mezi vrstvami, více viz kap. 2.1.2.1). Celkové chemické složení kaolinitu je definováno chemickým vzorcem $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$. Chemické složení kaolinitu je 46,6 % SiO_2 , 39,5 % Al_2O_3 a 13,9 % H_2O . Patří do triklinické nebo pseudomonoklinické krystalografické soustavy. Minerál kaolinit neobsahuje barvicí oxidy, má malé smrštění při sušení, nízkou sorpční kapacitu a menší stabilitu v suspenzi [13].

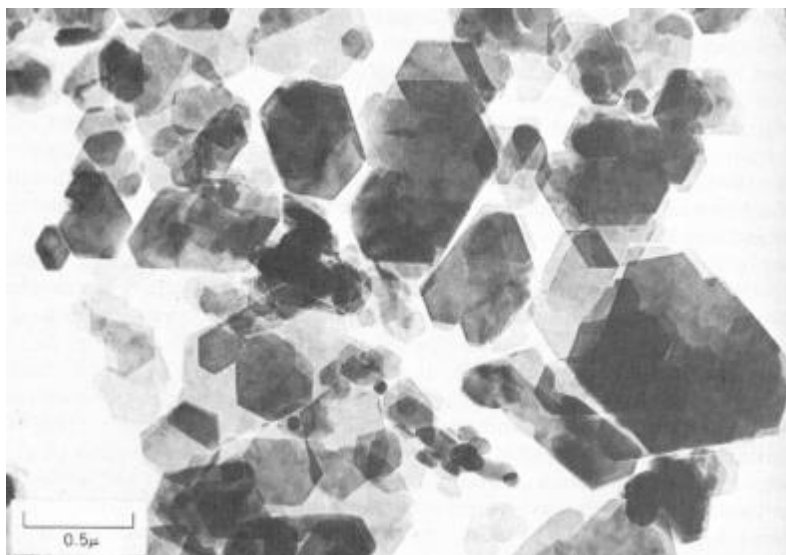
Konkrétně je kaolinit tvořen tetraedry $[\text{SiO}_4]^{4-}$ a oktaedry $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$. V zanedbatelné míře může docházet k izomorfnímu vstupu hořčíku nebo železa. Vrstvy jsou propojeny kovalentní vazbou Si-O-Al. Z důvodu absence kationtů v mezivrstvách je spojení jednotlivých vrstev typu 1:1 zajišťováno pomocí vodíkových můstků a van der Waalsových sil. [4, 9]

Rozpoštění jednotlivých iontů s nábojovou bilancí základní strukturní jednotky lze vidět na obr. 14.



Obr. 14: Rozpoštění jednotlivých iontů ve struktuře kaolinitu včetně nábojové bilance. [11]

Kaolinit obvykle tvoří zemité agregáty tenkých destiček nebo šupinek pseudohehexagonálního tvaru (snímek z rastrovacího elektronového mikroskopu viz obr. 15). Občas bývají destičky uspořádány podle bazálních ploch do pokroucených sloupečků. Vzácně mohou vznikat vláknité agregáty. [4, 13, 14]



Obr. 15: Snímek kaolinitu z rastrovacího elektronového mikroskopu. [14]

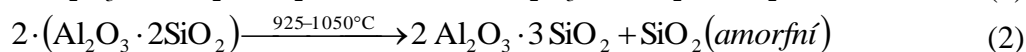
2.2.1 Dehydroxylace kaolinitu

Mezi základní vlastnosti kaolinitu a fylosilikátů obecně patří dehydroxylace (ztráta skupin OH^-) za zvýšené teploty. Dehydroxylací se uvolňuje voda z oktaedrických vrstev kaolinitu bez změny vnitřní struktury. Jev, při kterém dochází k uvolňování vody bez narušení kontinuity a sítě tetraedrů, se nazývá topotaxe. Kaolinit během kalcinace přechází na metakaolinit. Proces probíhá na fázovém rozhraní. Ve struktuře kaolinitu dochází k vytlačování vody z vnitřní struktury na okraj krystalu. Celý proces je řízen difuzí (nejpomalejší část procesu) molekul vody mezi vrstvami kaolinitu. [15, 16]

Čtyři hlavní děje probíhající při dehydroxylaci kaolinitu: [15-18]

- dehydroxylace kaolinitu na metakaolinit (1),
- krystalizace Al-Si spinelové fáze z metakaolinitu (2),
- tvorba mullitu (3),
- krystalizační přeměna amorfního SiO_2 na cristobalit (4).

Jednotlivé procesy kalcinace lze popsat následujícími rovnicemi: [18, 19]



2.2.2 Využití kaolinitu

Kaolin, jehož majoritní složkou je kaolinit, lze upravovat suchou i mokrou cestou za účelem zvýšení užitkové složky kaolinitu. Podle použití jsou kladeny různé nároky na jeho čistotu a procentuální zastoupení jednotlivých oxidů. Kaolinit je využíván ve všech odvětvích průmyslu: [20]

- stavební průmysl,
- nátěry,
- plnivo do papírenství,
- výroba keramiky,

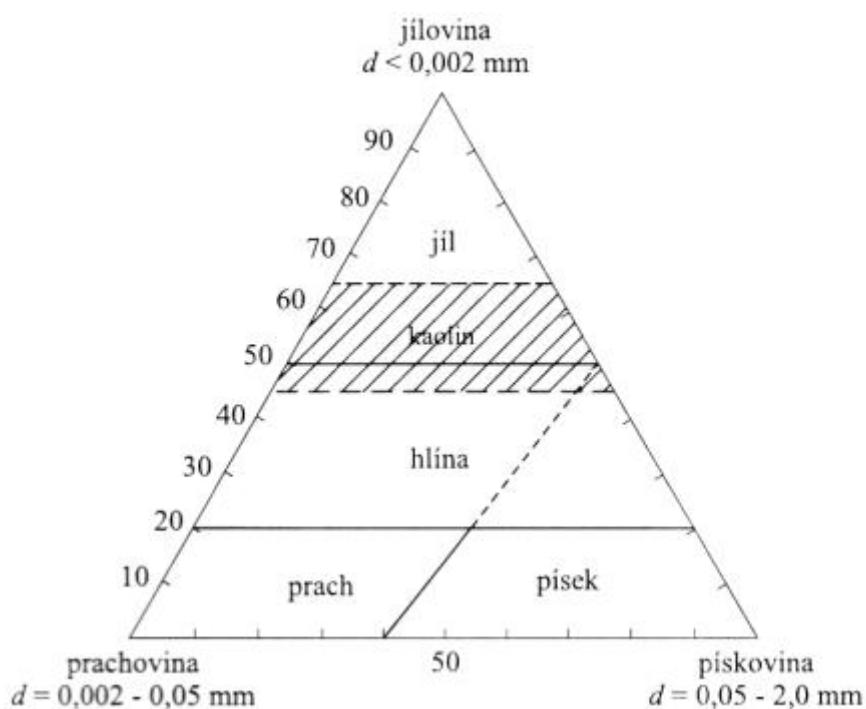
- plnivo do plastů, gum a barev,
- potravinářský průmysl,
- kosmetický průmysl.

V rámci stavebního průmyslu jde především o použití metakaolinitu do stavebních hmot (omítky, betonové směsi, geopolymery, žárovzdorné materiály atd.). Při výrobě betonových směsí lze nahrazovat 10 hm. % cementu metakaolinitem, který zlepšuje chemické a mechanické vlastnosti betonové směsi. [21]

2.3 Kaolin

Majoritní složkou kaolinu je kaolinit $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$. Chemické složení kaolinu je poměrně stabilní. Čistý kaolin obsahuje 46,54 % SiO_2 , 39,50 % Al_2O_3 a 13,96 % H_2O . V přírodních kaolinech dochází k odchýlkám v rámci obsahů hlavních oxidů. V kaolinu, kromě obsahu základních oxidů, mohou být přítomny příměsi sloučenin železa, hořčíku, titanu a draslíku.

Z granulometrického hlediska jsou kaoliny jemnozrné plastické suroviny zabírající místo mezi jíly a hlínami. Grafické znázornění granulometrického složení lze vidět na obr. 16. Z níže uvedeného obrázku vyplývá, že kaoliny jsou tvořeny ze 45-64 % jílovou složkou, 0-55 % prachovinou a 0-55 % pískovinou. [4, 5, 22]

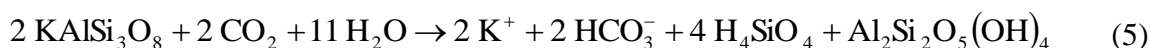


Obr. 16: Granulometrické složení kaolinu. [22]

Kaolin se vyznačuje chemickou inertností, lze jej snadno dispergovat, jemnozrností a velmi dobrou cenovou dostupností. Vlastnosti kaolinu jsou do značné míry ovlivněny procesy probíhajícími při jeho vzniku. Kaolin nabývá bílé, žluté, červené, hnědé až modré barvy dle zastoupení příměsí Fe, Mg, Ti a K.

2.3.1 Vznik kaolinu

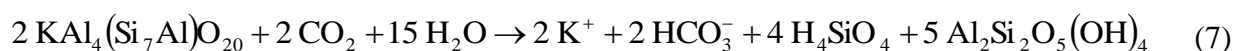
Kaolin vzniká větráním a chemickou přeměnou živců a hlinitokřemičitanů. Vznik kaolinitu, majoritní složky kaolinu, zvětráváním draselného živce je popsán v rovnici (5). Proces probíhá ve vlhkém prostředí za přítomnosti roztoků bohatých na oxid uhličitý. Dalším důležitým faktorem je přítomnost huminových látek, které způsobují redukcí Fe^{3+} na snadno migrovatelné Fe^{2+} . Za předpokladu dostatečného odvodu vznikající kyseliny křemičité (H_4SiO_4) z ložiska vzniká kaolinit. [5, 22]



Vznik illitu zvětráváním živců lze popsat rovnicí (6), kde za dostatečného odvodu kyseliny křemičité vzniká illit jako primární fáze. [5, 22]



V další fázi může vznikat kaolinit rozkladem illitu za předpokladu intenzivnějšího odvodu draselných solí z ložiska, viz rovnice (7). [5, 22]



Z draselných živců mohou vznikat, jak kaolinit, tak illit, v závislosti na reakčních podmínkách. V případě sodných živců může vznikat kaolinit nebo montmorillonit. Vznik těchto produktů závisí na reakčních podmínkách (obdobně jako u draselných živců). Ze směsných sodnodraselných živců mohou v konečném důsledku v rámci ložiska vznikat minerály kaolinit, montmorillonit a illit. [5, 22]

2.3.2 Výskyt kaolinu

Kaolinová ložiska jsou rozdělena do dvou skupin na primární (zbytková) a sekundární (sedimentární). Z mineralogického hlediska jsou ložiska kaolinu ještě rozděleny na základě bohatosti výplavu (tzn. procentuální obsah částic o velikosti menší než 20 µm). Ložiska jsou podle výše uvedeného parametru trojího typu: [5]

- bohaté: více jak 35 %,
- středně bohaté: 20-35 %,
- chudé: 12-20 %,

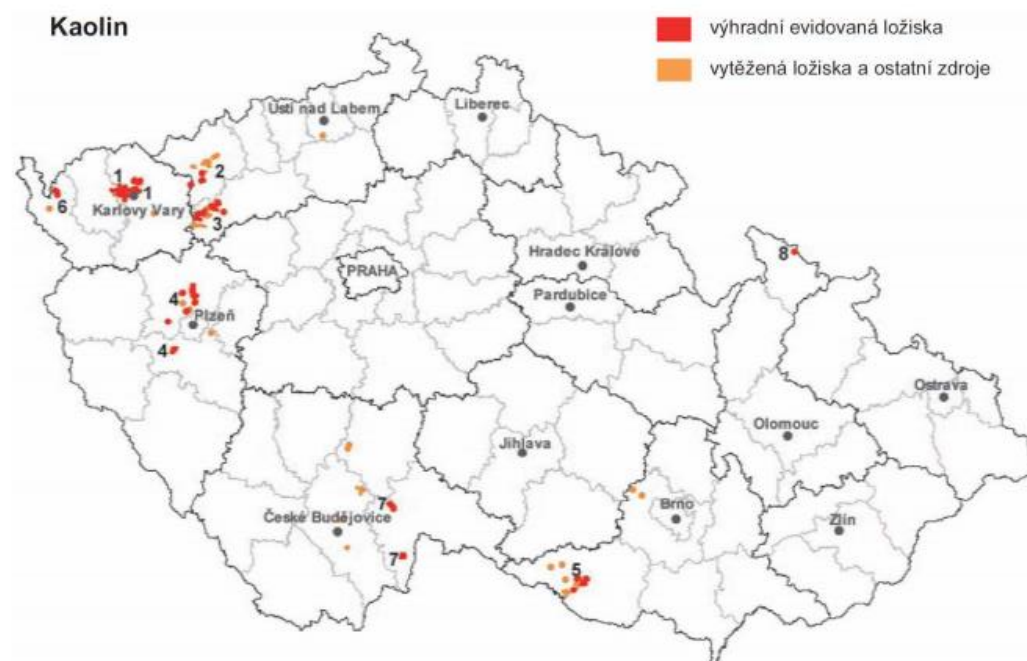
Ložiska s bohatostí výplavu menší než 12 % nejsou průmyslově využívána.

Významná ložiska kaolinu se nacházejí v USA, Anglii, Číně a Brazílii. Celkový přehled produkce kaolinu je uveden v tab. 1. Pro porovnání s předními producenty je do tabulky uvedena produkce kaolinu v České republice. Podíl Česká republiky na produkci kaolinu v roce 2003 byl zhruba 2,5 % z celosvětové produkce. [23, 24]

Tab. 1: Světová produkce kaolinu. [23]

Stát	Produkce kaolinu (kt)		
	2001	2002	2003
USA	8 110	8 010	8 010
Brazílie	1 900	2 000	2 300
Velká Británie	2 204	2 163	2 097
Čína	1 500	1 500	1 600
Německo	697	741	738
Česká republika	562	562	582
Španělsko	506	417	450
Turecko	600	372	370
Francie	377	339	323
Celková produkce	22 200	22 000	22 700

Významná ložiska kaolinu u nás jsou v Karlovarském kraji (Sedlecký kaolin), Kadaňsku, Podbořansku, Plzeňsku a Znojemsku. Níže jsou na Obr. 17: Mapa s ložisky kaolinu na území České republiky (rok 2007). [25] obr. 17 graficky znázorněna ložiska kaolinu v České republice.



Obr. 17: Mapa s ložisky kaolinu na území České republiky (rok 2007). [25]

Kaolitické jíly jsou na základě průmyslového použití rozděleny na: [5]

- pórovinové a bělninové jíly – výroba ušlechtilé keramiky;
- žáruvzdorné jíly – výpal ostřiv (žáruvzdorné produkty);

- kameninové a dlaždicové jíly – výroba slinutých keramických výrobků.

V České republice jsou dále kaoliny rozděleny podle průmyslového použití: [25]

- Kaolin pro výrobu porcelánu a jemné keramiky (*KJ*) – kaolin nejvyšší kvality (vysoká čistota, bílá vypalovací barva, vysoká pevnost po vysušení).
- Kaolin pro keramický průmysl (*KK*) – menší nároky na kvalitu, nižší obsahy barvicích oxidů.
- Kaolin pro papírenský průmysl (*KP*) – plnivo v papírenském průmyslu, důraz kladen na vysokou bělost a nízký obsah abrazivních částic. Další využití jako plnivo v oblasti polymerů, skleněných vláken, obkladaček a dlaždic.
- Kaolin živcový (*KZ*) – obsah vyššího podílu živců, uplatnění v rámci sanitní a užitkové keramiky.
- Kaolin titaničitý (*KT*) – obsah TiO_2 nad 0,5 %, praktické využití v odvětvích papírenství, keramiky i porcelánu.

2.4 Zpracování kaolinu

Surový kaolin lze zpracovávat suchou a mokrou cestou za účelem zvyšování obsahu kaolinitu. Během procesu zpracování kaolinu dochází také k odstraňování příměsí oxidů a hydroxidů obsažených v surovém kaolinu (sloučenin trojmocného železa – hematit, goethit a limonit; sloučenin dvojmocného železa – siderit, pyrit; oxidu titanu, zirkonu atd.), které mají vliv na výsledné vlastnosti. 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. [26, 27]

Mokrý způsob zpracování kaolinu je technologicky náročnější než suchý způsob. Proces je využíván zejména pro možnosti ovlivňování výsledných vlastností plaveného kaolinu. Celý proces je složen z několika následujících kroků:

- Těžba kaolinu.
- Mechanická separace částic (bavárie, jehlan, hydrocyklony, síta, atd.).
- Plavení.
- Purifikace (magnetická separace, redukční kyselá loužení, selektivní flokulace, oxidační bělení atd.).
- Flokulace.
- Odvodňování (sedimentace, odstředování, filtrace, sušení).

2.4.1 Těžba kaolinu a doprava na plavírnu

Kaolin je výhradně těžen povrchovým způsobem z ekonomických důvodů a vlastností samotné suroviny. Těžba kaolinu je realizována běžnými lžícovými bagry. Povrchové doly jsou většinou etážového typu, které 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. Vzdálenost mezi ložiskem kaolinu a plavírnou může být i několik desítek kilometrů (v Georgii je potrubí vzdálené 56 km; nejdelší potrubí v Brazílii měří 160 km). Na plavírnách je suspenze kaolinu skladována ve válcových nádržích s mixérem (tzv. blungers), kde dochází k mísení a rozdělování shluků kaolinu na jednotlivé částice. [26, 27]

2.4.2 Mechanická separace částic

Na plavírně je surový kaolin mechanicky separován na potřebné frakce. Pomocí mechanických sil (bavárie, jehlan) 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. 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).

Dalším krokem separace jsou síta s určitou velikostí ok. Síta propouští částice menší než je velikost oka na síte a slouží především jako kontrolní bod předešlých separátorů. V konečném případě mechanickou separací prochází pouze jemnozrnné částice s velikostí menší než 20 μm .

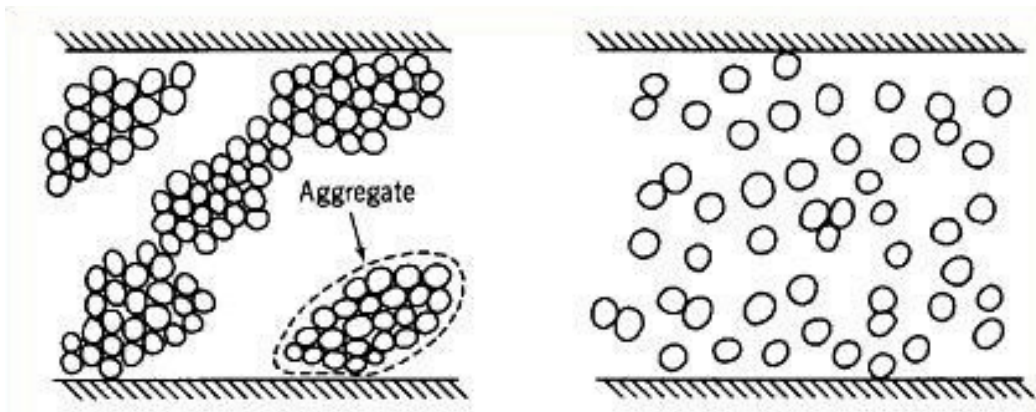
2.4.3 Plavení kaolinu

Mezi základní a nejjednodušší typy patří plavení suchou cestou. Vlastnosti výsledného produktu se do větší míry odvíjí od vlastností původního surového kaolinu. Plavící zařízení je složeno ze dvou částí. 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 možností regulovat vlastnosti. [27, 28]

Mokrý způsob plavení spočívá v zavádění vodě rozpustného dispergačního činidla do turbulentního toku suspenze kaolinu, aby došlo k jeho potřebnému promísení. Nejčastějšími dispergačními činidly jsou: [26, 28]

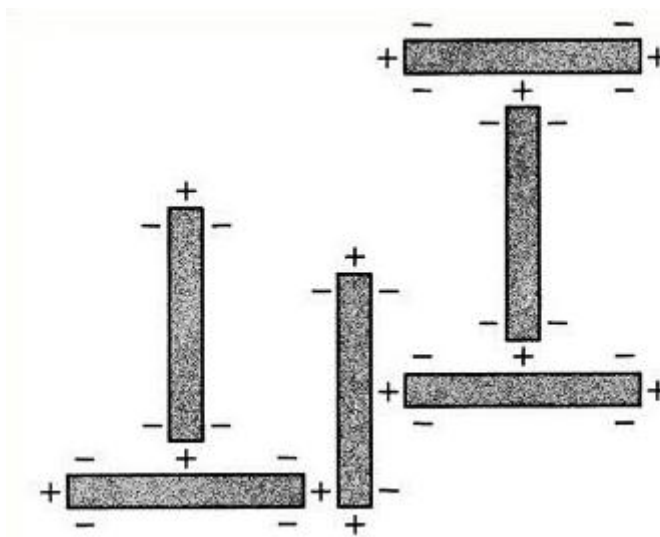
- sodné vodní sklo, což je vodný roztok křemičitanu sodného (chemický vzorec Na_2SiO_3);
- polymetafosfát sodný (známý jako Grahamova sůl) je směs polymerních metafosfátů o polymeračním stupni 30 až 60;
- organické koloidní polymery (polyakrylát sodný).

Typ a množství použitého dispergačního činidla závisí na chemickém složení surového kaolinu (obsah příměsí, huminových látek, živců atd.). Přídavek dispergačního činidla zajišťuje, aby byly částice od sebe navzájem oddělené a zachovala se individualita jednotlivých částic. V opačném případě by docházelo ke shlukování částic a tvoření agregátů. Níže na obr. 18 lze vidět rozdílné chování částic v suspenzi s použitím dispergačního činidla a bez něj.



Obr. 18: Chování částic suspenze bez (vlevo) a s přidavkem dispergačního činidla (vpravo). [27]

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. 19). [27, 28]



Obr. 19: Lokální náboje na krystalech kaolinitu. [27]

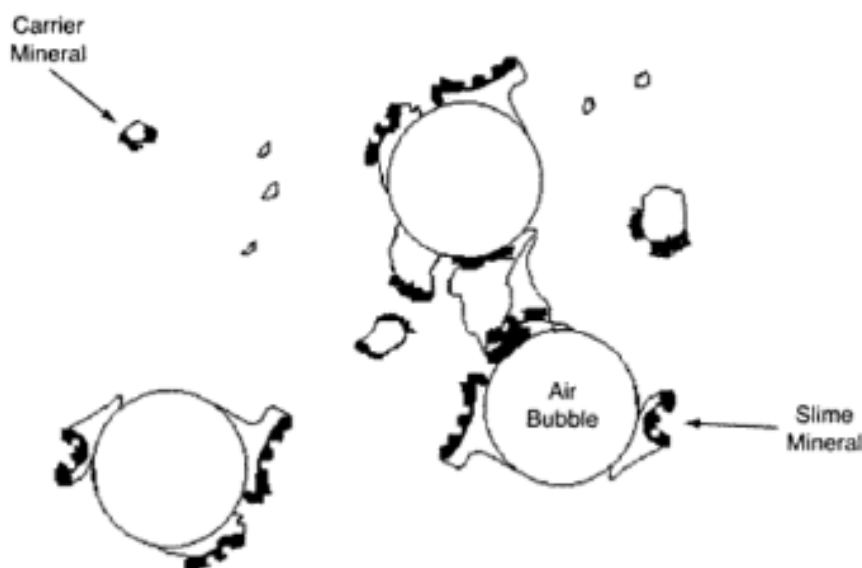
Pro rozplavení kaolinu jsou využívána dispergační činidla, která po rozpuštění ve vodě poskytují jednomocné kationty (Na^+ , výjimečně Li^+). Kationty jsou přitahovány záporným lokálním nábojem na kaolinitu. Tento jev způsobuje, že všechny částice kaolinitu mají stejný náboj a navzájem se odpuzují. Přidávané množství dispergačního činidla je poměrně malé a jeho množství se pohybuje v rozmezí 1,8-5,5 kg na tunu kaolinu. [26, 28]

Zvýšení účinnosti plavení bývá dosahováno modifikací a rozšířením standartního plavení mokrou cestou zpracování. Mezi modifikované způsoby plavení patří: [27, 29]

- Ultraplavení, plavení pěnou a plavení s nosnými částicemi (označované jako „piggyback flotation“).
- Hydroxamátové plavení.

2.4.3.1 Ultraplavení

Tento proces byl poprvé použit již v roce 1961. Základem je rozplavení surového kaolinu s vodním sklem jako dispergačním činidlem. V dalším kroku je přidávána směs borovicového oleje s přísadkou 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 potažené borovicovým olejem mají schopnost přilnout k proudícím vzduchovým bublinkám. Vzduchové bubliny s navázanými nečistotami stoupají na hladinu. Na hladině jsou nečistoty a vápenec pomocí sběrných komor odstraňovány. Jako nosný minerál je využíván vápenec kvůli své dostupnosti, ekonomické náročnosti a dobré plavící odezvě. Plavení s nosnými částicemi je graficky znázorněno na obr. 20. [27-29]

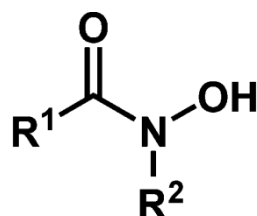


Obr. 20: Schéma plavení s nosnými částicemi. [29]

V dnešní době pracuje tento druh flotace na stejném principu selektivní adsorpce a následného odstraňování nečistot plovoucích na hladině. Jako kolektory se začaly používat mastné kyseliny s jemně mletým vápencem jako aktivátorem. Původní horizontální nádrže byly nahrazeny vertikálními, což zvýšilo efektivitu celého procesu odstraňování barvicích oxidů touto cestou. Takto plavené kaoliny mohou dosahovat bělosti vyšší jak 90 %. V Georgii byl tímto způsobem plavení obsah TiO_2 snížen na pouhé 0,3 % z původních 2,5 %. Pro vysokou efektivitu procesu je nezbytné najít optimální poměr přidávaného aktivátoru a kolektoru. [29]

2.4.3.2 Hydroxamátové plavení

Procesní podmínky jsou velmi podobné předešlému ultraplavení. Místo mastných kyselin jsou používány alkyl, aryl a alkylaryl hydroxamáty. Proces za použití hydroxamátů běží bez přidavku aktivátoru. Hydroxamáty (graficky znázorněny na obr. 21) jsou organické sloučeniny nesoucí funkční skupiny $\text{RC(O)N(OH)R}'$, kde R a R' jsou organické zbytky a C(O) označuje karbonylovou skupinu. Skupina sloučenin takového typu je označována jako chelátory kovů. [29]



Obr. 21: Strukturální jednotka hydroxamátů. [30]

Hydroxamáty mají schopnost se selektivně vázat na povrchy sloučenin obsahující titan, yttrium, lanthan, cer, niob, tantal, cín, železo, mangan a měď. První plavení na bázi hydroxamátových kolektorů bylo poprvé použito v roce 1986. Hydroxamátové kolektory jsou

používány při pH vyšší než 6, kde dosahují vyšší efektivity. Množství přidávaných kolektorů na bázi hydroxymátů je podstatně nižší než v případě kolektorů na bázi borovicového oleje a mastných kyselin. Pro průmyslové hydroxamátové plavení je používán alkyl hydroxymát [29].

V oblasti plavení je dnes používáno směsných kolektorů na bázi mastných kyselin a alkyl hydroxamátů. Směs obou kolektorů zajišťuje efektivnější odstranění titaničitých oxidů. Účinnost jednotlivých kolektorů, včetně jejich dávkování, lze porovnat v tab. 2.

Tab. 2: Účinnosti jednotlivých kolektorů. [29]

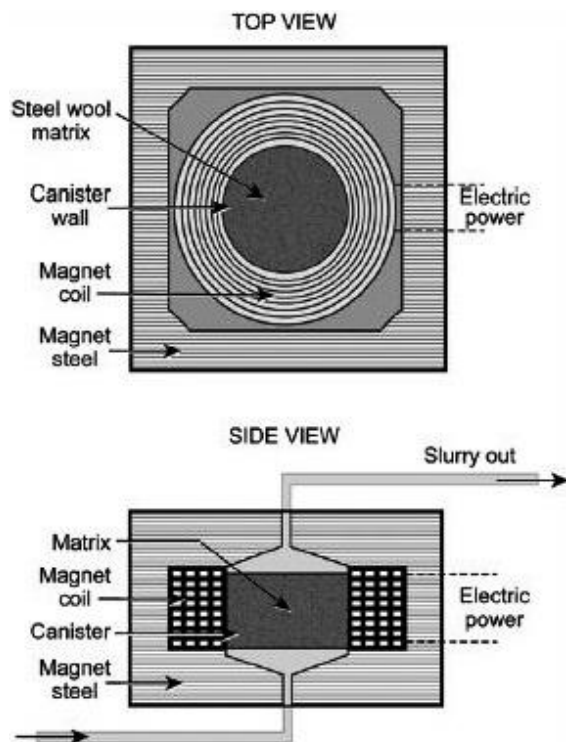
Kolektor	Dávkování [kg·tuna ⁻¹]	Odstranění TiO ₂ [%]
Borovicový olej	1,5	74,2
Alkyl hydroxamát	1,0	73,5
Borovicový olej / alkyl hydroxamát	0,5/0,25	82,6

2.4.4 Purifikace

Proces, při kterém dochází k odstraňování nežádoucích složek, lze souhrnně nazvat jako purifikace. Odstraňování nečistot je založeno na fyzikálních (magnetická separace) i chemických (loužení, bělení atd.) procesech. Redukcí obsahu nečistot v kaolinu lze ovlivňovat vlastnosti, jako jsou index bělosti, abrazivita, reologické vlastnosti aj. Úpravou vlastností lze zvyšovat možnosti průmyslového uplatnění kaolinu a jeho přidanou hodnotu.

2.4.4.1 Magnetická separace

Proces magnetické separace (schéma separátoru je znázorněno na obr. 22) zahrnuje použití silných magnetů s intenzitou pole v intervalu od 2 do 6 T (Tesla). Intenzity magnetického pole od 2 do 6 T je dosaženo pomocí supravodivé cívky chlazené kapalným dusíkem, což vede ke značným úsporám elektrické energie. Suspenze kaolinu je čerpána přes stlačenou ocelovou matici, tvořenou z jemných nerezových vláken. Matrice magnetického separátoru zachytává magnetické minerály z kaolinové suspenze. Magnetickou separací jsou odstraněny minerály obsahující železo (hematit, magnetit), případně železem obohacený anatas a biotit. Nemagnetické sloučeniny skrz nerezovou matici procházejí. Magnetický separátor běží periodicky z důvodů nutnosti čištění ocelové matrice od magneticky aktivních minerálů. [26, 27]



Obr. 22: Schéma magnetického separátoru s magnetem o intenzitě 2 T. [27]

2.4.4.2 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 [31]. 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.) [32, 33].

Loužení hydrogensířičitanem sodným

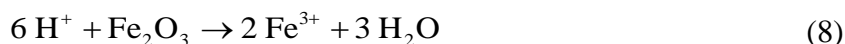
Suspenze kaolinu je nejprve okyselena pod pH 3 kyselinou sírovou. Dále je do kyselé suspenze přidáván hydrogensířičitan sodný, resp. může být přidáván i dithioničitan sodný. Při loužení dochází k redukci železitých iontů na železnaté v přítomnosti silného redukčního činidla (hydrogensířičitanu sodného). Železnaté ionty pak v kyselém prostředí kys. sírové tvoří FeSO_4 , který je v roztoku stabilní v rozmezí pH 2,5-3 a následně odchází s roztokem ve filtračním kroku. [28]

Chlorace

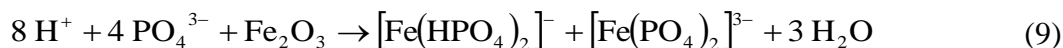
Chlorace je používána především k odstranění železa a titanu z jílových minerálů. Základem procesu je kalcinace pelet v proudu plynného chloru při teplotách mezi 700 a 950 °C. Odstranění nečistot železa a titanu probíhá v důsledku těkavosti příslušných vznikajících chloridů. Proces chlorace probíhá v 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 % i při použití červených jílu (vysoce kontaminovaných železem). [34]

Loužení kyselinou fosforečnou

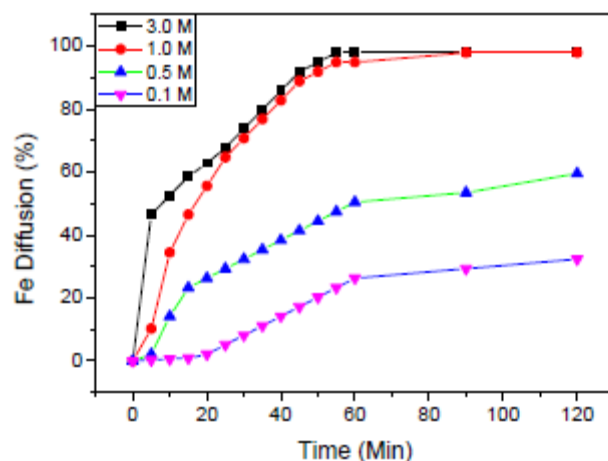
Kyselina fosforečná poskytuje v roztoku H^+ ionty, které následně reagují s oxidem železitým podle následující rovnice: [35]



V pozdější fázi výzkumu bylo zjištěno, že kromě H^+ iontů reagují souběžně s oxidem železitým i PO_4^{3-} ionty. Výsledná rovnice reakce je poté následující: [35], [36]



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. Experiment byl prováděn za konstantní teploty 94 °C s měnící se koncentrací kyseliny fosforečné. Výsledky experimentu jsou vyobrazeny na obr. 23. [35]



Obr. 23: Vliv koncentrace kyseliny fosforečné na rozpustnost železných nečistot. [37]

Loužení kyselinou šťavelovou

Kyselina šťavelová je jednou z nejučinnějších 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. [38]

Proces loužení kyselinou šťavelovou zahrnuje tři různé procesy, které probíhají současně: [39]

- adsorpce organické kyseliny na povrchu oxidu železa,
- neredukční rozpouštění,
- redukční rozpouštění.

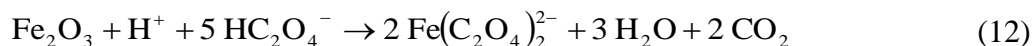
Proces rozpouštění kyselinou šťavelovou musí být optimalizovaný. V rámci maximální efektivity musí být optimalizovaná koncentrace oxalátů a pH tak, aby docházelo k minimálnímu srážení železnatého oxalátu. Celý proces lze popsat následujícími chemickými rovnicemi (10-12) [40]. Roztok kyseliny šťavelové ($H_2C_2O_4$) se nejprve ionizuje za vzniku aniontu $HC_2O_4^-$.



V dalším kroku se HC_2O_4^- ionizuje na oxalátový ion ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$):

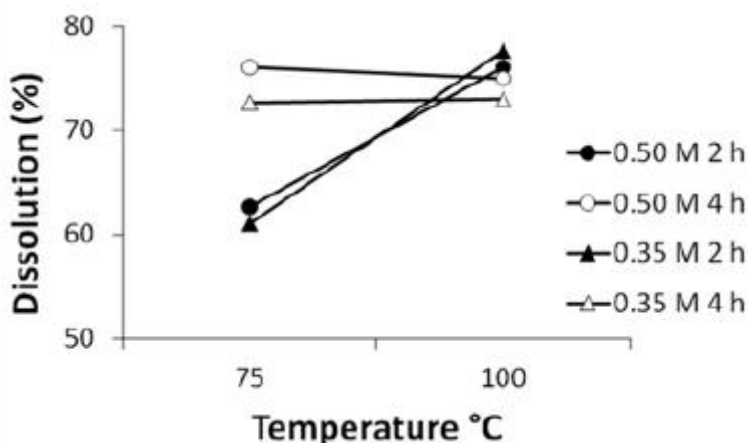


Oba dva typy oxalátových iontů jsou zodpovědné za rozpouštění oxidů železa podle rovnice:



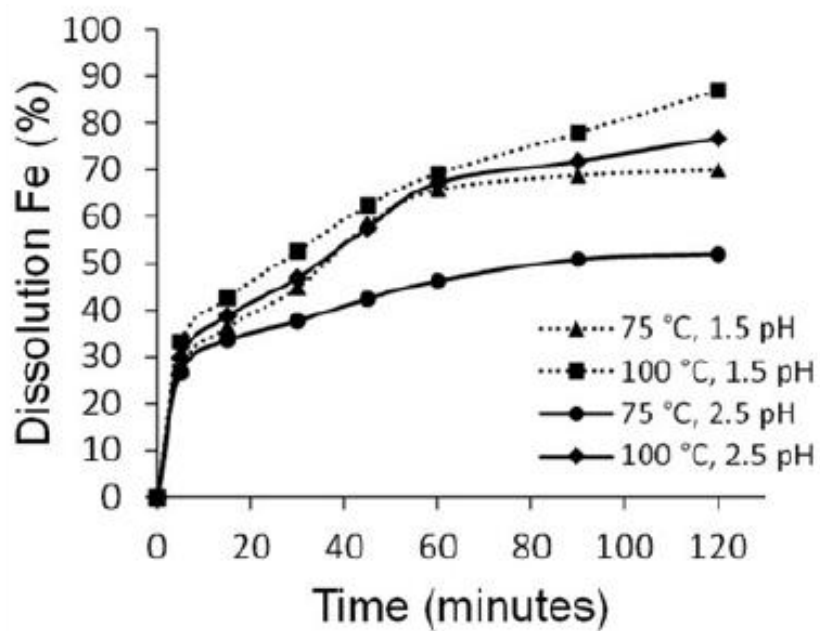
Variabilita a efektivita kyselého loužení kyselinou šťavelovou spočívá v optimalizaci parametrů, jako jsou koncentrace kyseliny šťavelové, pH výsledného roztoku (suspenze kaolinu s loužicí kyselinou), teplota samotného procesu a celková doba loužení.

Efektivita redukčního loužení pomocí kyseliny šťavelové se se zvyšující teplotou samotného procesu zvyšuje. Tento trend je vyobrazen na obr. 24.

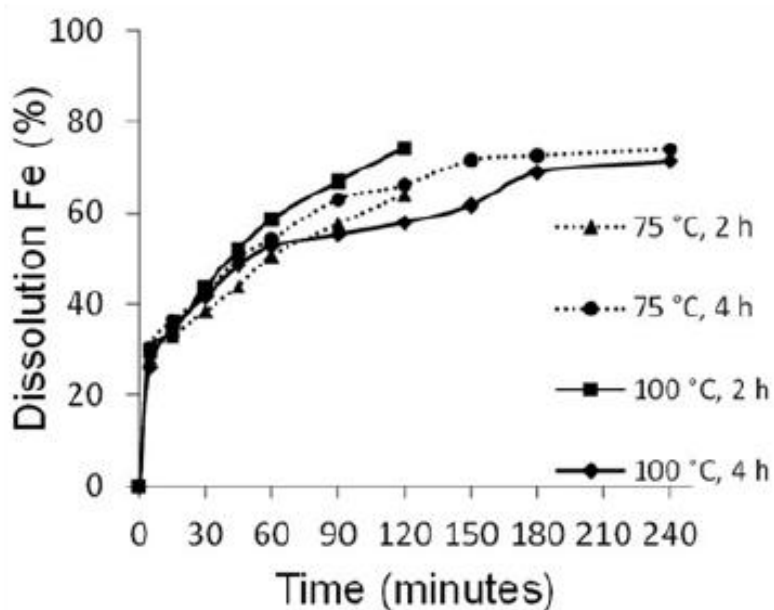


Obr. 24: Vliv teploty na rozpustnost oxidů železa. [40]

Časová závislost rozpustnosti oxidů železa při procesu loužení s rozdílnou koncentrací kyseliny šťavelové je znázorněna na obr. 25 a obr. 26. Z níže uvedeného grafu vyplývá, že se zvyšující dobou expozice kaolinu v loužicím činidle roste množství odstraňovaného železa (0,5 M a 0,35 M koncentrace kyseliny šťavelové).



Obr. 25: Vliv doby expozice na množství odstraněného železa (0,5 M koncentrace kyseliny šťavelové). [40]

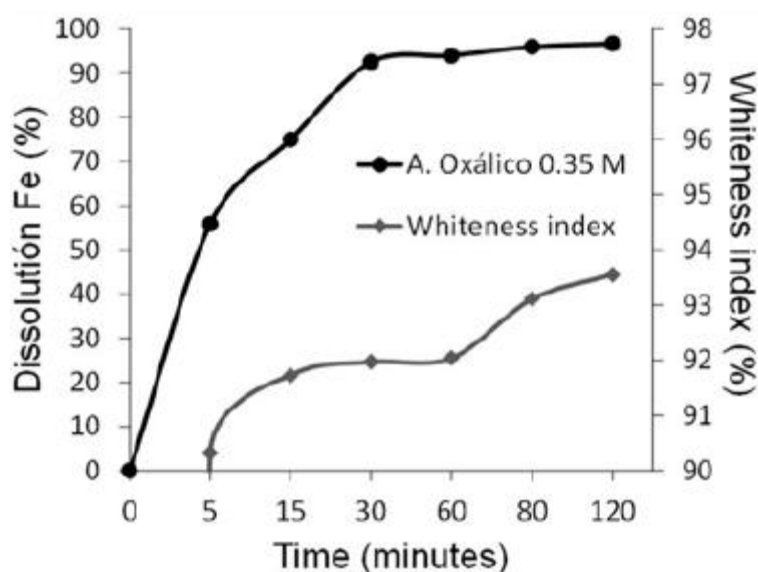


Obr. 26: Vliv doby expozice na množství odstraněného železa (0,35 M koncentrace kyseliny šťavelové). [40]

Nejlepší výsledky, odstranění 88 % železa a index bělosti 94 %, redukčního kyselého loužení v kyselině šťavelové byly dosaženy za následujících experimentálních podmínek: [40]

- 100 °C;
- 0,35 M kyseliny šťavelové;
- pH 1,5;
- expozice po dobu 2 hodin.

Loužení o výše zmíněných podmínkách je zobrazeno na obr. 27. Z obr. 27 lze vidět rozpouštění oxidů železa, resp. index bělosti, v závislosti na čase.



Obr. 27: Rozpouštění železa a index bělosti v závislosti na čase (0,35 M koncentrace kyseliny šťavelové, pH 1,5 a 100 °C po dobu 2 hodin). [40]

Bělení biologickou cestou

Bělení biologickou cestou se vztahuje pro kaoliny vysoce kontaminované oxidem železa. Způsob biologického bělení se skládá ze dvou primárních kroků: [41]

- fermentace média *Aspergillus niger*, které se následně vyluhuje;
- výluh je přidáván jako loužící činidlo k suspenzi kaolinu.

Experimentálně byla suspenze s loužícím činidlem o neznámé koncentraci plavena při 60 °C po dobu 5 hodin. Výsledný index bělosti kaolinu při výše zmíněném způsobu zpracování dosahoval 67 % a při loužení bylo odstraněno 43% oxidů železa. [41]

Mikrobiální odstraňování železa

Další alternativní metodou bělení kaolinu mohou být kmeny anaerobních bakterií, které odstraňují železné nečistoty z kaolinu. Všechny testované bakterie typu IRB byly schopny snížit množství železa. Bakterie, vystupující jako loužící činidlo, jsou přidávány do suspenze kaolinu. Loužení mikrobiální cestou probíhá po dobu 5 dní při teplotě 30 °C. Nejvyššího indexu bělosti bylo dosaženo kmenem bakterií s označením *S. putrefaciens* CIP8040. Index bělosti byl zvýšen z původních 74 % na 79 %. [42]

2.4.4.3 Oxidační bělení

Patří k další zpracovatelské možnosti založené na chemických procesech vedoucí ke zvyšování bělosti kaolinu. Oxidační bělení je založeno na principu rozkladu organických složek ozonem. Ionizací kyslíku nebo suchého vzduchu v ozonovém generátoru vzniká ozon. Ozon je následně zaváděn do provzdušňovací věže, kde dochází ke kontaktu ozonu se suspenzí kaolinu. Probublávající ozon ve věži oxiduje organickou hmotu obsaženou v suspenzi kaolinu. [28]

2.4.4.4 Selektivní flokulace

Cílem selektivní flokulace je agregace částic určitého minerálu, přičemž ostatní minerály zůstávají dispergovány. Aglomerované částice sedimentují a jsou oddělovány od dispergovaných částic. Selektivní flokulace je využívána pro odstraňování oxidu titaničitého s případnou příměsí sloučenin železa. Nejběžnější postup selektivní flokulace pro oxid titaničitý je složen z několika kroků: [28]

- Přídavek vysokého nadbytku polymetafosfátu sodného a vodního skla.
- Přídavek chloridu sodného.
- Agregace vybraných částic.
- Flokulace ve vodě rozpustném, silně aniontovém, vysokomolekulárním polyakrylamidu.

2.4.5 Flokulace

Přídavek flokulačního činidla způsobí agregaci částic (flokulaci). Po přidavku činidla dochází k volně vázanému shlukování částic, aniž by při tom docházelo k narušování fázového rozhraní jednotlivých částic, disperzního prostředí nebo ke zmenšení jejich celkového povrchu. Částice si zachovávají individualitu, ale ztrácejí svoji kinetickou nezávislost. Flokule se pohybují jako celek. Celý proces je vratný a změnou vnějších podmínek mohou flokule být rozrušeny, což způsobí zpětnou dispergaci částic.

Při zpracování kaolinu jsou dnes používány, jak anorganické, tak organické flokulační činidla. Nejvyšší efektivity je dosahováno použitím anorganického flokulačního činidla v prvním kroku a po určitém časovém intervalu je přidáváno organické flokulační činidlo. Výhodou anorganických flokulačních činidel je nízká ekonomická náročnost, naopak nevýhodou je produkce kalu spojená s jeho následnou likvidací [43]. Dále jsou anorganické flokulační činidla vysoce citlivé na hodnotu pH (efektivně fungují pouze v úzkém rozmezí pH), fungují na omezený počet disperzních soustav (specifické) a chybí jim možnost flokulace velmi jemných částic (prachoviny) [43]. Průmyslově nejvyužívanějším anorganickým flokulačním činidlem je hydroxid vápenatý.

Organické flokulační činidla fungují již při velmi malém množství (v rámci ppm). Dále se organické flokulační činidla dělí na syntetické (PAM) a přírodní (guarová guma). Charakteristiky obou typů organických flokulačních činidel jsou shrnuty v tab. 3. [43, 44]

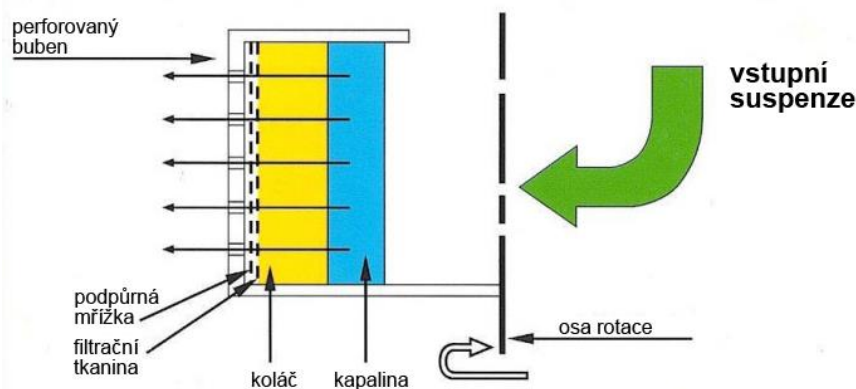
Tab. 3: Charakteristiky organických flokulačních činidel. [43]

Typ	Syntetické	Přírodní
Variabilita	Lze modifikovat molekulovou hmotnost, distribuci a náboj	Vysoké molekulové hmotnosti s pevně danou konformací a délkou řetězce, pro vyšší efektivitu lze tvořit deriváty
Toxicita	Nejsou biodegradabilní a jsou toxické pro životní prostředí	Šetrné k životnímu prostředí
Ekonomická náročnost	Drahé (nutná syntéza)	Levné

2.4.6 Odvodňování kaolinové suspenze

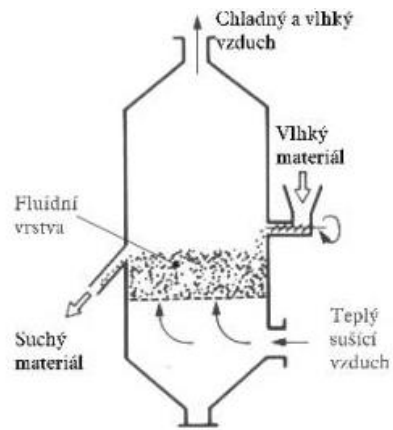
V tomto procesu dochází k separaci pevné a kapalné fáze. Velkou roli při rychlosti separace hraje hustota, velikost a tvar částic a hustota disperzního prostředí a viskozita. V procesu odvodňování kaolinové suspenze se uplatňují dva základní procesy separace. Majoritně využívaný je proces sedimentace v nádržích (Dorovy usazovány). Po dostatečném zahuštění suspenze dochází k její filtraci. Filtrace probíhá za zvýšeného tlaku (kalolis).

Druhou alternativní možností je použití kontinuálních filtračních odstředivek. Schéma filtrační odstředivky lze vidět níže na obr. 28.



Obr. 28: Schéma filtrační odstředivky. [45]

Po filtraci kaolinové suspenze (v kalolisech) následuje krok sušení. Sušení kaolinu probíhá zásadně v rozprašovacích, fluidních (vlhký materiál je sušen ve vznosu – fluidní vrstvě) nebo rotačních bubnových sušárnách, využívaných k sušení sypkých materiálů. Schéma fluidní sušárny lze vidět na obr. 29.



Obr. 29: Schéma fluidní sušárny.[46]

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1 Použité chemikálie

- Kaolinová surovina, důl Otovice (Sedlecký kaolin a.s.), odběr 01/2017.
- Destilovaná voda.
- Sodné vodní sklo (Vodní sklo a. s.) o silikátovém modulu $M_s = 1,86$.
- Hydroxid vápenatý s čistotou min. 96% (LACHEMA a. s.).
- Kyselina sírová 96% (Penta s. r. o.).
- Kyselina fosforečná 85% (Penta s. r. o.).
- Směs hydrogensířičitanu sodného a dithioničitanu sodného pro analýzy s čistotou min. 98% (Acros Organics).
- Dihydrát kyseliny šťavelové s čistotou 99,5% (LACHEMA a. s.).
- Dichroman draselný s čistotou 99% (Penta s. r. o.).
- Mohrova sůl s čistotou 99,5% (Penta s. r. o.).

3.2 Postup přípravy plaveného kaolinu

Navážka surového kaolinu (300 g) byla rozmíchána s 5 litry destilované vody. Po 1 minutě byla suspenze kaolinu převedena přes síto s velikostí ok 63 mikrometrů do čisté nádoby. K suspenzi kaolinu byl přidán 1 ml sodného vodního skla (plavící činidlo). Suspenze byla po 10 minutách od přidání vodního skla přelita přes síto s velikostí ok 20 mikrometrů do čisté nádoby. Do suspenze kaolinu bylo přidáno 2,4 g hydroxidu vápenatého (flokulační činidlo). Po 1 hodině od přidání flokulačního činidla byl produkt dekantován a následně přefiltrován přes Büchnerovu nálevku. Filtrační koláč byl sušen 24 hodin při 105 °C v sušárně. Vysušený produkt byl mlet ve vibračním mlýnu HK-40 po dobu 10 s. Doba mletí bude objasněna v kap. 4.1.2.

Magnetický separát byl připraven z rozplavené kaolinové suroviny, která dále nebyla použita, za použití magnetu v polyetylenovém obalu. Takto separovaný vzorek byl sušen při 105 °C v sušárně.

3.3 Postup přípravy louženého kaolinu

Byla sestavena aparatura z trojhrdlé baňky opatřené zpětným chladičem, míchadlem a teploměrem. Do baňky bylo přidáno 100 ml loužicího činidla (typ a koncentrace loužicích činidel je zaznamenán v tab. 4 a tab. 5). Pomocí magnetické míchačky s ohřevem a vodní lázně byla teplota loužicího činidla v baňce upravena na teplotu 95 °C. Po dosažení teploty bylo do baňky přidáno 10 g plaveného mletého kaolinu. Suspenze byla ponechána pod refluxem 2 hodiny při teplotě 95 °C. Následně byla suspenze ochlazená na laboratorní teplotu a zfiltrována přes Büchnerovu nálevku. Výluh byl převeden do sterilní nádoby pro následnou charakterizaci. Filtrační koláč byl 3× promyt destilovanou vodou a sušen při teplotě 105 °C po dobu 24 hodin. Vysušený produkt byl mlet ve vibračním mlýnu po dobu 10 s. Namletý kaolin byl převeden do suspenze se 100 ml vody a filtrován na Büchnerově nálevce. Kaolin byl promýván destilovanou vodou do doby než pH výluhu odpovídalo pH použité destilované vody. Filtrační koláč byl sušen 24 hodin při 105 °C stupních v sušárně. Vysušený produkt byl mlet ve vibračním mlýnu po dobu 10 s.

Postup pro loužení při laboratorní teplotě 24 °C je shodný s výše uvedeným postupem s rozdílem teplotních úprav při refluxu.

Tab. 4: Přesné koncentrace a navážky připravených loužicích činidel.

Připravená činidla pro loužení při 95 °C			
Označení v textu	Navážka [g]	Objem [ml]	Přesná koncentrace [g·dm ⁻³]
0,05 M kys. fosforečná	-	0,34	0,05
0,1 M kys. fosforečná	-	0,68	0,10
0,5 M kys. fosforečná	-	3,4	0,50
1 M kys. fosforečná	-	6,8	1,00
0,05 M kys. sírová	-	0,28	0,05
0,1 M kys. sírová	-	0,56	0,11
0,5 M kys. sírová	-	2,8	0,54
1 M kys. sírová	-	5,6	1,09
0,05 M kys. sírová s 0,05 M hydrogensířičitan sodný	0,95	0,28	0,05
0,05 M kys. sírová s 0,1 M hydrogensířičitan sodný	1,91	0,28	0,10
0,05 M kys. sírová s 0,2 M hydrogensířičitan sodný	3,87	0,28	0,20
0,05 M kys. sírová s 0,3 M hydrogensířičitan sodný	5,69	0,28	0,30
0,1 M kys. šťavelová	1,3	-	0,10
0,2 M kys. šťavelová	2,7	-	0,21
0,35 M kys. šťavelová	4,4	-	0,35
0,5 M kys. šťavelová	6,3	-	0,50

Tab. 5: Přesné koncentrace a navážky připravených loužicích činidel.

Připravená činidla pro loužení při 24 °C			
Označení v textu	Navážka [g]	Objem [ml]	Přesná koncentrace [g·dm ⁻³]
0,1 M kys. fosforečná	-	0,68	0,10
0,5 M kys. fosforečná	-	3,4	0,50
1 M kys. fosforečná	-	6,8	1,00
0,1 M kys. sírová	-	0,56	0,11
0,5 M kys. sírová	-	2,8	0,54
1 M kys. sírová	-	5,6	1,09
0,05 M kys. sírová s 0,1 M hydrogensířičitan sodný	1,9	0,28	0,10
0,05 M kys. sírová s 0,2 M hydrogensířičitan sodný	3,85	0,28	0,20
0,05 M kys. sírová s 0,3 M hydrogensířičitan sodný	5,71	0,28	0,30
0,2 M kys. šťavelová	1,81	-	0,14
0,35 M kys. šťavelová	3,23	-	0,26
0,5 M kys. šťavelová	4,48	-	0,36

3.4 Kalcinace kaolinu

Procesy, které probíhají v rámci kalcinace kaolinitu, jsou popsány v kap. 2.2.1. Kromě změny struktury (fázového složení) dochází i k odstranění organické hmoty. Výsledný kalcinovaný kaolin by měl vykazovat vyšší index bělosti a vyšší abrazivitu. [27], [28]

3.4.1 Postup přípravy kalcinovaného kaolinu

Vzorky připravené postupem v kap. 3.2 a 3.3 byly v korundových kelímcích vypáleny při teplotě 1 050 °C po dobu 2 hodin v muflové peci.

3.5 Charakterizace kaolinu

Nejdříve byl charakterizován původní rozplavený kaolin (připravený postupem v kap. 3.2) Otovice od společnosti Sedlecký kaolin a. s. a následně loužený kaolin (připravený postupem v kap. 3.3) pomocí následujících charakterizačních metod:

- ICP-OES,
- XRD,
- Reflektance (stanovení indexu bělosti),
- SEM,
- COD test.

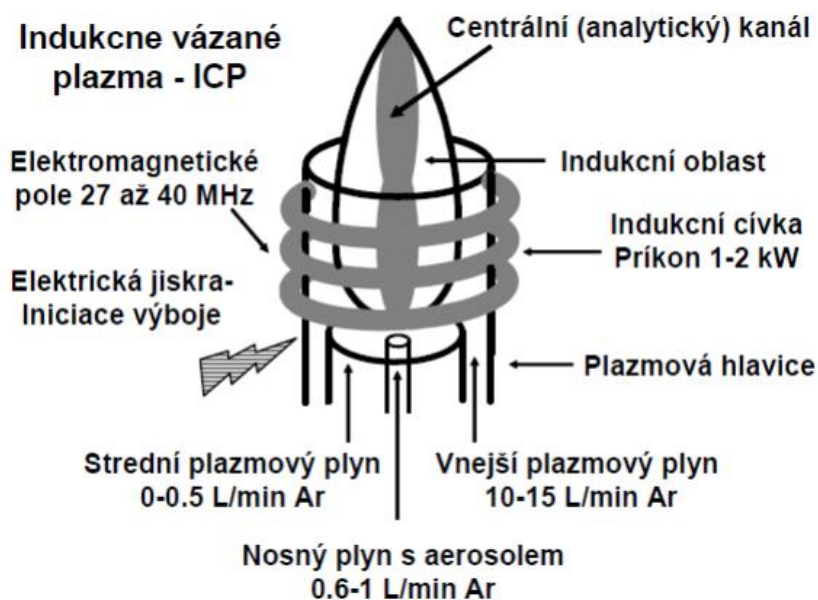
3.5.1 Optická emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-OES)

ICP-OES patří mezi analytické metody sloužící k prvkovému složení materiálů. Princip metody spočívá v emisi fotonů z excitovaných atomů a iontů. Vzorek je pomocí zmlžovačů (nejčastějšími typy jsou pneumatické zmlžovače, ultrazvukové zmlžovače, vysokotlaká

tryska, tepelný zmlžovač) převeden na aerosol a zaváděn do plazmatu. V plazmatu (viz obr. 30) dochází k vypaření vzorku a vznikají volné atomy v plynném stavu, které jsou excitovány do vyšších energetických stavů. Následně z důvodu nestability vyšších energetických stavů dochází k jejich deexcitaci doprovázenou emisí fotonů, jejichž vlnová délka odpovídá množství uvolněné energii. K rozkladu polychromatického záření na monochromatické dochází na monochromátoru za pomoci difrakční mřížky. Detekce fotonů je nejčastěji realizována fotodetektory, které mění optické záření na elektrický signál. Probíhají zde dva děje: [47]

- vnější fotoelektrický jev, při kterém dopadá záření na fotokatodu a dochází k emisi elektronů (fotokatody, fotonásobiče);
- vnitřní fotoelektrický jev, kdy po dopadu záření dochází ke zvyšování hustoty nosičů náboje v polovodičích a zvyšuje se jeho vodivost.

Každému prvku přísluší charakteristická vlnová délka fotonů. Koncentrace jednotlivých prvků ve vzorku je pak rovna celkovému počtu fotonů o dané vlnové délce [47], [48].



Obr. 30: Schéma indukčně vázaného výboje v plazmové hlavici. [49]

3.5.1.1 Postup přípravy vzorku pro metodu ICP-OES

Vzorek (výluh z kap. 3.3) o objemu 2 ml byl pipetován do zkumavky a zředěn destilovanou vodou v poměru 1:4 na výsledný objem 10 ml. Pro analýzu vzorků byl použit optický emisní spektrometr ULTIMA 2 HORIBA Scientific (viz obr. 31).



Obr. 31: Optický emisní spektrometr ULTIMA 2 HORIBA Scientific.

3.5.2 Rentgenová difrakční analýza (XRD)

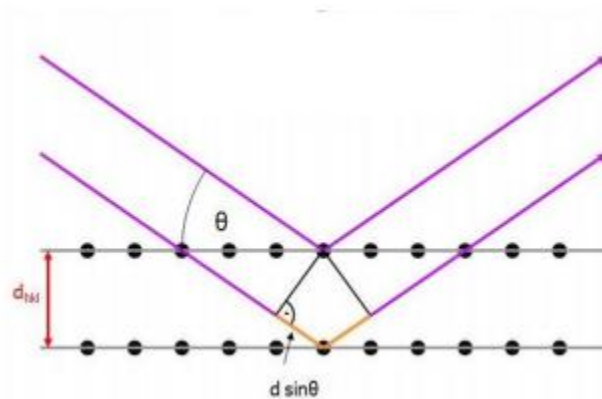
Metoda rentgenové difrakční analýzy je používána ke kvalitativnímu a kvantitativnímu stanovení mineralogického (fázového) složení látek. Principem metody je interakce rentgenového záření s částicemi, které tvoří krystalovou mřížku analyzovaných látek. Primární záření se pružně rozptyluje na částicích krystalu a vzniká sekundární odražené záření, které je následně detekováno. Výstupem je difraktogram, ze kterého lze určit strukturu analyzovaného materiálu. Z poloh difrakcí a jejich intenzit lze zjistit uspořádání atomů v prostoru a určit rozměry elementární buňky, resp. prostorovou skupinu. Aby mohlo k difrakci dojít, musí být splněna následující podmínka Braggovy rovnice (grafické znázornění na obr. 32): [50]

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot \sin \theta, \quad (13)$$

kde: n – řád difrakce [$n \in \mathbb{Z}$];

λ – je vlnová délka [m];

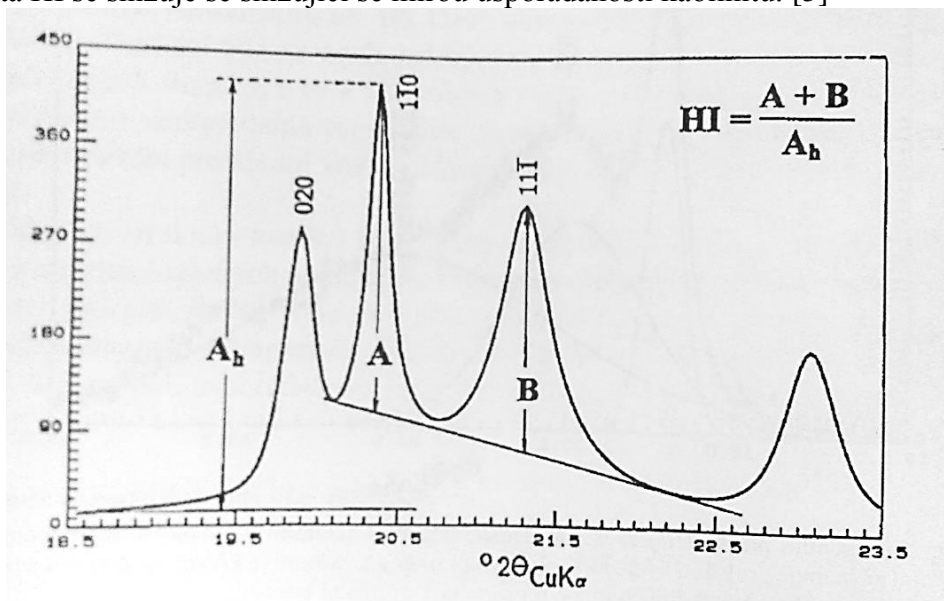
θ – úhel svírající dopadající paprsek s rovinou krystalu.



Obr. 32: Grafické znázornění Braggovy rovnice.[50]

Pomocí XRD byla stanovena míra uspořádanosti kaolinitu, která je ovlivněna reologickými podmínkami, podmínkami sedimentace, postsedimentární diagenézí, způsobem transportu, vlastním zpracováním atd. [5]

Pro hodnocení míry neuspořádanosti kaolinitu byl použit výpočet indexu HI (oblasti odečítání hodnot a vztah pro výpočet HI je vidět na obr. 33). Hinckleyho index (HI) je založen na hodnocení vrcholové intenzity profilů difrakcí $1\bar{1}0$, $11\bar{1}$ a $1\bar{1}\bar{1}$ vůči pozadí. Hodnota HI se snižuje se snižující se mírou uspořádanosti kaolinitu. [5]



Obr. 33: Výpočet HI pomocí vrcholové intenzity profilů difrakcí. [5]

3.5.2.1 Postup přípravy vzorku pro metodu XRD

Vysušený vzorek byl nasypán do tabletovací formy pro XRD (viz obr. 34) a přebytek vzorku byl shrnut žiletkou. Připravený vzorek byl měřen na rentgenovém difraktometru *EMPYREA* (viz obr. 35).



Obr. 34: Tabletovací forma pro metodu XRD.



Obr. 35: Rentgenový difraktometr EMPYREA.

3.5.3 Stanovení indexu bělosti

Principem stanovení indexu bělosti je měření reflektance. Reflektance charakterizuje schopnost materiálů odrazet dopadající záření. Odrazivost je závislá na dopadajícím záření a jeho úhlu, vlnové délce, frekvenci a polarizaci světla, na druhu materiálu, struktuře a povrchu. [5, 51]

3.5.3.1 Postup přípravy vzorku a měření indexu bělosti

Vysušený vzorek byl nasypán do tabletovací formy pro XRD a přebytek vzorku byl shrnut žiletkou. Připravený vzorek byl měřen na přístroji Cary 60 UV-Vis s reflektančním nástavcem (viz obr. 36) dle Ostwalda (BaSO_4) a dle normy R_{457} pro měření bělosti vzorků. Měření plavených, loužených i kalcinovaných vzorků probíhalo při 457 nm, které odpovídá efektivní vlnové délce reflektančního faktoru. [51]



Obr. 36: Spektrofotometr Cary 60 UV-Vis.

3.6 COD test

COD (chemical oxygen demand) slouží k celkovému stanovení organických a anorganických látek oxidovatelných aniontem $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ v kyselém prostředí za katalytického účinku Ag^+ . Nadbytek nezreagovaného $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ je stanoven zpětnou titrací na Mohrovu sůl za vizuální nebo potenciometrické indikace bodu ekvivalence. [52]

3.6.1.1 Laboratorní postup COD testu

Příprava roztoku kyseliny fosforečné a sírové

Byl připraven roztok přidáním 150 ml kyseliny fosforečné a sírové přidáním do destilované vody (500 ml) v 1 000 ml odměrné baňce. Po ochlazení byla odměrná baňka doplněna destilovanou vodou po rysku. [52]

Příprava roztoku dichromanu draselného

Byl připraven roztok smícháním 1,471 g dichromanu draselného s destilovanou vodou. Po rozpuštění dichromanu draselného byl roztok převeden do 1 000 ml odměrné baňky, která byla následně doplněna po rysku. [52]

Příprava a standardizace odměrného roztoku Mohrovy soli

Byl připraven 0,06 M roztok Mohrovy soli. Do kádinky bylo přidáno 5 ml dichromanu draselného a 25 ml roztoku kyseliny fosforečné a sírové. Následně byl roztok titrován roztokem Mohrovy soli do potenciometrické indikace bodu ekvivalence. Standardizace byla provedena v kádince s teflonovým míchadlem a elektrodou pro měření oxidačně-redukčního potenciálu. [52]

COD test

Byly sestaveny dvě aparatury a za shodných podmínek se stanovuje slepé stanovení (blank) a stanovení vlastního vzorku. Bylo naváženo 2,079 4 g vzorku a následně převedeno do varné baňky. Bylo přidáno 25 ml odměrného roztoku dichromanu draselného (0,01 M). Dále bylo přidáno 5 ml 85% H_3PO_4 , 25 ml 96% H_2SO_4 , 0,4 g AgSO_4 a 10 ml destilované vody. Takto připravený roztok byl vařen po dobu 60 minut. Filtrát byl převeden do odměrné baňky 250 ml a zředěn destilovanou vodou po rysku. Do kádinky byl přidán filtrát o objemu 25-50 ml a bylo přidáno 25 ml roztoku kyseliny fosforečné a sírové. Přebytek dichromanu byl stanoven titrací roztokem Mohrovy soli za potenciometrické indikace bodu ekvivalence. [52]

3.6.2 Rastrovací elektronová mikroskopie (SEM)

V elektronové mikroskopii (SEM) snímá elektronový svazek povrch vzorku. Sken vzorku elektronovým svazkem probíhá bod po bodu a řádek po řádku. Při kontaktu elektronu se vzorkem dochází ke generaci signálu, které se následně detekují a vytváří obraz, případně elementární složení vzorku. Tři signály, které poskytují největší množství použitelných informací, jsou sekundární elektrony, zpětně odražené elektrony a rentgenové paprsky. [53]

Sekundární elektrony jsou emitovány z povrchové části vzorku. Detekcí těchto elektronů vzniká reliéfní zobrazení místa vzorku. Zpětně odražené elektrony jsou primární paprsek elektronů, které jsou „odražené“ od atomů vzorku. Prakticky jsou dráhy elektronů usměrněny kolem jader a vrací se zpět. Kontrast obrazu je určen atomovým číslem prvků ve vzorku. Obraz je tedy tvořen světlejšími a tmavšími oblastmi, které nesou informaci o rozložení atomů ve vzorku. Čím vyšší protonové číslo je, tím světlejší vzniká obraz. Protože tyto

elektrony jsou emitovány z větší hloubky vzorku, rozlišení obrazu není tak dobré jako u sekundárních elektronů (zhoršuje se reliéfní zobrazení). [53]

Detekce a měření intenzity charakteristického rentgenového záření se provádí v spektrometrech, které mohou být energiově (EDS) nebo vlnově disperzní (WDS).

3.6.2.1 Postup přípravy vzorku pro SEM

Byly připraveny vzorky ve formě lisovaných tablet. Tablety byly pozlaceny. Takto připravené tablety byly umístěny do cely rastrovacího elektronového mikroskopu ZEISS EVO LS10 s energiově dispersním analyzátozem OXFORD_{INSTRUMENTS} X-Max 80 mm² a pozorovány.

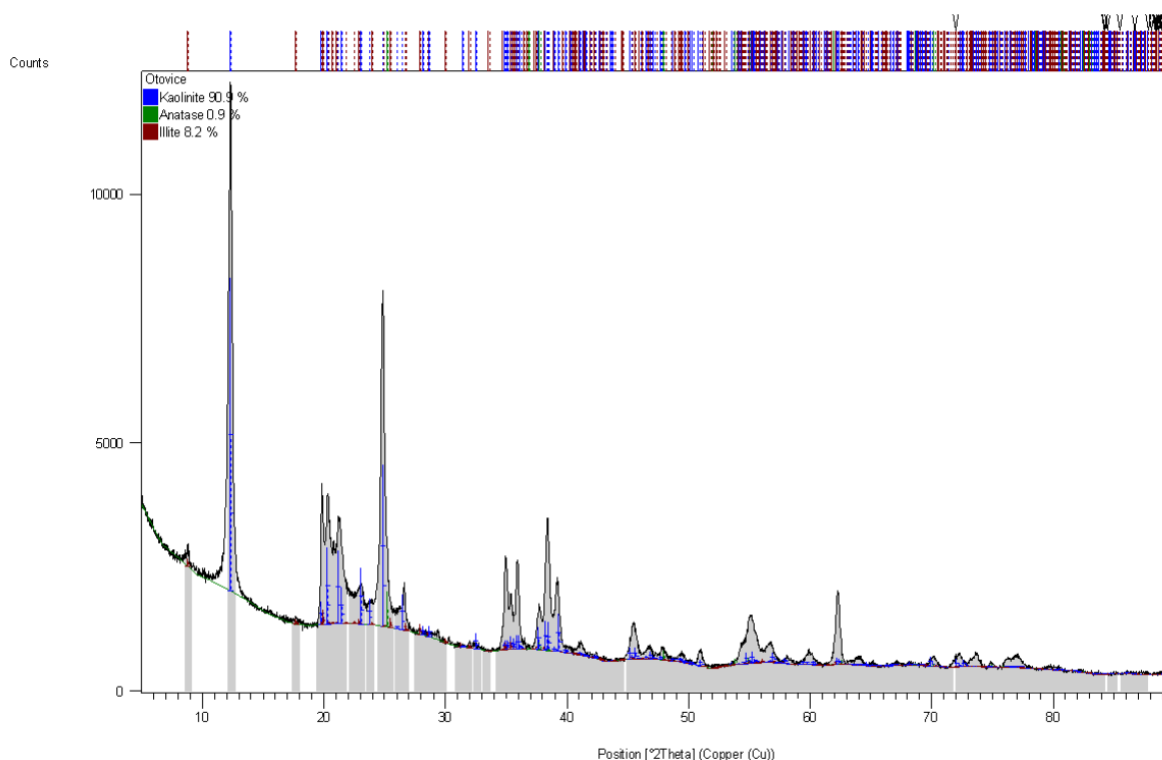
4 VÝSLEDKY A DISKUZE

4.1 Charakterizace kaolinové suroviny

4.1.1 Mineralogické složení

V prvním kroku bylo stanoveno mineralogické (fázové) složení vstupní rozplavené suroviny. Změřený difraktogram byl vyhodnocen metodou dle Rietvelde.

Naměřený difraktogram plavené kaolinové suroviny lze vidět na obr. 37. Mineralogické složení vycházející z difraktogramu je uvedeno v tab. 6. Na difraktogramu byly náznaky profilů difrakcí odpovídající křemenu a kalcitu, které se překrývali s profily difrakcí kaolinitu. Výskyt kalcitu může být způsoben použitím flokulačního činidla hydroxidu vápenatého.

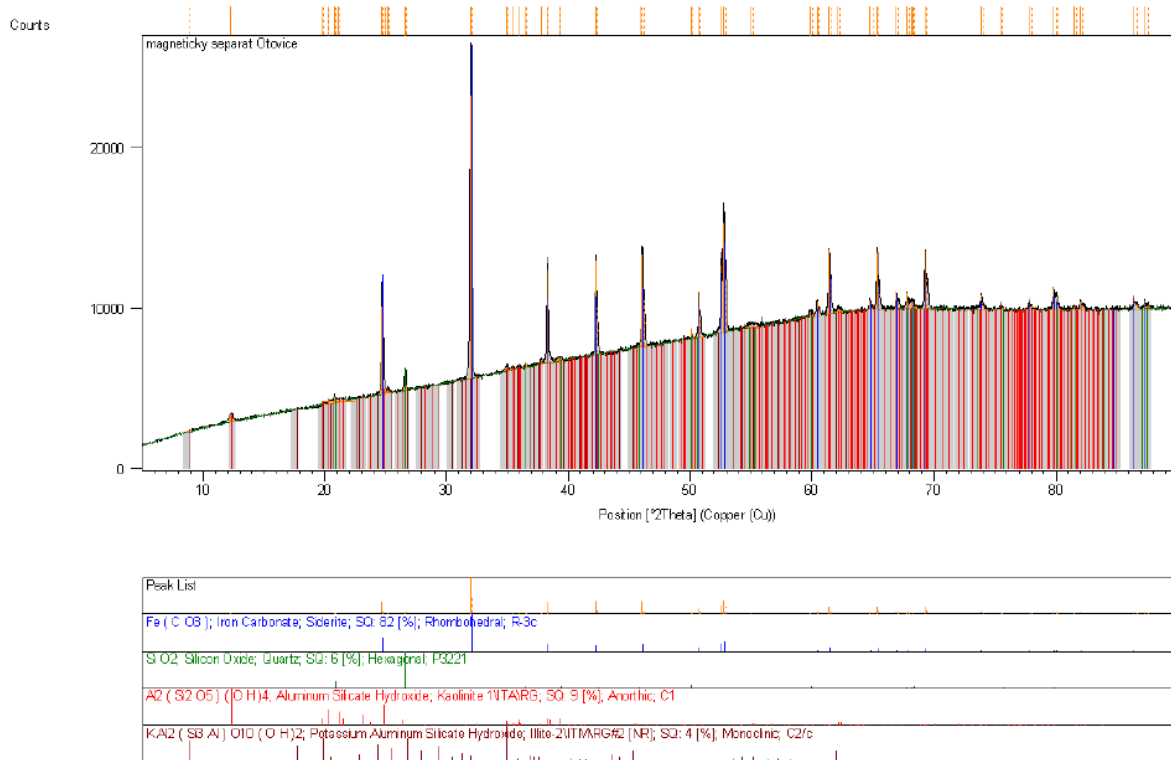


Obr. 37: Difraktogram kaolinové suroviny.

Tab. 6: Mineralogické složení kaolinu Otovice.

Minerál	Obsah [%]
Kaolinit	90,9
Illit	8,2
Anatas	0,9
Křemen	< 1
Kalcit	< 1

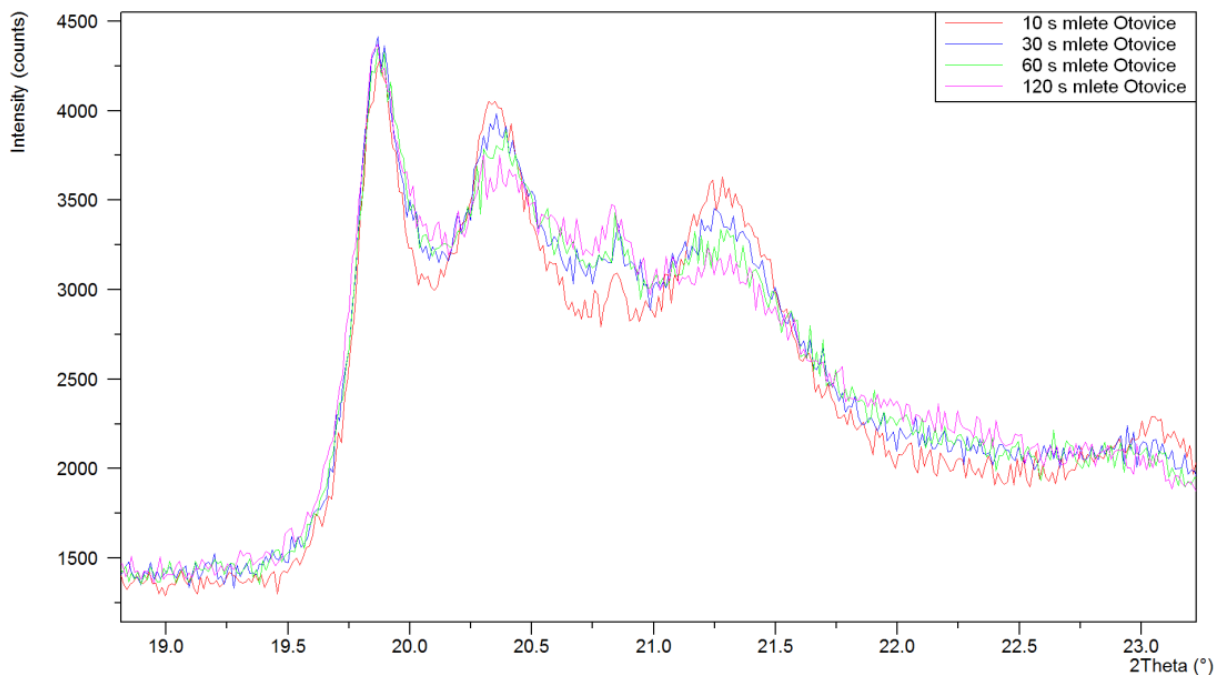
Dále bylo stanoveno mineralogické (fázové) složení magnetického separátu z plavené kaolinové suroviny. Změřený difraktogram (viz obr. 38) byl vyhodnocen metodou dle Rietvelda. Z difraktogramu lze pozorovat, že železo je v magnetickém separátu plavené kaolinové suroviny ve formě minerálu sideritu, který je tedy hlavním železnatým minerálem kaolinové suroviny Otovice.



Obr. 38: Difraktogram magnetického separátu z kaolinové suroviny.

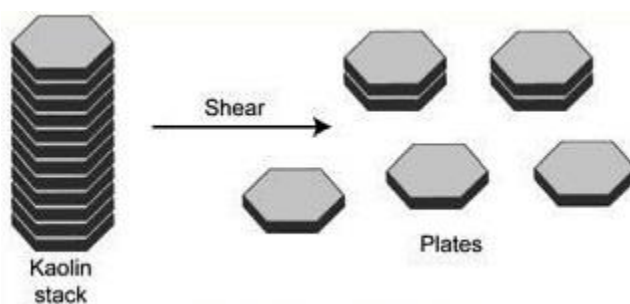
4.1.2 Stanovení míry uspořádanosti kaolinitu

Míra uspořádanosti kaolinitu byla sledovaná s ohledem na proces mletí. Cílem bylo zachytit závislost doby mletí na strukturní uspořádanosti kaolinitu a následný vliv míry uspořádanosti, ovlivněné dobou mletí, na index bělosti. Na obr. 39 jsou uvedeny difraktogramy mletých vzorků kaolinitu s detailním zaměřením na oblast týkající se míry uspořádanosti kaolinitu. Vzorky s vyšší mírou uspořádanosti vykazovaly vyšší intenzitu difrakcí $1\bar{1}0$, $11\bar{1}$ a $1\bar{1}\bar{1}$, které lze pozorovat na obr. 39. Se snižující se uspořádaností intenzita píků klesá. Šířka píků je také ovlivněna mírou uspořádanosti. Vysoká uspořádanost poskytuje užší ostré píky, zatímco nižší míra uspořádanosti širší roztáhlé píky.



Obr. 39: Detail difraktogramu mletých vzorků kaolinu.

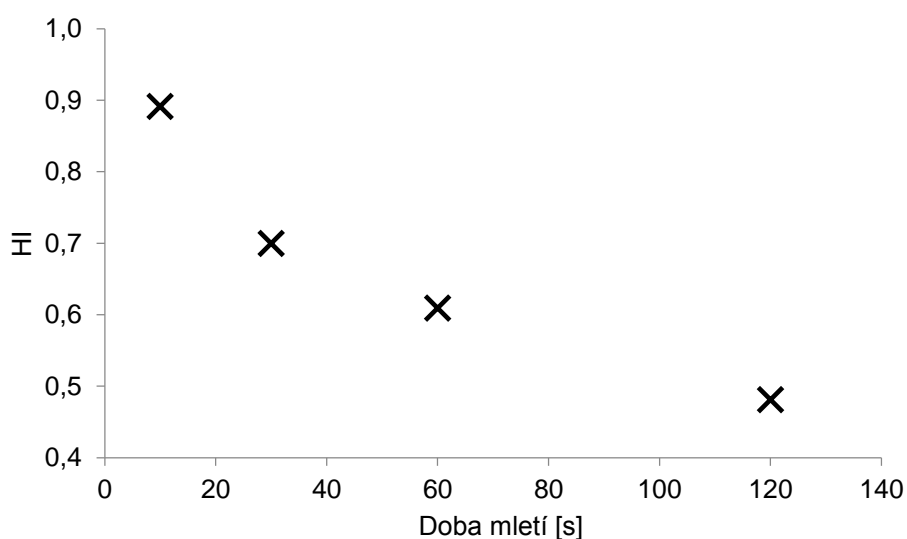
Se zvyšující dobou mletí plaveného kaolinu se snižuje hodnota HI a tím se i snižuje míra uspořádanosti (viz tab. 7; graficky znázorněno v graf 1). Důvodem snižování uspořádanosti může být geometrie mlecí misky a mlecího tělesa. Ve vibračním mlýnu s mlecí miskou dochází k mletí pomocí menších třecích sil, které strukturu kaolinu pouze spíše deformují než delaminují. V průmyslovém použití jsou kaoliny vystavovány mnohem větším silám v delaminátorech (atritory). V delaminátorech převažuje proces delaminace nad procesem deformace. Míchání mlecích těles a kaolinu způsobí, že na kaolin po kolizi s mlecími tělesy působí střížné síly, čímž vznikne hrubá delaminovaná deska s vysokým poměrem stran (viz obr. 40). Takto připravené destičky mají prominentní štěpení, které je rovnoběžné s bazální rovinou (001). [27]



Obr. 40: Delaminace kaolinitu.[27]

Tab. 7: Hodnoty vrcholů intenzity profilů difrakcí, a $1\bar{1}0$ (A), $11\bar{1}+1\bar{1}\bar{1}$ (B) a $1\bar{1}0$ bez odečtu pozadí (A_h) a vypočtená hodnota HI plaveného kaolinu Otovice.

Doba mletí [s]	A_h	A	B	HI
10	2667	1194	1183	0,89
30	2522	891	873	0,70
60	2398	752	709	0,61
120	2170	558	486	0,48

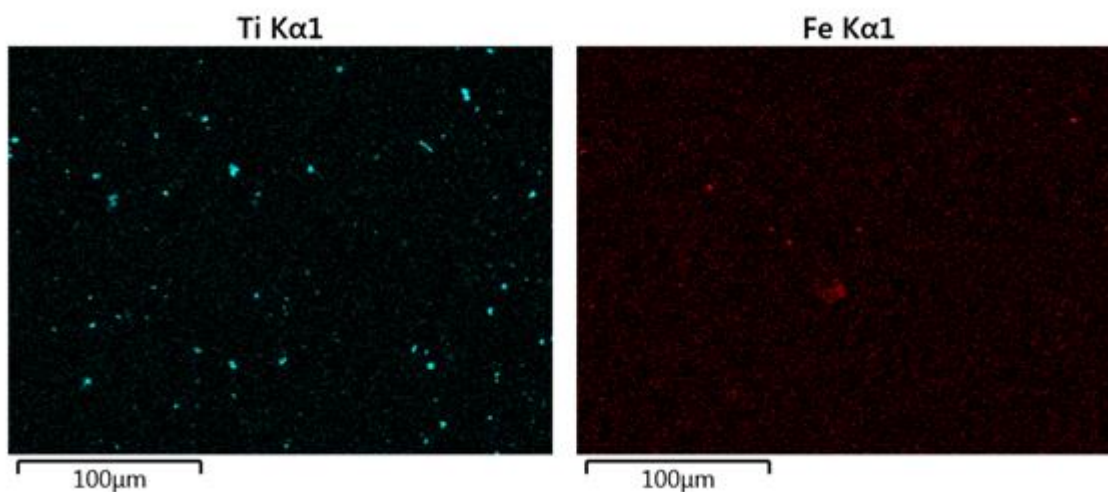


Graf 1: Grafické znázornění vlivu doby mletí na hodnotu HI (míru uspořádanosti kaolinitu).

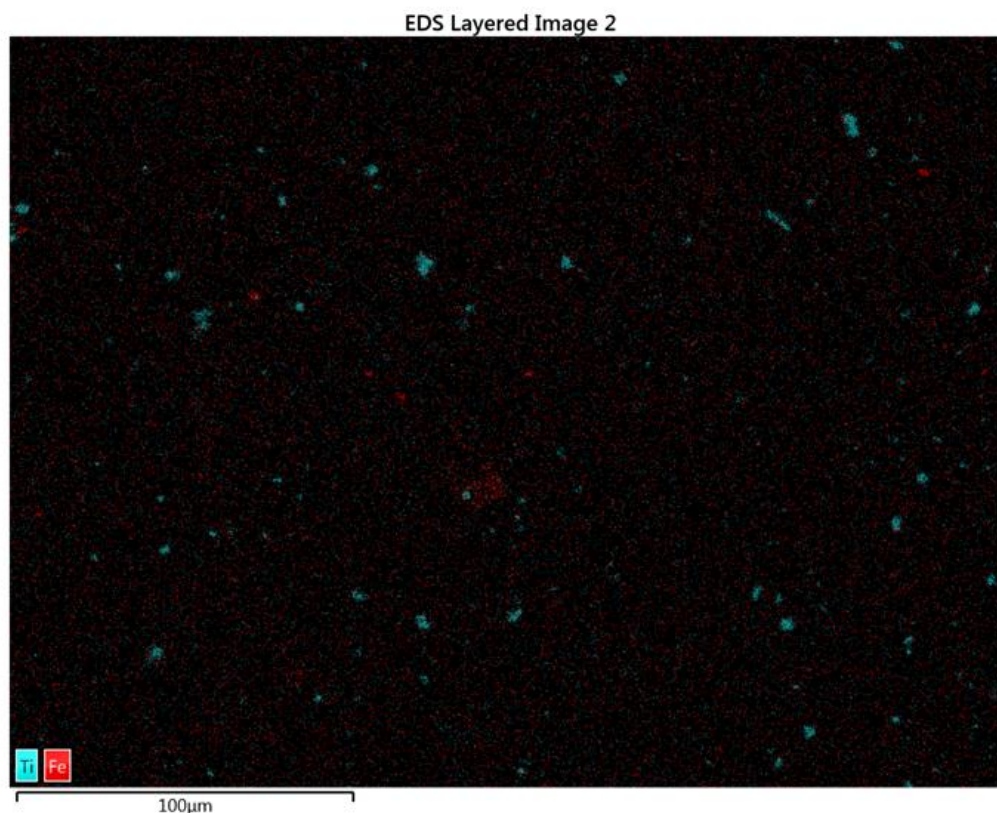
Se zvyšující se dobou mletí klesá míra uspořádanosti kaolinitu. V rámci časového intervalu 120 vteřin se hodnota HI snížila téměř na polovinu. Studium vlivu mletí na míru uspořádanosti bylo zjištěno, že proces mletí má být proveden v nejkratším možném čase. Vyšší časy doby mletí snižují míru uspořádanosti kaolinitu. Pro vzorky byl nastaven čas doby mletí na 10 s. Tento čas odpovídá době potřebné pro dezintegraci filtračního koláče kaolinu po loužení.

4.1.3 Rastrovací elektronový mikroskop (SEM-EDS)

Pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu byla provedena prvková analýza vzorků (EDS – energiově disperzní spektrometr). Na obr. 41 jsou snímky zobrazující distribuci titanu a železa. Ze snímku vyplývá, že chromogenní prvky (Fe a Ti) jsou nehomogenně rozloženy v celém vzorku. Dále je také vidět, že distribuce velikosti částic těchto barvicích oxidů je velmi rozlišná (zvláště pak u částic Ti). Z překryvu snímku prvkové mapy Fe a Ti (viz obr. 42) lze vidět, že větší částice nečistot neobsahují oba tyto prvky nebo pouze ve velmi malém množství. To potvrzuje, že se anorganické chromogenní nečistoty v kaolinové surovině vyskytují jako sloučeniny titanu (anatás) a železa (siderit) odděleně.



Obr. 41: Prvková analýza vzorku (Ti – nalevo; Fe – napravo).



Obr. 42: Překryv prvkové mapy železa a titanu.

4.1.4 Optická emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-OES)

Měření prvkového složení kaolinu je prováděno zejména ke zjištění možností jeho průmyslového využití. Kaolin může obsahovat taviva ve formě K_2O a Na_2O , která pak hrají významnou roli při zpracování keramiky. Dále kaoliny obsahují chromogenní složky (FeO , Fe_2O_3 a TiO_2), které mají významný vliv na bělost kaolinu a jejichž úbytek bude v rámci bělení sledován metodou ICP-OES.

Vzorek plaveného kaolinu byl v rámci charakterizace původní suroviny podroben prvkovému rozboru pomocí optické emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem. Obsah chromogenních prvků v kaolinu Otovice je znázorněn v tab. 8.

Tab. 8: Obsah chromogenních prvků v plaveném kaolinu Otovice.

Typ iontu	Koncentrace [$\text{mg} \cdot \text{g}_{\text{kaolinu}}^{-1}$]
Fe	$8,98 \pm 0,16$
Ti	$6,54 \pm 0,04$
Mn	$0,075 \pm 0,003$

4.1.5 COD test

Organické nečistoty mohou také ovlivňovat index bělosti i další vlastnosti kaolinové suroviny a proto byl proveden COD test plaveného kaolinu Otovice. Celkové množství organických a anorganických látek oxidovatelných aniontem $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ v kyselém prostředí je uvedeno v tab. 9. Vliv organické hmoty na bělost kaolinu bude dále probrán v kap. 4.1.7 a 4.2.2.

Tab. 9: Spotřeby titrací a koncentrace látek oxidovatelných aniontem $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$.

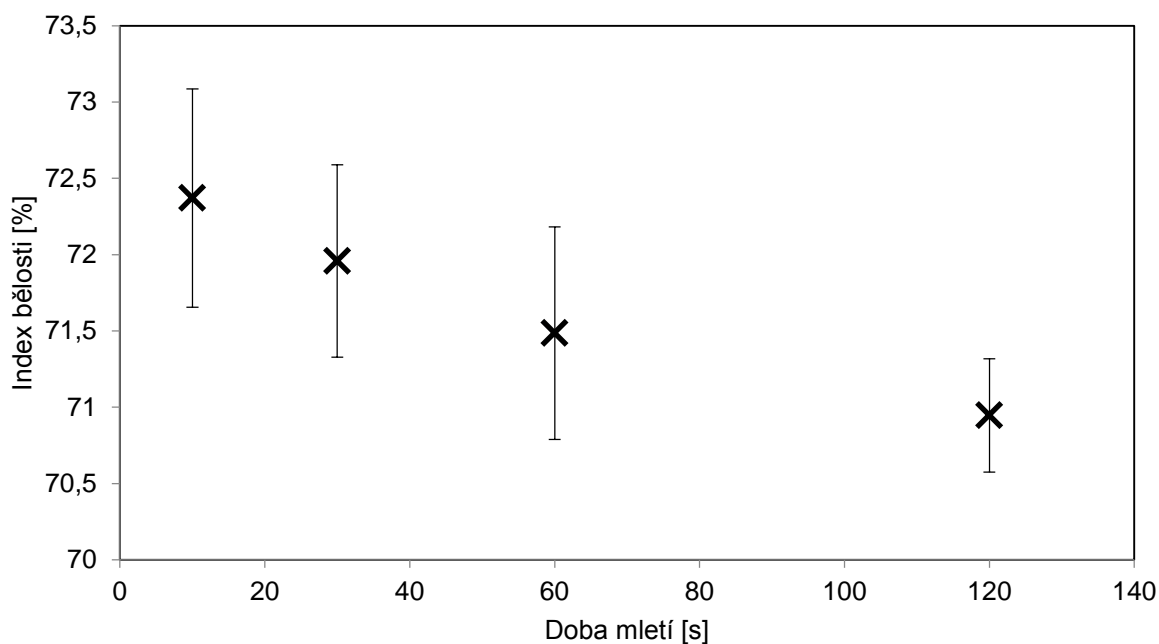
Vzorek	navážka [g]	spotřeba Mohrovy soli [ml]			průměr [ml]	Koncentrace [$\text{mg} \cdot \text{g}_{\text{kaolinu}}^{-1}$]
Blank	-	1,7	1,7	1,7	1,7	-
Otovice	2,0794	1,6	1,65	1,6	1,61	0,041

4.1.6 Index bělosti plaveného kaolinu Otovice

Byl změřen index bělosti plaveného kaolinu Otovice (naměřené hodnoty jsou uvedeny v tab. 10). Dále byl na vzorku studován vliv doby mletí v mlecím mlýnku na index bělosti kaolinu. Z kap. 4.1.2 vyplývá, že s dobou mletí se snižuje míra uspořádanosti kaolinitu. Tab. 10 ukazuje, že hodnoty indexu bělosti klesají se zvyšující se dobou mletí kaolinu. Doba mletí má tedy podobný průběh, jak na snižování indexu bělosti (viz graf 2), tak na míru uspořádanosti kaolinitu (viz graf 1). Z těchto výsledků lze tedy usuzovat, že hodnoty indexu bělosti jsou sice primárně dány koncentrací barvicích oxidů, ale také ovlivněny změnou míry uspořádanosti kaolinitu při procesu mletí.

Tab. 10: Hodnoty indexu bělosti plaveného kaolinu Otovice.

Vzorek	Čas [s]	Index bělosti [%]
1	10	$72,5 \pm 0,7$
2	30	$72,0 \pm 0,6$
3	60	$71,5 \pm 0,7$
4	120	$70,9 \pm 0,4$



Graf 2: Závislost indexu bělosti na době mletí.

4.1.7 Index bělosti kalcinovaného kaolinu

Studiem indexu bělosti kalcinovaného plaveného kaolinu, který byl tepelně zpracován při 1 050°C po dobu 2 hodin, měl být nepřímý (z důvodu strukturních a fázových přeměn) prokázán vliv organické hmoty na index bělosti. Organická hmota (huminové látky) v přítomnosti kyselin podléhá degradaci a snižuje index bělosti. Naměřené hodnoty kalcinované kaolinové suroviny v porovnání s indexem bělosti kaolinu bez kalcinace jsou uvedeny v Tab. 11.

Tab. 11: Hodnoty indexu bělosti kalcinovaného plaveného kaolinu.

Vzorek	Index bělosti [%]
Plavený kaolin	72,5 ± 0,7
Kalcinovaný plavený kaolin	71,1 ± 0,7

Naměřená data vypovídají, že kalcinací vybrané kaolinové suroviny se index bělosti mírně snížil. Kaolinová surovina obsahuje pouze $0,041 \text{ mg} \cdot \text{g}_{\text{kaolinu}}^{-1}$ organické hmoty. Odstraněním organické hmoty se index bělosti kaolinu zvedá. Lze tedy předpokládat, že vliv strukturních a fázových přeměn v kaolinu převýšil vliv odstraňované organické hmoty na index bělosti.

4.2 Charakterizace loužených vzorků kaolinu

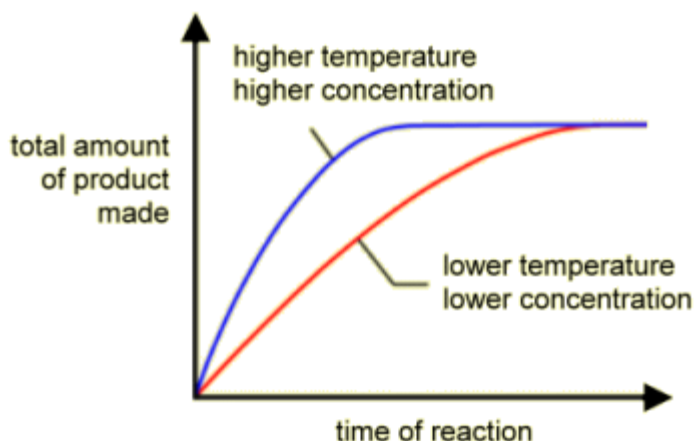
4.2.1 Optická emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-OES)

Následující kapitola je věnována studii odstraňování barvicích oxidů. Pro zvyšování bělosti kaolinu bez tepelné úpravy (kalcinace) je nezbytné snižování obsahu barvicích oxidů (převážně oxidů železa). Cílem této kapitoly bylo sledovat závislost koncentrace a typu loužicího činidla na snižování obsahu železa v kaolinu. Odstraňování sloučenin železa probíhá v přítomnosti kyselin za nízkého pH. Sloučeniny železa vytvoří s kyselinou sůl, která zůstává rozpuštěna v roztoku a odchází ve filtračním kroku procesu spolu s filtrátem.

4.2.1.1 Odstraňování sloučenin železa pomocí kyseliny sírové

Byly studovány loužicí roztoky s odlišnou koncentrací kyseliny sírové při teplotách 95 °C a 24 °C. Byla provedena analýza ICP-OES vybraných prvků (hodnoty z ICP-OES a přepočítané hodnoty $\text{mg}_{\text{Fe}}/\text{g}_{\text{kaolinu}}$ jsou uvedeny v tab. 12). Z tabulky je patrné, že se zvyšující se koncentrací kyseliny sírové se zvyšuje množství železa obsaženého ve výluhu. Koncentrace titanu a manganu ve výluhu se zvyšuje se zvyšující se koncentrací kyseliny s podobným trendem jako u železa. Naměřená data jsou zobrazena v graf 3. Z grafu je jasné, že se zvyšující koncentrací klesá poměr mezi množstvím odstraněného železa a použitou koncentrací kyseliny.

Důvodem poklesu poměru mezi koncentrací kyseliny a množstvím odstraněného železa může být aktivita částic a rychlost reakce. Rychlost reakce se se zvyšující koncentrací i teplotou zvyšuje. Zvýšením koncentrace se zvyšuje šance účinné srážky. Při vyšší koncentraci také dochází k zaplnění většího množství reaktivních míst. Se zvyšující se teplotou opět zvyšuje šance účinné srážky z důvodu vyšší energie částic a vyšší rychlosti částic. Naproti tomu aktivita částic s rostoucí koncentrací kyseliny klesá a se zvyšující se teplotou roste. Názorné shrnutí obou jevů lze pozorovat na obr. 43. [54]



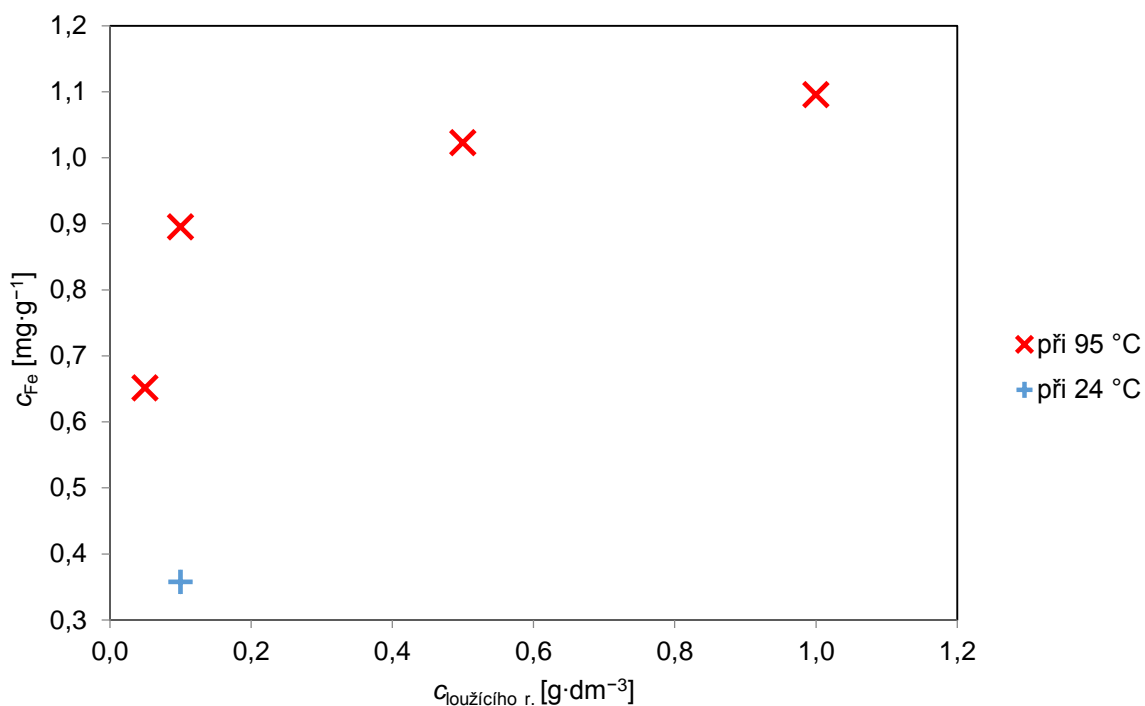
Obr. 43: Vliv teploty a koncentrace na rychlost reakce.[55]

Dalším vlivem, který ovlivňuje rychlost rozpouštění železa do roztoku, může být, že částice železa mohou být stericky bráněny nebo mohou být součástí struktury kaolinitu. Pokud budou sloučeniny železa součástí struktury kaolinitu pak lze předpokládat, že významný vliv bude hrát i rychlost difuze (rychlost reakce je řízena nejpomalejším krokem reakce). Dále lze usuzovat, že v rámci sloučenin železa v kaolinu se jedná o povrchové reakce s kyselinou, tak významnou roli bude hrát i velikost těchto částic a jejich distribuce (reakční povrch).

Loužení v kyselině sírové s teplotou 24 a 95 °C poskytuje velmi odlišné výsledky v množství odstraněného železa. Množství odstraněného železa loužením při 24 °C je téměř 3× nižší než u vzorků, které byly louženy při 95 °C. Porovnáme-li tedy rychlost reakce z teplotního hlediska, tak je zřejmé, že v teplotním rozsahu 24 až 95 °C výrazně vzroste.

Tab. 12: Prvková analýza loužicích roztoků kyseliny sírové.

Koncentrace loužicího čínidla [g·dm ⁻³]	koncentrace prvků [mg·l ⁻¹] z ICP-OES			Přepočítaná koncentrace prvků [mg _{Fe} ·g _{kaolinitu} ⁻¹]			Odstraněno Fe [%]
	Fe	Ti	Mn	Fe	Ti	Mn	
0,05	65,128	0,135	6,045	0,651	0,001	0,060	7,251
0,1	89,560	0,125	6,615	0,895	0,001	0,067	9,971
0,5	101,955	0,520	6,800	1,023	0,005	0,068	11,391
1	108,445	0,985	7,765	1,095	0,010	0,077	12,199
0,1 při 24 °C	35,771	0,167	4,546	0,358	0,002	0,045	3,983



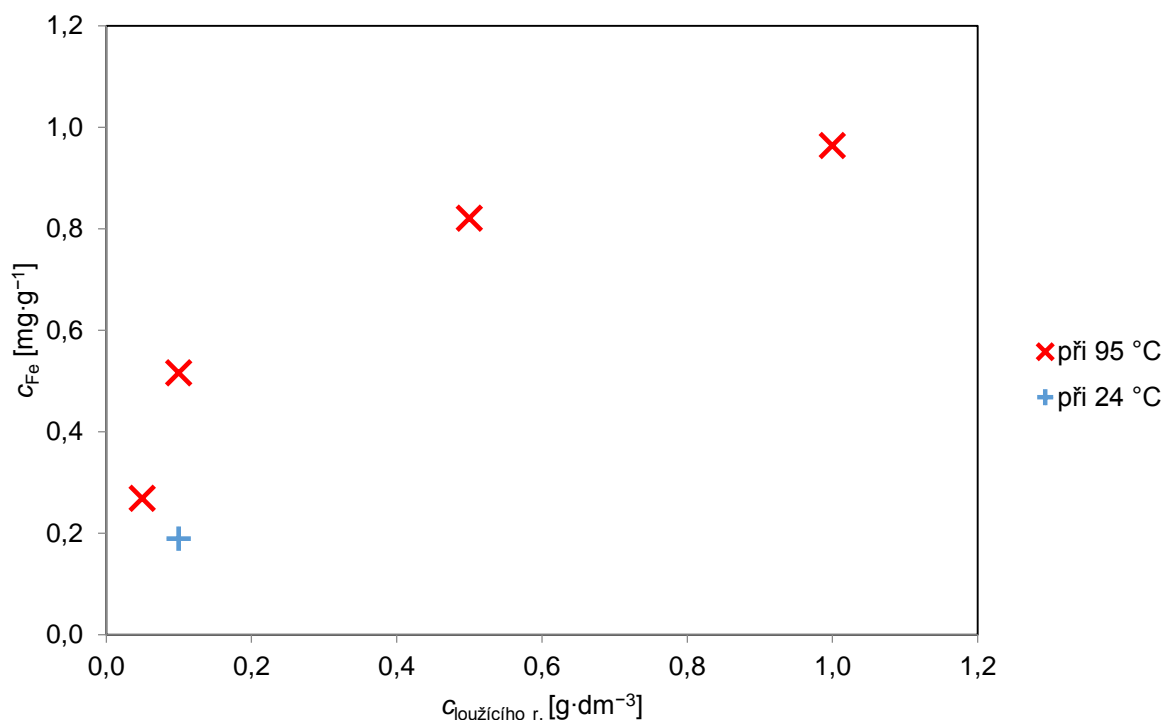
Graf 3: Závislost množství odstraněného železa na koncentraci kyseliny sírové.

4.2.1.2 Odstraňování sloučenin železa pomocí kyseliny fosforečné

Byly analyzovány loužicí roztoky s odlišnou koncentrací kyseliny fosforečné při teplotách 95 °C a 24 °C. Byla provedena analýza ICP-OES vybraných prvků (hodnoty z ICP-OES a přepočítané hodnoty $\text{mg}_{\text{Fe}}/\text{g}_{\text{kaolinu}}$ jsou uvedeny v tab. 13). Naměřená data jsou vyobrazena v graf 4. V rámci odstraňování železa, titanu a manganu ze vzorku kaolinu má kyselina fosforečná velmi podobné zákonitosti jako kyselina sírová. Se zvyšující se koncentrací kyseliny fosforečné dochází k nárůstu odstraňovaného železa. Z grafu pak lze vidět, že se zvyšující koncentrací klesá poměr mezi množstvím odstraněného železa a použité koncentraci kyseliny. Množství odstraněného železa loužením při 95 °C je téměř 3× vyšší než u vzorků, které byly louženy při 24 °C. Procesy a chemické reakce probíhající při loužení jsou shrnuty v kap. 2.4.4.2.

Tab. 13: Prvková analýza loužicích roztoků kyseliny fosforečné.

Koncentrace loužicího činidla [g·dm ⁻³]	koncentrace prvků [mg·l ⁻¹] z ICP-OES			Přepočítaná koncentrace prvků [mg _{Fe} ·g _{kaolinu} ⁻¹]			Odstraněno Fe [%]
	Fe	Ti	Mn	Fe	Ti	Mn	
0,05	26,986	0,128	4,354	0,268	0,001	0,043	2,989
0,1	51,860	0,050	4,895	0,516	0,001	0,049	5,743
0,5	82,890	0,905	5,265	0,821	0,009	0,052	9,140
1	96,430	1,455	5,530	0,963	0,015	0,055	10,729
0,1 při 24 °C	18,976	0,127	2,615	0,189	0,001	0,026	2,102



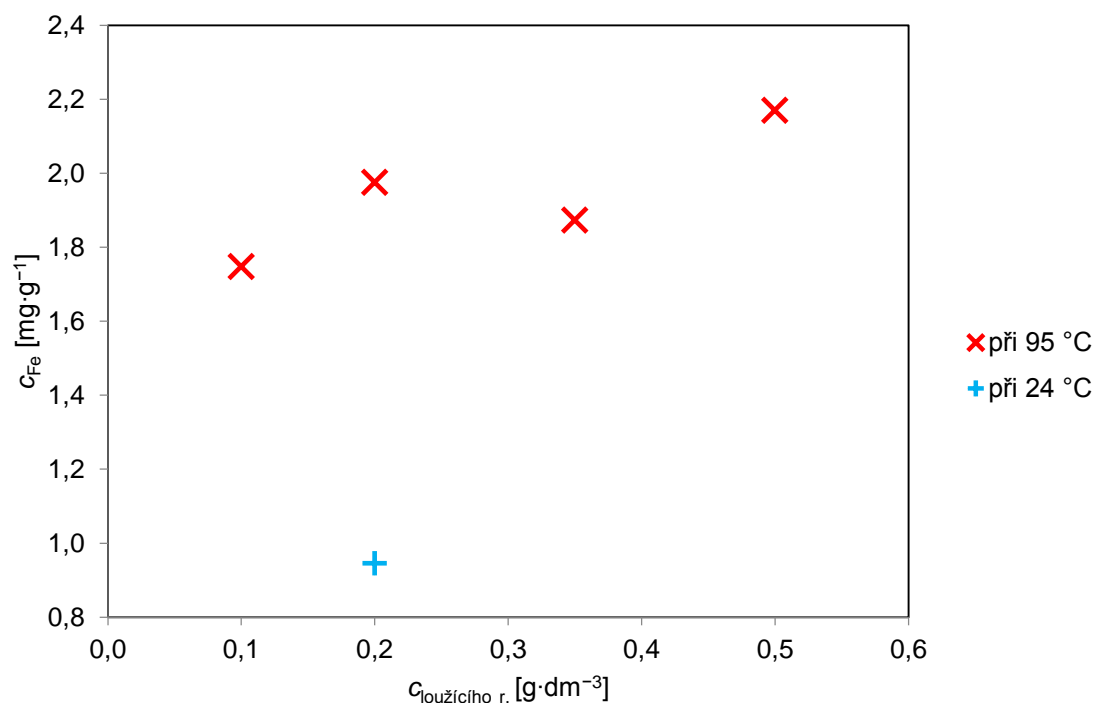
Graf 4: Závislost množství odstraněného železa na koncentraci kyseliny fosforečné.

4.2.1.3 Odstraňování sloučenin železa pomocí kyseliny šťavelové

Byly studovány loužicí roztoky s odlišnou koncentrací kyseliny šťavelové při teplotách 95 °C a 24 °C. Byla provedena analýza ICP-OES vybraných prvků (hodnoty z ICP-OES a přepočítané hodnoty $\text{mg}_{\text{Fe}}/\text{g}_{\text{kaolinu}}$ jsou uvedeny v tab. 14). Z naměřených dat zobrazených v graf 5 se jeví závislost mezi množstvím rozpuštěného železa ve výluhu a koncentrací kyseliny šťavelové jako lineární. Opět je zde velmi patrný vliv teploty loužení na množství železa ve výluhu. Rozdíl v množství odstraněného železa mezi teplotou loužení při 95 °C a 24 °C je dvojnásobný. Procesy a chemické reakce probíhající při loužení jsou shrnuty v kap. 2.4.4.2.

Tab. 14: Prvková analýza loužicích roztoků kyseliny šťavelové.

Koncentrace loužicího čínidla [g·dm ⁻³]	koncentrace prvků [mg·l ⁻¹] z ICP-OES			Přepočítaná koncentrace prvků [mg _{Fe} ·g _{kaolinu} ⁻¹]			Odstraněno Fe [%]
	Fe	Ti	Mn	Fe	Ti	Mn	
0,1	175,184	0,475	4,191	1,747	0,005	0,042	19,460
0,2	198,080	0,780	4,470	1,976	0,008	0,045	22,004
0,35	185,880	0,965	4,915	1,873	0,010	0,050	20,864
0,5	217,555	1,315	6,015	2,170	0,013	0,060	24,167
0,2 při 24 °C	94,795	0,348	3,730	0,946	0,003	0,037	10,530



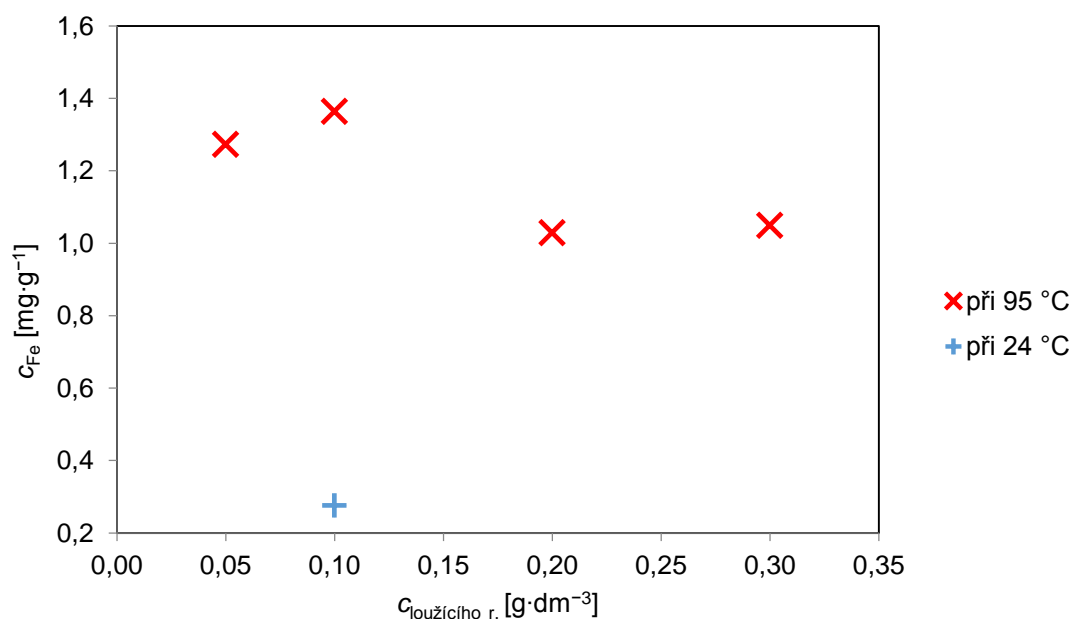
Graf 5: Závislost množství odstraněného železa na koncentraci kyseliny šťavelové.

4.2.1.4 Odstraňování sloučenin železa v kyselém redukčním prostředí.

Byly studovány loužicí roztoky s konstantní koncentrací kyseliny sírové a odlišnou koncentrací hydrogensířičitanu sodného při teplotách 95 °C a 24 °C. Byla provedena analýza ICP-OES vybraných prvků (hodnoty z ICP-OES a přepočítané hodnoty $\text{mg}_{\text{Fe}}/\text{g}_{\text{kaolinu}}$ jsou uvedeny v tab. 15). Naměřená data jsou zobrazena v graf 6. Při loužení dochází k redukci železitých iontů na železnaté v přítomnosti silného redukčního činidla (hydrogensířičitanu sodného). Železnaté ionty pak v kyselém prostředí 0,05 M kys. sírové tvoří FeSO_4 , který je v roztoku stabilní v rozmezí pH 2,5-3 a následně odchází s roztokem ve filtračním kroku [27]. Z naměřených dat a grafického znázornění je vidět, že prvotní přidavek redukčního činidla (0,05 M; 0,1 M) mírně zvýší množství vylouženého železa do roztoku. Další přidavek redukčního činidla způsobí skokový pokles v množství odstraněného železa z kaolinu v důsledku zvyšujícího se pH. Zvyšující se pH způsobí snížení rozpustnosti železnatých solí do roztoku a zamezí odstranění vyššího množství železa.

Tab. 15: Prvková analýza loužicích roztoků kyseliny sírové a hydrogensířičitanu sodného.

Koncentrace loužicího činidla $[\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}]$	koncentrace prvků $[\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}]$ z ICP-OES			Přepočítaná koncentrace prvků $[\text{mg}_{\text{Fe}}\cdot\text{g}_{\text{kaolinu}}^{-1}]$			Odstraněno Fe [%]
	Fe	Ti	Mn	Fe	Ti	Mn	
0,05	128,903	0,110	4,738	1,273	0,001	0,047	14,182
0,1	138,135	0,045	5,640	1,365	0,000	0,056	15,198
0,2	102,945	0,035	5,720	1,030	0,000	0,057	11,467
0,3	106,945	0,035	5,040	1,050	0,000	0,049	11,690
0,1 při 24 °C	28,183	0,109	3,796	0,277	0,001	0,037	3,081



Graf 6: Závislost množství odstraněného železa na koncentraci hydrogensířičitanu sodného.

4.2.1.5 Porovnání účinnosti loužicích roztoků

Metodou ICP-OES byly studovány závislosti jednotlivých typů a koncentrací loužicích činidel na množství železa ve filtračním roztoku. Celkově nejlepších výsledků dosáhlo loužení v kys. šťavelové, která při koncentraci 0,5 M odstranila 24 % z celkové množství železa. Účinnost loužení v kyselině šťavelové se jeví jako lineárně závislé na použité koncentraci kyseliny. Oproti tomu kyselina sírová a fosforečná mají průběh křivek nelineární a v rámci studie vlivu koncentrace loužicího činidla na množství odstraněného železa vykazovaly vzájemně podobné zákonitosti.

Použitím redukčního kyselého prostředí loužení bylo dosaženo výrazně lepších výsledků ve srovnání s loužením pouze v kys. sírové. Přídavkem redukčního činidla vzrostlo množství železa ve výluhu téměř dvojnásobně.

4.2.2 Indexu bělosti kaolinu Otovice

V předchozích kapitolách byly provedeny analýzy, které úzce souvisí s indexem bělosti kaolinu. Při bělení kaolinu chemickou cestou dochází v kaolinu k chemickým i strukturním změnám. Základními parametry, které mají vliv na index bělosti, jsou:

- obsah barvicích oxidů,
- uspořádanost kaolinitu,
- obsah organický látek,
- deformace struktury.

První dva parametry (obsah barvicích oxidů a uspořádanost kaolinitu) byly studovány a jejich závislosti jsou rozepsány v kap. 4.2.1 a 4.1.2. Vliv deformace struktury a dehydratace organické hmoty na index bělosti je nepřímě stanoven v následující kapitole.

Výsledný index bělosti kaolinu je „výslednicí“ všech výše zmíněných parametrů a je tedy velmi obtížné odlišit vliv jednotlivých parametrů kaolinové suroviny a procesů probíhajících při jejím zpracování.

4.2.2.1 Index bělosti kaolinu louženého v kys. sírové

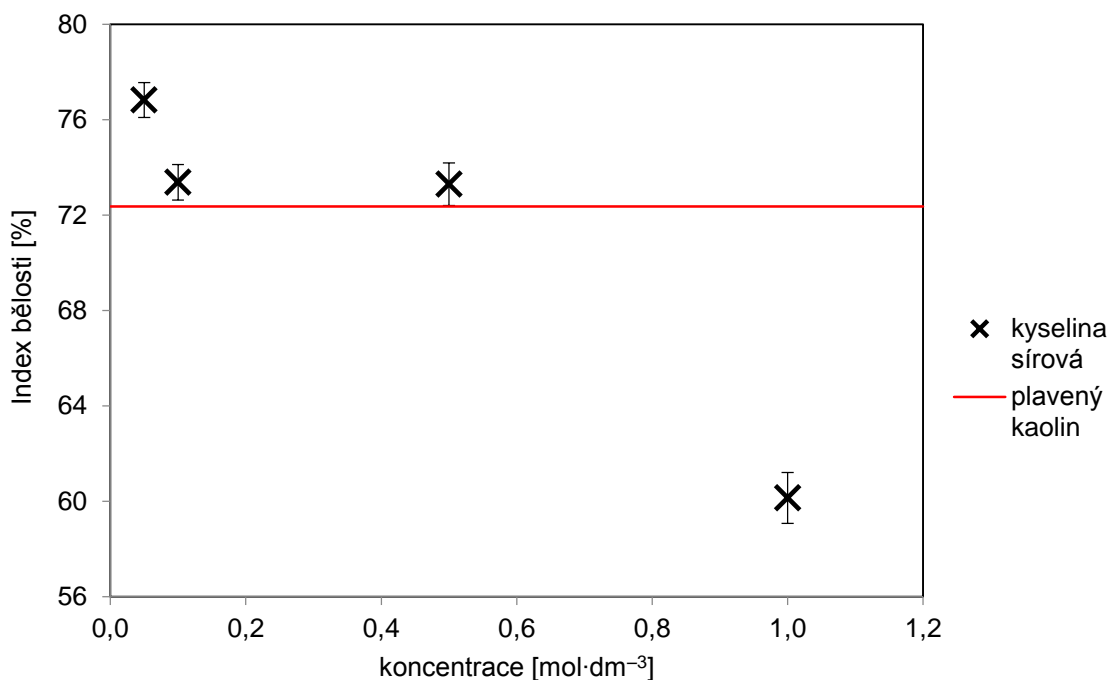
Z ICP-OES je patrné, že nárůst množství odstraňovaného železa při nízkých koncentracích kyseliny (0,05 M; 0,1 M) je výrazný. S dále zvyšující se koncentrací se obsah železa ve vzorku snižuje velmi málo. Obsah odbourávaného železa poměrově klesá se zvyšující se koncentrací kyseliny. Naproti tomu je pravděpodobné, že se při vyšší koncentraci kyseliny projeví i vliv zbylých 3 parametrů, které snižují bělost. Studie závislosti míry uspořádanosti na koncentraci kyseliny v loužicím činidle bude popsána níže a ověřena experimentálními daty. Lze předpokládat, že míra deformace struktury vzrůstá se zvyšující se koncentrací kyseliny sírové a negativně ovlivňuje index bělosti. V deformovaných částech struktury mohou zůstat zbytky po loužicím roztoku, v kterém je obsaženo i odstraňované železo a může se tak dostávat zpětně do kaolinu.

Vzhledem k vlastnostem kyseliny sírové bude mít výrazný vliv i degradace organické hmoty. Lze usuzovat, že se zvyšující se koncentrací kyseliny a snižujícím se pH bude degradace organické hmoty mnohem intenzivnější a projeví se výrazněji na indexu bělosti než při nižších koncentracích kyseliny.

Naměřené hodnoty indexu bělosti kaolinu louženého v kys. sírové při 95 °C jsou uvedeny v tab. 16. Graficky jsou data znázorněny v graf 7.

Tab. 16: Hodnoty indexu bělosti kaolinu louženého v kys. sírové při 95 °C.

Vzorek	Koncentrace loužicího činidla [mol·dm ⁻³]	Index bělosti [%]
1	0,05	76,8 ± 0,7
2	0,10	73,4 ± 0,7
3	0,50	73,3 ± 0,9
4	1,00	60,1 ± 1,1

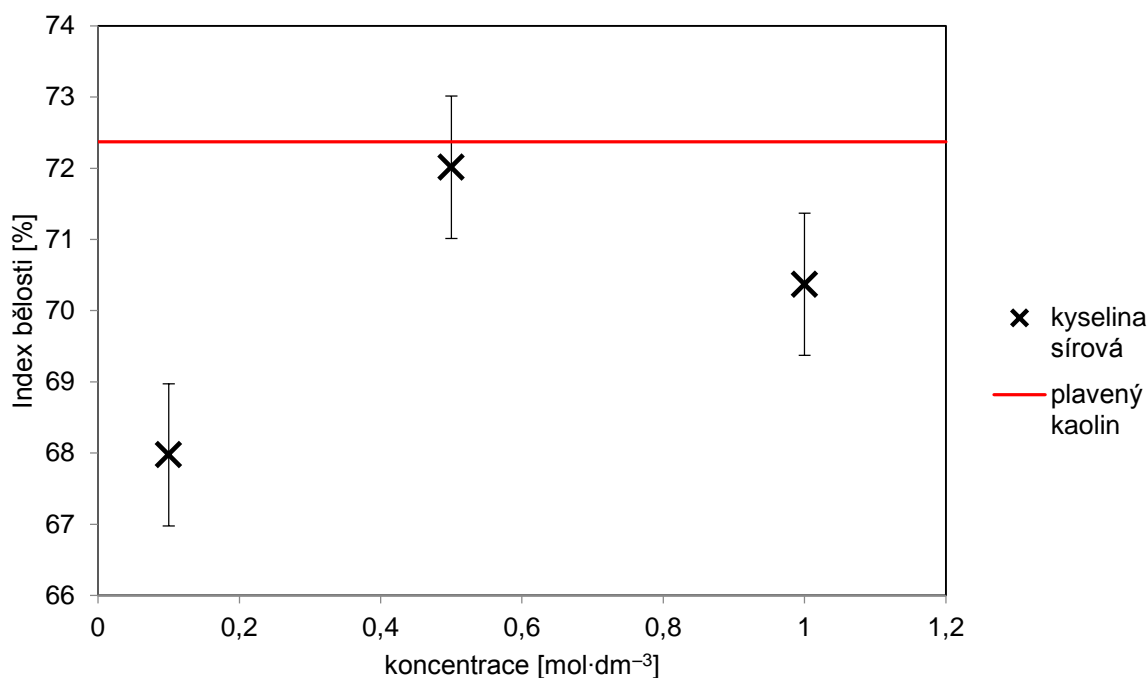


Graf 7: Závislost indexu bělosti na koncentraci použité kys. sírové při 95 °C.

Loužení při nižší teplotě je méně účinné vzhledem k množství železa uvolněného do roztoku (naměřené hodnoty viz tab. 12) než při 95 °C. Z naměřených hodnot indexů bělosti (viz tab. 17) nelze definovat trend mezi koncentrací kyseliny sírové a indexem bělosti. Hodnoty indexu bělosti vzorků loužených v kys. sírové při 24 °C byly při koncentracích 0,1 M a 0,5 M mírně nižší než v případě loužení při 95 °C. Naproti tomu hodnoty indexu bělosti vzorku louženého v 1 M kys. sírové při 24 °C byl výrazně vyšší než v případě loužení při teplotě 95 °C.

Tab. 17: Hodnoty indexu bělosti kaolinu louženého v kys. sírové při 24 °C.

Vzorek	Koncentrace loužicího činidla [mol·dm ⁻³]	Index bělosti [%]
1	0,1	68,0 ± 0,8
2	0,5	72,0 ± 0,7
3	1,0	70,4 ± 0,8

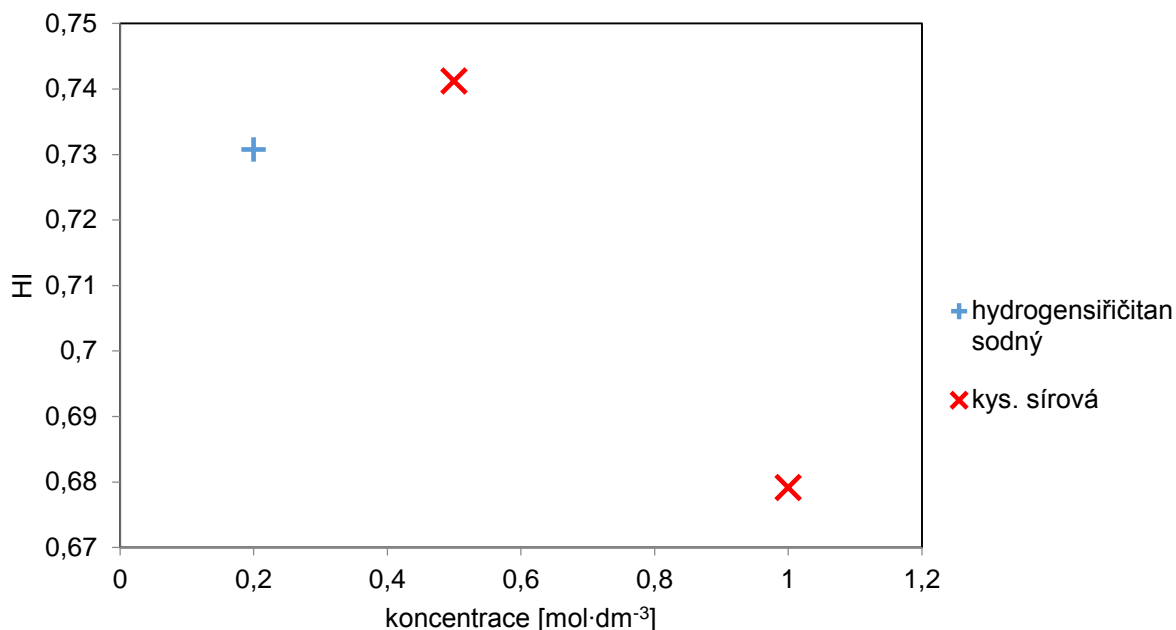


Graf 8: Závislost indexu bělosti na koncentraci použité kys. sírové při 24 °C.

S ohledem na zjištěnou závislost indexu bělosti na koncentraci kyseliny v loužicím činidle (při 95 °C) byl studován vliv koncentrace a typu loužicího činidla na míru uspořádanosti kaolinitu. Byly vybrány vzorky kaolinu loužené v 0,2 M NaHSO₃, 0,5 M H₂SO₄ a 1 M H₂SO₄ (naměřené hodnoty viz tab. 18 grafické znázornění viz graf 9). Míra uspořádanosti prvních dvou zmíněných vzorků byla velmi podobná. Tyto vzorky byly vybrány záměrně kvůli shodným hodnotám indexu bělosti. Poslední vzorek kaolinu loužený v 1 M H₂SO₄ dosahoval mírně nižší míry uspořádanosti než předchozí dva vzorky. Ovšem zmíněný vzorek loužený v 1 M H₂SO₄ dosahoval výrazně nižší index bělosti než předchozí dva zmíněné vzorky loužené v 0,2 M NaHSO₃ a 0,5 M H₂SO₄.

Tab. 18: Hodnoty vrcholů intenzity profilů difrakcí 1 $\bar{1}$ 0 (A), 11 $\bar{1}$ + 1 $\bar{1}$ $\bar{1}$ (B) a 1 $\bar{1}$ 0 bez odečtu pozadí (A_h) a vypočtená hodnota HI vybraných loužených vzorků kaolinu Otovice.

Vzorek	A _h	A	B	HI
0,2 M NaHSO ₃	2 644	966	966	0,73
0,5 M H ₂ SO ₄	2 774	1 064	992	0,74
1 M H ₂ SO ₄	2 699	876	957	0,68



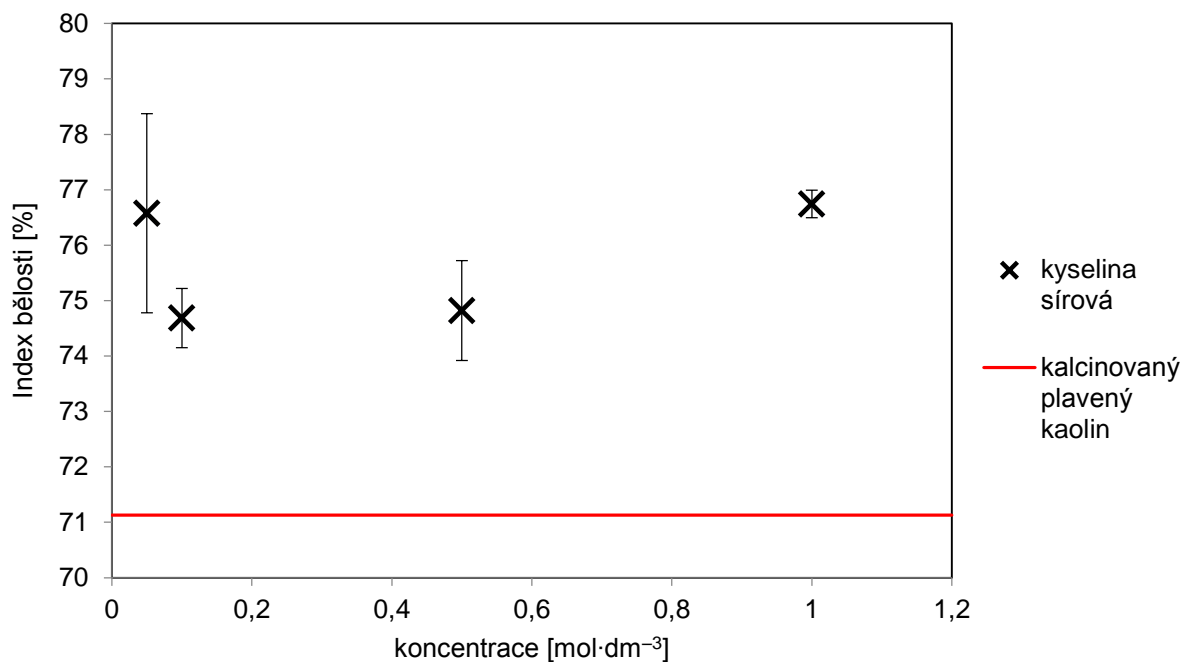
Graf 9: Grafické znázornění vlivu typu a koncentrace loužicího činidla na hodnotu HI (míru uspořádanosti kaolinitu) u vybraných vzorků.

V úvodu kap. 4.2.2 byly stanoveny 4 hlavní parametry ovlivňující bělost kaolinu. Obsah barvicích oxidů lze výrazně ovlivnit loužením, respektive koncentrací kyseliny a řízením teploty. Účinnost tohoto vlivu byla kvantifikována pomocí uvolněného železa. Uspořádanost kaolinitu je loužicím roztokem o vyšší koncentraci snižována, jak prokazují výsledky měření HI.

Obsah a druh organických látek ovlivňujících bělost je velmi nízký a obtížně stanovitelný. Možnou nepřímou metodou určení vlivu organických látek je studium vlivu kalcinace na loužené vzorky. Organická hmota (humínové látky) v přítomnosti kyselin podléhá degradaci a může tak snižovat index bělosti. Kalcinací je možné odstranit tato rezidua organických látek. Porovnáním loužených vzorků před a po kalcinaci by tedy mělo být možné nepřímo pozorovat vliv organických látek na index bělosti, respektive zvýšení indexu bělosti po vyhoření organických látek. Naměřené hodnoty kalcinovaných vzorků jsou uvedeny v tab. 19. Grafické znázornění lze vidět na graf 10.

Tab. 19: Hodnoty indexu bělosti kalcinovaného kaolinu louženého v kys. sírové při 95°C.

Vzorek	Koncentrace loužicího činidla [mol·dm ⁻³]	Index bělosti [%]
1	0,05	76,6 ± 0,8
2	0,10	74,7 ± 0,5
3	0,50	74,8 ± 0,9
4	1,00	76,7 ± 0,2



Graf 10: Závislost indexu bělosti kalcinovaného kaolinu louženého při 95 °C na koncentraci kyseliny sírové.

Z graf 10 lze vidět, že odstraněním organické hmoty (huminových kyselin) a strukturních a fázových přeměn kaolinitu při kalcinaci, bylo dosaženo téměř konstantní hodnoty indexu bělosti napříč použitých koncentrací kys. sírové.

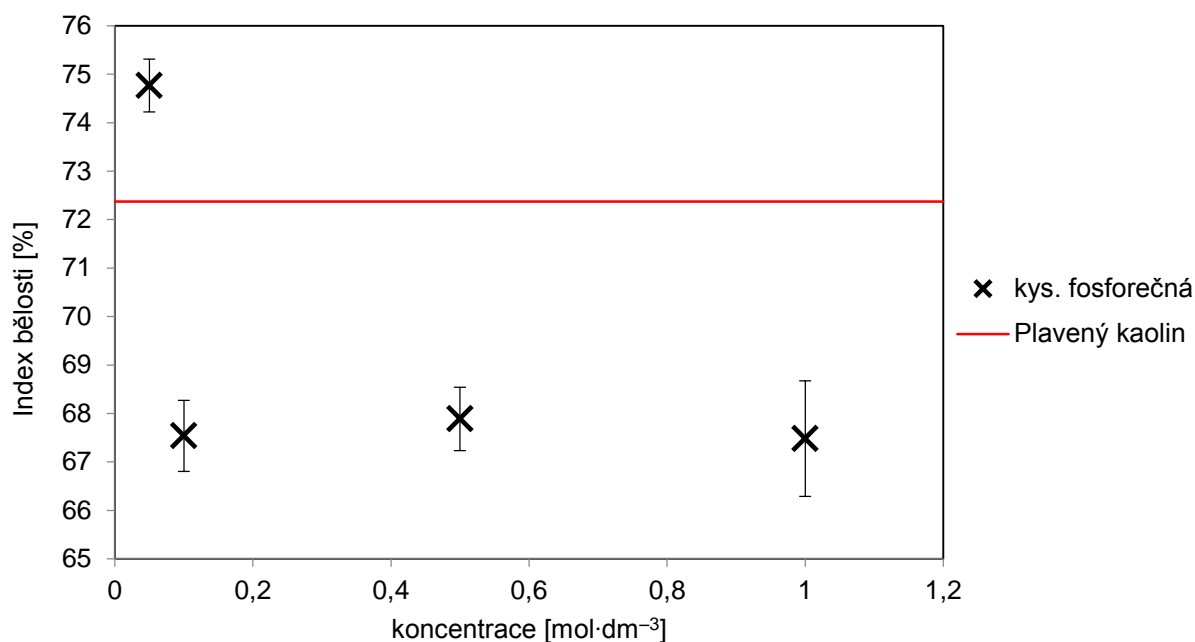
Výsledky analýz kaolinové suroviny loužené v kyselině sírové ukazují na značnou provázanost a neoddělitelnost jednotlivých parametrů ovlivňujících index bělosti. Kyselina ovlivňuje jak koncentraci barvicích látek, tak i strukturu kaolinové suroviny a také obsah a charakter organických látek. Strukturní změny pak mají značný vliv i na procesy (strukturní a fázové přeměny) při kalcinaci kaolinu a nelze tedy jednoznačně určit pouze vliv organických látek.

4.2.2.2 Index bělosti kaolinu louženého v kys. fosforečné

Naměřené hodnoty indexu bělosti kaolinu louženého při 95°C jsou uvedeny v tab. 20 a zobrazeny v graf 11. Množství odstraněného železa a míra uspořádanosti vykazuje obdobné zákonitosti jako u loužení kyselinou sírovou. Rozdíl mezi těmito kyselinami je v míře degradace organické hmoty, jelikož kys. fosforečná reaguje s organickými látkami méně. Je známo, že kyselina fosforečná intenzivně reaguje s některými hlinitými sloučeninami (v kaolinitu bude napadat oktaedry s centrálním atomem hliníku). Kyselina bude pravděpodobně deformovat strukturu již při nízké koncentraci a tím také ovlivňovat index bělosti.

Tab. 20: Hodnoty indexu bělosti kaolinu louženého v kys. fosforečné při 95 °C.

Vzorek	Koncentrace loužicího činidla [mol·dm ⁻³]	Index bělosti [%]
1	0,05	74,8 ± 0,5
2	0,10	67,5 ± 0,7
3	0,50	67,9 ± 0,7
4	1,00	67,5 ± 1,2



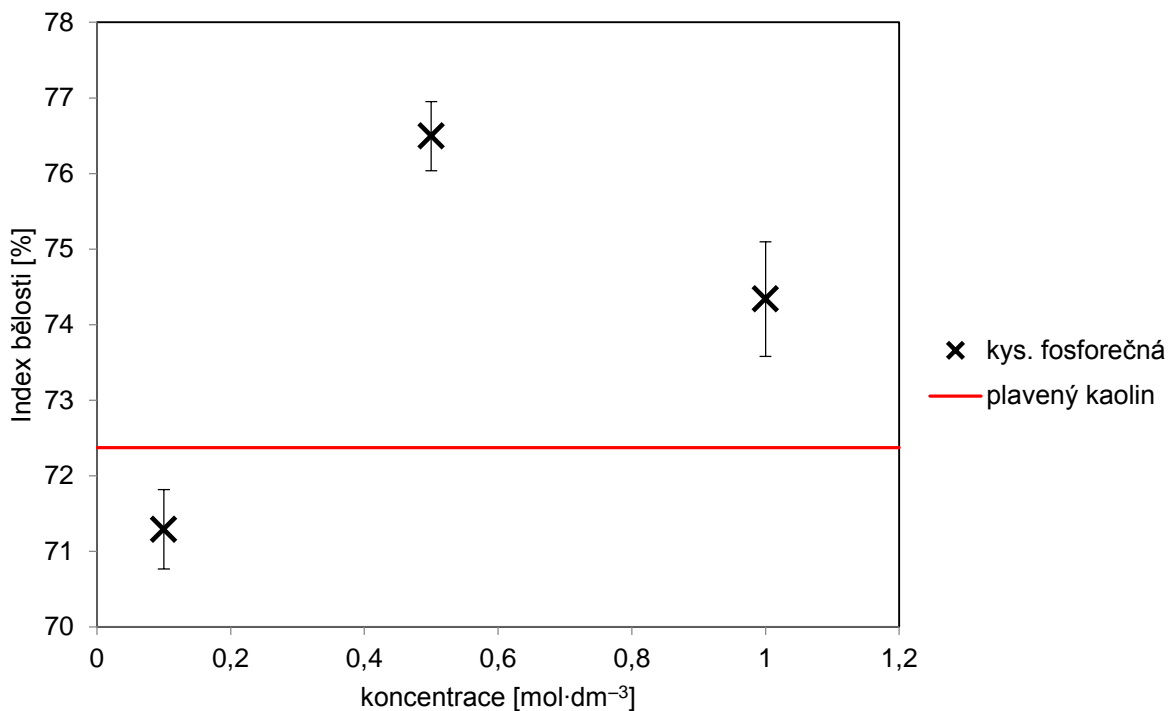
Graf 11: Závislost indexu bělosti na koncentraci použité kys. fosforečné při 95 °C.

Loužení při nižší teplotě je méně účinné vzhledem k množství železa uvolněného do roztoku (naměřené hodnoty viz tab. 13) než při 95 °C.

Závislost indexu bělosti na koncentraci loužicího roztoku kyseliny fosforečné není při laboratorní teplotě z naměřených dat v tab. 21 jasně definovatelná, nicméně při koncentracích 0,1 M a 0,5 M došlo k mírnému zvýšení indexu bělosti oproti loužení při 95 °C.

Tab. 21: Hodnoty indexu bělosti kaolinu louženého v kys. fosforečné při 24 °C.

Vzorek	Koncentrace loužicího činidla [mol·dm ⁻³]	Index bělosti [%]
1	0,1	71,3 ± 0,5
2	0,5	76,5 ± 0,5
3	1,0	74,3 ± 0,8

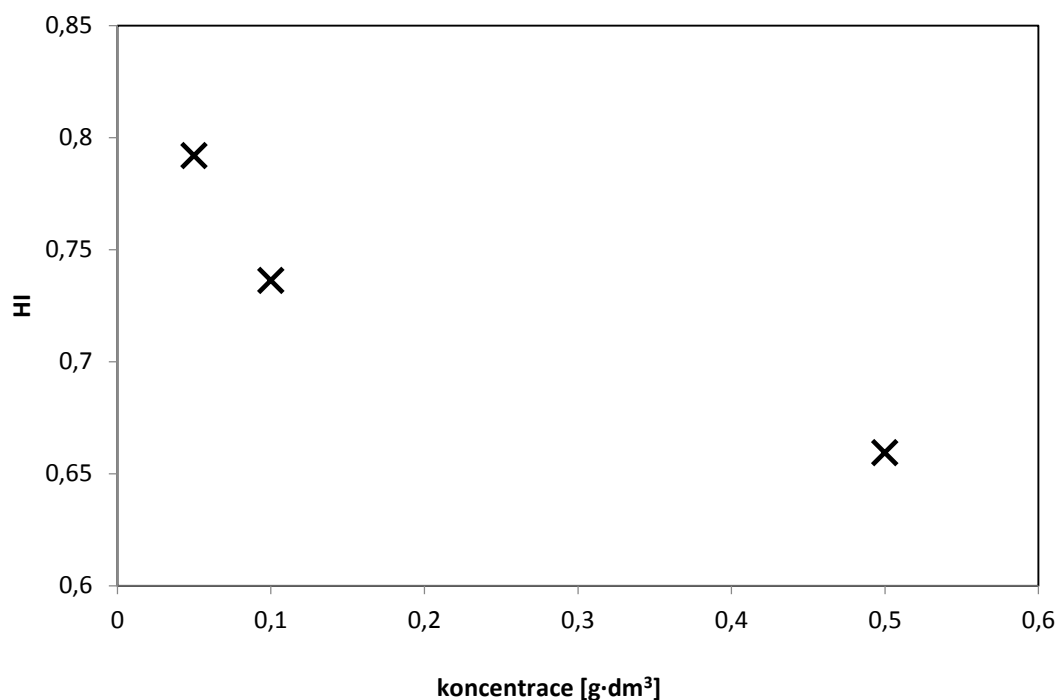


Graf 12: Závislost indexu bělosti na koncentraci použité kys. fosforečné při 24 °C.

U vzorků loužených v kys. fosforečné byla následně měřena míra uspořádanosti pomocí rentgenové difrakce. Naměřené hodnoty HI v závislosti na koncentraci kyseliny fosforečné jsou znázorněny v tab. 22. Graficky je tato závislost vynesena v graf 13. Obdobně jako u kyseliny sírové klesá míra uspořádanosti s nárůstem koncentrace.

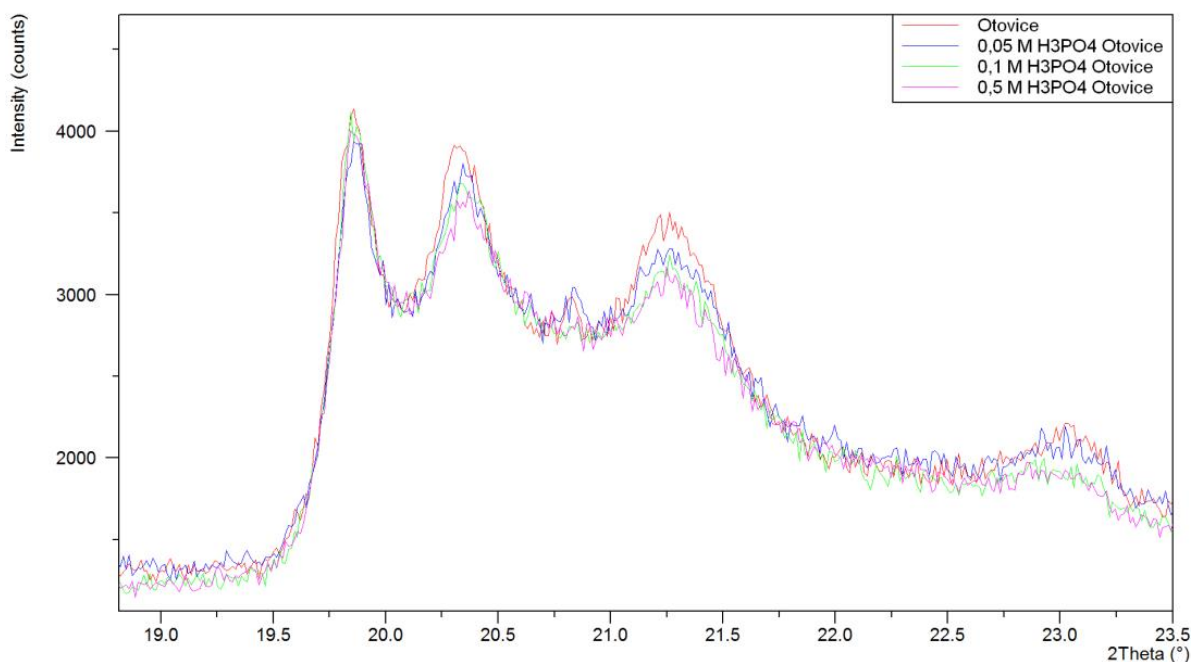
Tab. 22: Hodnoty vrcholů intenzity profilů difrakcí $1\bar{1}0$ (A), $11\bar{1} + 1\bar{1}\bar{1}$ (B) a $1\bar{1}0$ bez odečtu pozadí (A_h) a vypočtená hodnota HI vzorků loužených v kyselině fosforečné.

Uspořádanost louženého kaolinu Otovice				
Vzorek	A _h	A	B	HI
0,05 M H ₃ PO ₄	2 388	994	897	0,79
0,1 M H ₃ PO ₄	2 733	1 011	1 001	0,73
0,5 M H ₃ PO ₄	2 618	893	833	0,66

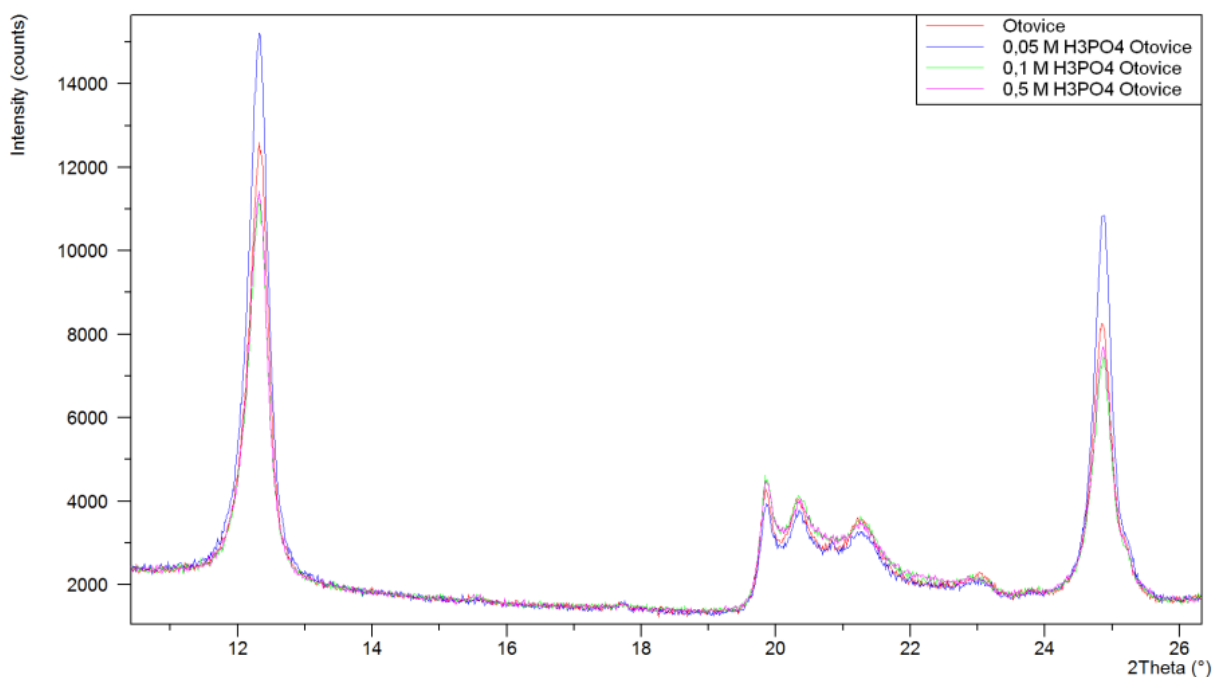


Graf 13: Grafické znázornění vlivu koncentrace kys. fosforečné na hodnotu HI (míru uspořádanosti kaolinitu).

Dále jsou na obr. 44 (detailní záběr na oblast difrakcí potřebných pro výpočet míry uspořádanosti) a obr. 45 znázorněny difraktogramy vzorků loužených v kyselině fosforečné o koncentracích 0,05 M, 0,1 M a 0,5 M. Intenzity píků difrakcí $1\bar{1}0$, $11\bar{1}+1\bar{1}\bar{1}$ se s rostoucí koncentrací kyseliny snižují a tím klesá míra uspořádanosti. Ovšem při pohledu na celkový difraktogram jsou intenzity píků difrakce $(00l)$ u vzorku louženého s 0,05 M kys. fosforečnou velmi zvýšené oproti původnímu plavenému vzorku a vzorkům loužených při vyšších koncentracích kys. fosforečné. Přednostní uspořádání destiček kaolinitu v poloze $(00l)$ je velmi podobné jako uspořádání destiček kaolinitu delaminovaných. Vzorek byl připraven $2\times$, z důvodu možnosti chyby měření. Obě měření vykazovaly velmi podobné výsledky. Závěrem je možné říci, že vzorek připravený touto metodou vykazuje chování, které je následkem přednostního uspořádání destiček kaolinitu v poloze $(00l)$. [28]



Obr. 44: Detail difraktogramu vzorků kaolinu loužených v kys. fosforečné.



Obr. 45: Difraktogram vzorků kaolinu loužených v kys. fosforečné.

Z experimentálních poznatků vyplývá, že vzorky loužené kyselinou fosforečnou jsou odlišné od ostatních loužených vzorků. Po vysušení byly filtrační koláče vzorků loužených kyselinou fosforečnou tvrdší v porovnání s ostatními. Jednou z možností objasnění tohoto procesu je, že tyto vzorky mohly tvořit fosfátovou vazbu, která způsobila, že se materiál jevil jako tvrdší, ale zároveň křehčí. Díky těmto vlastnostem mohlo dojít k poklesu energie potřebné na oddělení (delaminaci) destiček.

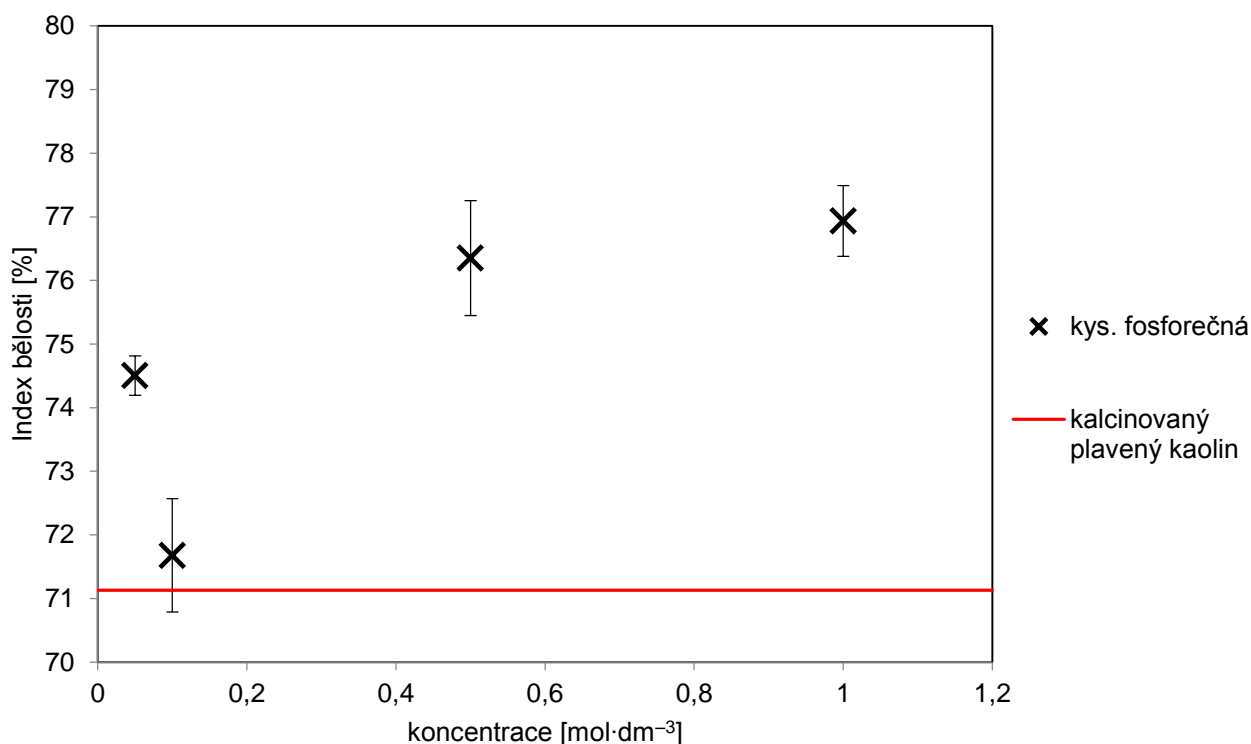
Druhou možnou teorií postavenou na snížení energie k separaci destiček je interakce kys. fosforečné s oktaedry hliníku. Mohlo tedy dojít k přednostní reakci kyseliny

s oktaedrovými vrstvami a tím mohlo dojít ke snížení vazebných sil mezi oktaedry a tetraedry.

Vzorky loužené v kyselině fosforečné byly opět podrobeny tepelnému zpracování (kalcinaci) při 1 050 °C. Naměřené hodnoty jsou uvedeny v tab. 23 (graficky znázorněny na graf 14). Po kalcinaci se i v případě kyseliny fosforečné index bělosti mírně zvýšil a lze tedy usuzovat na odstranění organické hmoty snižující index bělosti. Ovšem nelze tuto skutečnost brát jako absolutní vliv pouze organické hmoty na index bělosti z důvodu strukturních a fázových přeměn, které probíhají v procesu kalcinace.

Tab. 23: Hodnoty indexu bělosti kalcinovaného kaolinu louženého v kys. fosforečné.

Vzorek	Koncentrace loužicího činidla [mol·dm ⁻³]	Index bělosti [%]
1	0,05	74,5 ± 0,3
2	0,10	71,7 ± 0,9
3	0,50	76,4 ± 0,9
4	1,00	76,9 ± 0,6



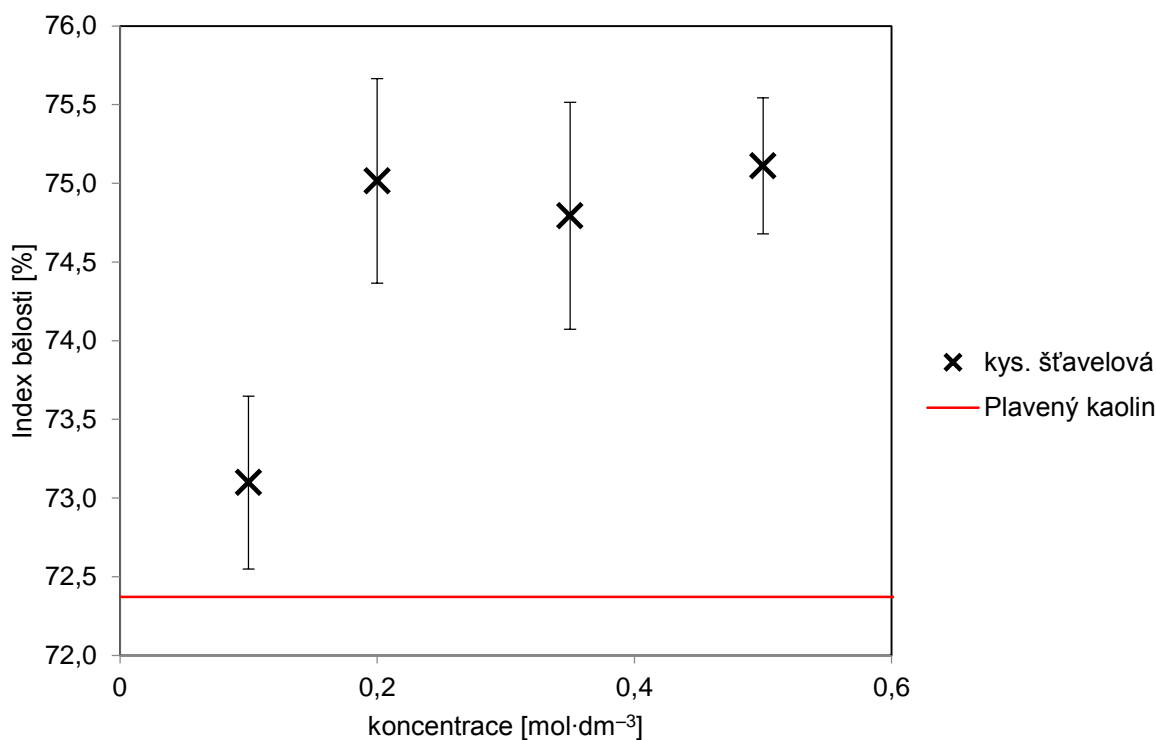
Graf 14: Závislost indexu bělosti kalcinovaného kaolinu louženého při 95 °C na koncentraci kyseliny fosforečné.

4.2.2.3 Index bělosti kaolinu louženého v kys. šťavelové

Naměřené hodnoty indexů bělosti kaolinu louženého v kys. šťavelové při 95 °C jsou uvedeny v tab. 24 a zobrazeny v graf 15. Z prvkové analýzy ICP-OES je patrný téměř lineární nárůst množství odstraňovaného železa s rostoucí koncentrací kyseliny šťavelové. Míra uspořádanosti kaolinitu bude pravděpodobně podobná jako v případě anorganických kyselin (vliv procesu mletí a vliv koncentrace kyseliny na uspořádanost). Kyselina šťavelová je zřejmě šetrnější ke struktuře a organické hmotě. Se zvyšující koncentrací se ovšem i v případě slabé kyseliny zvedá míra deformace struktury a degradace organické hmoty, která negativně ovlivňuje index bělosti. I když není kyselina šťavelová tolik agresivní ke struktuře a organické hmotě jako v případě anorganických kyselin, tak se při koncentracích 0,35 a 0,5 M už dále nezvýšil index bělosti kaolinu. V této oblasti pravděpodobně dochází k rovnováze mezi zvyšováním bělosti úbytkem barvicích oxidů a snižováním bělosti formou snížení míry uspořádanosti kaolinitu, deformace struktury a degradace organické hmoty.

Tab. 24: Hodnoty indexu bělosti kaolinu louženého v kys. šťavelové při 95 °C.

Vzorek	Koncentrace loužicího činidla [mol·dm ⁻³]	Index bělosti [%]
1	0,10	73,1 ± 0,5
2	0,20	75,0 ± 0,7
3	0,35	74,8 ± 0,7
4	0,50	75,1 ± 0,4

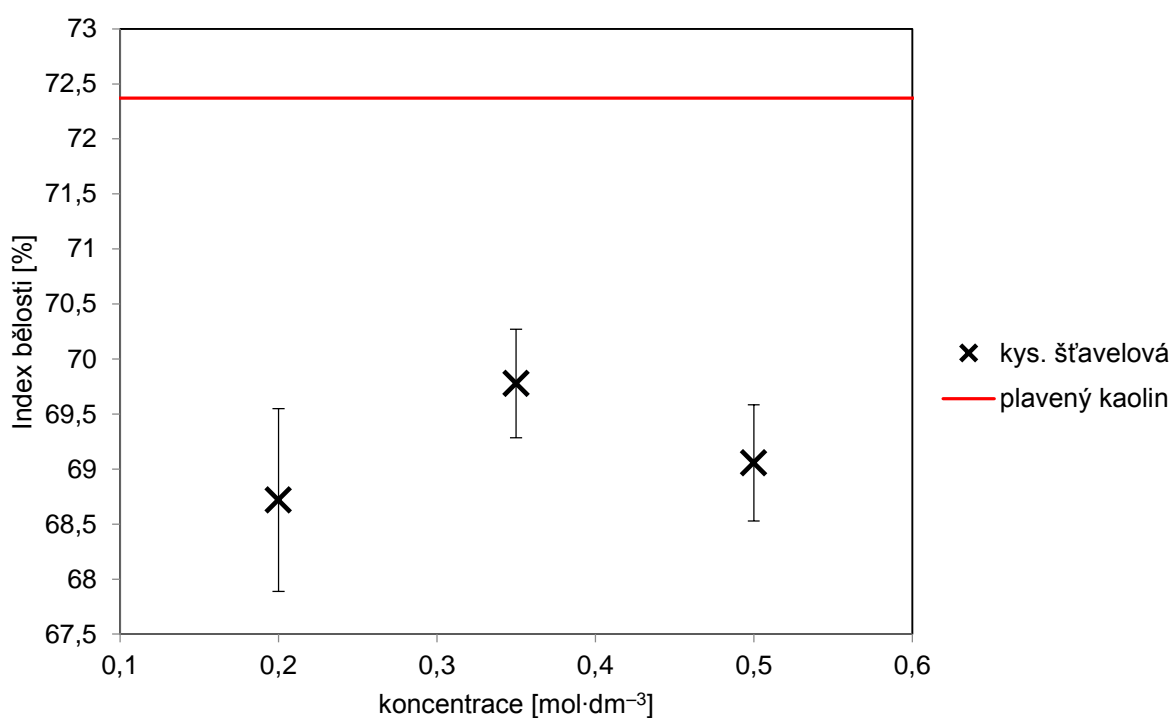


Graf 15: Závislost indexu bělosti na koncentraci použité kys. šťavelové při 95 °C.

Naměřené hodnoty pro loužení při 24 °C jsou uvedeny v tab. 25. Hodnoty indexu bělosti (graf 16) lze přirovnat k nižším hodnotám koncentrací kyselin použitých v loužicím činidle při 95 °C. Teplotním rozdílem se snížil obsah odstraňovaného železa o polovinu (nižší pokles efektivity než u anorganických kyselin). Ostatní parametry nebyly zřejmě teplotou ovlivněny nebo jen ve velmi malé míře a index bělosti se rapidně snížil.

Tab. 25: Hodnoty indexu bělosti kaolinu louženého v kys. šťavelové při 24 °C.

Vzorek	Koncentrace loužicího činidla [mol·dm ⁻³]	Index bělosti [%]
1	0,20	68,7 ± 0,8
2	0,35	69,8 ± 0,5
3	0,50	69,1 ± 0,5

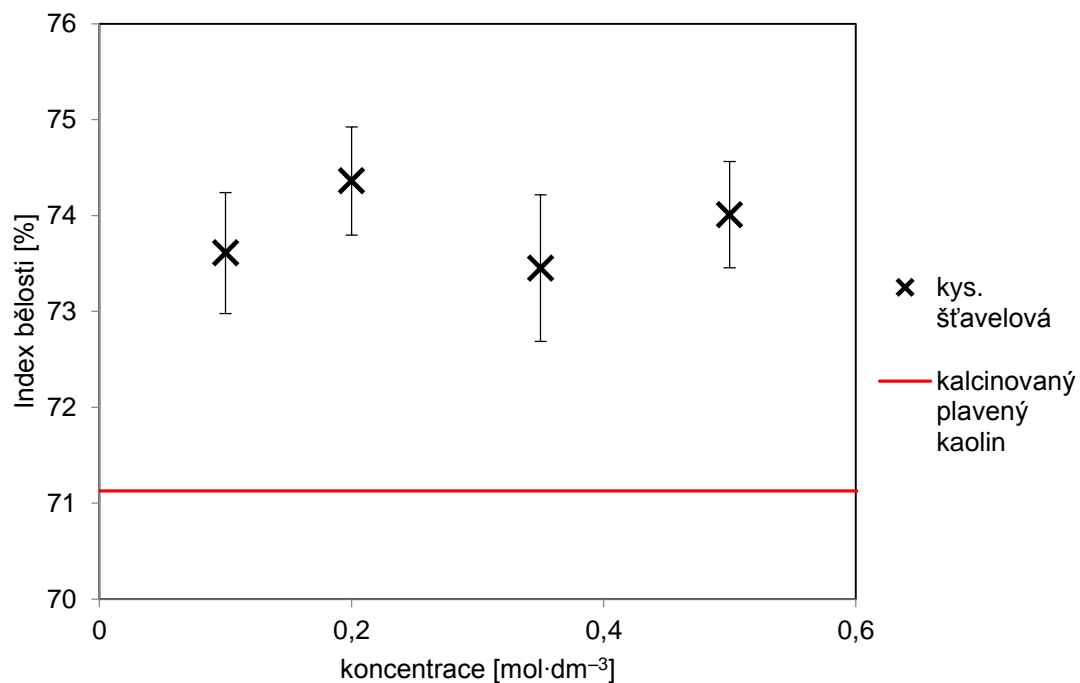


Graf 16: Závislost indexu bělosti na koncentraci použité kys. šťavelové při 24 °C.

V případě kalcinovaných vzorků loužených při 95 °C byl zaznamenán pokles indexu bělosti (naměřené hodnoty viz tab. 26; grafické znázornění viz graf 17). Z graf 17 je patrné, že se hodnoty indexu bělosti kalcinovaného vzorku příliš neliší od hodnot indexu bělosti vzorků bez kalcinace.

Tab. 26: Hodnoty indexu bělosti kalcinovaného kaolinu louženého v kys. šřavelové

Vzorek	Koncentrace loužicího činidla [mol·dm ⁻³]	Index bělosti [%]
1	0,05	73,6 ± 0,6
2	0,10	74,4 ± 0,6
3	0,50	73,5 ± 0,8
4	1,00	74,0 ± 0,6



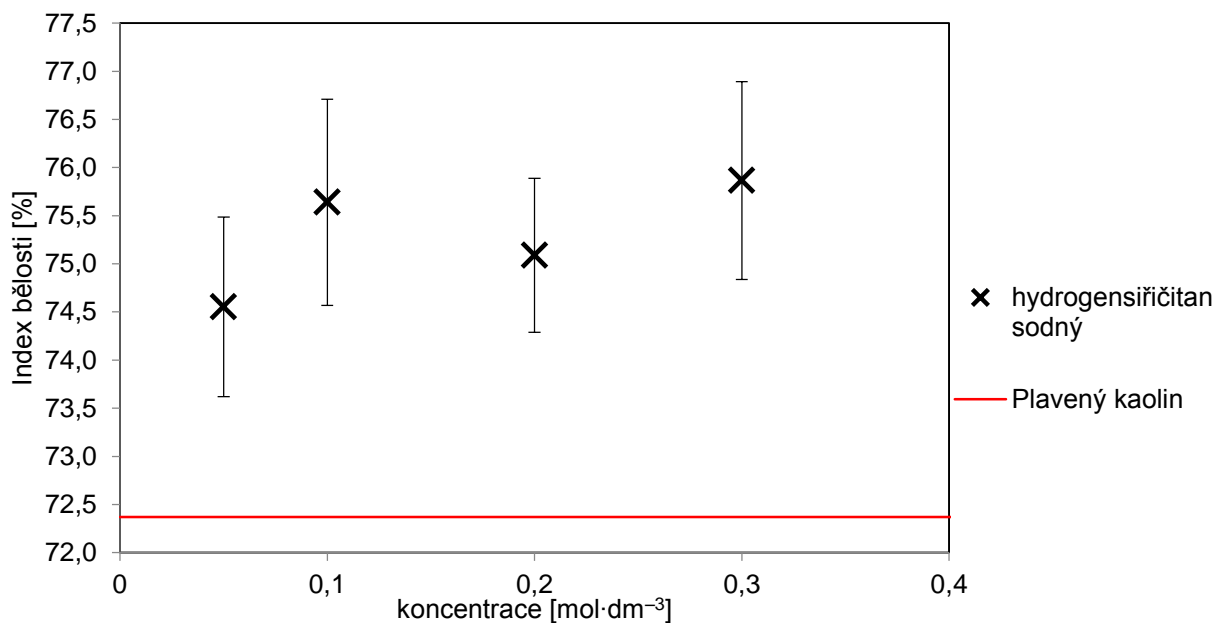
Graf 17: Závislost indexu bělosti kalcinovaného kaolinu louženého při 95 °C na koncentraci kyseliny fosforečné.

4.2.2.4 Index bělosti kaolinu louženého v kys. sírové s přidavkem hydrogensířičitanu sodného

Naměřené hodnoty indexu bělosti pro loužení v hydrogensířičitanu sodném při 95 °C jsou uvedeny v tab. 27. Z křivky (viz graf 18) lze usuzovat, že index bělosti kaolinu v počátečních koncentracích roste (0,05 M a 0,1 M přidavek hydrogensířičitanu sodného) do doby než se pH, přidavkem redukčního činidla, dostane na hodnotu, kde dochází k poklesu součinu rozpustnosti sloučenin železa. Vlivem zvyšujícího se pH dochází pravděpodobně ke snížení míry degradace organické hmoty, a proto i přes pokles v množství odstraňovaného železa z kaolinu index bělosti roste.

Tab. 27: Hodnoty indexu bělosti kaolinu louženého v kys. sírové a hydrogensířičitanu sodném při 95 °C.

Vzorek	Koncentrace loužicího činidla [mol·dm ⁻³]	Index bělosti [%]
1	0,05	74,6 ± 0,9
2	0,10	75,6 ± 1,1
3	0,20	75,1 ± 0,8
4	0,30	75,9 ± 1,0

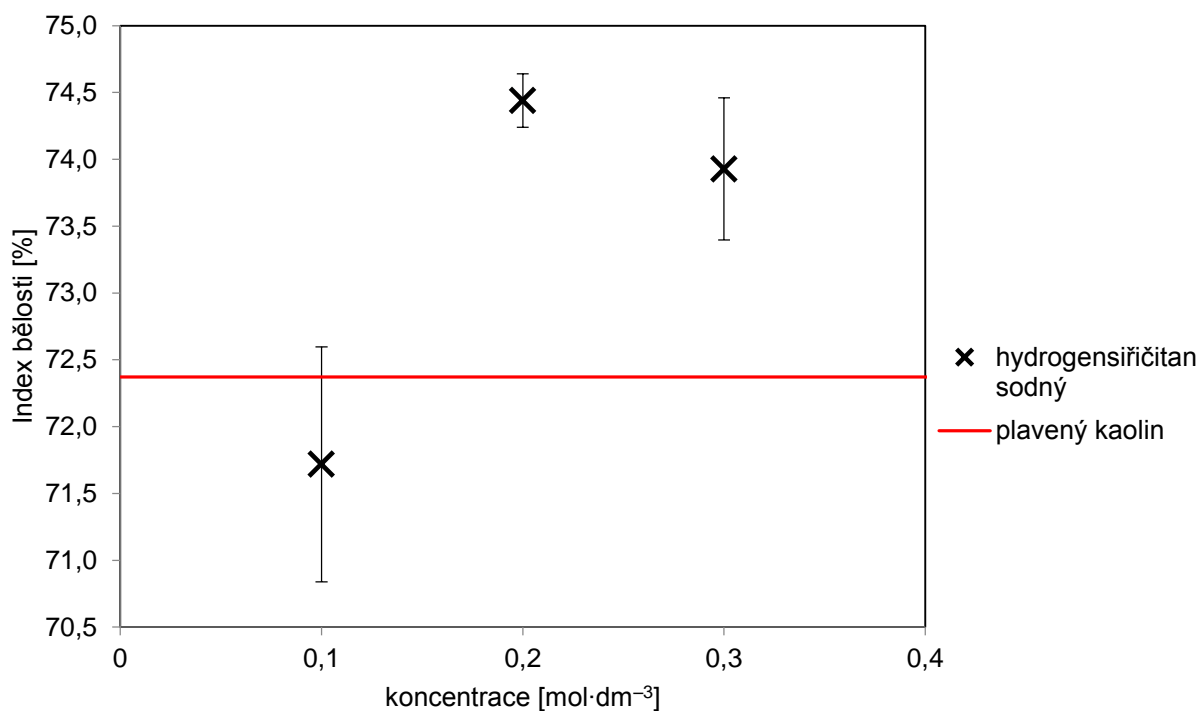


Graf 18: Závislost indexu bělosti na koncentraci redukčního činidla při 95 °C.

Naměřené hodnoty indexu bělosti pro loužení v hydrogensířičitanu sodném při 24 °C jsou uvedeny v tab. 28. Hodnoty indexu bělosti (graf 19) lze přirovnat k nižším hodnotám koncentrací kyseliny použité v loužicím činidle při 95 °C. Hodnoty indexu bělosti se s poklesem teploty snížili jen nepatrně. I přes nízké koncentrace odstraněného železa vzrostl index bělosti, z čehož lze usuzovat, že i ostatní parametry mají v redukčním prostředí výrazný vliv na index bělosti.

Tab. 28: Hodnoty indexu bělosti kaolinu louženého v kys. sírové a hydrogensířičitanu sodném při 24 °C.

Vzorek	Koncentrace loužicího činidla [mol·dm ⁻³]	Index bělosti [%]
1	0,1	71,7 ± 0,9
2	0,5	74,4 ± 0,3
3	1,0	73,9 ± 0,5

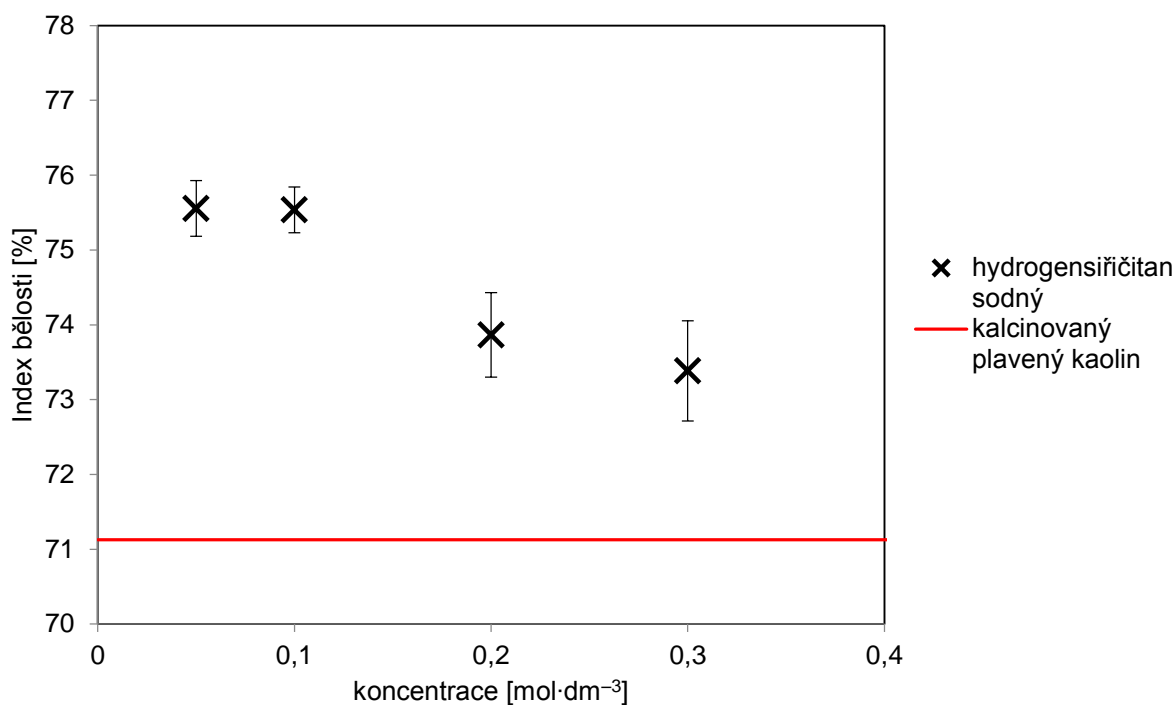


Graf 19: Závislost indexu bělosti na koncentraci redukčního činidla při 24 °C.

Kalcinací vzorků loužených v hydrogensířičitanu sodném (naměřené hodnoty viz tab. 29; graficky zpracováno v graf 20) došlo pouze k mírným odchylkám hodnot indexů bělosti.

Tab. 29: Hodnoty indexu bělosti kalcinovaného kaolinu louženého v hydrogensířičitanu sodném.

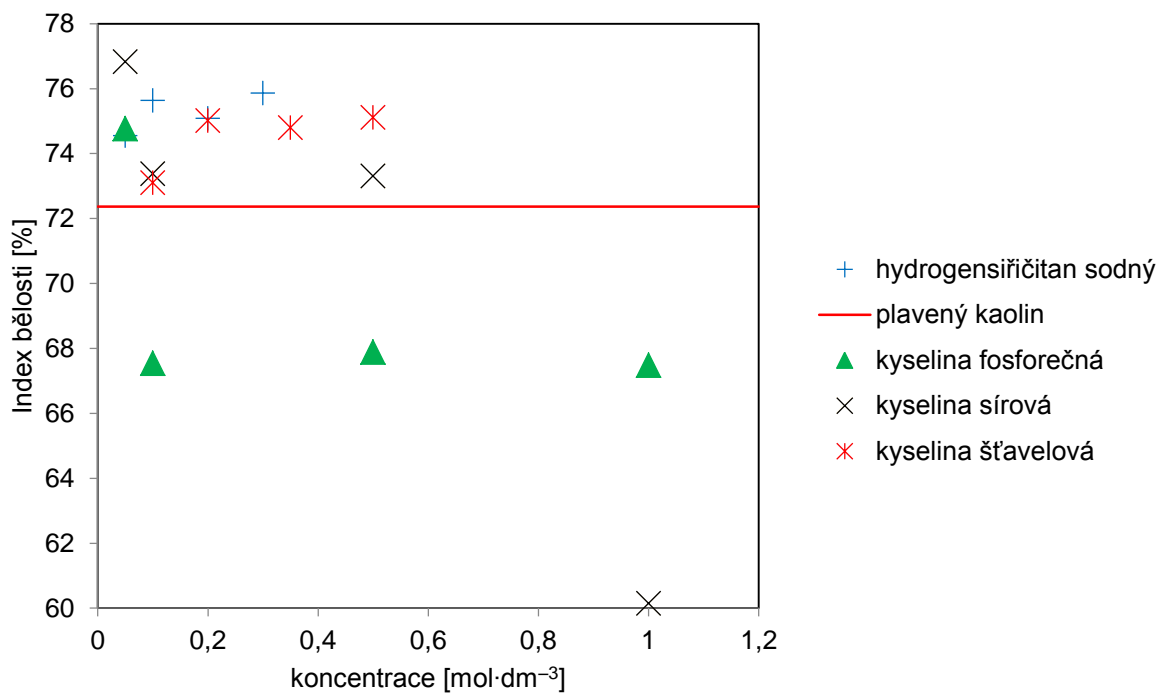
Vzorek	Koncentrace loužicího činidla [mol·dm ⁻³]	Index bělosti [%]
1	0,05	75,6 ± 0,4
2	0,10	75,5 ± 0,3
3	0,50	73,9 ± 0,6
4	1,00	73,4 ± 0,7



Graf 20: Závislost indexu bělosti kalcinovaného kaolinu louženého při 95 °C na koncentraci hydrogensířičitanu sodného.

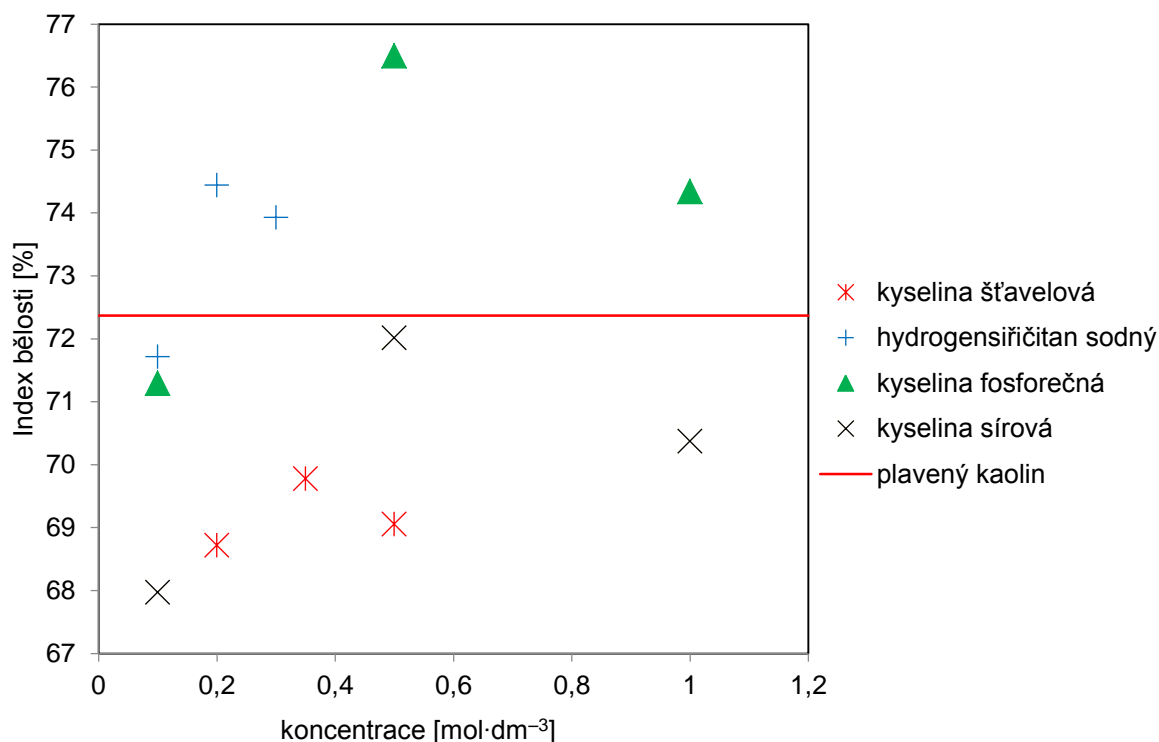
4.2.2.5 Shrnutí měření indexů bělosti

Graficky jsou všechny hodnoty indexu bělosti při 95 °C shrnuty v graf 21. Z grafu plyne, že všechny použité loužicí roztoky, kromě vyšších koncentrací kys. fosforečné, dosáhly pozitivního výsledku a zvýšili bělost plavené kaolinové suroviny. Lze usuzovat, že množství odstraněného železa, převýšilo případný negativní dopad ostatních parametrů ovlivňujících index bělosti.



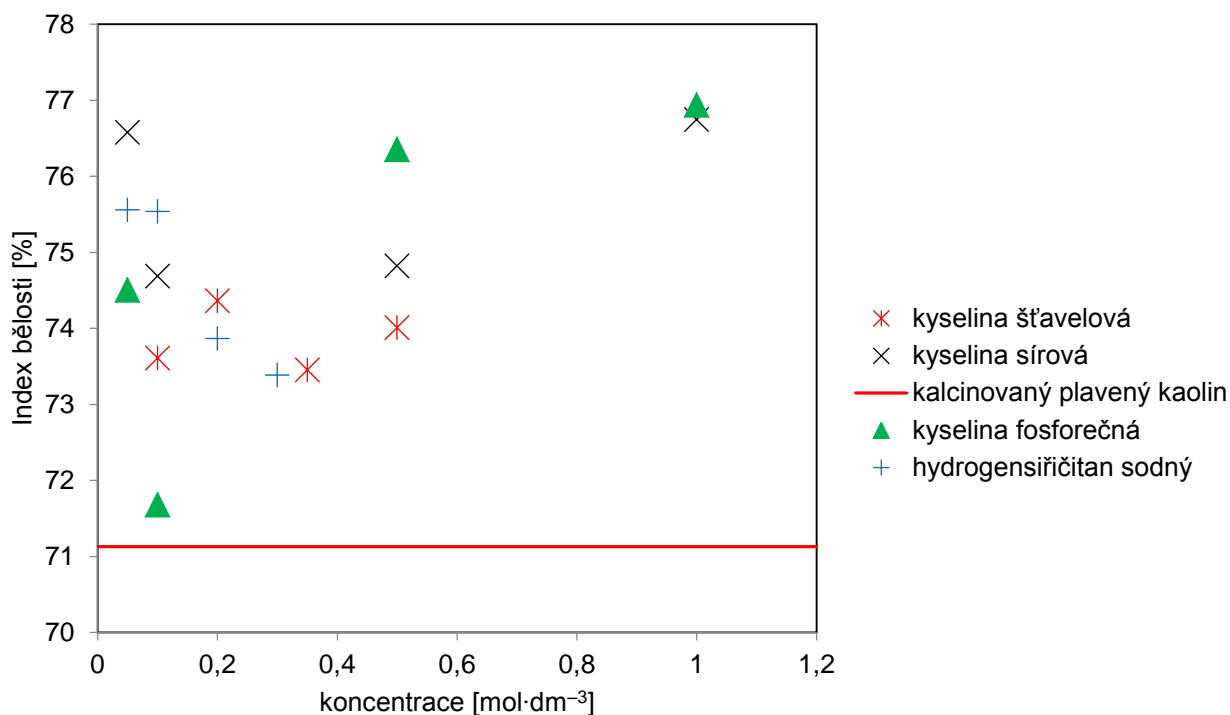
Graf 21: Souhrnný graf hodnot indexů bělosti vzorků loužených při teplotě 95 °C.

Při loužení za laboratorní teploty 24 °C bylo množství odstraňovaného železa několikanásobně nižší než při loužení při teplotě 95 °C. Ke zvýšení bělosti došlo pouze u vzorků loužených v 0,5 M H₃PO₄, 0,2 a 0,3 M NaHSO₃ (viz graf 22).



Graf 22: Souhrnný graf hodnot indexů bělosti vzorků loužených při teplotě 24 °C.

Měřením indexu bělosti kalcinovaného kaolinu měl být nepřímo prokázán vliv organické hmoty na index bělosti. Organická hmota (humínové látky) v přítomnosti kyselin podléhá degradaci a klesá tak index bělosti. Celkové shrnutí jednotlivých výsledků indexu bělosti všech kalcinovaných vzorků je vyobrazeno v graf 23.



Graf 23: Souhrnný graf hodnot indexů bělosti kalcinovaných vzorků loužených při teplotě 95 °C.

Z naměřených hodnot a výsledných grafů kalcinovaných vzorků kaolinu je zřejmé, že všechny vzorky změnili po kalcinaci svůj index bělosti. Bez tepelné úpravy byl index bělosti vzorků připravovaných koncentrovanými kyselinami zatížen vlivem degradace organické hmoty a rozdíly hodnot indexů byly odlišnější než v případě loužení hydrogensířičitanem sodným. Zde lze předpokládat, že při vyšším pH nedocházelo k degradaci organické hmoty a deformaci struktury v takové míře jako v případě použití anorganických kyselin.

5 ZÁVĚR

Cílem práce bylo zvyšování bělosti kaolinové suroviny. Zvýšení bělosti kaolinu lze dosáhnout mimo jiné snížením obsahu nečistot v původní surovině. Kaolinová surovina byla zpracována mokrou cestou (plavením). K odstranění nečistot docházelo v rámci purifikace založené na chemických procesech. V rámci purifikace byly testovány metody založené na kyselém loužení kaolinové suroviny. Rozplavený kaolin byl testován ve vybraných loužicích činidlech vybraných na základě literární rešerše a ekonomicko-technologické náročnosti. Konkrétně byly vybrány loužicí roztoky založené na kyselině sírové, fosforečné, šťavelové a hydrogensířičitanu sodném.

V rámci experimentální části byla kaolinová suspenze zpracována loužicím činidlem s lišící se koncentrací. Hodnoty koncentrací jednotlivých kyselin a hydrogensířičitanu sodného byly založeny na již publikovaných studiích a provedených experimentech. Konkrétně byly v diplomové práci použity koncentrace 0,05 M, 0,1 M, 0,5 M a 1 M anorganických kyselin (sírová a fosforečná). Pro kyselinu šťavelovou byla použita 0,1 M, 0,2 M, 0,35 M a 0,5 M koncentrace a v případě okyseleného roztoku hydrogensířičitanu sodného byla použita konstantní koncentrace kyseliny sírové (0,05 M) s měnící se koncentrací redukčního činidla (0,05 M, 0,1 M, 0,2 M, 0,3 M) hydrogensířičitanu sodného.

Původní kaolinová surovina byla charakterizována pomocí COD testu, XRD (mineralogické složení), HI (Hinckleyho index uspořádanosti kaolinitu), SEM-EDS (distribuce částic), ICP-OES (prvková analýza) a reflektance (stanovení indexu bělosti). Loužené vzorky byly charakterizovány pomocí ICP-OES a indexu bělosti (reflektance). Z počátku bylo předpokládáno, že se snižujícím se obsahem železa v kaolinu bude růst index bělosti. Při porovnání výsledků z ICP-OES loužených vzorků s jejich hodnotami indexů bělosti bylo zjištěno, že se snižující se obsahem železa nedochází vždy k nárůstu indexu bělosti kaolinu.

V rámci tohoto zjištění byla provedena důkladná charakterizace vzorků odchylojící se od výše zmíněného předpokladu. Pomocí XRD byla zjištěna závislost hodnot HI na době procesu mletí a následně závislost hodnot HI na indexu bělosti. Kalcinací vzorků s následným stanovením indexu bělosti mělo posloužit jako nepřímý důkaz vlivu organické hmoty na index bělosti. Z jednotlivých analýz a zkoušení vzorků vyplývá, že index bělosti není pouze funkcí obsahu železa v kaolinové surovině, ale že existují další parametry a procesy, které index bělosti zásadně ovlivňují. Bylo zjištěno, že výsledný index bělosti louženého kaolinu reflektuje procesy a jevy, probíhající při jeho zpracování. Jednotlivé parametry ovlivňující index bělosti jsou:

- obsah železa,
- obsah organické hmoty,
- míra uspořádanosti,
- deformace struktury.

Provedením výše zmíněných charakterizačních metod mělo být docíleno objasnění vlivu jednotlivých parametrů na výsledný index bělosti. Bylo zjištěno, že jednotlivé parametry, v rámci použitých charakterizačních metod, se navzájem ovlivňují a nebylo tak možné jednotlivé procesy oddělit a přesně definovat jejich vliv na index bělosti.

Z naměřených výsledků (z ICP-OES) lze konstatovat, že většina použitých loužicích roztoků při 95 °C odstranila mnohem vyšší procento obsahu železa z kaolinové suroviny než v případě loužení při 24 °C. Procentuálně nejvyšší množství odstraněného železa dosáhly loužení v přítomnosti kyseliny šťavelové, jak při 95 °C, tak při 24 °C. Konkrétně nejvyšší obsah odstraněného železa (24 % z celkového množství) dosáhlo loužení při 95 °C s 0,5 M koncentrací kyseliny šťavelové.

Dalším postihnutelem faktorem ovlivňující množství odstraňovaného železa je použitá koncentrace loužicího činidla. Se zvyšující se koncentrací kyseliny bylo odstraněno větší množství železa. V případě použité redukční kyselé atmosféry byl zaznamenán nárůst množství odstraněného železa u koncentrací redukčního činidla 0,05 M a 0,1 M hydrogensířičitanu sodného. S dále zvyšující koncentrací hydrogensířičitanu sodného nedocházelo k nárůstu množství odstraněného železa z důvodu zvyšujícího se pH výsledného roztoku.

Stanovení indexu bělosti vzorků loužených při 95 °C dopadlo u většiny vzorků pozitivně a index bělosti se zvýšil. Jednotlivé závislosti mezi koncentrací a indexem bělosti nelze přesně definovat z důvodu malého počtu provedených experimentů a výsledků měření. Index bělosti loužených vzorků při 24 °C dopadl oproti původní plavené kaolinové surovině negativně kromě vzorků loužených v 0,5 M H_3PO_4 , 0,2 M a 0,3 M NaHSO_3 . Opět zde není možnost přesně definovat trend z důvodu velkého množství proměnných, které při zpracování kaolinu probíhají.

Diplomová práce slouží jako všeobecný přehled a obecné nastínění problematiky bělení kaolinu kyselým loužením. Význam této práce spočívá v nastolení otázek a osvětlení problematiky pro budoucí řešitele. Pro úspěšné průmyslové zařazení zkoumaných metodik bude stěžejní pochopit a kvantifikovat jednotlivé parametry ovlivňující index bělosti kaolinové suroviny.

6 SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] GUGGENHEIM, S. a R.T. MARTIN. DEFINITION OF CLAY AND CLAY MINERAL. *Clays and Clay Minerals*. 1995, **1995**(2), 255-256.
- [2] HLAVÁČ, Jan. *Základy technologie silikátů*. Praha: SNTL-Nakladatelství technické literatury, 1981, 516 s. ISBN 978-4-431-53913-1.
- [3] M. Chvátal: Úvod do systematické mineralogie, první vydání, vydal: Silikátový svaz, Praha 2005.
- [4] V. Vávra, Z. Losos: Učebnice mineralogie pro bakalářské studium PřF MU. Brno (2006). Dostupné z <http://www.sci.muni.cz/mineralogie/index.htm>
- [5] WEISS, Zdeněk a Miloš KUŽVART. *Jilové minerály: jejich nanostruktura a využití*. Praha: Karolinum, 2005. ISBN 80-246-0868-5.
- [6] Weiss F, Markou A, Lorang MT, Koob GF. *Basal extracellular dopamine levels in the nucleus accumbens are decreased during cocaine withdrawal after unlimited access self-administration*. *Brain Res*. 1992;593:314–318.
- [7] Moor D.M., Reynolds R.C. (1997): X-Ray diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals. – Oxford University Press, Oxford. 4
- [8] BENTONITE, KAOLIN, AND SELECTED CLAY MINERALS. *Inchem* [online]. Geneva: World Health Organization, 2005 [cit. 2017-02-09]. Dostupné z: <http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc231.htm#2.3.2>
- [9] PTÁČEK, Petr. *Chemie a technologie silikátových materiálů II: Přednáška II: Keramické suroviny a keramická technologie I* [online]. [cit. 2017-02-08]. Dostupné z: https://moodle.vutbr.cz/pluginfile.php/198856/mod_resource/content/1/STS%20II%20-%202015%20-%20P%C5%98EDN%C3%81%C5%A0KA%20-%202002%20-%20Suroviny%20II.pdf
- [10] CORNELIS KLEIN, Cornelius S. Hurlbut a [ILLUSTRATION SIGMUND MALINOWSKI]. *Manual of mineralogy*. 21st ed. New York .. [et al.]: J. Wiley, 1993. ISBN 04-715-9955-7.
- [11] Kühn, P., Zamarský, V. (1984): Mineralogie systematická, II. díl – silikáty. — Vysoká škola báňská v Ostravě.
- [12] Mineralogy. *Phyllosilicates* [online]. Tulane University, 2015 [cit. 2017-02-09]. Dostupné z: <http://www.tulane.edu/~sanelson/eens211/phyllsilicates.htm>

- [13] M. Bartuška: Mikroskopie silikátů. SNTL - Státní nakladatelství technické literatury, Praha 1964
- [14] Rösler H.J. (1981): Lehrbuch der Mineralogie. – VEB Leipzig, 833 stran.
- [15] G. Kakali, T. Perraki, S. Tsvilis, E. Badogiannis: Thermal treatment of kaolin: the effect of mineralogy on the pozzolanic activity, *Applied Clay Science* 20 (2001) 73-80.
- [16] J. Dubois, M. Murat, A. Amroune, X. Carbonneau, R. Gardon: High-temperature transformation in kaolinite: the role of the crystallinity and of the firing atmosphere, *Applied Clay Science* 10 (1995) 187-198.
- [17] K. Heide, M. Földvari: High temperature mass spectrometric gas-release studies of kaolinite $Al_2[Si_2O_5(OH)_4]$ decomposition. *Thermochimica Acta* 446 (2006) 106–112.
- [18] O. Castelein, B. Soulestin, J.P. Bonnet, P. Blanchart, The influence of firing rate on the thermal behaviour and mullite formation from a kaolin raw material, *Ceramic International* 27 (2001) 517-522.
- [19] Y.-F. Chen, M.-Ch. Wang, M.-H. Hon, Phase transformation and growth of mullite in kaolin ceramics, *Journal of the European Ceramic Society* 24 (2004) 2389–2397.
- [20] H. Benešová, P. Volfová, M. Pavlíková: Stanovení pucolánové aktivity alternativních silikátových pojiv. Seminář METAKAOLIN Brno, 2010.
- [21] ŠOUKAL, František. Speciální technologie maltovin [online]. [cit. 2017-02-08]. Dostupné z: <https://moodle.vutbr.cz/course/view.php?id=172013>
- [22] HANYKÝŘ, Vladimír a Jaroslav KUTZENDÖRFER. Technologie keramiky. Druhé opravené vydání. Praha: Vega s.r.o., 2002, 287 s. ISBN 80-900860-6-3.
- [23] Maps of World.com [online]. c2009 [cit. 2011-01-20]. World Kaolin Producers. Dostupné z WWW: <http://www.mapsofworld.com/minerals/world-kaolin-producers.html>
- [24] M. S. Prasad, K. J. Reid, H. H. Murray: Kaolin: processing, properties and applications. *Applied Clay Science* 6 (1991) 87-119.
- [25] J. Starý, P. Kavina, M. Vaněček, I. Sitenský, J. Kotková, T. Nekutová: Surovinové zdroje České republiky, Nerostné suroviny (stav 2007), ročenka 2008. Ministerstvo životního prostředí, České geologická služba – Geofond.

- [26] 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.
- [27] Atef Helals. *Kaolin Wet-Processing* [online]. Atef Helal, 2012 [cit. 2017-02-09]. Dostupné z: http://atef.helals.net/mental_responses/misr_resources/kaolin-wet-processing.htm
- [28] 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.
- [29] 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.
- [30] Wikipedia. In: *Hydroxamates* [online]. 2015 [cit. 2017-02-09]. Dostupné z: https://en.wikipedia.org/wiki/Hydroxamic_acid#/media/File:General_hydroxamic_acid.png
- [31] Veglio, F.; Passariello, B.; Toro, L.; Marabini, A. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1996**, *35*, 1680-1687.
- [32] Ambikadevi V.R., Lalithambika M., *App. Clay Science*, **2000**, *16*, 133-145.
- [33] 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.
- [34] 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.
- [35] 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.
- [36] Saikia, N.J.; Bharali, D.J.; Sengupta, P.; Bordoloi, D.; Goswamee, R.L.; Saikia, P.C.; Borthakur, P.C. Characterization, beneficiation and utilization of a kaolinite clay from Assam, India. *Appl. Clay Sci.* 2003, *24*, 93–103.
- [37] HERNÁNDEZ-HERNÁNDEZ, Román, Felipe LEGORRETA-GARCÍA, Leticia HERNÁNDEZ-CRUZ, Edgar CHAVEZ-URBIOLA a Eleazar SALINAS-RODRÍGUEZ. Kinetics of Iron Leaching from Kaolinitic Clay, Using Phosphoric

Acid.Minerals. 2016, **6**(3), 60-. DOI: 10.3390/min6030060. ISSN 2075-163x. Dostupné také z: <http://www.mdpi.com/2075-163X/6/3/60>

- [38] 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.
- [39] Pantias D., Taxiarchou M., Paspaliaris I., Kontopoulos A., *Hydrometallurgy*, 1996, 42, 257–265.
- [40] Lee Sung Oh, Tran Tam, Jung Byoung Hi, Kim Seong Jun, Kim Myong Jun, *Hydrometallurgy*, **2007**, 87, 91-99.
- [41] CAMESELLE, Claudio, M JOSÉ NÚÑEZ, Juan M. LEMA a Jesús PAIS. Leaching of iron from kaolins by a spent fermentation liquor: Influence of temperature, pH, agitation and citric acid concentration. *Journal of Industrial Microbiology*. 1995, **14**(3-4), 288-292. DOI: 10.1007/BF01569941. ISSN 0169-4146. Dostupné také z: <http://link.springer.com/10.1007/BF01569941>
- [42] ZEGEYE, Asfaw, Sani YAHAYA, Claire I. FIALIPS, Maggie L. WHITE, Neil D. GRAY a David A.C. MANNING. Refinement of industrial kaolin by microbial removal of iron-bearing impurities. *Applied Clay Science*. 2013, **86**, 47-53. DOI: 10.1016/j.clay.2013.08.041. ISSN 01691317. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0169131713002871>
- [43] 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>
- [44] REN, Haijing, Ye LI, Shuwu ZHANG, Jun WANG a Zhaokun LUAN. Flocculation of kaolin suspension with the adsorption of N,N-disubstituted hydrophobically modified polyacrylamide. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2008, **317**(1-3), 388-393. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2007.11.007. ISSN 09277757. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0927775707009715>
- [45] Odstředivky. In: *Rousselet Robatel* [online]. Annonay, Francie: Rousselet Robatel, 2015 [cit. 2017-05-09]. Dostupné z: <http://www.rousselet.cz/principy/principy1.html>
- [46] Diplomová práce: Aplikace fluidní sušárny v cukrovaru. In: *I.fs.cvut* [online]. Praha: Fakulta strojní ČVUT, 2005 [cit. 2017-05-09]. Dostupné z: <http://www1.fs.cvut.cz/cz/U218/students/alumni/00s/2005/foukal/diplom.htm>

- [47] HOU X. and JONES T. BRADLEY, Inductively Coupled Plasma/Optical Emission Spectrometry, Encyclopedia of Analytical Chemistry R.A Meyers (Ed.) pp. 9468-9485, 2002. Dostupné z: http://www.unil.ch/idyst/files/live/sites/idyst/files/shared/Labos/Hou%26Jones_2000.pdf
- [48] Ing. ČERNOHORSKÝ T., CSc., Prof. Ing. JANDERA P.DrSc: Atomová spektroskopie. 1. vyd. Pardubice, 1997. 218 s. ISBN 80-719-4114-X.
- [49] Optická emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem. 2011. Dostupné z: http://cheminfo.chemi.muni.cz/chem_sekce/predmety/C7300/AES/ICP-OES.pdf
- [50] KLUG, H.P., ALEXANDER, L.E. X - Ray Diffraction Procedures: For Polycrystalline and Amorphous Materials. [online]. P. 695. [cit.2016-5-12]. Dostupné z : <http://tocs.ulb.tu-darmstadt.de/95887040.pdf>
- [51] EK, Monica, Gunnar HENRIKSSON a Göran GELLERSTEDT. *Pulp and Paper Chemistry and Technology: Paper Products Physics and Technology*. Edited. Berlin: Walter de Gruyter & Co, 2009, s. 159-161. ISBN 978-3-11-021345-4.
- [52] PTÁČEK, Petr. Praktikum z preparativních a testovacích metod II.: soubor návodů pro laboratorní cvičení ze zkušebních metod keramických materiálů a surovin používaných v jejich výrobě. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2012. ISBN 978-80-214-4435-5.
- [53] Praktikum z kovových materiálů: Rastrovací elektronová mikroskopie [online]. In: . [cit. 2016-03-08]. Dostupné z: https://moodle.vutbr.cz/pluginfile.php/212307/mod_resource/content/1/SEM_EDS.pdf
- [54] MALIJEVSKÝ, Anatol. *Breviář z fyzikální chemie*. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 2000. ISBN 978-80-7080-403-2.
- [55] Collision theory and rates of reaction. In: *BBC-GCSE Bitesize* [online]. Londýn: BBC, 2014 [cit. 2017-05-09]. Dostupné z: http://www.bbc.co.uk/schools/gcsebitesize/science/ocr_gateway_pre_2011/rocks_metals/7_faster_slower3.shtml