



# VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

## FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

## ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

## OPTIMALIZACE PROCESU FLOKULACE KAOLINU

OPTIMIZATION OF KAOLINE FLOCCULATION PROCESS

### BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

### AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Marek Kurták

### VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

doc. Ing. František Šoukal, Ph.D.

BRNO 2017

## Zadání bakalářské práce

Číslo práce: FCH-BAK1068/2016  
Ústav: Ústav chemie materiálů  
Student: **Marek Kurták**  
Studijní program: Chemie a chemické technologie  
Studijní obor: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů  
Vedoucí práce: **doc. Ing. František Šoukal, Ph.D.**  
Akademický rok: 2016/17

### Název bakalářské práce:

Optimalizace procesu flokulace kaolinu

### Zadání bakalářské práce:

- literární rešerše
- návrh vhodných flokulačních činidel
- optimalizace metodiky sledování flokulace
- stanovení účinnosti testovaných flokulantů

### Termín odevzdání bakalářské práce: 2.6.2017

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

-----  
Marek Kurták  
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 flokulace kaolinových surovin z Karlovarské oblasti, rychlostí jejich sedimentace a korelací sedimentačních a flokulačních vlastností se složením konkrétní suroviny. Výzkum zahrnuje plavení kaolinů a sledování sedimentační rychlosti, provedení COD testu a podrobení surovin emisní spektrometrií s indukčně vázaným plazmatem, iontové chromatografií a rentgenové difrakci.

## **ABSTRACT**

The bachelor thesis deals with flocculation of Karlove Vary area kaolin raw materials, their sedimentation rate and correlation of the flocculation, and sedimentation properties with composition of a particular material. The research was composed of sedimentation rate monitoring, execution of COD test, and subjecting the materials emission spectrometry with inductively coupled plasma, ion chromatography and roentgen diffraction.

## **KLÍČOVÁ SLOVA**

kaolin, kaolinit, flokulace, koagulace, sedimentace

## **KEYWORDS**

kaoline, kaolinite, flocculation, coagulation, sedimentation

KURŤÁK, M. *Optimalizace procesu flokulace kaolinu*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2017. 46 s. Vedoucí bakalářské práce doc. Ing. František Šoukal, Ph.D..

## **PROHLÁŠENÍ**

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

.....  
podpis studenta

## **PODĚKOVÁNÍ**

Chtěl bych poděkovat vedoucímu bakalářské práce doc. Ing. Františkovi Šoukalovi Ph.D. za odborné rady a početné konzultace. A dále Ing. Evě Bartoničkové Ph.D. za rady a pomoc při vyhodnocování vzorků.

# OBSAH

<b>1 ÚVOD</b>	<b>5</b>
<b>2 TEORETICKÁ ČÁST</b>	<b>6</b>
2.1 Jílové minerály .....	6
2.1.1 Jílové minerály obecně .....	6
2.1.4 Základní jílové minerály .....	6
2.1.5 Kaolin.....	6
2.1.6 Kaolinit .....	7
2.1.7 Využití kaolinu .....	7
2.3 Disperzní soustavy a jejich chování.....	8
2.3.2 Koloidní disperze .....	8
2.3.3 Kinetické vlastnosti koloidních soustav .....	9
2.3.4 Model elektrické dvojvrstvy .....	9
2.4.1 Stabilita koloidní disperze .....	10
2.4.2 Síly na interakční křivce .....	11
2.4.3 Koagulace elektrostaticky stabilizovaných koloidních soustav.....	11
2.4.4 Zeta potenciál.....	12
2.5 Zpracování kaolinu .....	
2.5.1 Procesy při zpracování kaolinu.....	13
2.5.2 Flokulace.....	14
2.5.2.1 Efekt pH.....	14
2.5.2.2 Ca <sup>2+</sup> iont jako flokulační činidlo .....	15
2.5.2.3 Polymerní flokulanty .....	17
<b>3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST</b>	<b>20</b>
3.1 Použité chemikálie .....	20
3.2 Seznam použitých analytických metod.....	20
3.3 Flokulace kaolinu a sledování rychlosti sedimentace .....	20
3.4 Příprava vzorků pro COD test, ICP-OES a IC.....	21
3.5 Příprava vzorků pro XRD .....	21
3.6 Chemical oxygen demand test (OCD test).....	21
3.7 Emisní spektrometrie s indukčně vázaným plasmatem (ICP-OES).....	22
3.8 Iontová chromatografie (IC) .....	22

3.9	Rentgenová difrakce (XRD) .....	23
3.9.1	Strukturní uspořádanost kaolinitu .....	24
3.10	Korelační analýza.....	
<b>4</b>	<b>VYSLEDKY A DISKUZE</b>	<b>27</b>
4.1	Sedimentační rychlosti .....	27
4.2	Výsledky COD testu .....	28
4.3	Výsledky ICP .....	29
4.4	Výsledky IC .....	30
4.5	Výsledky XRD .....	31
4.5.1	Difraktogramy.....	31
4.5.2	Semikvatitativní mineralogické složení.....	34
4.5.3	Hinckleyho index .....	35
4.6	Výsledky korelační analýzy .....	35
<b>5</b>	<b>ZÁVĚR</b>	<b>41</b>
<b>6</b>	<b>SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ</b>	<b>43</b>

# 1 ÚVOD

Sedlecký kaolin a.s. je společnost zabývající se těžbou kaolinů pro porcelánový průmysl, sanitární keramiku, obkladové materiály, žárovzdorné směsi a chemický průmysl. Po těžbě společnost natěžený kaolin zpracovává. Při zpracování prochází kaolinová surovina mnohými procesy a pro tuto práci je nejvýznamnějším z nich proces flokulace a sedimentace v nádržích. Společnost těží kaolinové suroviny zejména v Karlovarské oblasti. Jednotlivé lomy se nacházejí v relativně v malé vzdálenosti od sebe, nicméně svým složením a chováním při flokulaci a sedimentaci v nádržích se velice liší, což se odráží zejména v problematické flokulaci, když se změní poměr dodávaných surovin při konstantním množství flokulačního činidla. Jako flokulační činidlo se v této firmě používá vápenný hydrát ve formě "mléka", tedy nefiltrovaného roztoku. Ideální koncentrace tohoto mléka byla v předešlém výzkumu stanovena na 3 g/l při smíšení flokulačního činidla a kaolinové suspenze o koncentraci 60 g/l v poměru 40/210. Firemní hodnocení kvality suroviny spočívá ve flokulaci přesně definovaným množstvím flokulantu a sledování rychlosti sedimentace. Za nejlépe flokulovatelnou surovinu je považována ta, která vykazuje nejvyšší sedimentační rychlost.

Za předpokladu, že flokulační a sedimentační vlastnosti kaolinových surovin závisí od měřitelných parametrů, by mělo být na základě těchto parametrů možno předpokládat rychlost sedimentace a tedy nepřímo úspěšnost flokulace. Faktory, u kterýchbylo předpokládáno největší ovlivnění sledovaných vlastností byly mineralogické složení a uspořádanost kaolinitu obsaženého v surovině. Dále to byl obsah volných kationtů a aniontů, pH a vodivost plavících vod a obsah organických látek. Vliv všech jednotlivých parametrů byl vyhodnocen a kvantifikován za účelem zjištění jejich vlivu na sedimentační rychlost.

## 2 TEORETICKÁ ČÁST

### 2.1 Jílové minerály

#### 2.1.1 Jílové minerály obecně

Pod jílové minerály spadá skupina hospodářsky významných, složením i strukturou značně rozdílných minerálů. Jsou to vrstevnaté vodnaté silikáty, též fylosilikáty. Chyba! Nenašel sa žiaden zdroj odkazov. Tvoří převážnou část zemské kůry. V přírodě se vyskytují jako drobné částice šupinkovitého tvaru. Jejich společným znakem je vysoký obsah anorganických oxidů, zejména oxidu křemičitého a oxidu hlinitého. Na základě uspořádání vrstev těchto oxidů můžou být minerály trojvrstvé a dvojvrstvé [1].

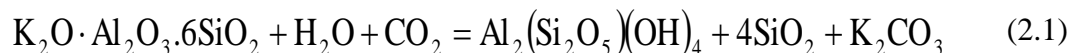
#### 2.1.2 Základní jílové minerály

Monmorillonit, chemickým složením  $\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)_2(\text{OH})_2$  je hlinito-křemičitý minerál s monoklinickou krystalickou strukturou. Vyskytuje se v částicích velkých řádově desetin mikrometru. Má trojvrstvou strukturu, přičemž dvě vrstvy tvoří křemičité tetraedry a mezi nimi je mono, nebo dioktaedrická vrstva oxidu hlinitého [2]. Do mezivrstevového prostoru může vnikat voda, načež se vrstvy začnou od sebe vzdalovat a monmorillonitbotná. Můžou tam taktéž vnikat ionty kovů, které se následně zapájejí do kovalentních vazeb, co do jisté míry změní vlastnosti takového minerálu. Například, na železo bohatý monmorillonit se jmenuje nontronit.

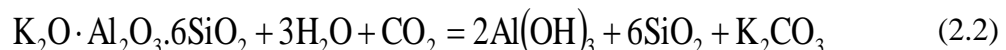
Illit je po chemické stránce  $(\text{KH}_3\text{O})\text{Al}_2(\text{SiAl})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ , jinak je též zvaný hydromuskovit. Oxóniové kationty jsou přítomny v mezivrstevním prostoru. Vznikají rozkladem slíd a alkalických živců, kde je přítomen draslík. Agreguje do jemných, nepravidelných šupinek. Je bílé, nebo nažloutlé barvy. [2]

#### 2.1.3 Kaolin

Kaolin je nezpevněná, sypká bělavá hornina reziduálního původu. To znamená, že vznikla zvětráním starších magmatických hornin a po zvětrání zůstala na lokaci původní horniny. Samotný kaolín pozůstává z většinové složky jílových minerálů, které z 80 % tvoří kaolinit a zbylých 20 % pak třívrstvé jílové minerály jako montmorillonit a illit. V nejílové složce jsou zastoupeny křemen, oxid železitý, alkalické slídy, živce, diaspor, gibbsit a organické složky. Hlavní složka kaolinit vzniká rozkladem alkalických živců, nikoli však vápenatých, takové zvětrávají na montmorillonit. Rozklad probíhá dle rovnice 2.1. [2]



Proces může pokračovat až na diaspor, nebo gibbsit dle rovnice 2.2.

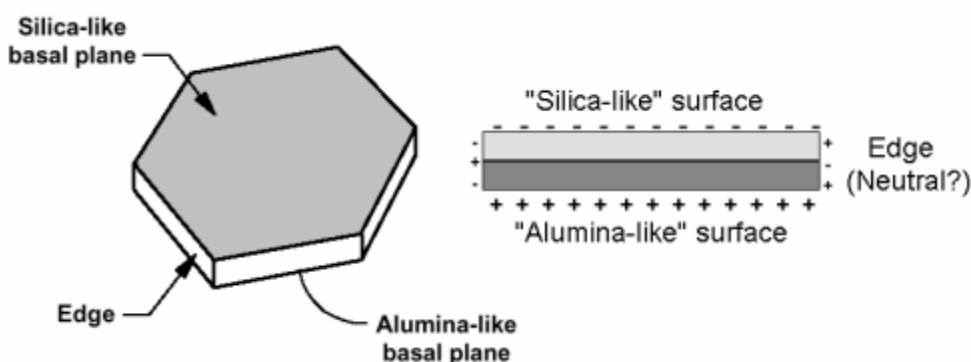


Předchozí reakce vysvětluje obsah minoritních složek kaolinu. Křemen, gibbsit a diaspor jsou vedlejší produkty reakce. Slídy, živce jsou zbytky nerozložené původní horniny, obsah třívrstvých minerálů je důsledek postranních reakcí vápenatých živců. Organické sloučeniny jsou zastoupeny v důsledku biologické aktivity. Oxid železitý se vyskytuje přirozeně a je většinou nechtěnou složkou, kvůli jeho pigmentačním vlastnostem.

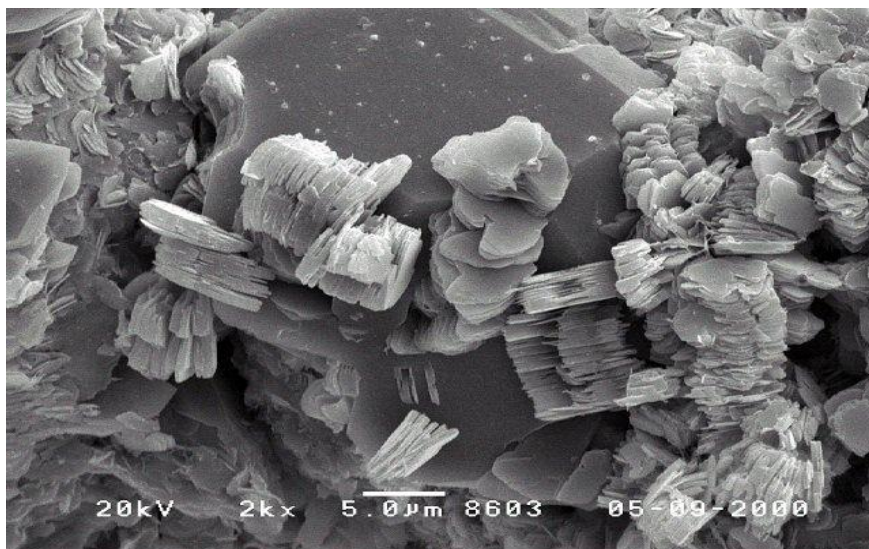


## 2.1.4 Kaolinit

Kaolinit je nejrozšířenějším jílovým minerálem. Chemickým vzorcem definován jako  $\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$ . Patří mezi dvouvrstvé minerály. Jednu vrstvu tvoří tetraedry  $\text{SiO}_2$ , druhou oktaedry  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Jednu částici kaolinitu tvoří přibližně 100 takových dvojvrstev (obrázek 2).[3]V dioktaedrické vrstvě atomy kyslíku a hydroxylové skupiny jsou uspořádány oktaedricky kolem centrálního hlinitého kationtu. V tetraedrické vrstvě obklopují křemičitý kationt atomy kyslíku. Vrstvy jsou spojeny přes atomy kyslíku. Jednotlivé dvojvrstvy drží pohromadě Van der Waalovy přitažlivé síly. Dle Van Olphena (1977) mají "tváře" záporný náboj a "okraje" nesou kladný náboj. Nicméně Carty (1999) objevil, že v rozmezí pH 3 - 8,5 je rozložení povrchového náboje jiné. Oxid hlinitý má izoelektrický bod při pH 2 - 3 a oxid křemičitý při 8,5 - 10. Z toho vyplývá, že v rozmezí pH 3,5 - 8 bude mít křemičitá vrstva záporný a hlinitá vrstva kladný náboj[3], jak je naznačeno na obrázku 1.



Obrázek 1 Krystal kaolinitu a jeho povrchový náboj při pH v rozmezí 3,5 - 8[3]



Obrázek 2: Mikroskopický snímek šupinek kaolinu kolem zrnka křemene[3]

## 2.1.5 Využití kaolinu

Vlastnosti kaolinu, jako jeho bělost, vrstevnatost, nebo inertnost, definují jeho využití v praxi. Největším průmyslovým využitím kaolinu je pro výpal na keramiku. K takové keramice patří obkladačky a dlažba do domácností, zátěžová dlažba, nebo okrasné porcelánové předměty a taktéž sanitární technika.[4]

Druhým největším odběratelem kaolinu je papírenský průmysl. Kaolin se do papíru jako plnivo začal hromadně používat v minulém století. Papír bez plniva neměl tak dobré tiskové vlastnosti, bělost a kaolin díky své nízké ceně snížil celkové výrobní náklady na papír. [4]

## 2.2 Disperzní soustavy a jejich chování

Disperzní soustavy jsou soustavy složené ze dvou základních částí - disperzní fáze (dispersum) a disperzní prostředí (dispergens). Disperzní fáze je rovnoměrně rozptýlená v disp. prostředí. Soustavy lze možno rozdělit na homogenní a heterogenní. Heterogenní disperzní soustava obsahuje dvě fáze, z čehož jednou je disp. prostředí a druhou disp. fáze. Mezi prostředím a částicemi v něm rozptýlenými existuje fázové rozhraní. Částice heterogenní soustavy lze pozorovat optickým, nebo elektronovým mikroskopem. Homogenní soustava obsahuje dvě složky a jen jednu fázi. Disperzní fáze je rozptýlená v příliš malých částicích, aby bylo možno uvažovat o zřetelném fázovém rozhraní. Rozptýlenou složku nelze opticky rozlišit.[5]

Částice disperzní fáze mohou mít různou velikost. Velikost částic disperzní soustavy popisuje stupeň disperzity, což je převrácená hodnota rozměru částice. Mají-li všechny částice stejnou velikost, jedná se o monodisperzní soustavu. Pokud se v soustavě vyskytují různé velké částice, je soustava polydisperzní. [5]

Podle velikosti částic se dělí na disperze analytické, koloidní a hrubé. Bližší informace o jednotlivých typech popisuje tabulka 1

Tabulka 1 Rozdělení disperzí dle velikosti částic[5]

Analytické disperze	Koloidní disperze	Hrubé disperze
$d < 10^{-9} \text{ m}$	$10^{-9} \text{ m} < d < 10^{-6} \text{ m}$	$d > 10^{-6} \text{ m}$
Homogenní soustavy	Mikroheterogenní soustavy	Makroheterogenní soustavy
Pravé roztoky nízkomolekulárních látek	Pravé roztoky látek vysokomolekulárních i nano či makrodisperze jiných látek	Termodynamicky nestálé
Termodynamicky stálé	Termodynamicky stálé i nestálé	Filtrovatelné přes filtrační papír
nefiltrovatelné	Filtrovatelné přes ultrafiltry	Osmosa a difuze se neuplatňuje
Vysoký difuzní a osmotický potenciál	Nízký difuzní a osmotický potenciál	

### 2.2.1 Koloidní disperze

Koloidní disperze mají unikátní chemické a fyzikální vlastnosti. Důležitým parametrem určujícím jejich vlastnosti je styčná plocha mezi dispergovanou fází a prostředím. Vzhledem

k množství dispergované fáze. S klesající velikostí částic při tedy roste plocha fázového rozhraní a více se uplatňují povrchové jevy, jako je adsorpce. [5]

Monodisperzní soustavy jsou téměř neexistující. V praxi se pracuje výlučně s více, či méně polydisperzními soustavami.[5]K charakterizaci zastoupení částic jednotlivých velikostí slouží distribuční funkce. Jejím grafickým znázorněním je distribuční křivka.

### 2.2.2 Kinetické vlastnosti koloidních soustav

První z kinetických jevů uplatňujících se v koloidní chemii je Brovnův pohyb. Je to ustavičný neuspořádaný pohyb mikroskopických částic. Rychlost tohoto pohybu roste s klesajícími rozměry částice a teplotou. Částice velikosti jednotek  $\mu\text{m}$  obdrží od okolních částic disperzního prostředí tolik nárazů, že se směrnice jejich hybností vzájemně statisticky vyruší a uvažována částice zůstane v klidu, nebo v rovnoměrném pohybu dle 2. Newtonova zákona. Koloidní částice za stejný čas obdrží nárazů podstatně méně, proto je statisticky méně pravděpodobné, že se směrnice hybností vyruší a proto se předpokládá změna vektoru hybnosti dané částice. [5]

Difuze je venkovním projevem Brovnova pohybu. Základní hnací silou difuze je rozdílný chemický potenciál (koncentrační gradient) dané látky v soustavě. [5]Částice difundují vždy ve směru koncentračního gradientu, tedy z místa s vyšší koncentrací do místa s nižší koncentrací. Soustava se tak samočinně snaží dosáhnout rovnováhu. Přestup hmoty ve směrudifuze popisuje 1. Fickův zákon (2.3):

$$\frac{dn}{dt} = -SD \frac{dc}{dx} \quad (2.3)$$

kde S vyjadřuje plochu difúze, D je difuzní koeficient,  $dc/dx$  koncentrační gradient a  $dn/dt$  je množství látky difundující v čase t.[5] Pro difuzní koeficient platí Einsteinova rovnice:

$$D = \frac{kT}{B} \quad (2.4)$$

kde D je difuzní koeficient, k je Boltzmannova konstanta, T termodynamická teplota a B je koeficient tření, který je závislý od tvaru částice. [5]

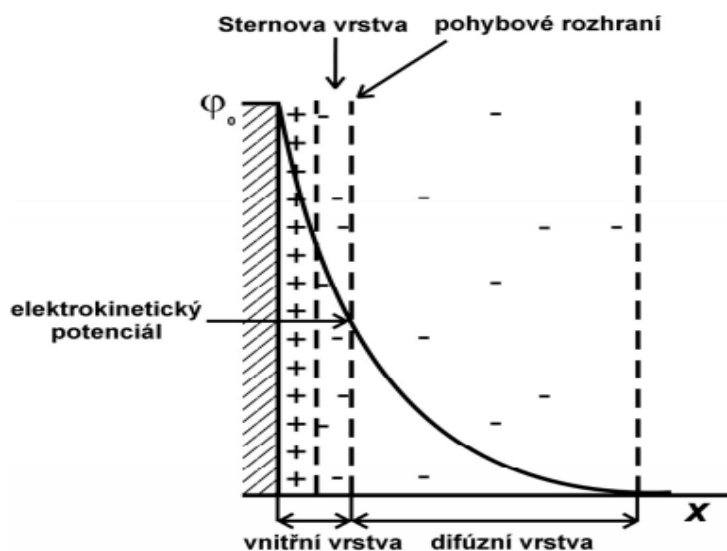
### 2.2.3 Model elektrické dvojvrstvy

Dispergovaná částice může v disperzním prostředí nabýt celočíselného, nebo parciálního elektrického náboje. A to buď ionizací funkčních skupin na povrchu částice, nebo povrchovou adsorpcí iontů z disperzního prostředí. Vzniklý náboj utváří kolem částice elektrické pole, které implikuje vytvoření další vrstvy protiiontů. Vzniká tak elektrická dvojvrstva. Mezi takto nabitým povrchem a disperzním prostředím je rozdíl elektrických potenciálů.

Aktuální představa elektrické dvojvrstvy byla vypracována panem Sternem. Dle něj k povrchu koloidní částice těsně přiléhá vrstva protiiontů, tzv. Sternova vrstva. Jsou to ionty adsorbované na povrch částice. Tato vrstva je kompaktní. Druhá, vnější vrstva je poutána elektrostatickými silami a je označována jako difuzní. Při pohybu částice v disperzním prostředí se Sternova vrstva protiiontů pohybuje společně s ní, zatímco difuzní vrstva se nepohybuje, ale tvoří ji stále nové a nové ionty. Rozhraní mezi těmito vrstvami je pohybové rozhraní. Potenciál existující na pohybovém rozhraní je zvaný zeta potenciál. Je označován

řeckým písmenem  $\zeta$ . O jeho znaménku rozhoduje specifická adsorbce iontů. O jeho velikosti rozhoduje ve velké míře iontová síla roztoku. Při růstu koncentrace elektrolytu přecházejí opačně nabitě ionty z vnější vrstvy blíž v Sternově, což zmenšuje vnější vrstvu a vede ke snížení  $\zeta$ -potenciálu a tím snížení stability koloidu. [5]

Strukturu elektrické dvojevrstvy ilustruje obrázek 3.



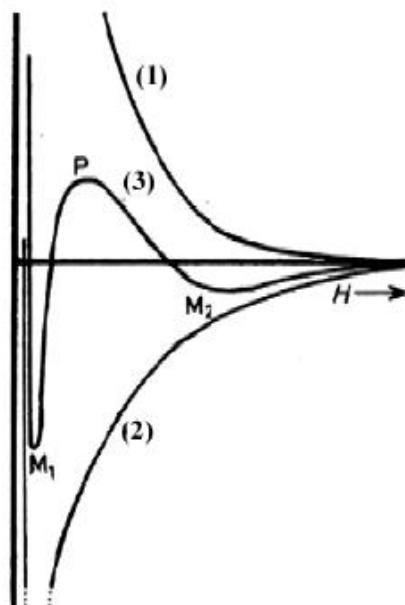
Obrázek 3 Elektrická dvojevrstva[5]

#### 2.2.4 Stabilita koloidní disperze

Díky velkému povrchu částic disperzní fáze oplývá koloidní soustava přebytkem povrchové energie. Z pohledu stability jsou koloidní soustavy v tzv. metastabilním stavu, tedy existují ve stavu se zvýšenou energií danou existencí nadbytku povrchové energie. Je možno je převést do stavu s nižší povrchovou energií, k tomu je však potřeba překonat určitou energetickou bariéru. Množství energie k jejímu překonání se označuje jako aktivačníenergienutná ke spojování částic. Pro vytvoření stabilní koloidní soustavy je proto nutno vytvořit dostatečnou bariéru, která zabrání spojování částic. [5]

Mezi částicemi v koloidní disperzi působí odpudivé, i přitažlivé síly, které budou popisovány v následující kapitole. Jejich výslednicí je tzv. křivka interakční energie (obrázek 4), kde  $H$  je vzdálenost částic. V bodě  $M1$  jsou částice vázány přitažlivými silami a nacházejí se v primárním energetickém minimu. Takto spojené částice se jmenují koagulát a proces takového spojování koagulace. Bod  $P$  znázorňuje vzdálenost, při které odpudivé síly dosahují maxima, částice se nespojují a soustava je stabilní, zároveň představuje i energetickou bariéru pro spojování částic. Interakční energie od tohoto bodu klesá díky klesajícím velikostem přitažlivých a hlavně odpudivých sil, kterých je výslednicí. V některých případech na křivce interakční energie existuje ještě tzv. sekundární (plytké) minimum  $M2$ , kdy spojováním částic – v tomto případě flokulací - vznikají tzv. flokuláty. Síly poutající flokuláty jsou oproti koagulačním velice slabé. Přejít flokulátů na koaguláty není možný, jelikož tomu brání energetická bariéra (max. energie  $P$ ). Koagulátem je zván taktéž agregát vzniklý interakcemi

koloidní částice s vysokomolekulární látkou. Koagulace a flokulace koloidních částic se souhrnně (obecně) označuje pojmem agregace a útvary vzniklé agregací pak jako agregáty.[5]



Obrázek 4 Křivka interakční energie[5]

### 2.2.5 Síly na interakční křivce

Koloidní částice se disperzi vzájemně ovlivňují pomocí sil. Působí na ně van der Waalsovi síly, které souvisí s fluktuací elektrického náboje v částici. Van der Waalsovi síly klesají s šestou mocninou vzdálenosti částic, zatímco odpudivé síly, které jsou zapříčiněné Bornovou repulzí klesají s dvanáctou mocninou vzdálenosti. Je tedy možné soudit, že odpudivé síly mají kratší dosah, než síly přitažlivé. Proto pro dosažení stabilní disperze je nutno odpudivé síly zvýšit, jinak by pro agregaci byla dostatečná kinetická energie částic dána Brownovým pohybem. [5]

Stabilizaci soustav obvykle zajišťují odpudivé interakce dány elektrickým nábojem povrchu částice. Tyto interakce se nazývají Coulombovi a popisuje je Coulombův zákon (2.5),

$$F = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{q_1 \cdot q_2}{r^2} \quad (2.5)$$

ze kterého vyplývá, že velikost Coulombických sil klesá s druhou mocninou vzdálenosti, což je značně menší úbytek, nežli u přitažlivých sil, většinou je tato síla dostatečná k tomu, aby disperze nepodléhala samovolné agregaci. [5]

### 2.2.6 Koagulace elektrostaticky stabilizovaných koloidních soustav

Stabilizovanou koloidní disperzi je možno destabilizovat přidávkem elektrolytu. Elektrolyt zkomprimuje elektrickou dvojvrstvu (sníží zeta potenciál), nebo dokonce zcela vyruší povrchový náboj částice. Teorii elektrolytické koagulace vypracovali Derjagin a Landau a nezávisle na nich Verwey a Overbeck. Podle nich byla teorie pojmenovaná DLVO. Ve svém výkladu uvažuje přitažlivé mezimolekulové interakce a odpudivé síly povrchově nabitých částic. Dle DLVO teorie se po přidávku elektrolytu stlačí elektrická dvojvrstva a částice

můžou agregovat. Je předtím však nutno překonat energetickou bariéru o které bylo pojednááno v předchozích odstavcích. K agregaci tedy dojde v případě, že je koncentrace elektrolytu dostatečná. Taková koncentrace se označuje jako koagulační práh. Teorie popisuje dva typy koagulace - neutralizační a koncentrační. [5]

Neutralizační koagulace je dána adsorpčními jevy. Velikost výsledného elektrického náboje částice v disperzi je dána vlastním povrchovým nábojem a množstvím naadsorbovaných iontů na jejím povrchu. Danému náboji odpovídá elektrický potenciál. Adsorbované ionty snižují hodnoty el. potenciálu, což způsobí snížení odpudivých sil. Derjagin postuloval vztah pro výpočet kritické hodnoty el. potenciálu, při kterém zmizí energetická bariéra 2.2,

$$\varphi_{\text{krit}} = \sqrt{\frac{CA}{4\pi\epsilon} h} \quad (2.6)$$

kde C je konstanta, A je konstanta přitažlivosti mezi částicemi,  $\epsilon$  je permitivita roztoku a h je tloušťka difuzní vrstvy.

Koncentrační koagulace je způsobena stlačením elektrické dvojrůstvy, kdy dochází ke snižování zeta potenciálu. Derjagin a Landau postulovali vztah pro výpočet koagulačního prahu pro tuto situaci 2.3,

$$\gamma = C \frac{4\pi\epsilon(kT^2)}{A^2 e^6 z^6} \quad (2.7)$$

kde C je konstanta závislá na poměru počtu nábojů aniontu a kationtu, e je elementární náboj a z je nábojové číslo protiiontu. Koagulační práh je proto také závislý na koncentraci elektrolytu, ale i na velikosti protiiontu a velikosti jeho náboje.

### 2.2.7 Zeta potenciál

Zeta potenciál je elektrický potenciál na pohybovém rozhraní elektrické dvojrůstvy. Jeho velikost se určuje v mV. Zeta potenciál částic v koloidní disperzi je dán celkovým el. nábojem částic, přičemž el. náboj závisí od chemického složení částice, iontů přítomných v disperzi, které se mohou nasorbovat a pH. Může nabývat kladných, i záporných hodnot dle znaménka el. náboje částice. Při homodisperzi, kde jsou všechny částice stejného složení a velikosti, se předpokládá, že mají stejný povrchový náboj, tudíž i potenciál stejného znaménka a budou inklinovat k vzájemnému odpuzování. Pokud ale hodnota el. potenciálu není dostatečně velká, odpudivé síly nedokážou zabránit shlukování, tudíž je disperze nestabilní. Obecné rozmezí potenciálů částic nestabilní disperze je -30 mV- 30 mV. [26]

Velice důležitým faktorem, který mění hodnotu zeta potenciálu je pH. Kladný potenciál uvažovaných částic bude při snižování pH, nabývat vyššího kladného potenciálu což povede k zvýšení odpudivých sil a stabilizace disperze. [26]

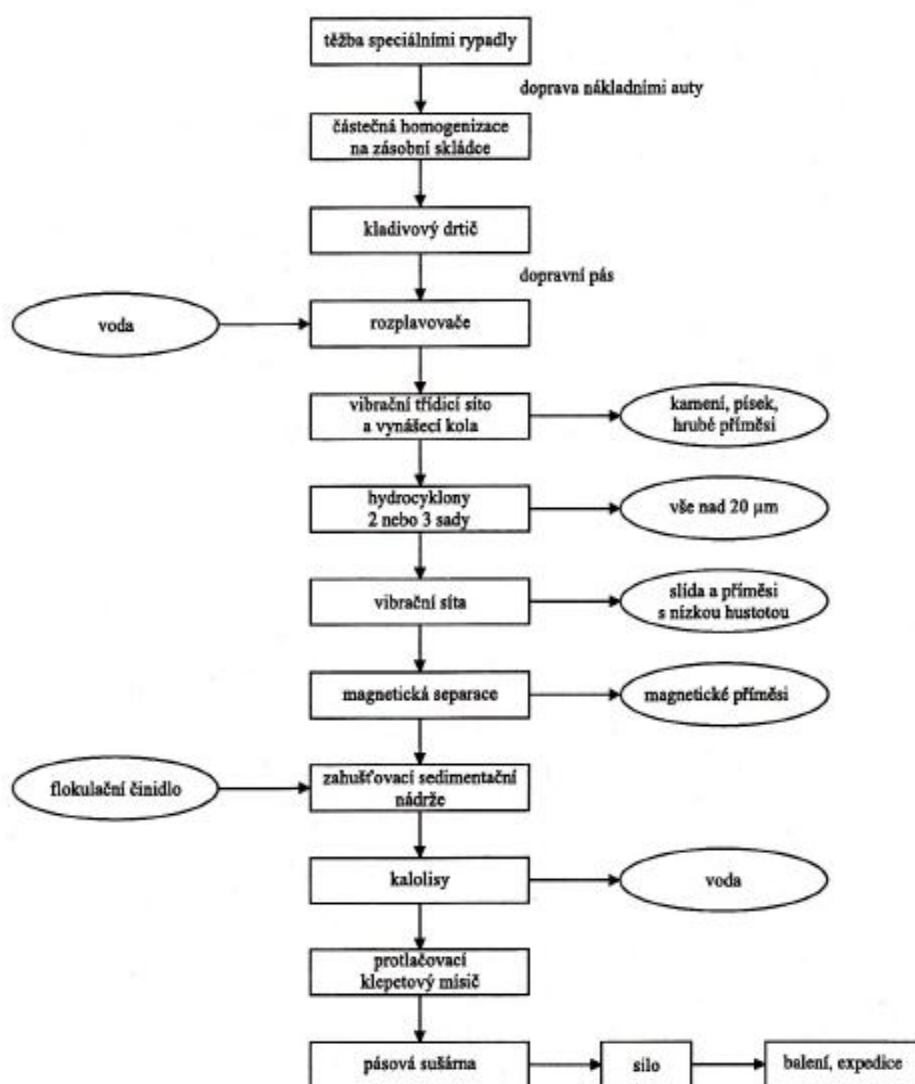
## 2.3 Zpracování kaolinu

Surový kaolin je světlá, nebo bílá zemina obsahující 20 - 80 hmotn. % kaolinitu. Další obsažené minerály jsou křemen, slída, živec a malé příměsi sloučenin titanu, železa a organická sloučeniny.

### 2.3.1 Procesy při zpracování kaolinu

Nezpevněnou kaolinovou rudu je nejprve nutno vytěžit. Těžba probíhá většinou povrchově. V České republice se kaolin těží v Karlovarsku, kde operuje společnost Sedlecký kaolin a.s, dále v Chebské pánvi, v okolí Kadaně a Znojma. [6] Po těžbě je nutno rudu rozemlít pomocí čelistových a gyračních mlýnů, přičemž se dosahuje velikosti zrna kolem 0,25 mm. Menší velikost částic je možno dosáhnout v bubnových mlýnech s mlecími tělisky.[7]

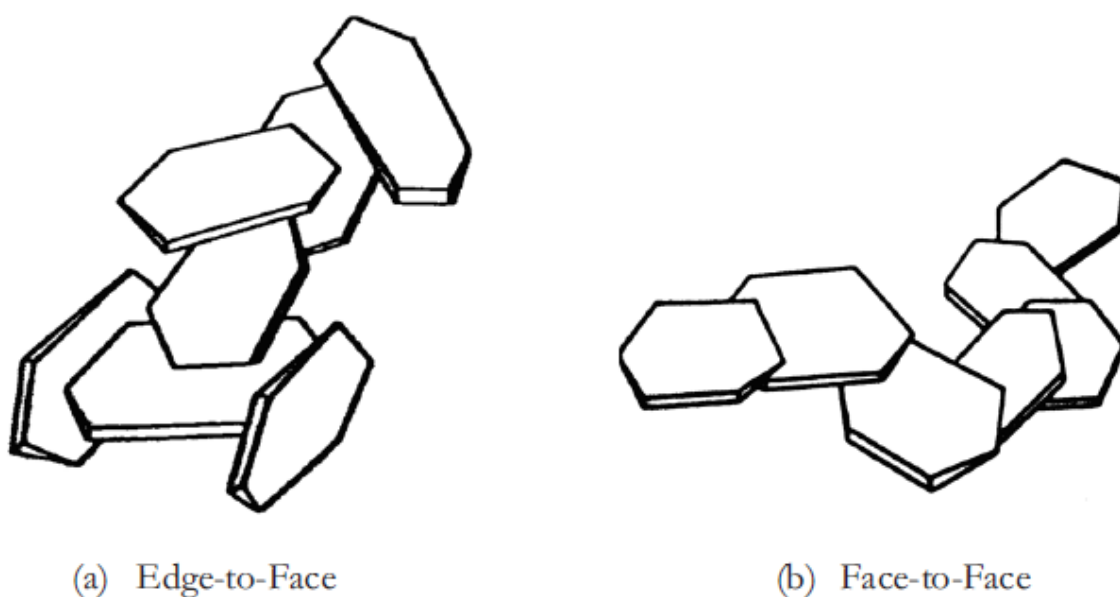
Následuje rozplavení kaolinu, za oddělení hrubých příměsí jako šterk a písek. Dále podstupuje třídění ve dvou, nebo tří sadách hydrocyklonů pro oddělení všech částic větších, než 20  $\mu\text{m}$ . Slída a lehké příměsi jsou separovány na vibračních sítích. Suspenze je zahušťována pomocí koagulačních činidel (tomuto procesu je věnován zbytek kapitoly, proto zde nebude víc rozebírán). Zahuštěná suspenze zbavená velké části vody je deflokulována v desintegrátoru za přídavku ztekutiva (napr. hexametrafosforečnan sodný) a odmagnetuje se. Magnetická separace probíhá cyklicky např. propouštěním suspenze skrz zmagnetizovanou vatu z nerezové oceli. Dále může následovat opětovná flokulace a odvodnění v kalolisech. Celý proces je schematicky znázorněn na obrázku 5



Obrázek 5 Schema technologie plavení kaolinu [25]

### 2.3.2 Flokulace

Rozplavený a profiltrovaný kaolin má vysokou čistotu, vysoký obsah minerálu kaolinitu a jeho částice jsou menší, než 20  $\mu\text{m}$ , nicméně je ve formě vodní suspenze. Ze suspenze je izolován procesem flokulace, při které dochází mechanismy popsanými v podkapitolách k destabilizaci koloidu, co má za následek spájení jednotlivých částic do větších celků a jejich následné sedimentaci. Struktura kaolinitu (obrázek 2) určuje způsob, jakým se částice na sebe při flokulaci vážou. Interagují negativně nabitá "tvář", anglicky Face a kladně nabitý "okraj", anglicky Edge. U molekul kaolinitu dochází převážně k interakci Face/Face (dále jen F/F) a Edge/Face (dále jen E/F). [8] Struktury jsou znázorněny na obrázku 6.



Obrázek 6 Struktury flokulátů kaolinitu[8]

#### 2.3.2.1 Efekt pH

Vliv pH na stabilitu jednotlivých kontaktů je následující. V silně kyselém médiu se síť tvořena E/F kontakty rozkládá. Jeden důvod je nahrazení sodných kationtů přítomných po rozplavení za protony, které jsou preferenčně absorbovány v Sternově vrstvě. Taky začátek rozkladu vrstev vede k interakcím polyhydroxyaluminiových iontů, které pomáhají stabilizovat F/F kontakty. [9] F/F kontakty se pak chovají jako defekty v E/F síti a snižují její stabilitu. Vyšší množství defektů vede k rozsekání struktury na klastry menší velikosti, které se budou pod aplikovaným napětím pohybovat víceméně nezávisle. [9]

Při pH vyšším, než 5 získávají okraje negativní elektrický náboj a E/F kontakty už nejsou nadále stabilní. Při přidání přesného množství elektrolytu se mohou tyto interakce opět stát přitažlivými, nicméně rozmezí koncentrace elektrolytu, které k tomu vede je velice úzké a F/F interakce budou preferovány kvůli větší kontaktní ploše. [9]



Vlivem pH na proces flokulace se zabývali Chaiwong a Nuntiya. Předmětem jejich zkoumání byla velikost flokulátů při různém pH v různém prostředí. Kaolin byl dispergován v demineralizované vodě, 0,1M roztoku NaCl a CaCl<sub>2</sub> a pH těchto disperzí bylo upraveno na 2, 4, 6 a 10. Následně byly pozorovány velikosti částic vzniklých flokulací. Výsledky jsou znázorněny na obrázku 7. Z naměřených dat je patrné, že v demineralizované vodě byly největší vločky pozorovány při pH 6. Při přidavku elektrolytu bylo maximum velikostí pozorováno při podobných hodnotách, nicméně velikosti částic byly o něco vyšší. [8]

pH	Velikost částic po flokulaci (μm)				
	H <sub>2</sub> O	NaCl	CaCl <sub>2</sub>	PVA	PAM
normální	17,06	13,44	14,79	16,72	32,76
2	17,57	17,39	15,05	17,47	20,38
4	16,69	15,59	21,24	17,01	28,49
6	19,94	20,26	19,25	17,98	28,26
8	16,38	19,68	20,90	27,23	35,24
10	15,94	18,37	18,71	24,63	29,70

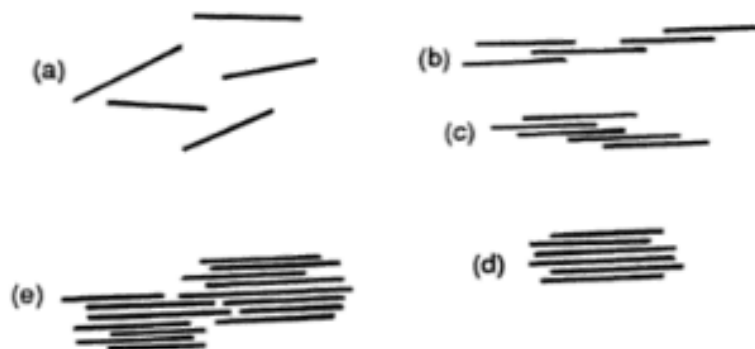
Obrázek 7 Velikost flokulátů v závislosti na pH, elektrolytu a polymeru[9]

M. S. Nasser A. E. James se zabývali studiem sedimentačních vlastností suspenze kaolinitu. Byly použity suspenze s obsahem 0,1M a 0,001M NaCl při různém pH a pozorována byla sedimentační výška. Dle jejich mínění může kaolin sedimentovat ve zflokulované a dispergované formě. V případě, že se sedimentační výška zvyšovala po maximum a po ukončení sedimentace zůstala stejná, usazoval se kaolin v dispergované formě. Naopak, pokud se výška vrstvy po ukončení sedimentace snižovala, znamenalo to, že kaolin byl ve zflokulované formě. Při pH 2 byla pozorována vysoká míra flokulace při obou koncentracích NaCl, naproti pH 9, kdy k flokulaci došlo pouze při koncentraci NaCl 0,1M. V kyselém médiu "okraj" nabývá kladného náboje a uplatňuje se interakce E/F, přičemž se zvyšujícím se pH se kladný náboj zmenšuje, přitažlivé síly mezi E a F klesají a E/F interakce se rozrušují. Při vysoké koncentraci elektrolytu mají "okraj" i "tvář" záporný náboj, což vede k interakci F/F. [10]

### 2.3.2.2 Ca<sup>2+</sup> iont jako flokulační činidlo

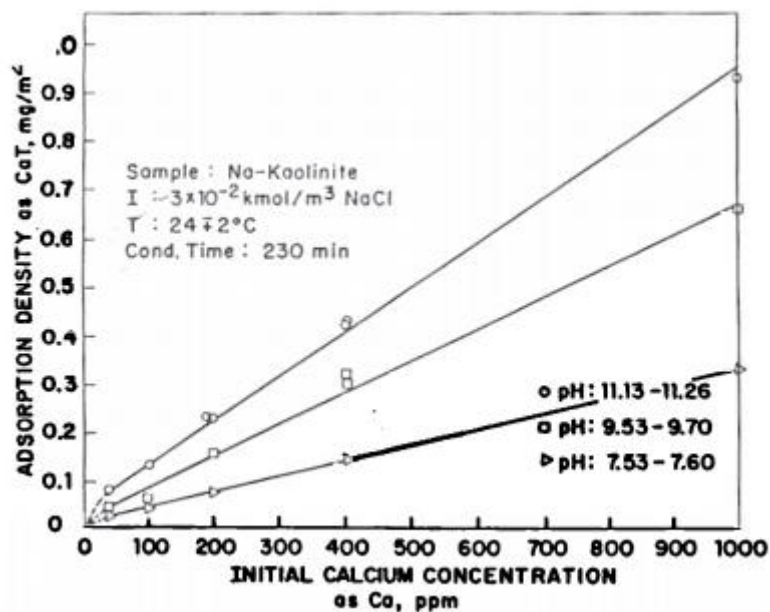
Vápenatý iont při flokulaci pomáhá zkomprimovat elektrickou dvojvrstvu částic a nakolik jsou tyto ionty malé a kladně nabitě, interagují s negativně nabitým kaolinitovým face povrchem a drží je pohromadě. Vápenaté ionty pomáhají držet vrstvy kaolinitu v maximální vzdálenosti 1 nm od sebe. I malý přírůstek vápenatého iontu vede k nukleaci F/F kontaktů, což se projevuje zvýšením smykového napětí flokulátu [9]. Také ovlivňují stabilitu E/F

interakce a snižují smykové napětí v kyselém médiu. Množství vápníku dále určuje trojrozměrnou strukturu flokulátu. Na obrázku 8 je možno vidět v případě (a) dispergované částice, a od (b) po (e) struktury vznikající s postupným přidáváním vápníku.



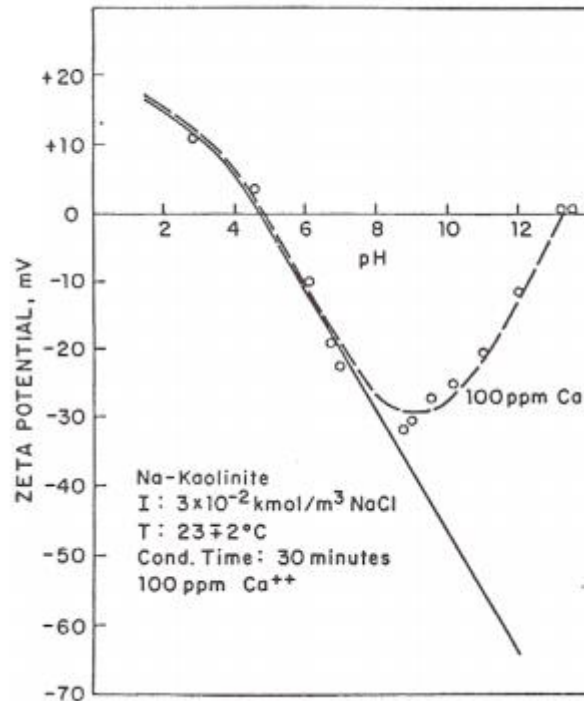
Obrázek 8 Spájení vrstev kaolinitu v závislosti na množství vápenatého kationtu[9]

G. Atesok se zabýval studiem adsorpce vápenatých iontů na povrch částic kaolinitu a jejich následnými vlivy na flokulovatelnost v závislosti na koncentraci vápenatých iontů, na pH a s přidáním polymerního flokulantu. Prvním aspektem byla adsorpce  $\text{Ca}^{2+}$  na povrch kaolinitu. Bylo zjištěno, že se zvyšující se koncentrací iontů v roztoku se zvyšuje adsorpční hustota (hmotnost iontů vztažena na povrch částic).[11] Dále bylo zjištěno, že adsorpce je efektivnější při vyšších hodnotách pH, jak ukazuje obrázek 9.



Obrázek 9 Efektivita adsorpce vápenatých iontů na povrch kaolinitu při rozdílných hodnotách pH[11]

Zajímavým jevem je prudký rast adsorpce (která byla měřena jako úbytek volných vápenatých iontů v roztoku) při pH vyšším než 10. Rychlý může být připisován vzniku hydroxy-vápenatých komplexů v roztoku a na povrchu částic [12] Přítomnost vápníku způsobuje významné změny v zeta potenciálu nad pH 9 (obrázek 10)



Obrázek 10 Závislost zeta potenciálu na pH při koncentraci Ca 100 ppm[11]

Za důvod takové změny v pH se pokládá adsorpce hydroxykomplexu  $\text{CaOH}^+$  vodíkovými můstky, nebo reakcemi produkujícími vodu mezi komplexy a protony na povrchu částic. [13] Bylo prokázáno, že za těchto podmínek může docházet k povrchovému srážení hydroxidu [12] Vysrážený hydroxid s nulovým nábojem nad pH 12[14]. poskytně povrchu kladný potenciál, co se projeví jako pozorovaný rast zeta potenciálu v pH nad 9.

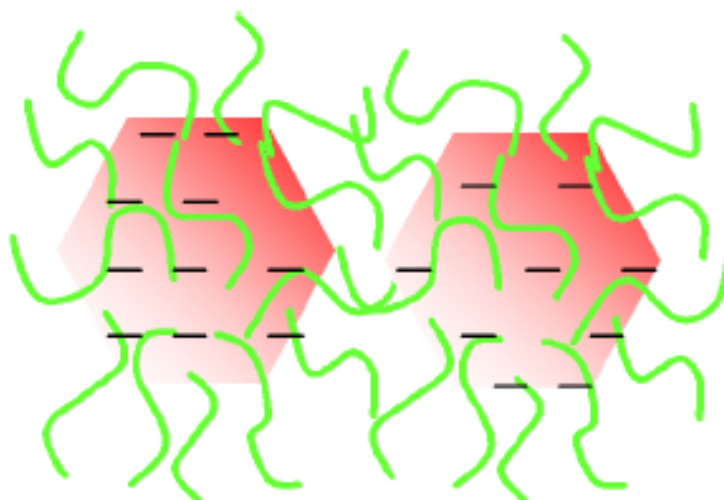
### 2.3.2.3 Polymerní flokulanty

Polymerní flokulanty jsou ve vodě rozpustné polyakrylamidy a jejich deriváty. Existuje mnoho druhů a možno je dělit na základě jejich ionogenity a molekulové hmotnosti.

Dle ionogenity jsou rozděleny na neionogenní (N), které se ve vodním roztoku chovají neutrálně, protože nemají žádné disociované skupiny. Základním představitelem této skupiny je čistý homopolymer akrylamidu. Anionaktivní (A) v řetězci mají disociovatelné skupiny. Hlavními zástupci této skupiny jsou kopolymery akrylamidu a sodné soli kyseliny akrylové v různém poměru. Kationaktivní (K) jsou kopolymery akrylamidu s kationtovými monomery, jakými jsou protonované estery, či amidy aminokarboxylových kyselin. [14]

Bylo zjištěno, že pro flokulaci kaolinu a surovin na bázi jílových minerálů je nejefektivnějším flokulantem anionaktivní PAM a středně nabitý kationaktivní PAM. Vysvětlením je rozložení elektrického náboje na povrchu kaolinitové částice. Kladně nabitě okraje částic umožňují interakci se záporně nabitými skupinami anionaktivního PAM. "Tvář" částice kaolinitu je nabitá záporně a tedy umožňuje interakci s kladně nabitým PAM. [20]

Polymerní flokulace kaolinu spočívá v interakci mezi polárními PAM řetězci s dvěma a více částicemi kaolinitu, jak je znázorněno na obrázku 11



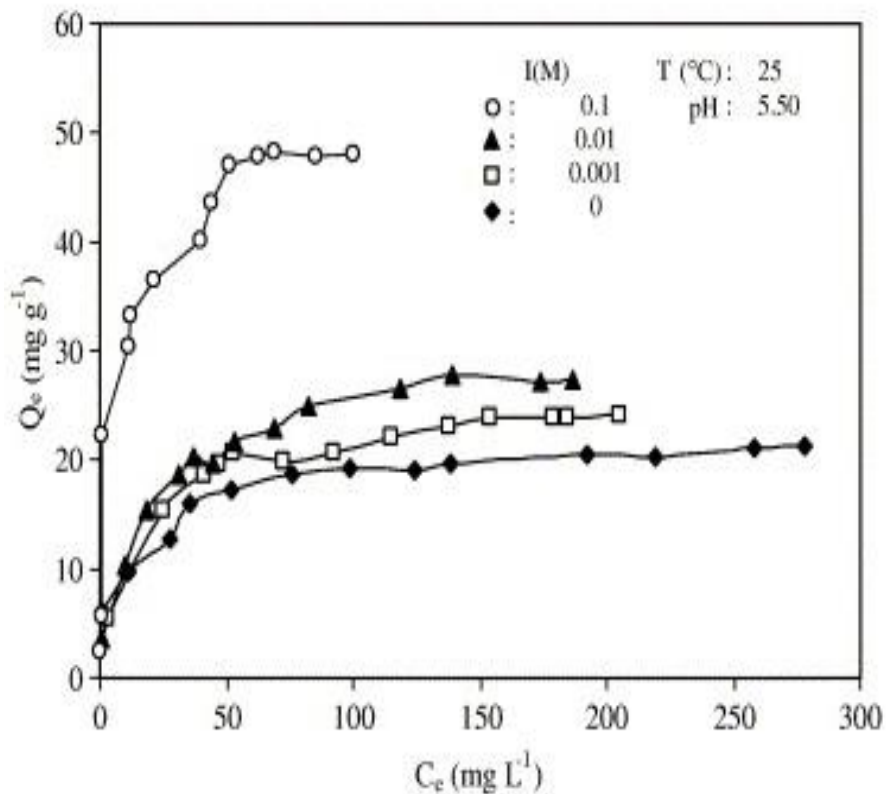
Obrázek 11 Interakce polymeru a kaolinitu (bridging)[8]

Nalan Tekin se ve své studii [16] pozoroval adsorpci kationtového PAM na povrch kaolinových částic. Pro experimenty byly použity 0,2g vzorky kaolinu a 50 ml roztoku s různou iontovou silou (přídavek NaCl), pH a koncentrací polymeru. Sledována byla míra adsorpce polymeru. Výsledky tohoto pokusu ukazuje obrázek 12.

Initial PAM concentration (mg L <sup>-1</sup> )	T (°C)	pH	I (M)	Adsorbed PAM to surface (Q <sub>e</sub> ) (mg g <sup>-1</sup> )	Desorbed PAM from surface (Q <sub>d</sub> ) (mg g <sup>-1</sup> )	Desorbed PAM from surface (%)
225	25	5.50	0	19.71	1.37	6.95
225	25	7.00	0	28.14	0.70	2.49
225	25	9.00	0	40.90	1.10	2.69
225	25	10.50	0	55.21	0.90	1.63
225	25	5.50	0.001	23.02	1.70	7.38
225	25	5.50	0.01	24.86	1.03	4.14
225	25	5.50	0.1	46.98	0.23	0.49

Obrázek 12 Výsledky studie adsorpce PAM na kaolin[16]

Efekt iontové síly roztoku na míru adsorpce polymerního flokulantu zobrazuje obrázek 13, přičemž osa x reprezentuje koncentraci PAM v roztoku, osa y adsorpční kapacitu. Jednotlivé křivky patří jednotlivým koncentracím NaCl. Z grafu je patrné, že se zvyšující se koncentrací elektrolytu se zvyšuje adsorpční kapacita a to značí vyšší míru flokulovatelnosti suspenze. [16]



Obrázek13 Závislost adsorpční kapacity na koncentraci PAM pro různé koncentrace elektrolytu[16]

ByungJoonLee studoval efekt molekulové hmotnosti neionogenního PAM na adsorpční kapacitu a flokulovatelnost kaolinových disperzí. Bylo zjištěno, že se zvyšující se molekulovou hmotností PAM se zvyšuje adsorpční kapacita, přičemž nejvyšší dosažená kapacita pro nejdelší polymer je 26,8 mg PAM na 1 g kaolinu. [17]M. S. Nasser studoval vliv kationaktivního a anionaktivního PAM na sedimentační rychlost a povrchové vlastnosti flokulátu. Při užití optimální koncentrace PAM byla pozorována vyšší rychlost sedimentace a velikost flokulí pro anionaktivní PAM. Pro anionaktivní PAM je flokulace spájená s nízkou mírou redukce v magnitudě zeta potenciálu. V případě kationaktivního PAM je flokulace přisuzována redukcí magnitudy zeta potenciálu na nulu pomocí neutralizace elektrického náboje. [18]ShanzanWang se ve své práci zabíral interakcí mezi polymerem a částicemi kaolinitu a jejich korelací se salinitou vodní disperze ve které flokulace probíhala. Soli použité v experimentu byly chlorid sodný a chlorid vápenatý. Bylo zjištěno, že u obou solí docházelo k snižování sedimentační rychlosti flokulí se zvyšující se koncentrací soli v studovaném koncentračním rozmezí od 0,01 M do 1M. [19]

### 3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Experimentální část popisuje použité suroviny, způsob jejich zpracování a metody, kterými byly testovány na konkrétní vlastnosti.

#### 3.1 Použité suroviny

Pro flokulaci kaolinu a rentgenovou difrakci:

- kaolinové suroviny z lomů Otovice, Osmosa, Jimlíkov IV, Mírová K1, Podlesí II, Podlesí III (Sedlecký kaolin a.s.)
- Vápenný hydrát (čistý, Penta)
- Vodní sklo (sodné, křemičitý modul: 2,2)
- Demineralizovaná voda

Pro ICP-OES a IC:

- Vzorčky Sedleckých kaolínů z lomů Otovice, Osmosa, Jimlíkov IV, Mírová K1, Podlesí II, Podlesí III (Sedlecký kaolin a.s.)
- Demineralizovaná voda

Pro COD test:

- Plavenékaolín z lomů Otovice, Osmosa, Jimlíkov IV, Mírová K1, Podlesí II, Podlesí III (Sedlecký kaolin a.s.)
- kyselina sírová (96%, čistá, Penta)
- kyselina o-fosforečná (85%, čistá, Penta)
- dichroman draselný (p.a, Lach-ner)
- síranstříbrný (p.a., Penta)
- Mohrovasůl (čistý, Penta)
- demineralizovaná voda

#### 3.2 Seznam použitých analytických metod

- Chemical oxygen demand (COD test)
- Emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-OES)
- Iontová chromatografie (IC)
- Rentgenová difraktometrie (XRD)

#### 3.3 Flokulace kaolinu a sledování rychlosti sedimentace

Pro každý vzorek bylo do odměrné nádoby naváženo 300 g kaolinové suroviny, do objemu 5 l byla dolita demineralizovaná voda. Byl přidán 1 ml vodního skla pro rozplavení. Suspenze byla promíchána a ponechána sedimentovat po dobu 10 minut. Po deseti minutách byla suspenze stáhnuta silikonovou hadicí do druhé nádoby tak, aby kal ze spodu zůstal v původní nádobě. Poté byla přelita přes síto o velikosti oka 63 mikronů.

Do odměrných válců o objemu 250 ml bylo nalito 210 ml rozplavené a zfiltrované suspenze, poté bylo do válců přidáno po 40 ml flokulačního činidla (jako flokulační činidlo byl použit roztok vápenného hydrátu o koncentraci 3 g/l) a každý válec byl třikrát promíchán. Ihned po promíchání byly zapnuty stopky a po časech 5, 10, 20 a 30 minut byly odečítány

výškyhladinyflokulátu. Z odečtených hodnot byly vytvořeny závislosti sedimentačních hladin na čase a byly vypočteny sedimentační rychlosti v jednotlivých časových intervalech pro korelační analýzu.

### 3.4 Příprava vzorků pro COD test, ICP-OES a IC

Do odměrné nádoby bylo naváženo 60 g kaolinové suroviny a objem byl upraven na jeden litr demineralizovanou vodou. Suspenze byla rozmíchána skleněnou tyčinkou a ponechána sedimentovat po dobu 10 minut. Po sedimentaci byla suspenze stáhnuta silikonovou hadičkou do druhé odměrné nádoby tak, aby kal na spodu zůstal v sedimentační nádobě. Následně byla přelita přes síto s velikostí oka 63 mikronů.

Vzorky pro COD test byly připraveny filtrováním vyrobené suspenze přes Büchnerovu nálevku s filtračním papírem. Pro filtrování byla použita rotační vývěva opatřena pojistnou nádobou. Filtrační koláče kaolinu byly sušeny v sušárně při teplotě 135 °C po dobu 48 hodin. Vysušené vzorky kaolinu byly rozemlety a uloženy v polyetylenových sáčcích.

Vzorky pro ICP-OES byly připraveny filtrováním vyrobené suspenze přes stříkačkové filtry do dekontaminovaných plastových nádob o objemu 50 ml.

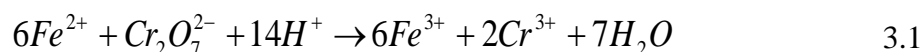
### 3.5 Příprava vzorků pro XRD

Suspenze byla připravena a zflokulována stejným způsobem jako v kapitole 3.3. Flokulát byl přefiltrován a sušen stejně jako vzorky pro COD test v kapitole 3.4.

### 3.6 Chemical oxygen demand test (COD test)

Chemical oxygen demand test je analytická metoda pro stanovení celkového obsahu organických a anorganických látek oxidovatelným aniontem  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  v kyselém prostředí a v přítomnosti stříbrných kationtů jako katalyzátoru. Výsledkem COD testu je množství  $\text{O}_2$  vyjádřeno v mg na oxidaci 1 g práškového vzorku.

Pro stanovení bylo naváženo přibližně 2 g suchého vzorku a přesná hmotnost byla odečtena na analytických váhách s přesností na 0,001 g. Pomocí násypky byl vzorek převeden do předlohy varné baňky. Pipetou bylo přidáno 25 ml odměrného roztoku dichromanu draselného o koncentraci 0,01 M. Pomocí odměrného válce bylo přidáno 5 ml 85% kyseliny o-fosforečné a 25 ml 96% kyseliny sírové. Bylo přidáno 0,4 g síranu stříbrného a 10 ml demineralizované vody. Předloha sa směsí byla po přidání varných kamínků umístěna do topného hnízda a opatřena zpětným chladičem a teploměrem. Směs byla zahřívána při teplotě 148°C po dobu 60 min. Po dovaření byla směs zfiltrována přes patronu s fritou a filtrát byl převeden do odměrné baňky a doplněn na objem 250 ml demineralizovanou vodou. Přebytek dichromanu byl stanoven titrací zředěného filtrátu roztokem Mohrovy soli v přítomnosti difenylaminu jako indikátoru bodu ekvivalence. Do titrační baňky bylo pipetou převedeno 25 ml zředěného filtrátu a dvě kapky difenylaminu. Pomocí byrety byl přidáván titrační roztok Mohrovy soli o koncentraci 0,06 M až do zeleného zbarvení. Reakce probíhá dle rovnice 3.1



### 3.7 Emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-OES)

Atomová spektrometrie s ICP zdrojem je převážně používána pro analýzu kapalných vzorků. Z roztoku je generován zmlžovacím zařízením jemný aerosol, který je pomocí nosného plynu vnášen do indukčně vázaného plazmového zdroje generovaného v proudu pracovního plynu, nejčastěji argonu. ICP výboj má prstencový tvar, díky čemuž má ICP mimořádně příznivé analytické vlastnosti. Ve výboji se aerosol vysušuje, odpařuje, atomizuje a volné atomy jsou excitovány, případně ionizovány a pak excitovány. Excitace a emise probíhají na úrovni valenčních elektronů. Záření tvoří čárová emise excitovaných atomů a iontů a pásovou emisí dalších částic. Analytický signál se skládá z čárové emise atomů a jednoduše nabitých iontů a pozadí, které tvoří spojité rekombinační záření iontů argonu a pásová emise molekulárních částic obklopující atmosféry a vzorku. Záření z ultrafialové a viditelné oblasti spektra se monochromatizuje v mřížkovém spektrálním přístroji a detekuje různými typy fotodetektorů. [21]

Mezi základní výhody této metody patří vysoká použitelnost (více než 70 detekovatelných prvků), rychlé současné stanovení, vysoká selektivita, vysoká citlivost, nízké meze detekce (typicky 1-10 ng/ml) široký lineární dynamický rozsah (5-7 řádů), nízké spektrální interference, možnost analýzy, kapalných, plyných, pevných vzorků a mikrovzorků ( $\mu\text{l}/\text{min}$ ). [21]



Obrázek 14 Emisní spektrometr s indukčně vázaným plazmatem

### 3.8 Iontová chromatografie (IC)

IC je možno rozdělit do dvou skupin dle náboje studovaného analytu - na aniontovou a kationtovou. Princip spočívá v iontových interakcích molekul analytu s povrchem stacionární fáze, která obsahuje opačně nabitě funkční skupiny. Ionty obsažené v mobilní fázi putují



kolonou se stacionární fází a dle síly interakce mezi iontem a opačně nabitým iontem ve stacionární fázi se v koloně zdrží po specifickou dobu. V IC lze využít různé druhy detekce, ale nejběžnějším je vodivostní detektor, nebo UV-VIS detektor. Hlavní složkou mobilní fáze zvykne být voda, do níž jsou přidávány různé anorganické i organické kyseliny Aniontová IC analýza bývá prováděna isokraticky a s mobilní fází na bázi bivalentní/monovalentní soli. Důležitou součástí pro aniontovou analýzu je supresor, který snižuje vodivost pozadí a tím zvyšuje citlivost stanovení. [22]

Nastavení přístroje:

• Ionový chromatograf	Metrohm 850 Professional IC
• Kolona Metrosep A Supp	7 - 250/4
• Mobilní fáze	3,6 mmol Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
• Průtok mobilní fáze	0,6 ml/min
• Supresovací roztok	0,05 mmol H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
• vodivostní detekce	
• doba analýzy	35 min

### 3.9 Rentgenová difrakce

Rentgenová difrakční analýza patří mezi základní metody užívané pro určování krystalické struktury pevných látek. Každá krystalická látka má specifický difraktogram, dle kterého je možné ji identifikovat. Metoda spočívá v interakci rentgenového záření s elektrony atomů při bezfotonovém rozptylu. Pravidelné uspořádání atomů v krystalické mřížce umožňuje, že po rozptylu a interferenci rentgenového záření, dochází ke vzniku difrakčních maxim. Jejich poloha, intenzita a tvar jsou závislé na druhu atomů a dokonalosti jejich uspořádání v 3D prostotu. Studium difrakčního obrazce umožňuje studovat krystalické složení vzorku a jeho mikrostrukturu. [23]



Obrázok15 Difaktometr

Všetchny zkoumané vzorky byly měřeny na difraktometru Empyrean od firmy PANalytical, přičemž jeho nastavení bylo následovné:

- |                                   |                      |
|-----------------------------------|----------------------|
| • materiál anody (vlnová délka)   | Cu (1,540598 Å)      |
| • scan axis (monochromátor)       | gonio (NE)           |
| • divergenční clonky (velikost)   | fixní (1/4)          |
| • pracovní napětí / proud         | 40 kV / 30 mA        |
| • rozsah měření                   | 5 – 90 °2th          |
| • posun goniometru (čas setrvání) | 0,0131 °2th (95,9 s) |

Pro stanovení mineralogického složení byla použita semikvantitativní RIR (reference intensity ratio) analýza. Je to metoda založená na měření difrakčních dat a porovnávání s difrakcemi standardních referenčních materiálů. Na základě jejich porovnání je možno s jistou přesností určit zastoupení jednotlivých minerálů ve vzorku.

### 3.9.1 Stanovení strukturní uspořádanosti kaolinitu

Kaolinit patří mezi fylosilikátopolytypu 1:1. Takové polytypy mají pravidelné strukturní uspořádání a jejich struktury jsou trojrozměrně periodické s pravidelným kladem dvojrozměrně periodických stavebních jednotek. Jejich difrakční obraz je složen pouze z ostrých a dobře vyvinutých difrakčních linií.[24]V reálných surovinách je ale tato periodicitu narušena, tedy dochází k jisté strukturní neuspořádanosti. Dle způsobu narušení periodicity lze hovořit o dvou typech neuspořádanosti:

Nepravidelné uspořádání I. druhu. V tomto případě poruchy kladu stavebních jednotek narušují periodicitu tohoto kladu ve směru kolmém k vrstvám a trojrozměrná periodicitu je narušena. Pořád je však zachován jistý druh pořádku, protože je vždy uplatněna některá z konečného počtu možností, které jsou pro klad jednotek k dispozici. [24]

Nepravidelné uspořádání II. druhu- turbostatické. V tomto případě dochází rovněž k narušení periodicity kladu stavebních jednotek ve směru kolmém k vrstvám (narušení 3D struktury), ale při kladu stavebních jednotek již není zachován žádný druh pořádku. Uplatňuje se nahodilý posun, či rotace celých stavebních jednotek struktury v libovolném směru rovnoběžném s vrstvami. [24]

Míra uspořádanosti kaolinitu je velmi důležitá charakteristika při geologických, i při technologických aplikacích. Stupeň uspořádanosti může být cenných indikátorem vlastnosti materiálu a také jeho použitelnosti pro konkrétní aplikaci. [24]

Se snižováním uspořádanosti struktury dochází k degeneraci intenzitních profilů difrakcí. Ta spočívá ve zvyšování difuzity difrakčních profilů, nebo změně polohy jejich maxim. Typy poruch je obtížné od sebe separovat, ale obecně platí, že různé typy poruch neovlivňují všechny skupiny difrakcí. [24]

Při neuspořádanosti I. typu dochází ke vzniku difuzních pásů, což se na rtg. práškovém záznamu kaolinitu především difrakcí 020,  $1\bar{1}0$ ,  $11\bar{1}$ , a  $02\bar{1}$ , které vytvoří difuzní pás v úhlové oblasti  $19 - 24^\circ 2\theta$  při záření  $\text{CuK}\alpha$ . Při zvyšování koncentraci poruch se snižuje modulace pásů a difrakce 020,  $1\bar{1}0$ ,  $11\bar{1}$ , a  $02\bar{1}$  se stávají difúzními. [24]

Kvantitativně vyjádřit míru neuspořádanosti se pokoušeli ve svých pracích již Murray a Lyonse (1956), Brindley (1961), Hinckley (1963), Nobel (1971), nebo Placon a Zacharie (1990). Poslední jmenovaní zpracovali počítačový systém pro charakterizaci kaolinitu. Tento systém je nejdokonalejší postup hodnocení strukturní uspořádanosti kaolinitů na základě prověření 11-ti údajů v práškovém difraktogramu. Dovoluje stanovit pravděpodobnost zastoupení translačních defektů mezi sousedícími 1:1 vrstvami, průměrný počet vrstev 1:1 v krystalitech a procentuální zastoupení fáze s vysoce uspořádanou strukturou. Systém se jmenuje EXSY. [24]

Pro semikvantitativní hodnocení míry neuspořádanosti kaolinitu je doposud nejčastější používán Hinckleyho index (dále jen HI) a to díky své jednoduchosti. Ale pro kvantifikaci vlivu jednotlivých typů poruch není postačující. Je založen na podílu difrakčních linií  $1\bar{1}0$ ,  $11\bar{1}$ , a  $02\bar{1}$  vůči pozadí. Jeho hodnota je tím nižší, čím je kaolinit méně usprádaný. [24]

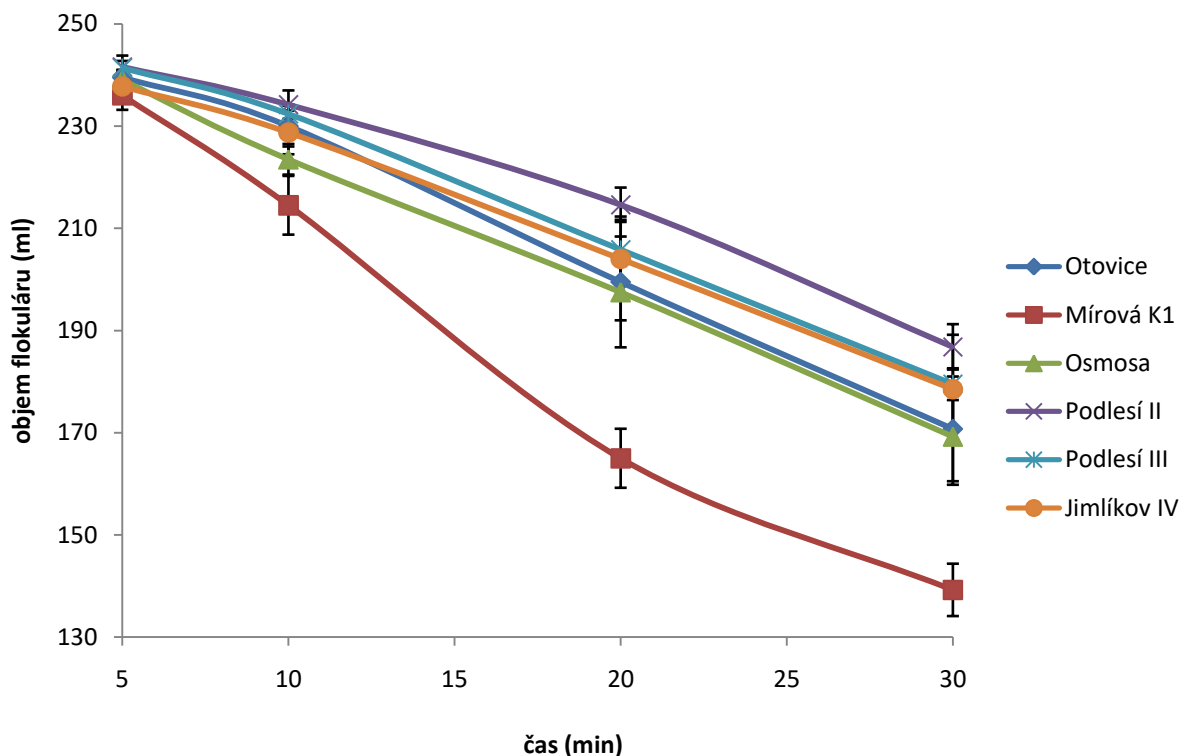
Jiný přístup k semikvantitativnímu hodnocení míry neuspořádanosti je Apraciho index (dále AGFI). Je založen na změnách v poměru vrcholových intenzit difrakcí  $1\bar{1}0$ ,  $11\bar{1}$ , a  $02\bar{1}$  po užití numerické dekonvoluce difrakčních rovin. Jeho hodnota se snižuje se snižující se mírou uspořádanosti analytu. Podobně funguje další index WIRI (Weighting Intensity Ratio Index), který rovněž funguje na principu poměrů difrakčních pásů a k jeho stanovení je nutno znát navíc jejich pološířky. Výhodou je, že jeho hodnota se pohybuje v rozmezí 0 až 1, tudíž je možné říci, z kolika procent je kaolinit uspořádaný. [24]

Pro kvantifikaci míry uspořádanosti kaolinitu byla pro tuto práci vybrána metoda Hinckleyho indexu i přes svou relativní nepřesnost a to kvůli tomu, že pro použití metody AGFI a WIRI je nutno vykonat dekonvoluci pásů pro oblast  $19,5-22^{\circ}2\theta$ . Přesnou dekonvoluci je možné provést u čistého kaolinitu, nikoli však pro suroviny výrazně znečištěné illitem a křemenem, protože jejich difrakční maxima se v této oblasti výrazně překrývají. Kaolinit a illit jsou krystalické fáze, které jsou velmi náchylné na přednostní orientaci. U zkoumaných vzorků byla přednostní orientace detekována jak u illitu, tak i u kaolinitu. Z tohoto důvodu není možné přesně určit statistickou intenzitu sledovaných difrakčních maxim.

## 4 VÝSLEDKY A DISKUZE

### 4.1 Sedimentační rychlosti

Kaolinové suspenze byly připraveny a flokulovány dle postupu uvedeného v kapitole 3.3. Objem flokulátu byl odečítán v časech 5, 10, 20 a 30 minut po začátku flokulace. Z odečtených hodnot byla zhotovena grafická závislost objemu flokulátu na čase. Závislost znázorňuje obrázek 16.



Obrázek 16 Závislost objemu flokulátu na čase

Pro každé časové rozmezí byla vypočítána sedimentační rychlost vyjádřena v ml/min. Rychlost pro časový interval 0-5 min je značena " $k_5$ ", rychlost pro interval 5-10 min analogicky " $k_{10}$ " atd. Průměrná rychlost vypočítána váženým průměrem z rychlostí v jednotlivých intervalech je značena " $k_p$ ". Tyto parametry byly seřazeny do tabulky, kterou reprezentuje tabulka 2.

Tabulka 2 Tabulka sedimentačních rychlostí

	Osmosa	Jimlíkov IV	Podlesí II	Podlesí III	Mírová K1	Otovice
$k_5$ (ml/min)	$2,2 \pm 0,4$	$2,5 \pm 0,6$	$1,7 \pm 0,4$	$1,7 \pm 0,3$	$2,8 \pm 0,6$	$2,1 \pm 0,2$
$k_{10}$ (ml/min)	$3,1 \pm 0,4$	$1,8 \pm 0,3$	$1,5 \pm 0,4$	$1,8 \pm 0,3$	$4,3 \pm 0,7$	$1,9 \pm 0,6$
$k_{20}$ (ml/min)	$2,6 \pm 0,3$	$2,5 \pm 0,4$	$2,0 \pm 0,4$	$2,7 \pm 0,2$	$5,0 \pm 0,5$	$3,1 \pm 0,8$
$k_{30}$ (ml/min)	$2,8 \pm 0,5$	$2,6 \pm 0,4$	$2,7 \pm 0,2$	$2,6 \pm 0,2$	$2,6 \pm 0,2$	$2,9 \pm 0,8$
$k_p$ (ml/min)	$2,7 \pm 0,3$	$2,4 \pm 0,3$	$2,1 \pm 0,6$	$2,3 \pm 0,5$	$3,7 \pm 1,2$	$2,6 \pm 0,5$

Šest dodaných surovin bylo plaveno, flokulováno a byly sledovány rychlosti sedimentace flokulátu. Pokus probíhal simultánně v pěti válcích se stejnou surovinou pro vytvoření statistiky. Bylo ale zjištěno, že i stejná surovina ze stejného odběru po rozmíchání a rozdělení do pěti válců vykazuje významné odchylky v rychlosti sedimentace po přidavku stejného množství flokulačního činidla. Proto musel být v případě surovin Otovice, Mírová K1, Osmosa a Jimlíkov IV z vyhodnocení odstraněn jeden případ z pěti, protože se od ostatních markantně lišil. Nicméně i po odstranění extrémně se chovajících případů nebyla rychlost stabilní a absolutní směrodatné odchylky z měření dosahují v některých případech i 10 ml/min. Z hlediska odchylek jsou nejméně reprodukovatelné měření u surovin Otovice, Jimlíkov IV a Osmosa. Nejvíce reprodukovatelnou surovinou pro flokulaci je Podlesí III.

## 4.2 Výsledky COD testu

COD test byl proveden dle postupu uvedeného v kapitole 21. Vzorky byly odváženy na analytických vahách a hmotnost odečtena s přesností na 0,001g, tato hmotnost je v tabulce 3 "m". Průměrná spotřeba titračního činidla vypočtena aritmetickým průměrem jednotlivých spotřeb je značena "V", látkové množství stitrovanéhodichormanu je " $n_s$ " a látkové množství dichromanu spotřebovaného na oxidaci vzorku je " $n_{Cr2}$ ". Výstup COD testu, tedy hmotnost molekulárního kyslíku v mg spotřebovaného na oxidaci jednoho gramu vzorku je značeno  $m_{O_2}$ .

Tabulka 3 Výsledky COD testu

	Blank	Osmosa	Jimlíkov IV	Podlesí II	Podlesí III	Mírová K1	Otovice
M (g)	0,000	2,050	2,120	2,093	2,042	2,003	2,079
V (ml)	1,70	$1,57 \pm 0,02$	$0,57 \pm 0,03$	$1,07 \pm 0,03$	$0,41 \pm 0,02$	$0,77 \pm 0,03$	$1,62 \pm 0,03$
$n_s$ (μmol)	15,79	$14,61 \pm 0,21$	$5,26 \pm 0,27$	$9,91 \pm 0,27$	$3,84 \pm 0,21$	$7,12 \pm 0,27$	$15,02 \pm 0,27$
$n_{Cr2}$ (μmol)	0,00	$1,18 \pm 0,21$	$10,53 \pm 0,27$	$5,88 \pm 0,27$	$11,95 \pm 0,21$	$8,67 \pm 0,27$	$0,77 \pm 0,27$
$m_{O_2}$ (mg/g)	0,00	$0,06 \pm 0,01$	$0,56 \pm 0,01$	$0,32 \pm 0,01$	$0,66 \pm 0,01$	$0,49 \pm 0,01$	$0,04 \pm 0,01$

V tabulce je možno vidět, že suroviny Osmosa a Otovice mají obsah látek redukovatelných dichromanem o jeden řád nižší. Mezi látky, které jsou schopny se takto redukovat a vyskytují

se ve fyto-silikátech patří zejména látky organické. Je tedy možné předpokládat, že pokud nejde o nereprezentativní odběr vzorků z daných surovin, měly by obsahovat přibližně desetkrát méně organických látek. Při předpokladu, že majoritní část organické látky bude tvořit čtyřvazný uhlík a zanedbáme-li ostatní atomy v organických sloučeninách, po přepočtu můžeme dostat představu o přibližném obsahu uhlíku v daném kaolinu. Jako příklad bude uvedena surovina Osmosa a za předpokladu, že redukce bude probíhat dle rovnice 4.1.



$$w_{\text{C}} = \frac{m_{\text{c}}}{m_{\text{k}}} = \frac{m_{\text{O}_2} \cdot \frac{M_{\text{C}}}{M_{\text{O}_2}}}{m_{\text{k}}} = \frac{0,064 \cdot \frac{14}{32}}{1000} = 0,000028 = 0,0028\%$$

Dle předešlého výpočtu by výsledky COD testu znamenali, že přibližný obsah organického uhlíku, resp. organických látek by se měl pohybovat v řádu tisícín hmotnostních procent u Osmosy a Otovic a u ostatních surovin o jeden řád výš, tedy ve setinách hmotnostních procent.

### 4.3 Výsledky ICP

Výstup z emisního spektrometru s indukčně vázaným plazmatem byl upraven do podoby tabulky 4, kde je každé surovině přiřazen soubor kationtů a jejich obsah byl přepočten na  $\mu\text{g}$  kationtu na 1 g kaolinu.

Tabulka 4 Výsledky ICP

	Osmosa	Jimlíkov IV	Podlesí II	Podlesí III	Mírová K1	Otovice
Ca ( $\mu\text{g/g}$ )	7,58 $\pm$ 0,50	95,82 $\pm$ 2,83	3,98 $\pm$ 0,17	8,13 $\pm$ 0,33	2,1 $\pm$ 0,17	2,15 $\pm$ 0,00
K ( $\mu\text{g/g}$ )	11,45 $\pm$ 0,17	2,02 $\pm$ 0,17	1,30 $\pm$ 0,00	3,9 $\pm$ 0,17	<0,5	1,43 $\pm$ 0,00
Mg ( $\mu\text{g/g}$ )	2,32 $\pm$ 0,00	35,68 $\pm$ 0,17	0,25 $\pm$ 0,00	1,67 $\pm$ 0,00	0,27 $\pm$ 0,00	0,5 $\pm$ 0,00
Na ( $\mu\text{g/g}$ )	3,58 $\pm$ 0,00	55,03 $\pm$ 1,33	1,18 $\pm$ 0,00	2,00 $\pm$ 0,00	0,18 $\pm$ 0,00	0,87 $\pm$ 0,00
Al ( $\mu\text{g/g}$ )	<0,17	3,40 $\pm$ 0,17	<0,17	<0,17	<0,17	<0,17
Co ( $\mu\text{g/g}$ )	<0,02	0,65 $\pm$ 0,06	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02
Cu ( $\mu\text{g/g}$ )	<0,15	0,28 $\pm$ 0,03	<0,15	<0,15	<0,15	<0,15
Fe ( $\mu\text{g/g}$ )	<0,02	3,57 $\pm$ 0,00	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02
Mn ( $\mu\text{g/g}$ )	1,19 $\pm$ 0,06	27,77 $\pm$ 0,00	<0,01	<0,01	<0,01	0,27 $\pm$ 0,00
Si ( $\mu\text{g/g}$ )	0,73 $\pm$ 0,17	117,98 $\pm$ 2,17	1,75 $\pm$ 0,00	0,5 $\pm$ 0,00	2,02 $\pm$ 0,00	2,87 $\pm$ 0,00
Zn ( $\mu\text{g/g}$ )	<0,02	2,53 $\pm$ 0,03	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02

V tabulce 4 je možno vidět, že téměř všechny suroviny obsahovaly naddetekční koncentrace vápníku, draslíku, hořčíku a sodíku. Kromě draslíku byly koncentrace všech nejvyšší u Jimlíkova. Ten také obsahoval nejvyšší množství křemíku a manganu. A jako

jediný měl naddetekční koncentrace železa, zinku, hliníku, mědi a kobaltu. Jimlíkov byl tedy nejzasolenější surovinou. Druhou nejzasolenější byla Osmosa, ale koncentrace iontů v ní byly většinou o řád nižší, než u Jimlíkova. Ostatní suroviny si byly docela podobné.

Na vzorcích pro IC a ICP byly měřeny také pH a vodivosti. Tyto hodnoty jsou zaznamenány v tabulce 5.

Tabulka 5 pH a vodivost plavicích vod

	Osmosa	Jimlíkov IV	Podlesí II	Podlesí III	Mírová K1	Otovice	Blank
pH	6,4	3,5	4,8	6,0	6,0	6,7	6,7
vodivost (μS.cm)	32,2	211,0	14,0	18,1	12,7	23,6	6,3

Z měření vodivosti a pH zkoumaných roztoků bylo zjištěno, že nejkyselejší surovinou byl Jimlíkov s hodnotou pH 3,5 a vodivostí 211 μS.cm. Následuje Podlesí II, u kterého bylo naměřeno pH 4,8 a vodivost 14,0 μS.cm. U ostatních surovin se pH pohybovalo od 6 do 6,7 a vodivosti od 12,7 do 32,2 μS.cm. Odlišné pH při Podlesí II (4,8) a Mírové K1 (6,0) při velice podobné vodivosti a obsahu iontů by mohlo být způsobeno jiným uspořádáním kaolinitu v surovinách obsažených. Důsledek jiné uspořádanosti je různý počet polárních funkčních skupin vystavených vnějšímu prostředí, což by mělo za následek různě intenzivní adsorpci hydroxylových a oxoniových iontů na jeho povrchu a větší množství nasorbovaného iontu na povrchu částice znamená menší množství těchto iontů v plavící vodě, ve které bylo pH měřeno. Zvýšená vodivost u Jimlíkova zase byla způsobena vysokým obsahem solí a nízké pH bylo důsledek obsahu křemíku, hořčíku a manganu, které mohou v roztoku tvorbou nerozpustných hydroxidů působit kyselotvorně, nebo z důvodu adsorpce, která již byla diskutována.

#### 4.4 Výsledky IC

Výstup z kapalinového chromatografu byl upraven do podoby tabulky 6, kde je každé surovině přiřazen soubor aniontů a jejich obsah byl přepočten na mg aniontu na 1 g kaolinu.

Tabulka 6 Výsledky IC

	Osmosa	Jimlíkov IV	Podlesí II	Podlesí III	Mírová K1	Otovice
Sírany (mg/g)	0,589	3,934	0,065	0,284	0,104	0,100
Chloridy (mg/g)	< 8,3.10 <sup>-4</sup>	0,018	0,041	0,028	< 8,3.10 <sup>-4</sup>	0,004
Dusičnany (mg/g)	<1,3.10 <sup>-3</sup>	<1,3.10 <sup>-3</sup>	<1,3.10 <sup>-3</sup>	0,033	<1,3.10 <sup>-3</sup>	<1,3.10 <sup>-3</sup>
Fluoridy (mg/g)	<8,3.10 <sup>-4</sup>	<8,3.10 <sup>-4</sup>	<8,3.10 <sup>-4</sup>	<8,3.10 <sup>-4</sup>	<8,3.10 <sup>-4</sup>	0,001



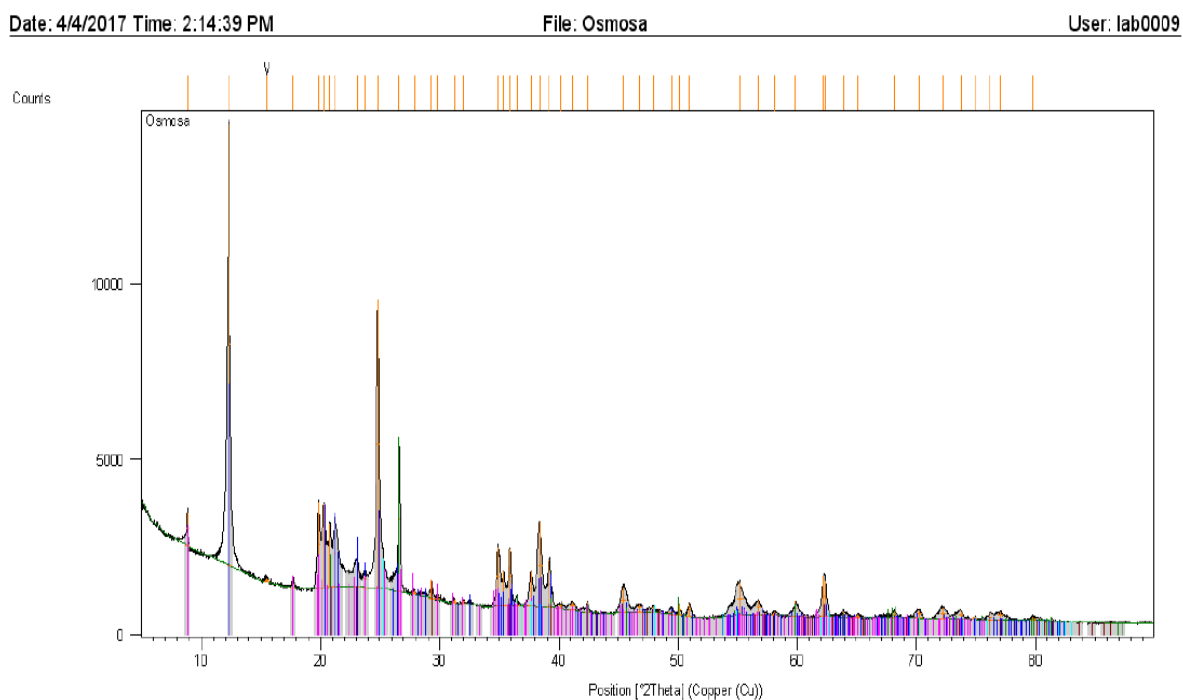
Nejčastějším a nejvíce zastoupeným aniontem v plavící vodě u všech surovin byl síranový aniont. Nejvíce ho bylo opět u Jimlíkova a nejméně u Otovic a Mírové. Chloridů bylo velice málo a u Osmosa a Mírové byl jejich obsah pod detekčním limitem. Obsah dusičnanů byl měřitelný pouze u Podlesí III a fluoridů u Otovic. V obou případech se jedná o velice nízké hodnoty.

## 4.5 Výsledky XRD

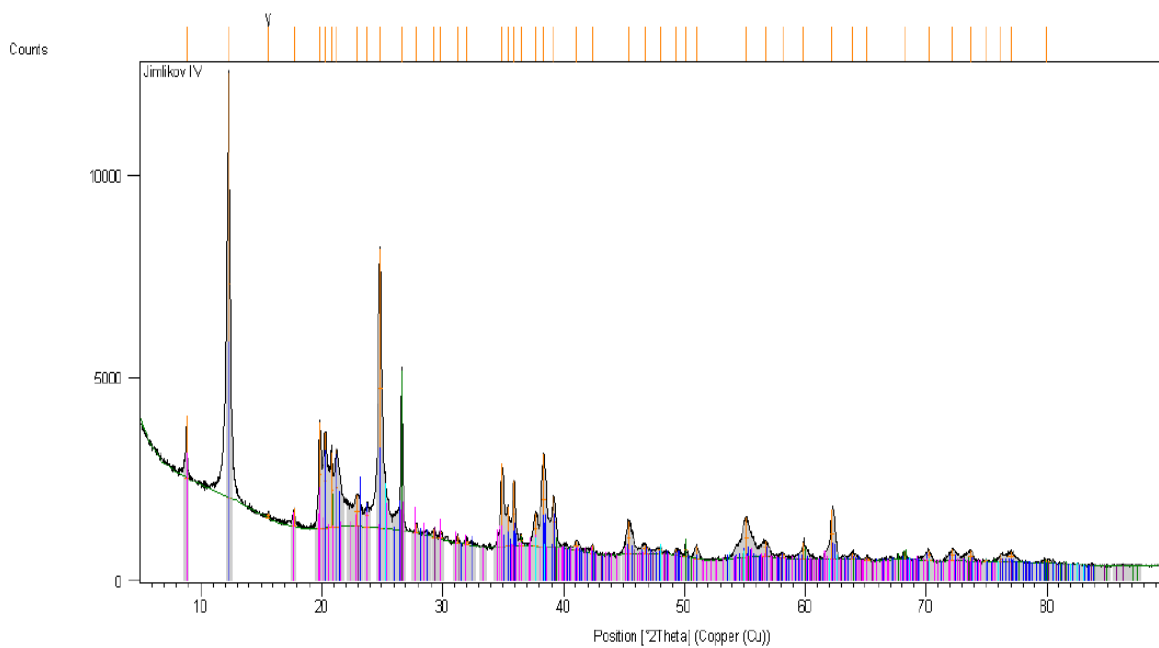
Rentgenová difrakce byla použita pro kvantitativní analýzu mineralogického složení kaolinů na základě maximum intenzit v jejich difrakčních obrazech a na kvantifikaci míry uspořádanosti kaolinitu obsaženém v těchto kaolinech.

### 4.5.1 Difraktogramy

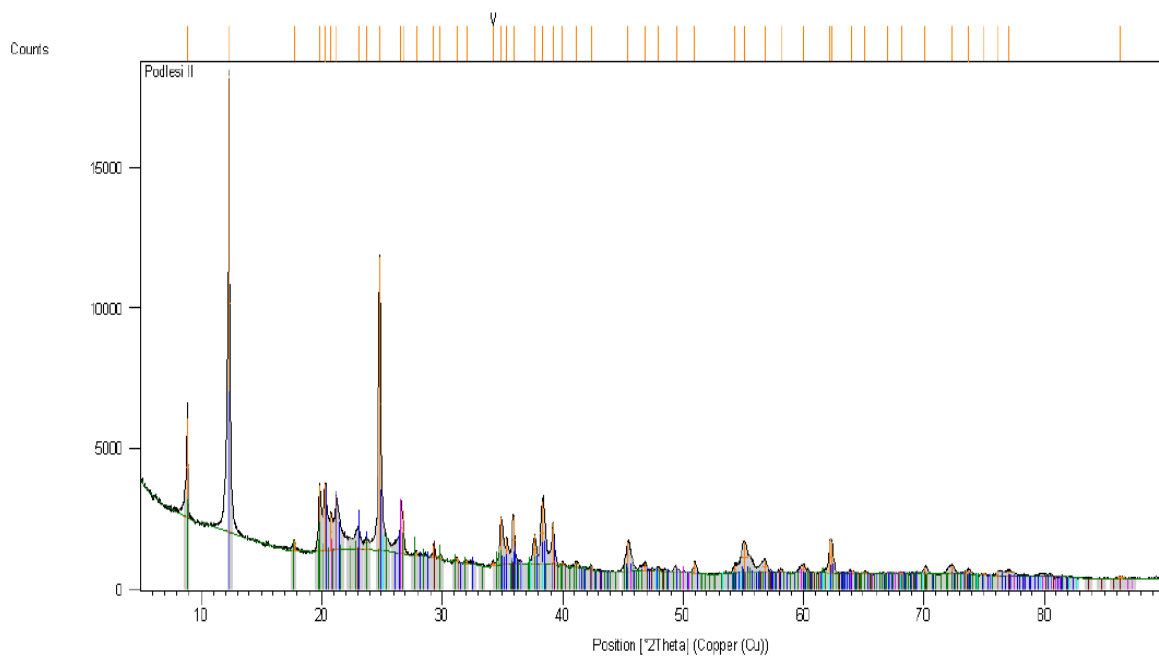
Difrakční analýza byla provedena na surovinách Osmosa (obrázek 17), Jimlíkov IV (obrázek 18), Podlesí II (obrázek 19), Podlesí III (obrázek 20), Mírová K1 (obrázek 21), Otovice (obrázek 22).



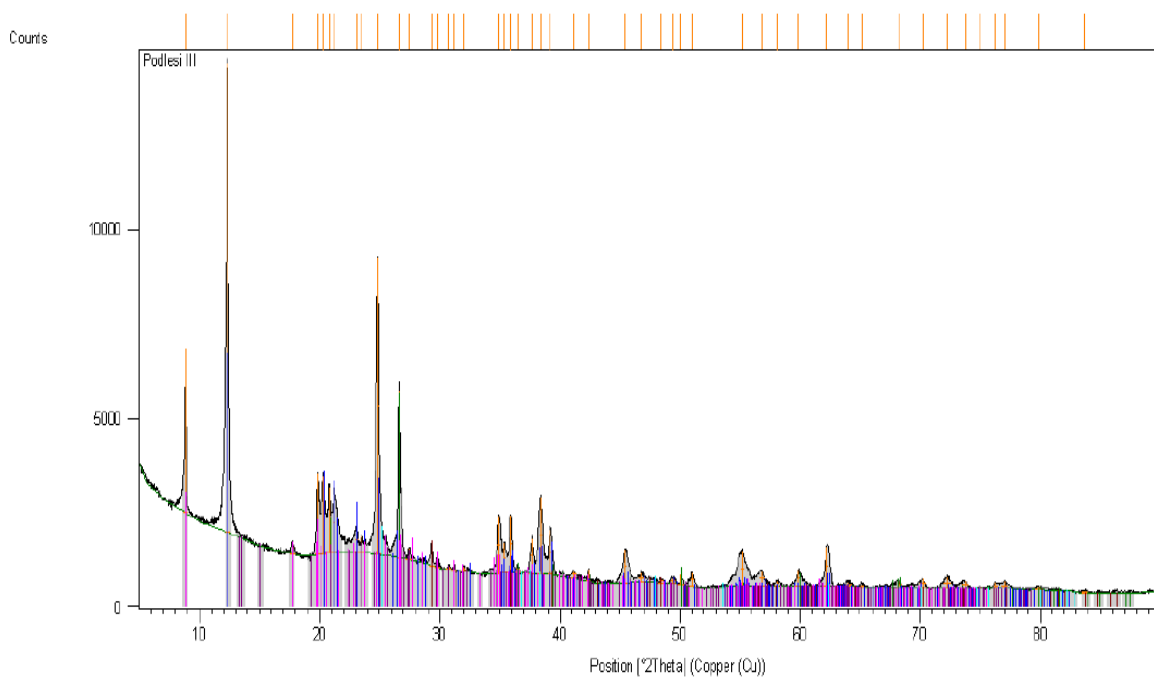
Obrázek 17 Difraktogram vzorku Osmosa



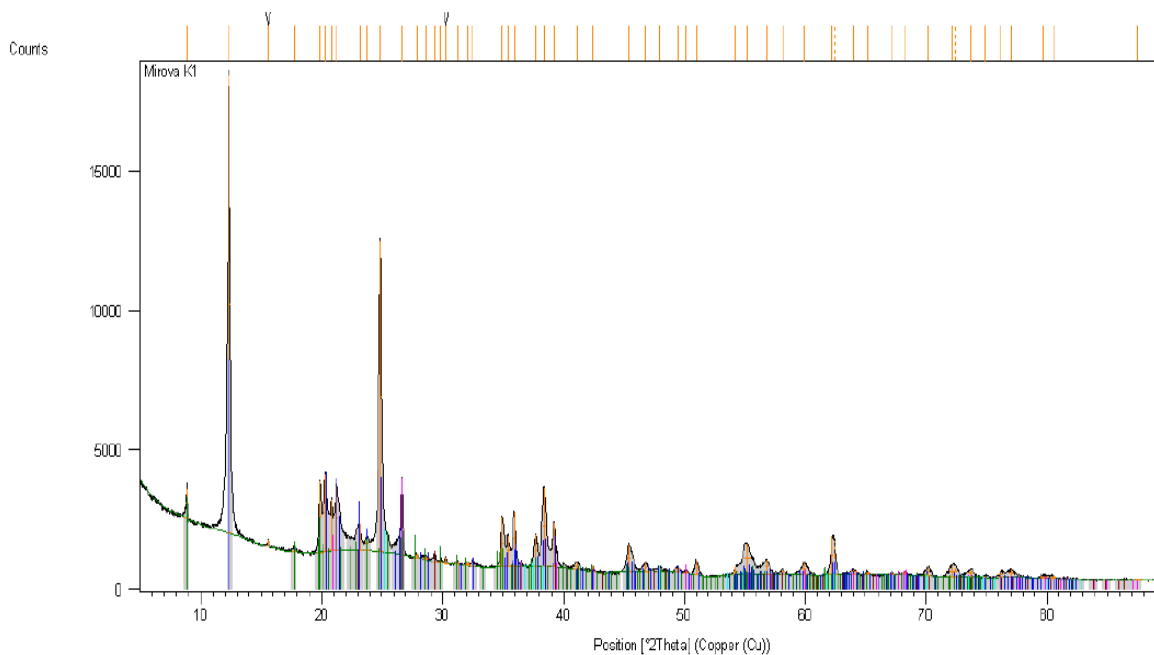
Obrázek 18 Difraktogram vzorku Jimlíkov IV



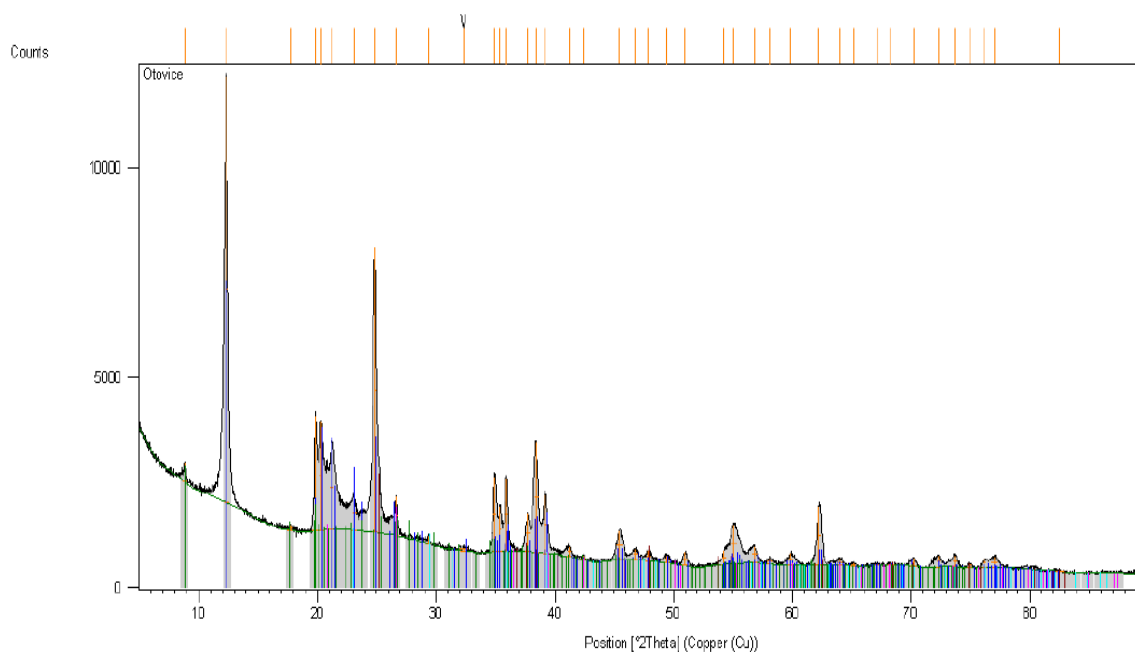
Obrázek 19 Difraktogram vzorku Podlesi II



Obrázek 20 Difraktogram vzorku Podlesi III



Obrázek 21 Difraktogram vzorku Mirová K1



Obrázek 22 Difraktogram vzorku Otovice

#### 4.5.2 Semikvantitativní mineralogické složení

Z difraktogramů byly softwarem vypočítány semikvantitativní mineralogické složení kaolínů. Analýza byla provedena pro suroviny Pro přehlednost byly informace shrnuty do tabulky 7

Tabulka 7 Semikvantitativní mineralogické složení kaolínů a stanovený HI

	Osmosa	Jimlíkov IV	Podlesí II	Podlesí III	Mírová K1	Otovice
Kaolinit (%)	55	50	59	51	60	71
Illit (%)	25	30	30	24	29	21
Křemen (%)	16	16	8	16	9	3
Kalcit (%)	2	1	2	2	1	1
Anatas (%)	2	3	1	2	2	4
HI	0,97	0,89	1,05	1,07	1,14	0,89

Ze semikvantitativní analýzy vyplývá, že nejvíce kaolinitu obsahují Otovice a nejméně Jimlíkov. Jeho obsah je tedy v rozmezí 50 - 71 hm %. Druhou nejzastoupenější složkou byl illit, kterého bylo nejvíce u Podlesí II a Jimlíkova (30 hm %). Nejméně ho obsahovali Otovice (21 hm %). Křemenu, jako třetí nejvíce obsažené složky, bylo nejvíce u Osmosy, Jimlíkova a Podlesí III a to shodně po 16 hm %. Otovice ho obsahují pouze 3 %. Kalcit a anatas jsou pouze minoritní složky a jejich obsah byl velice nízký. Nicméně výsledky semikvant. analýzy nejsou zcela přesné, což potvrzuje výzkum, který běžel simultánně s tímto a u Otovic byl obsah kaolinitu stanoven na víc jak 90 % a illitu na 2 - 3 %. V absolutních číslech tedy tato analýza přesná nebyla, ale možno předpokládat, že alespoň byly zachovány trendy, tzn. máme informaci u které suroviny je kterého minerálu více a to je pro cíl této práce dostačující

informace, protože není potřeba vědět absolutní čísla, nýbrž jenom trendy, které se budou vyhodnocovat v rámci korelační matice.

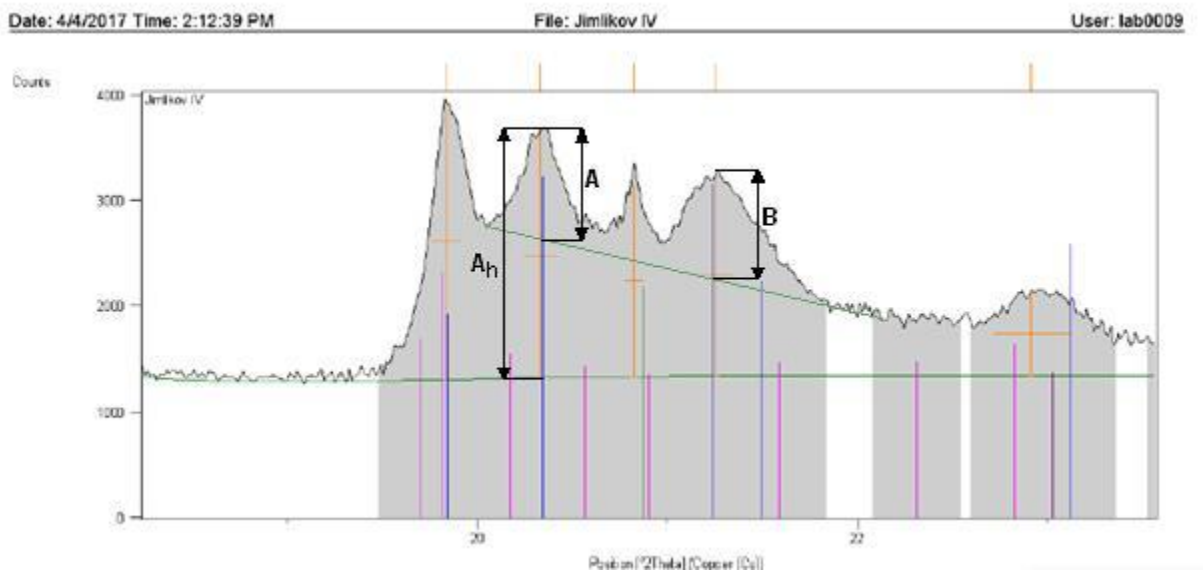
### 4.5.3 Hinckleyho index

Hinckleyho index je metoda kvantifikace uspořádanosti kaolinitu použita pro tuto práci. Čím je její hodnota vyšší, tím je kaolinit více uspořádaný. Jeho hodnota se počítá dle vztahu 4.2,

$$HI = \frac{A + B}{A_h} \quad 4.2$$

kde A je vrcholová intenzita difrakce  $1\bar{1}0$ , B je vrcholová intenzita difrakcí  $11\bar{1}$ ,  $1\bar{1}\bar{1}$ , a  $A_h$  je vrcholová intenzita difrakce  $1\bar{1}0$ , bez odečtu pozadí. Na obrázku 23 je detail difrakčního obrazce kaolinitu Jimlíkov IV a druhý pík reprezentuje hodnotu A, čtvrtý pík hodnotu B a druhý pík bez odečtu pozadí hodnotu  $A_h$ . Stanovené hodnoty Hinckleyho indexu jsou uvedeny v tabulce 6

Z výpočtu Hinckleyho indexu lze seřadit kaoliny s nejvíce uspořádaným kaolinitem po ty s nejmenší uspořádaností. Pořadí je - Mírová K1, Podlesí III, Podlesí II, Osmosa, Jimlíkov IV - Otovice (stejná hodnota) .



Obrázek 23 Detail difrakčního obrazce kaolinitu Jimlíkov IV pro interval 18-24°

## 4.6 Výsledky korelační analýzy

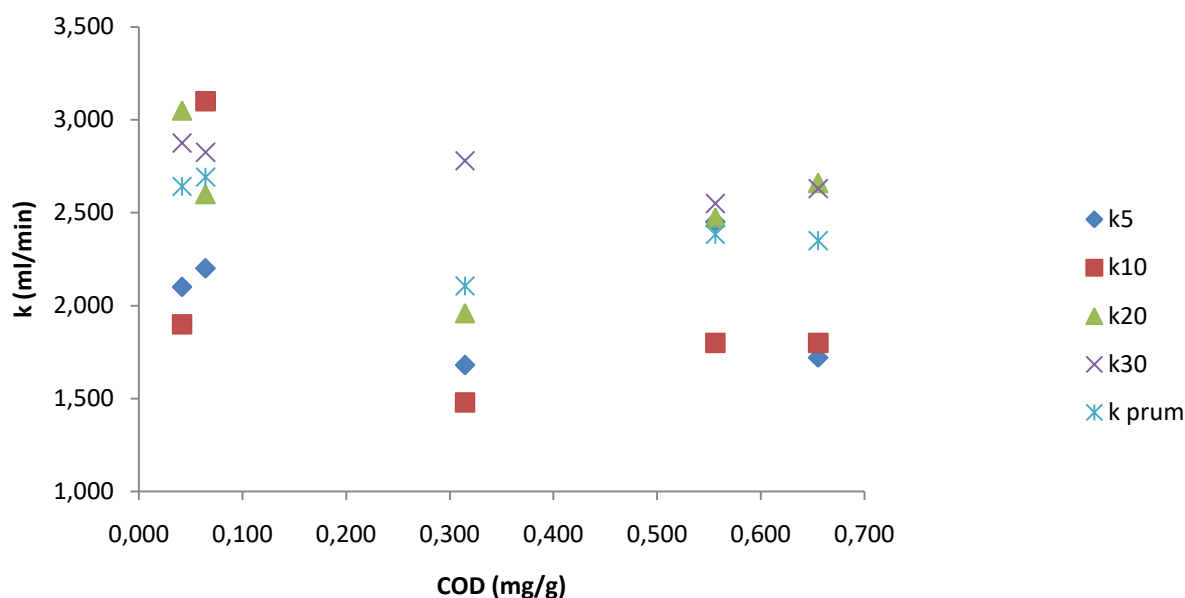
Na vyhodnocení výsledků byla použita korelační analýza pomocí softwaru STATISTICA 12.

Metoda vyhodnocovala míru korelace mezi dvojicemi parametrů. Korelovány byly rychlostní parametry  $k_5, k_{10}, k_{20}, k_{30}$  a  $k_{prum}$  parametry, které byly naměřeny a popsány v předešlých kapitolách. Korelační koeficienty nabývají hodnoty -1 - 1. Přičemž korelace -1 je absolutní záporná korelace, co znamená, že parametry jsou na sobě nepřímo úměrně závislé. Hodnota 0 by znamenala, že parametry se sebou vzájemně nijak nesusouvisí. Korelace hodnoty 1 by pak znamenala absolutní pozitivní korelaci, tedy parametry by byly přímo úměrné.

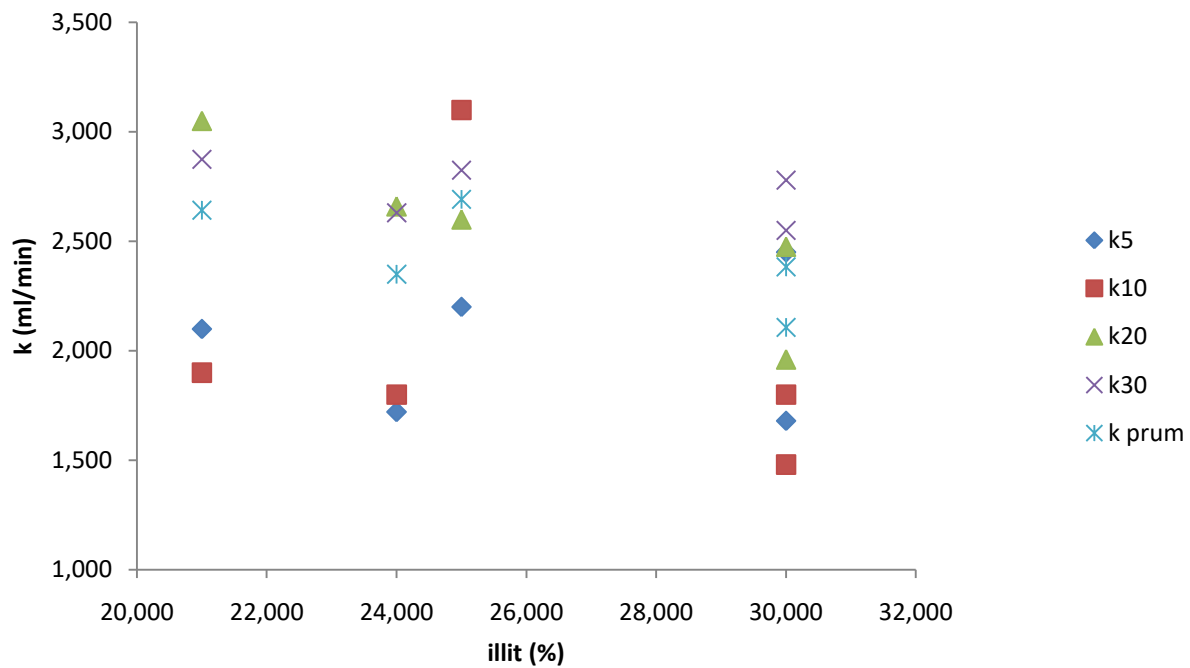
Korelace, kterých absolutní hodnoty překročily 0,9, byly vyznačeny červenou barvou. Parametry, u kterých na základě všech hodnot byly předpokládány stabilní korelace, byly vyznačeny žlutou barvou a jejich hodnoty byly vyneseny do grafů a řady údajů, které byly přibližně lineární, byly proloženy spojnicí. Parametry vyznačeny zelenou a oranžovou barvou vykazují trendy, které budou dále diskutovány.

Tabulka 8 Korelační matice

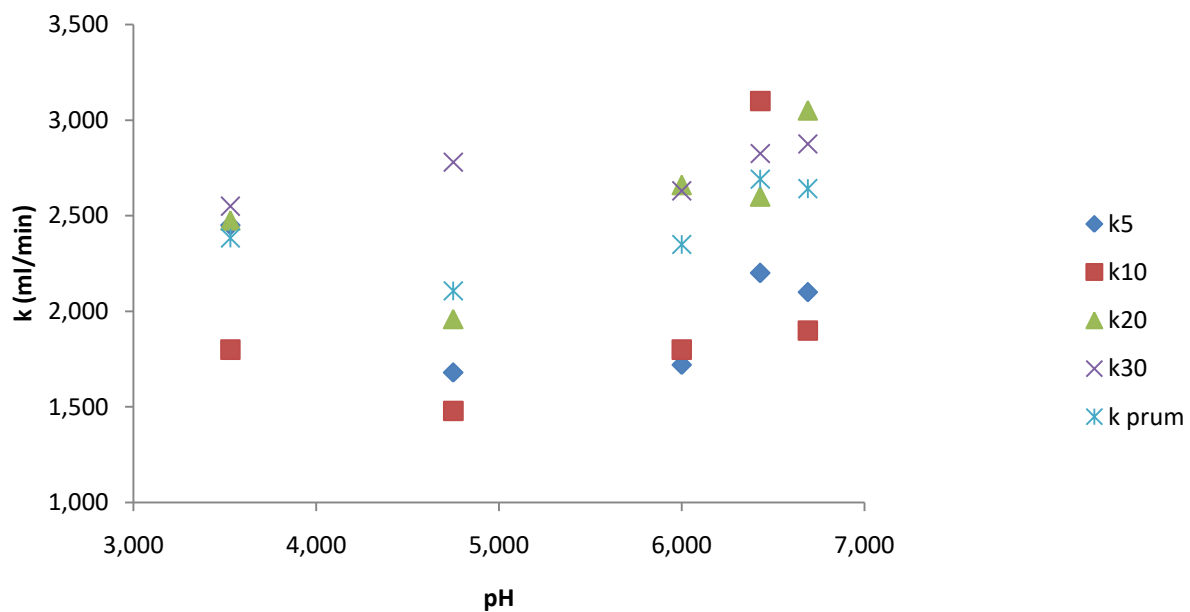
	COD	HI	pH	chloridy	křemen	illit	kalcit	anatas				
k <sub>5</sub>	-0,180	-0,875	-0,277	-0,684	0,240	0,074	-0,683	0,609				
k <sub>10</sub>	-0,523	-0,170	0,481	-0,763	0,385	-0,312	0,242	0,031				
k <sub>20</sub>	-0,296	-0,502	0,620	-0,764	-0,190	-0,877	-0,496	0,846				
k <sub>30</sub>	-0,924	-0,081	0,731	-0,387	-0,681	-0,529	0,130	0,090				
k <sub>prum</sub>	-0,611	-0,568	0,629	-0,987	-0,012	-0,705	-0,299	0,637				
	vodivost	sírany	Ca	K	Mg	Na	Al	Fe	Mn	Si	Zn	
k <sub>5</sub>	0,767	0,751	0,712	0,220	0,732	0,730	0,717	0,717	0,740	0,716	0,717	
k <sub>10</sub>	-0,117	-0,074	-0,164	0,957	-0,148	-0,154	-0,193	-0,193	-0,155	-0,202	-0,193	
k <sub>20</sub>	-0,063	-0,100	-0,111	0,121	-0,092	-0,105	-0,105	-0,105	-0,096	-0,099	-0,105	
k <sub>30</sub>	-0,715	-0,750	-0,770	0,242	-0,752	-0,745	-0,743	-0,743	-0,731	-0,741	-0,743	
k <sub>prum</sub>	-0,047	-0,059	-0,117	0,584	-0,092	-0,101	-0,121	-0,121	-0,091	-0,121	-0,121	



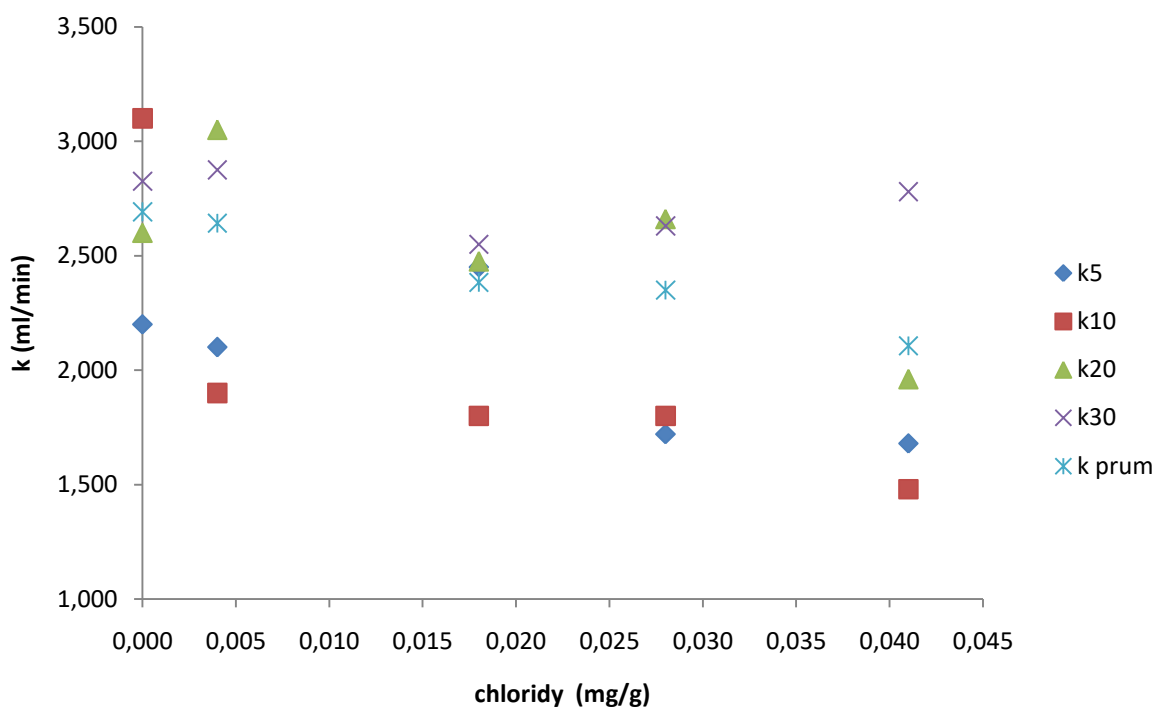
Obrázek 24 Závislost rychlosti sedimentace na výsledku COD



Obrázek 25 Závislost rychlosti sedimentace na procentuálním obsahu illitu



Obrázek 26 Závislost rychlosti sedimentace na pH



Obrázek27 Závislost rychlosti sedimentace na koncentraci chloridů

Z korelační matice byly vyloučeny parametry, které měly ve většině případů nulové hodnoty a v nenulových případech velice malé hodnoty. Dále byla vyloučena surovina Mírová K1, protože vykazuje vysokou nehomogenitu odběrů i v rámci jednoho pytle, který byl dodán, jak bylo zjištěno v předešlých výzkumech. A protože měření sedimentační rychlosti a ICP, IC a COD byly provedeny na jiných odběrech, nemožno předpokládat, že obsah iontů a látek redukovatelných dichromanem nebude v daných odběrech stejný, tedy tyto hodnoty nemusí nijak souviset s rychlostí sedimentace. Proto nemožno výsledky pro tuto surovinu považovat za relevantní. Taktéž je nutno upozornit na Jimlíkov IV, který i po opakovaných odběrech vykazoval vodivost o řád vyšší než všechny ostatní. Toto je vysvětleno vysokým obsahem aniontů, zejména síranů a vysokým obsahem téměř všech měřených kationtů. Tato surovina je tedy přirozeně velice bohatá na soli.

V korelační matici je možno vidět tři hodnoty zvýrazněny červenou barvou, které v absolutní hodnotě překročili 0,9. Jsou to korelace COD s  $k_{30}$  (dále korelace 1), chloridy s  $k_{prum}$  (korelace 2), a draslík s  $k_{10}$  (korelace 3).

Z korelace 1 a ostatních korelací v rámci COD je možno vidět trend, kdy korelační koeficienty nabývají záporné hodnoty v rozmezí 0,2 - 0,6. Vzájemně se od sebe sice liší, ale dle trendu by bylo možno předpokládat jistý negativní dopad obsahu látek redukovatelných dichromanem na rychlost sedimentace. Podobný případ nastává v korelaci č. 2, kde jsou ale hodnoty vzájemně bližší a nabývají vyšších hodnot. Nicméně obsah chloridů byl u dvou případů z pěti pod mezí detekce a u zbylých tří případů byly koncentrace velice nízké, podobně jako u výsledků COD testu, dle kterého má být obsah organických látek dle odhadu řádově v tisícinách až setinách hmotnostních procent. Nemožno tak kvantitativně minoritním parametrům přisuzovat tak veliký dopad na proces sedimentace, ale ignorovat tento stabilní



trend nelze, proto je možné předpokládat, že obsah chloridů a organických látek je indikátorem jiného parametru (t.j. vykazují s ním podobné trendy, nebo jsou přímým důsledkem tohoto parametru), který nebyl přímo šetřen a který má tak výrazný efekt, nebo se jedná o synergický efekt s jiným měřeným parametrem, který nebyla analýza schopná ověřit a číselně se projevil v korelaci na COD a chloridy. Korelace 3 je souvis koncentrace draslíku s rychlostí v intervalu 5-10 minut. Hodnota je velice vysoká, a i u ostatních draslíkových korelací je dosahováno kladných hodnot od 0,121 po 0,957. Koncentrace draslíku byly ale velice nízké na to, aby měly takový efekt podobně jako chloridy. Navíc draselný kationt je jednomocný s velkým iontovým průměrem, který má podobně jako sodík antiagregační účinky, tedy by měl zpomalovat flokulaci a sedimentaci. To ale odporuje vysoké pozitivní korelaci. Proto tyto hodnoty možno považovat za náhodné.

Relativně stabilní korelaci vykazuje pH, které nabývá vysokých kladných hodnot, kromě případu  $k_5$ , kdy je korelace záporná. Jak již bylo uvedeno v teoretické části, proces flokulace je závislý od zeta potenciálu kaolinitové částice v koloidní disperzi a zeta potenciál je výrazně ovlivňován pH koloidu. Proto tento parametr nemožno zanedbat, přesto, že první hodnota v korelační matici se výrazně liší. Vyplývalo by z toho tedy to, že při vyšším pH disperze bude kaolin po flokulaci vápenným hydrátem lépe sedimentovat. Toto může platit ale jenom do jisté hodnoty pH. Protože zeta potenciál nabývá nulové hodnoty při přesně definovaném pH, po jeho překročení pak potenciál nabývá vyšší hodnoty a flokulace je méně intenzivní. Dalším zajímavým faktem je, že hodnota korelace roste ze záporných hodnot u  $k_5$  do stále vyšších kladných hodnot pro vzdálenější časové intervaly. Co by se dalo interpretovat tak, že důsledky vyššího pH způsobily zpomalení sedimentace a poté se jejich účinky otočili a původní vyšší pH sedimentaci urychlovalo a to čím dál, tím víc. Obě tyto teorie jsou ale nepravděpodobné, protože flokulace a sedimentace nastávala až po přidání vápenného hydrátu v množství, ve kterém se pH koloidu upravilo dle výpočtů na hodnotu 13,029 a to u všech surovin. Rozdíly mezi surovinami se v tomto pH projeví až na 4. až 5. desetinném místě, tedy byli zanedbatelné. PH surovin po přidavku vápenného hydrátu ale nebyly měřeny přímo, mohly se proto nějak od výpočtů lišit a to díky různě intenzivní adsorpci, hydroxylových, resp. oxoniových kationtů na povrchu kaolinitu (díky jeho rozdílnému % obsahu a jiné uspořádanosti, kde jsou vnějšímu prostředí vystaveny jiné funkční skupiny v jiném počtu a pod jiným úhlem), které by svou nepřítomností v roztoku mohli pH do jisté míry měnit.

Posledním parametrem podezřelým ze stabilní přímé korelace je procentuální obsah illitu. Je možno vidět, že hodnoty jsou kromě první celkem stabilní, vysoké a pořad záporné. Tento výsledek je myslitelný díky tomu, že korelace je negativní a říká tedy, že čím je vyšší obsah illitu (v tomto smyslu nečistoty), tím hůř bude probíhat flokulace a sedimentace. A to díky tomu, že illit má nulovou hodnotu zeta potenciálu při jiném pH a za jiných podmínek.

Zajímavé jsou korelace vyznačeny zelenou a oranžovou barvou. Je možno vidět, že dvojice hodnot zvýrazněny zelenou jsou si velice podobné, nicméně jenom v absolutní hodnotě. Podobně to platí pro oranžové hodnoty, které jsou si vzájemně blízké v rámci jednoho parametru, ale i mezi parametry a to i znaménkem. Parametry, které tuto korelaci vykazují, spolu souvisí, protože jde o vodivost, která je funkcí pH a obsahu iontů (společnou korelaci s vodivostí vykazují sírany, vápenaté, hořečnaté, sodné, hlinité, železité, manganaté, křemičité a

zinečnaté ionty, nikoli však draselné). U hliníku, železa, manganu a zinku byly koncentrace nad mezí detekce pouze u Jimlíkova, který byl obecně velice zasolený. U ostatních iontů byly jejich koncentrace nad detekčním limitem u všech pěti surovin. Je proto zvláštní, že vykazují téměř identickou korelaci. Tento jev nelze s jistotou vysvětlit, proto by bylo vhodné jej v budoucnosti prozkoumat podrobněji.

## 5 ZÁVĚR

Bakalářská práce se zabírala optimalizací procesu flokulace kaolinu. Konkrétně optimalizací jeho flokulace pomocí kvantifikace závislosti sedimentačních vlastností na složení dané suroviny. Studováno bylo šest surovin z karlovarské oblasti z lomů Otovice, Osmosa, Mírová K1, Podlesí II, Podlesí III a Jimlíkov IV.

Dle měření rychlostí byla nejrychleji sedimentující surovinou Mírová K1 (průměrná rychlost sedimentace 3,7 ml/min), ale dle předešlých studií je tato surovina také nejvíce problematickou z hlediska nehomogenity, tzn. vykazuje výrazné rozdíly ve složení a rychlosti sedimentace mezi jednotlivými odběry, tedy nemožno spolehlivě říci, že tato surovina flokuluje nejlépe a nejrychleji sedimentuje. Ostatní suroviny vykazovali nižší a vzájemně poměrně podobné rychlosti (průměrné rychlosti 2,1 - 27 ml/min). Problémem tohoto stanovení je také velká směrodatná odchylka počítána z pěti měření pro stejný odběr suroviny. Nemožno tedy spolehlivě určit nejlépe sedimentující kaolin.

Nejvyšší obsah téměř všech měřených iontů v plavící vodě měl Jimlíkov IV a jejich koncentrace převyšovali koncentrace ve všech ostatních kaolinech přibližně desetinásobně. Tomu odpovídala vodivost plavící vody Jimlíkova (211  $\mu\text{S.cm}$ ) a pH (3,5). Ostatním se ještě vymykalo Podlesí II, ale pouze pH (4,8), kdežto vodivost byla 14  $\mu\text{S.cm}$ . Plavící vody ostatních surovin měli pH v rozmezí 6 - 6,7 a vodivost 12,7 - 32,2  $\mu\text{S.cm}$ .

Dle výsledků COD testu možno vzorky rozdělit na dvě skupiny. K první skupině patří Osmosa (0,064 mg/g) a Otovice (0,042 mg/g) a tyto vzorky obsahovali málo organických látek. Řádově tisícinový hmotnostní procent. Druhá skupina jsou zbylé vzorky, kde byly spotřeby od 0,315 - 0,655 mg/g, což znamená koncentraci organických látek o řád vyšší, tedy setiny hmotnostních procent.

Nejvyšší obsah kaolinitu stanovený XRD metodou RIR měly Otovice (71 hm %) a nejnižší Jimlíkov IV (50 hm %). Tyto výsledky ale byly zpochybněny současně probíhající studií, kde byl obsah kaolinitu v Otovicích stanovován přesněji Rietveldovou metodou na cca 90%. Nicméně, bude pořád platit, že kaolinitu obsahují Otovice nejvíce a Jimlíkov IV nejméně. Nejvíce illitu obsahovali Jimlíkov IV a Podlesí II (30 %) a nejméně Otovice (21%). Nejvíce křemene obsahovali Osmosa, Jimlíkov IV a Podlesí III (16%) a Otovice nejméně (3 %). Dle Hinckleyho indexu je nejvíce uspořádán kaolinit v Mírové K1 (hodnota HI 1,14) a nejméně v Otovicích a Jimlíkově IV (HI shodně u obou 0,89).

Nejvyšší negativní korelace byla pozorována u koncentrace chloridů a rychlosti  $k_{\text{prum}}$  (-0,987) a i všechny ostatní korelace na chloridy jeví společné a stabilní znaky, avšak tak malé množství chloridů nemůže mít tak zásadní vliv na sedimentaci. Je ale možné, že koncentrace chloridů nese společné znaky s jiným neměřeným parametrem, který dokáže tak výrazně ovlivnit sedimentaci a proto chloridy vykazují korelaci. Dalším parametrem byl COD, který jeví taktéž vysokou negativní korelaci, zvláště pak na  $k_{30}$  (-0,924), ale pro nízké koncentrace platí to stejné jako u chloridů. Také pH vody po rozplavení je diskutovaným parametrem. Většinou vyazuje pozitivní korelaci, kromě  $k_5$ , kde je negativní a při  $k_{10}$  je už kladná a pak se zvyšuje. Z výše diskutovaných důvodů ale také nelze přisoudit pH suroviny zásadní roli pro ovlivnění rychlosti sedimentace.

Cíl práce byl splněn, přestože nebyla nalezena žádná výrazná korelace mající dostatečnou váhu na to, aby mohla rychlost sedimentace výrazně ovlivnit. Byly nalezené pouze korelace minoritní, jejichž věrohodnost je diskutabilní. Lze ale usoudit, že metodika sledování rychlosti sedimentace kaolinových surovin pro kvantifikaci flokulovatelnosti používaná Sedleckým kaolinem a.s. nemusí být zcela vhodná. Rychlost sedimentace totiž bude záležet také od tvaru flokulí a reologických vlastností. Pro měření samotné flokulovatelnosti by bylo vhodnější přímé měření zeta potenciálu a turbidimetrické sledování velikosti vznikajících flokulí.

## 6 SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] Geologická encyklopedie. *Jílové minerály* [online]. [cit. 2016-11-24]. Dostupné z: [http://www.geology.cz/aplikace/encyklopedie/term.pl?jilove\\_mineraly](http://www.geology.cz/aplikace/encyklopedie/term.pl?jilove_mineraly)
- [2] HLAVÁČ, Jan. *Základy technologie silikátů*. 2. vyd. Praha: SNTL-Nakladatelství technické literatury, 1988. ISBN 72.00.
- [3] LITZBERGER, ChadGordon. *Rheological study of kaolin clayslurries* [online]. University of Saskatchewan, Saskatoon, 2003 [cit. 2017-03-07]. Dostupné z: <http://hdl.handle.net/10388/etd-04282003-112643>
- [4] OŽANA, Kamil. *Kaolín, jeho úprava a využití* [online]. Ostrava, 2009 [cit. 2017-03-07]. Dostupné z: <<http://theses.cz/id/0bkyp/>>. Bakalářská práce. Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava, Hornicko-geologická fakulta. Vedoucí práce Peter Fečko.
- [5] KVÍTEK, Libor a Aleš PANÁČEK. *Základy koloidní chemie*. Olomouc: Univerzita Palackého v Olomouci, 2007. ISBN 9788024416694.
- [6] Kapitola Kaolin. , Česká geologická služba. *Surovinové zdroje České republiky - Nerostné suroviny 2010* [online]. Praha, 2010, s. 254-255 [cit. 2017-03-07]. ISBN 1801-6693. Dostupné z: <http://www.geology.cz/extranet/publikace/online/surovinove-zdroje/SUROVINOVE-ZDROJE-CESKE-REPUBLIKY-2010.pdf>
- [7] H&P Blog. Understanding Kaolin Processing, Mining and Uses. In: *Heyl&Patterson Blog* [online]. 2015 [cit. 2017-03-07]. Dostupné z: <http://info.heylpatterson.com/blog/understanding-kaolin-processing-mining-and-uses>
- [8] CHAIWONG, Nongkhran a Apinon NUNTIYA. *Influence of pH, Electrolytes and Polymers on Flocculation of Kaolin Particle*. Thailand, 2007. Department of Industrial Chemistry, Faculty of Science, Chiang Mai University.
- [9] EDITED BY BOHUSLAV DOBIÁŠ. *Coagulation and flocculation theory and applications*. New York: Marcel Dekker, 1993. ISBN 9780585363059.
- [10] NASSER, M.S. a A.E. JAMES. THE EFFECT OF ELECTROLYTE CONCENTRATION AND PH ON THE FLOCCULATION AND RHEOLOGICAL BEHAVIOUR OF KAOLINITE SUSPENSIONS. *Journal of Engineering Science and Technology*. 2009, 4(4), 430-446.
- [11] ATESOK, G., P. SOMASUNDARAN a L.J. MORGAN. Adsorption Properties of Ca<sup>2+</sup> on N a-Kaolinite and Its Effect on Flocculation Using Polyacrylamides. *Colloids and Surfaces*. Amsterdam, 1988, 32, 127-138.
- [12] ANANTHAPADMANABHAN, K.P. a P. SOMASUNDARAN. Surface Precipitation of Inorganic and Surfactants and Its Effect on Flotation. *Colloids and Surfaces*. 1985, , 151-167.
- [13] JAMES, Robert O a Thomas W HEALY. Adsorption of hydrolyzable metal ions at the oxide—water interface. III. A thermodynamic model of adsorption. *Journal of Colloid and Interface Science*. 1972, 40(1), 65-81. DOI: 10.1016/0021-9797(72)90174-9. ISSN

00219797. Dostupné také z:  
<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0021979772901749>
- [14] PALMER, B.R. a D.W. FUERSTENAU. Anionic flotation of oxides and silicates. *A. M. Gaudin Memorial volume*. New York: American Institute of Mining and Metallurgical Petroleum Engineers, 1976, (1), 148-196.
- [15] Teorie flokulantů. *Sokoflok* [online]. [cit. 2017-03-07]. Dostupné z:  
<http://www.sokoflok.cz/www/script/main.php?ac=stranka&id=5&menu=5>
- [16] TEKIN, Nalan, Özkan DEMIRBAŞ a Mahir ALKAN. Adsorption of cationic polyacrylamide onto kaolinite. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2005, 85(3), 340-350. DOI: 10.1016/j.micromeso.2005.07.004. ISSN 13871811. Dostupné také z:  
<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1387181105002854>
- [17] LEE, Byung a Mark SCHLAUTMAN. Effects of Polymer Molecular Weight on Adsorption and Flocculation in Aqueous Kaolinite Suspensions Dosed with Nonionic Polyacrylamides. *Water*. 2015, 7(11), 5896-5909. DOI: 10.3390/w7115896. ISSN 2073-4441. Dostupné také z: <http://www.mdpi.com/2073-4441/7/11/5896/>
- [18] NASSER, M.S. a A.E. JAMES. The effect of polyacrylamide charge density and molecular weight on the flocculation and sedimentation behaviour of kaolinite suspensions. *Separation and Purification Technology*. 2006, 52(2), 241-252. DOI: 10.1016/j.seppur.2006.04.005. ISSN 13835866. Dostupné také z:  
<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1383586606001419>
- [19] WANG, Shanshan, Ling ZHANG, Bin YAN, Haolan XU, Qingxia LIU a Hongbo ZENG. Molecular and Surface Interactions between Polymer Flocculant Chitosan- g - polyacrylamide and Kaolinite Particles: Impact of Salinity. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2015, 119(13), 7327-7339. DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b00739. ISSN 1932-7447. Dostupné také z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acs.jpcc.5b00739>
- [20] SOMASUNDARAN, P. *Encyclopedia of surface and colloid science*. 2nd ed. New York: Taylor, c2006. ISBN 978-084-9396-151.
- [21] Eliezer Y., Eliezer S.: *The Fourth State of Matter - An Introduction to the Physics of Plasma*. Adam Hilger, Bristol 1989
- [22] Iontová chromatografie na profesionální úrovni. *Chemagazin* [online]. 2011, XXI(6), 10-11 [cit. 2017-04-29]. Dostupné z:  
[http://www.chemagazin.cz/userdata/chemagazin\\_2010/file/CHEMAGAZIN\\_XXI\\_6\\_cl3.pdf](http://www.chemagazin.cz/userdata/chemagazin_2010/file/CHEMAGAZIN_XXI_6_cl3.pdf)
- [23] MÁŠILKO, Jiří. Rentgenová difrakční analýza na práškových vzorcích. In: *Chempoint* [online]. 2011 [cit. 2017-04-29]. Dostupné z:  
<http://www.chempoint.cz/rentgenova-difraczni-analyza-na-praskovych-vzorcich>
- [24] WEISS, Zdeněk a Miloš KUŽVART. *Jilové minerály: jejich nanostruktura a využití*. Praha: Karolinum, 2005. ISBN 80-246-0868-5.

[25] HANYKÝŘ, Vladimír a Jaroslav KUTZENDÖRFER. *Technologie keramiky*. Praha: Silikátový svaz, 2008. ISBN 978-80-86821-48-1.

[26] Zeta potenciál zeta. *Xray* [online]. [cit. 2017-05-01]. Dostupné z: <https://www.xray.cz/kfkl-osa/eng/zetasizer/zeta.htm>

