



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

**MOŽNOSTI ZVÝŠENÍ BĚLOSTI KAOLINU SEPARACÍ
SLOŽEK S OBSAHEM TITANU**

POSSIBILITIES OF ENHANCEMENT OF KAOLIN WHITENESS BY SEPARATION OF COMPONENTS
CONTAINING TITANIUM

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Josef Vaculík

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Tomáš Opravil, Ph.D.

BRNO 2018

Zadání bakalářské práce

Číslo práce: FCH-BAK1259/2017
Ústav: Ústav chemie materiálů
Student: **Josef Vaculík**
Studijní program: Chemie a chemické technologie
Studijní obor: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů
Vedoucí práce: **Ing. Tomáš Opravil, Ph.D.**
Akademický rok: 2017/18

Název bakalářské práce:

Možnosti zvýšení bělosti kaolinu separací složek s obsahem titanu

Zadání bakalářské práce:

Bělost kaolinu hraje zásadní roli ve většině jeho aplikací. Bělost kaolinu je snižována zejména přítomností oxidů železa a titanu. Snižování obsahu titanu a železa je základním přístupem při zvyšování bělosti kaolinů a snižování obsahu těchto prvků lze provádět několika postupy. Část titanu je obsažena jako Anatas a z hlediska bělosti je žádoucí, zbytek je obsažen ve formě rutilu, který je z tohoto hlediska nežádoucí. Z toho důvodu se tato bakalářská práce bude zabývat testováním postupů, které by měly vést k odstranění fází s obsahem titanu především ve formě rutilu.

Termín odevzdání bakalářské práce: 21.5.2018

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

Josef Vaculík
student(ka)

Ing. Tomáš Opravil, Ph.D.
vedoucí práce

prof. RNDr. Josef Jančář, CSc.
vedoucí ústavu

V Brně dne 31.1.2018

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
děkan

ABSTRAKT

Tématem bakalářské práce je zvyšování indexu bělosti kaolinu a to především odstraněním titanu a železa. Titan sám o sobě, pokud je obsažen v modifikaci anatasu, bělost nesnižuje, spíše naopak. Nežádoucí je přítomnost rutilu, který je tmavý a bělost kaolinu snižuje relativně významně. Největší vliv na bělost kaolinu mají železité složky, ty se zpravidla vyskytují společně s titanem v minoritních minerálech obsažených v kaolinové surovině. Hlavním cílem práce bylo otestovat vliv hydrotermálních podmínek na separaci podílů s obsahem titanu a železa z kaolinové suroviny. Separace v hydrotermálních podmínkách byla prováděna vyluhováním kaolinu do roztoků kyselin o různých koncentracích. Ke zjištění výsledné bělosti kaolinové suroviny po hydrotermálním zpracování bylo použito metody UV-VIS s reflektančním modulem a ke zjištění množství železa a titanu převedených hydrotermálním zpracováním do roztoku kyselin bylo použito metody ICP-OES.

ABSTRACT

Theme of the bachelor's thesis is enhancement of kaolin whiteness primarily by removing titanium and iron. Titanium itself in the modification of anatase doesn't decrease whiteness, more likely is the other way around. Unwanted modification is rutile, which is dark and it decreases substantially the whiteness of kaolin. The most significant impact on whiteness of kaolin has the iron (III) compounds that are usually contained with titanium in minor minerals in kaolin's raw material. Main goal of thesis was to test the hydrothermal conditions on separation of parts containing titanium and iron from the kaolin's material. Separation in the hydrothermal condition was performed by infusing kaolin in the solutions of acids of various concentrations. To find out the final whiteness of kaolin material after hydrothermal treatment was used UV-VIS method with reflective module and to find out the amount of iron and titan transferred to the solution of acids because of hydrothermal treatment was used ICP-OES method.

KLÍČOVÁ SLOVA

Bělení kaolinu, kaolin, kaolinit, bělost, hydrotermální podmínky

KEYWORDS

Bleaching of kaolin, kaolin, kaolinite, whiteness, hydrothermal conditions

VACULÍK, J. *Možnosti zvýšení bělosti kaolinu separací složek s obsahem titanu*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2018. 47 s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Tomáš Opravil, 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 diplomové práce a děkana VUT.

.....
Josef Vaculík

PODĚKOVÁNÍ

Chtěl bych poděkovat vedoucímu mé bakalářské práce Ing. Tomášovi Opravilovi, Ph.D. za cenné rady při práci, ochotu pomoci a čas, který mi věnoval při konzultacích.

OBSAH

| | | |
|-------|--|----|
| 1 | Úvod | 7 |
| 2 | Teoretická část..... | 8 |
| 2.1 | Historie | 8 |
| 2.2 | Keramické suroviny..... | 8 |
| 2.2.1 | Plastické suroviny | 8 |
| 2.2.2 | Neplastické suroviny | 9 |
| 2.3 | Fylosilikáty | 9 |
| 2.4 | Kaolinit | 10 |
| 2.4.1 | Vznik kaolinitu | 12 |
| 2.5 | Kaolin | 12 |
| 2.5.1 | Výskyt | 13 |
| 2.5.2 | Použití kaolinu..... | 14 |
| 2.6 | Těžba a zpracování kaolinu | 15 |
| 2.6.1 | Průzkum a hodnocení ložiska..... | 15 |
| 2.6.2 | Těžba | 15 |
| 2.6.3 | Homogenizace..... | 16 |
| 2.6.4 | Rozpojení a rozplavení..... | 16 |
| 2.6.5 | Třídění | 17 |
| 2.6.6 | Odvodňování | 18 |
| 2.6.7 | Finální úprava..... | 19 |
| 2.7 | Oxid titaničitý | 20 |
| 2.8 | Bělost | 21 |
| 2.8.1 | Kyselé loužení | 21 |
| 2.8.2 | Selektivní flokulace..... | 21 |
| 3 | Experimentální část..... | 22 |
| 3.1 | Použité chemikálie..... | 22 |
| 3.2 | Postup přípravy plaveného kaolinu | 22 |
| 3.3 | Proces autoklávování plavené suroviny | 23 |
| 3.4 | Žihací test kaolinu | 25 |
| 3.5 | Příprava vzorků pro měření bělosti | 25 |
| 3.6 | Stanovení bělosti kaolinu reflektanční metodou | 26 |
| 3.7 | Příprava vzorků na analýzu ICP-OES | 27 |
| 3.8 | Optická emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem..... | 27 |
| 4 | Výsledky a diskuze..... | 28 |

| | | |
|-------|--|----|
| 4.1 | Vliv přídavku kyseliny sírové při autoklávování plavené kaolinové suroviny na výslednou bělost..... | 28 |
| 4.1.1 | Měření pH kyseliny sírové | 33 |
| 4.1.2 | Analýza množství extrahovaných nečistot přídavkem kyseliny sírové | 34 |
| 4.2 | Vliv přídavku kyseliny citronové při autoklávování plavené kaolinové suroviny na výslednou bělost..... | 35 |
| 4.2.1 | Měření pH kyseliny citronové..... | 40 |
| 4.2.2 | Analýza množství extrahovaných nečistot přídavkem kyseliny citronové | 41 |
| 5 | Závěr..... | 43 |
| 6 | Seznam použitých zdrojů | 44 |
| 7 | Seznam použitých zkratk..... | 47 |

1 ÚVOD

Kaolin je od pradávna hlavní součástí keramických materiálů, především porcelánů. Dodnes se používá jako hlavní plastická složka hmoty pro plastické tváření, lití či lisování různorodého stolního nádobí či jiných okrasných dekorací, velká část kaolinu je využita při výrobě barev a papíru, rovněž se hojně používá jako plnivo v plastařském průmyslu, nebo je z něj vyráběn tzv. metakaolin. Zvýšená spotřeba kaolinu používána do různých aplikací vedla lidstvo ke zlepšení těžebních metod, což vedlo k upouštění od tradiční hlubinné těžby a přešlo se téměř výhradně na povrchové lomy. Na území České republiky se nachází mnoho povrchových kaolinových lomů, které díky své mocnosti řadí Českou republiku na přední příčky v těžbě kaolinu na světě. Kvůli skrývkovým pracím, které jsou nutné pro povrchové lomy, je vidět značná devastace a odlesnění krajiny v okolí lomů. Český báňský úřad zajišťuje dohled nad zásahem do krajiny při těžbě a následně po ukončení těžařských prací kompenzuje zásah do krajiny založeným fondem a snahou o napravení rázu krajiny. Nejznámější česká značka kaolinu Sedlec Ia stále slouží jako světový standard.

Výrobky na bázi kaolinu jsou určeny především pro keramický, papírenský a chemický průmysl. Největší procento uplatnění kaolinu se nachází v barevných nátěrových hmotách. Po vytěžení kaolin nikdy není čistý, často je znečištěn sloučeninami s obsahem železa a jiných prvků, jako jsou oxidy a jiné sloučeniny titanu, vápníku a hořčíku. Nečistoty jsou pevně přichyceny na povrchu jednotlivých zrn nebo jsou rozprostřeny samostatně v celém minerálu. Pro některé aplikace je výhodnější použití kaolinu s vysokým nebo nízkým obsahem železa i titanu a s vysokým indexem bělosti, který slouží k hodnocení kvality kaolinu. Z toho důvodu je nyní snaha o nalezení inovativních technologických řešení vedoucích ke zvyšování bělosti kaolinů po plavení a vysušení, popřípadě po žíhání. Při snahách o zlepšení užitečných vlastností nových nebo stávajících výrobků bývá často uvažováno zpravidla o specifických metodách, jako jsou různé předúpravy v kyselém či zásaditém prostředí, fyzikální možnosti odstranění nežádoucích bělost snižujících složek a metody založené na mikroorganismech či plísních. Rovněž je však kladen důraz na ekologickou stránku celého procesu a míru zatížení okolního prostředí výrobním procesem. Dalším podstatným parametrem při volbě bělicího procesu je jeho cena.

2 TEORETICKÁ ČÁST

V této části se práce zabývá teoretickými poznatky o základním rozdělení keramických surovin a o kaolinu, jeho struktuře, vzniku, použití, výskytu, těžbě a zpracování a následném zjišťování jeho čistoty.

2.1 Historie

První verze keramických předmětů byly používány v období 11 000 let před naším letopočtem, kdy se v jižní Číně vyrobily keramické nádoby. Kaolin, jako nejdůležitější součást keramiky, byl pojmenován právě v Číně a znamená vysoký kopec, což pravděpodobně poukazuje na výskyt materiálu, z kterého tehdejší obyvatelé těžili tuto surovinu. Nejstarší zmínka o zhotovení keramiky pochází z Moravy v lokalitě Dolních Věstonic, odkud pochází jedna z nejznámějších figurek a to Věstonická Venuše. Jedna z teorií, jak mohl člověk objevit technologii výroby keramiky je ta, že vlhká hlína zanechána ve sběrném koši na slunci vyschla a vznikla tak nedokonalá keramická nádoba. Název keramika pochází z Řecka z čtvrti zvané Kerameikos obývané hrnčíři a z pohárů z dobytčích rohů pojmenovaných keramos [12].

Člověk potřeboval, aby výsledné keramické materiály měly lepší vlastnosti a tato potřeba vedla k úpravě vstupních surovin, zejména kaolinu. Úprava i dnes spočívá v odstranění nežádoucích příměsí a tento technologický problém vyřešil v 16. století německý učenec Agricola, často nazýván otcem mineralogie. Surovina byla rozplavována velkým množstvím vody, což vedlo k vytvoření suspenze. Nečistoty sedimentovaly a čistý zušlechtný kaolin přetekl a průchodem přes síta se dočistil. V roce 1740 se začal na Karlovarsku těžit surový kaolin a od té doby se jeho těžba v celé České republice zvětšuje [6].

2.2 Keramické suroviny

Keramické suroviny se v principu dělí na dvě skupiny – plastické (jíly, hlíny, kaoliny) a neplastické (ostřiva, taviva). Z definice keramických materiálů vyplývá, že se jedná o materiály anorganické, nekovové, polykrystalické a ve vodě nerozpustné, které mají heterogenní strukturu tvořenou krystalickými látkami o různém složení, uspořádání a s určitým podílem skelné fáze. Výrobky vznikají tak, že při smíšení surovin za normální teploty se vytvářejí tělesa, které získávají své konečné vlastnosti až po výpalu probíhající většinou při teplotách nad 800 °C, častěji však nad teplotu 1 000 °C. U keramické technologie je hlavní úkol dosažení požadovaných vlastností při zachování tvaru tělesa po výpalu [5, 12, 14].

2.2.1 Plastické suroviny

Pokud se plastické suroviny smísí s vodou, vytvoří plastické těsto. Plastické těsto se dá působením vnějších sil tvarovat bez porušení celistvosti. Po skončení vlivu vnějších sil si vytvarované těsto zachová tvar, který byl danými silami určen. V plastických surovinách najdeme tři hlavní třídy velikosti částic [5, 14].

- Pískovina (velikost částic od 2 mm do 0,05 mm).
- Prachovina (0,05–0,002 mm).
- Jílovina (částice menší než 0,002 mm).

Hlavní složkou pro plastické suroviny jsou jílové materiály, což jsou hydratované alumosilikáty s krystalovou vodou, která je v mřížce přítomna v důsledku přeměny živců na

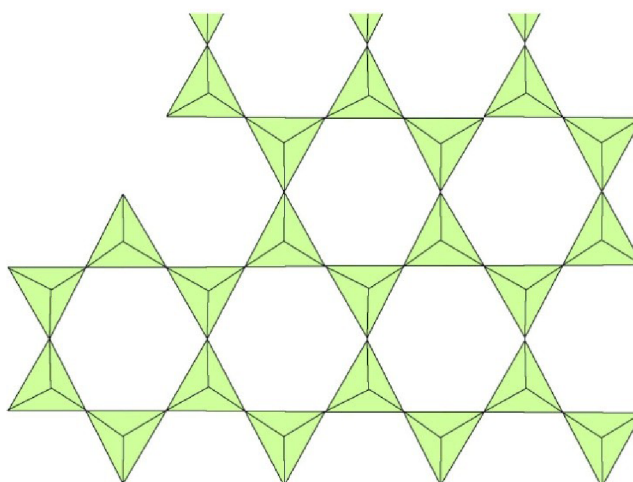
jílové materiály chemickým zvětráváním. Chemické zvětrávání je charakteristické chemickými reakcemi probíhající na rozhraní pevné a kapalné fáze. Z toho vyplývá významná úloha vody. Alumosilikát má v tetraedrech některé atomy křemíku nahrazeny atomem hliníku [4, 7].

2.2.2 Neplastické suroviny

Neplastické suroviny ani po mísení s vodou netvoří plastické těsto. Přidávají se jako aditiva k plastickým surovinám ke zlepšení vlastností při sušení a výpalu. Dělí se na ostřiva a taviva. Ostřiva odolávají vysokým teplotám a snižují plastičnost těsta. Tím zabraňují velkému smrštění těsta sušením, které by mohlo vyvolat praskliny v materiálu. Taviva také snižují plastičnost hmot, ale při výpalu podporují slinování, a tím je potřebná teplota výpalu snížena. Snížení teploty výpalu vede ke snížení potřebné energie, a tím i ke snížení nákladů výpalu [5].

2.3 Fylosilikáty

Fylosilikáty jsou křemičitany s nekonečnou vrstevní vazbou křemíko-kyslíkových tetraedrů. Jejich krystalová struktura je založena na dvojrozměrných tetraedrových sítích složení T_2O_5 , kde každý tetraedr je vázán sdílením tří kyslíků svých bazálních vrcholů se třemi sousedícími tetraedry. Tímto seskupením vzniká plošná hexagonální síť tetraedrů znázorněna na obrázku 1, méně často vzniká síť tetragonální. Tetraedrový kationt T je nejčastěji křemík, ale může jím být i hliník nebo železo. Další strukturální jednotkou fylosilikátů jsou oktaedry. Různá stavba základních strukturálních jednotek slouží k rozdělení fylosilikátů. Základním klasifikačním kritériem jsou typy vrstev, které jsou doplněny přebytečným nábojem dvojrvtvy nebo trojvrstvy počítaném na jednu základní buňku struktury. Ve struktuře fylosilikátů dochází k vzájemnému spojení tetraedrických sítí anebo ke kombinaci tetraedrické a oktaedrické sítě. Spojení dvou tetraedrických sítí přes rovinu bazálních kyslíků je zprostředkováno buď pomocí Van der Waalových sil, interakcí kationtů v mezivrstvě s bazálními kyslíky, anebo pomocí kationtů s hydratačním obalem, kde vzniká vodíkový můstek s interakcí bazálních kyslíků. Spojení mezi tetraedrickou a oktaedrickou sítí je uskutečněna sdílením kyslíkových atomů [2, 20, 35, 36].

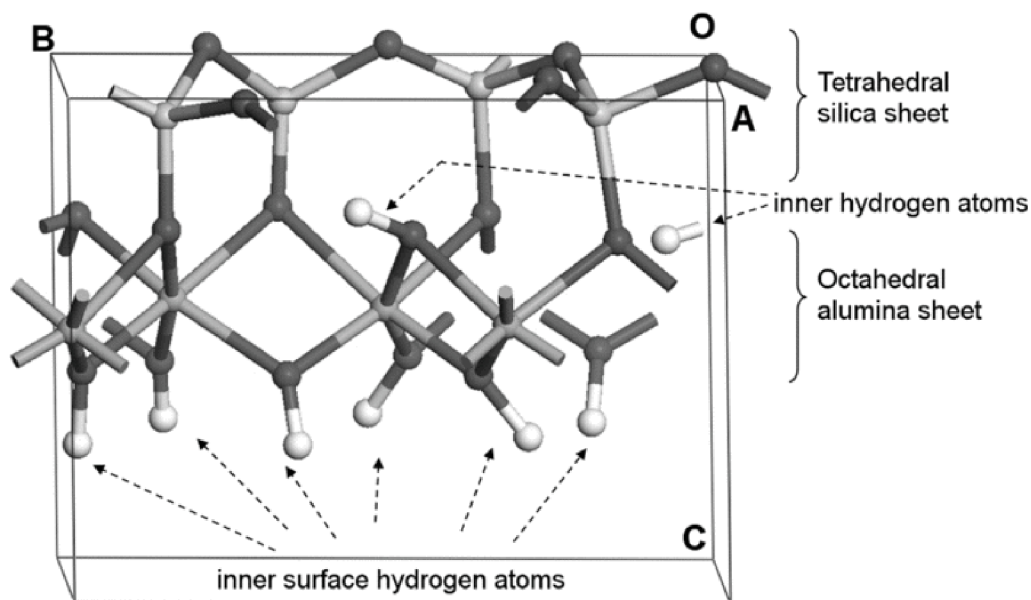


Obrázek 1: Plošná hexagonální síť tetraedrů [24].

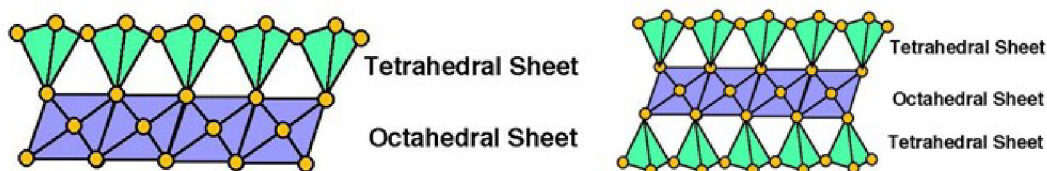
Fylosilikáty se dělí do skupin podle typu vrstvy (1:1 tetraedrická:oktaedrická, nebo 2:1 dvě tetraedrické a jedna oktaedrická vrstva) viditelné na obrázku 2 a obrázku 3, chemického složení, náboje a obsahu mezivrstvy a typu oktaedrické sítě na několik skupin: skupiny

apofylitu, serpentinu, kaolinitu, pyrofylytu, montmorillonitu, vermikulitu, slíd, křehkých slíd, chloritů a sepiolitu [2, 20, 36].

Ke zjištění typu fylosilikátů se nejčastěji používá rentgenová difrakční analýza kombinovaná termickou analýzou, infračervenou analýzou, elektronovou mikroskopií s EDS, a v některých případech pro některé typy vzorků lze použít i elektronovou difrakci, pro tuto metodu je však téměř vždy nutné vyleštit vzorky na iontové leštičce [2].



Obrázek 2: Typ vrstvy fylosilikátů 1:1, nahoře tetraedrická, dole oktaedrická [35].

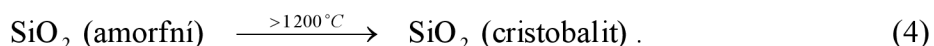
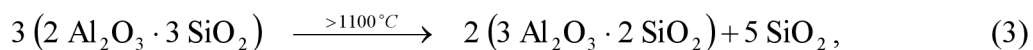
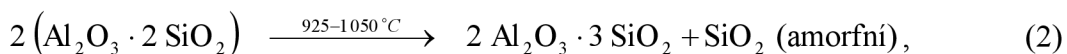


Obrázek 3: Vlevo: typ vrstvy fylosilikátů 1:1, vpravo: vrstva 2:1 [24].

2.4 Kaolinit

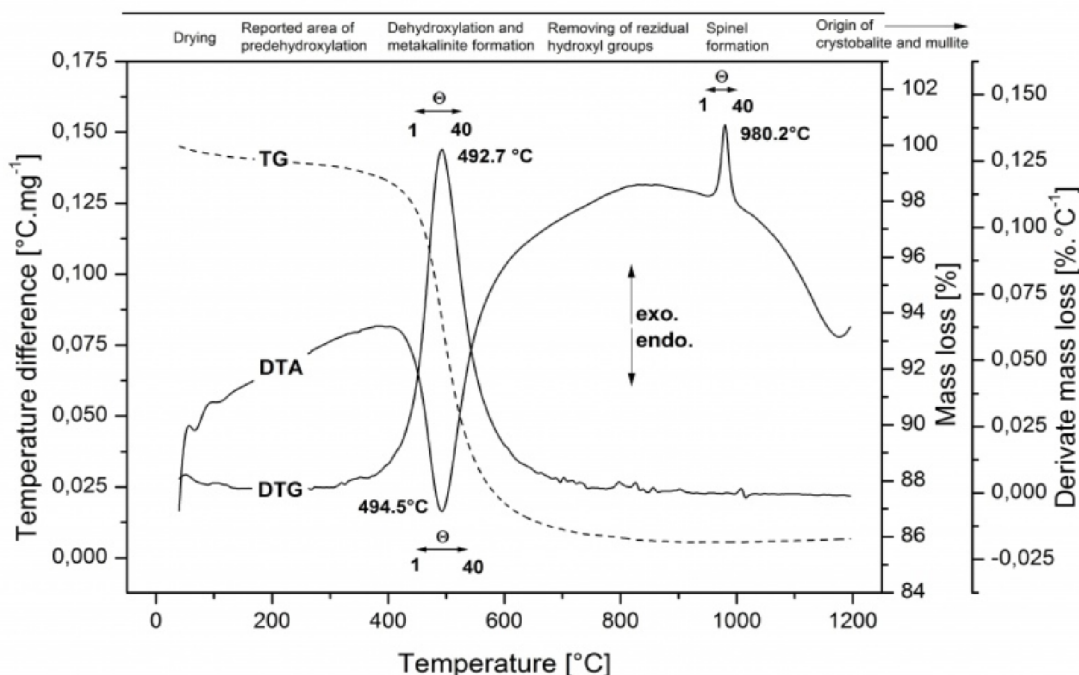
V kaolinitu je teoreticky obsaženo 39,5 % Al_2O_3 , 46,5 % SiO_2 a 14 % H_2O . Ve skutečnosti se v kaolinitu v menší míře nachází nečistoty příměsných prvků jako je železo ve formě oxidu železitého, vápník ve formě oxidu vápenatého a jiné sloučeniny titanu a hořčíku. Chemický vzorec je $\text{Al}_4[(\text{OH})_8\text{Si}_4\text{O}_{10}]$. Kaolinit je dvojrstvý minerál, jehož dvojrstva je tvořena jednou tetraedrovou a jednou oktaedrovou sítí. Krystalová struktura je tvořena motivem tetraedru $[\text{SiO}_4]$ a motivem oktaedru $[\text{Al}(\text{O},\text{OH})_8]$. V rovině dvojrstvy, tvořené nesdílenými vrcholy oktaedrů, jsou místo kyslíků uloženy hydroxylové skupiny. Oktaedry a tetraedry jsou spolu vázány do prostorové strukturní mřížky pomocí vodíkových vazeb, které spojují kyslíky z povrchu tetraedrové sítě s hydroxylovými skupinami obsaženými v oktaedrové sítí. Proto nejsou sousedící dvojrstva přímo nad sebou, ale jsou stočeny, aby byla umožněna existence vodíkových vazeb. To vede k důvodu, že v kaolinitu není obsažena molekulová voda. Při teplotách 450–700 °C se uvolňuje voda vázaná ve formě hydroxidových skupin. Jiný zdroj uvádí první ztrátu vody již při 390 °C, ale veškerou ztracenou vodu až při 550–600 °C. Dehydroxylaci kaolinitu popisují níže uvedené rovnice [1, 2, 5, 12, 19].

- Dochází ke ztrátě strukturální vody a kaolinit přechází na metakaolinit (1).
- Přeměna metakaolinitu na defektní spinel (2).
- Vznik mullitu (3).
- Přeměna amorfního oxidu křemičitého na cristobalit (4).



Rovnice (1, 2, 3, 4) nedávají přesné vzorce, protože nevystihují určitou kolísavost ve struktuře složení uvedených produktů, např.: metakaolinit může obsahovat malé množství vody a spinel i mullit mohou mít rozdíly v poměru obou oxidů [1].

Pro studium silikátů se často používá kombinace dvou nejčastěji používaných technik termické analýzy a to termogravimetrie a diferenční termická analýza – jedná se o simultánní TG-DTA. Termogravimetrické křivky viditelné na obrázku 4 čárkovanou čarou dávají informaci o složení zkoumaného materiálu, o jeho tepelné stálosti, tepelném rozkladu a o produktech vznikajících při rozkladném procesu. DTA křivka ukazuje na obrázku 4 tři endotermní píky se zápornou odchylkou projevující se snížením teplotního rozdílu v grafu a jeden exotermní pík naopak projevující se zvýšením teploty. Nejvýraznější endotermní pík je s teplotou maxima 494,5 °C a je vyvolán ztrátou OH⁻ skupin v kaolinitu. Sestupný schod na stejném místě při TG křivce ukazuje, jak je tento proces doprovázen ztrátou hmotnosti vzorku a to až o 12,8 %. Exotermní pík s teplotou maxima 980,2 °C je spojen s tvorbou defektního spinelu a podle TG křivky nedochází k úbytku hmotnosti. [21].



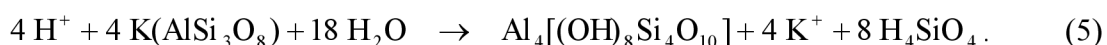
Obrázek 4: Sedlecký kaolin Ia – TG-DTA křivka provedena pomocí analyzátoru SDT Q600 (TA instruments)[25].

Nejčastější výskyt kaolinitu je v trojklonné formě nebo v jednodlonné formě s různým stupněm neuspořádání ve sledu vrstevních komplexů. Krystalové částice kaolinitu jsou drobné hexagonální destičky, nejčastěji protažené v jednom směru. Hexagonální tvar lze pozorovat elektronovým mikroskopem. Většinou se tvoří jemné šupinaté agregáty s průměrnou velikostí šupinek v desetinách až jednotkách mikrometrů. Za příhodných podmínek se destičky skládají na sebe a vznikají sloupcové útvary. Tvrdost agregátů má na Mohsově stupnici tvrdosti hodnotu 1. Hustota krystalového kaolinitu má hodnotu přibližně $2\,600\text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ a hustota agregátů je $2\,100\text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ [1, 2, 5].

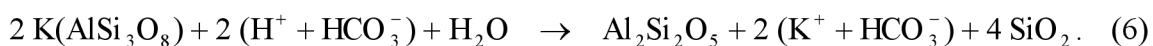
2.4.1 Vznik kaolinitu

Kaolinit vzniká nejčastěji zvětráváním především draselných živců, žulových hornin a rul za poměrně nízkých teplot v kyselém prostředí o pH 4–5, které neobsahuje podstatnější množství vápenných iontů. Méně častý způsob vzniku kaolinitu je hydrotermálního původu, kdy dochází k rozkladu primárních kaolinů (vodou, větrem) a vznikají tak druhotná ložiska kaolinitu [2, 4, 5].

Chemické zvětrávání má pro vznik jílových minerálů velký význam, protože nedochází pouze k rozkladu primárních minerálů, ale také ke vzniku nových nerostných asociací. Přítomnost vody aktivuje a transportuje některé produkty zvětrávání. Přítomnost vzdušného oxidu uhličitého urychluje proces zvětrávání draselného živce, vzhledem ke kyselinotvorným vlastnostem oxidu. Během zvětrávání jsou přítomny i huminové kyseliny, které vážou oxidy železa a odnášejí je z původní matrice. Rovnice (5) ukazuje přeměnu draselného živce (ortoklasu) působením vody v kyselém prostředí na kaolinit [4, 5].



V rovnici (6) je vyjádření vzniku kaolinitu působením oxidu uhličitého za vzniku draselného kationtu, hydrogenuhličitanového aniontu a křemitého gelu [4].



Aby reakce probíhala daným zápisem doprava, musí docházet k odnosu reakčních složek. Draslík se odvádí z reakčního prostředí jako rozpustný hydrogenuhličitan a křemík jako křemičitý gel. Reakce je urychlena v místech trhlin a tektonických poruch, které vytvářejí drenáž díky rychlejšímu proudění vody horninou. U nedokonalého odnosu draslíku se vytváří mezistupně ve formě illitu. Ze sodného živce vzniká montmorillonit. Konečná fáze pro oba tyto mezistupně je kaolinit. Kaolinizace lze jednoduše zapsat rovnicí (7) [4, 5].



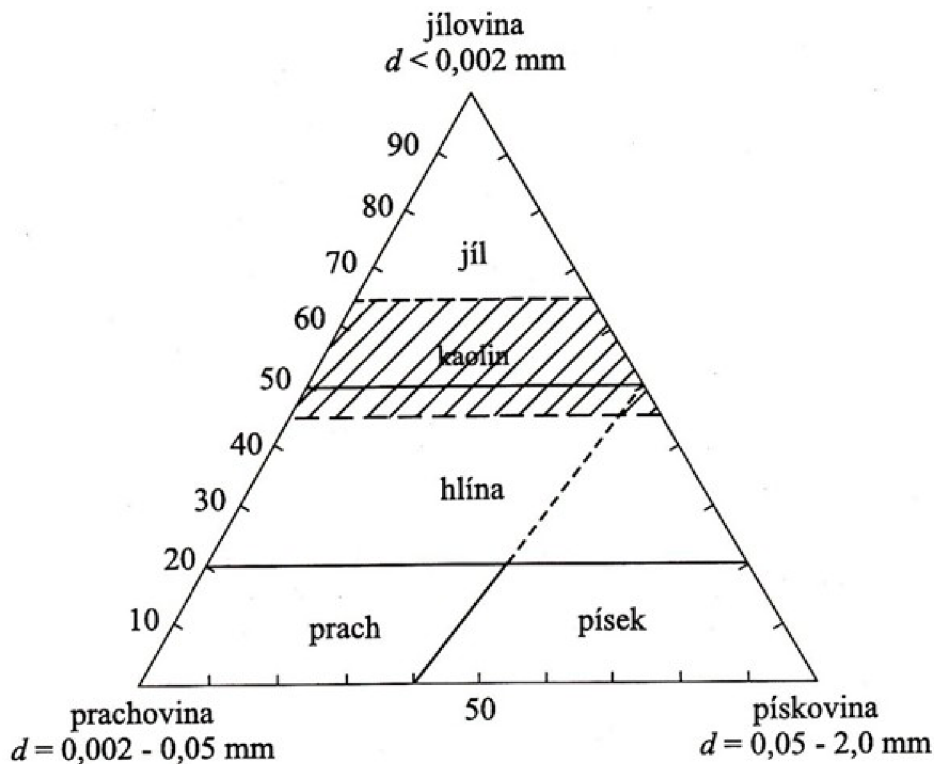
Stupně zvětrávání a obsahy přechodných fází jsou důležité pro zjištění technologických parametrů, jako je pevnost, plasticita, smrštění a deformace v žáru. S klesající hloubkou ložiska obvykle klesá stupeň zvětrávání [4].

2.5 Kaolin

Kaolin je bílá zemina s nízkým obsahem doprovodných složek jílu a hlín a vysokou žárovzdorností odpovídající teplotám 1 170 až 1 790 °C. Termín kaolin se používá pro jílové horniny, jejichž nejdůležitějším minerálem je kaolinit. Minerál je určitá chemická sloučenina,

kteřá má nějakou krystalickou strukturu a dá se vyjádřit chemickým vzorcem, zatímco hornina je složena z několika minerálů. Částice kaolinu mají většinou hexagonální tvar a jejich velikost se pohybuje v rozmezí 0,05-10 μm (průměrně 0,5 μm). Z trojúhelníkového diagramu na obrázku 5 je možno vyčíst rozdělení jemnozemi podle jejich granulometrického složení [12, 16, 19].

Jedna z nejvíce důležitých vlastností přispívajících také k tržní hodnotě tohoto surového materiálu je jeho bělost. Jelikož je tento minerál produkt rozkladů živců a slídy, je obvykle doprovázen jinými minerály, jako jsou křemen, síra, živec, slída, oxidy železa a titanu aj. Všechny tyto nečistoty, které jsou neodmyslitelnou součástí výchozí suroviny, dělají většinu kaolinu nepoužitelných pro průmyslové odvětví právě z důvodu nedostatečné bělosti. Nejvíce znečišťující, ze všech zmíněných nečistot, jsou oxidy železa [16, 17].



Obrázek 5: Rozdělení jemnozemi dle velikosti frakce se zvýrazněným granulometrickým složením kaolinu [12].

2.5.1 Výskyt

V České republice se velké zdroje kaolinu nacházejí většinou na západě až severozápadě Čech. V okolí Karlových Varů se těží jemnozrné kaoliny, které jsou z hlediska domácí keramické výroby nejkvalitnější a díky dobrým vlastnostem, jako je například dobrá ztekutitelnost a vysoká pevnost v ohybu po vysušení, jsou vhodné pro technologie lití. Používají se na výrobu porcelánů. Kaolin, využívající se více pro papírenský průmysl, se nachází v blízkosti Kadaně, Podbořan a Plzně. Sedlecký kaolin Ia byl v roce 1924 prohlášen na kongresu v Kodani za světový standard. Na Moravě se kaolin dříve těžil i v okolí Brna (Veverská Bítýška, Lažánky u Tišnova) a momentálně se těží na Znojemsku v Únanově. Všechna ložiska nacházející se v ČR se těží povrchově. Česká republika patří mezi největší těžitele kaolinu na světě. Mapa výskytu kaolinu v ČR se nachází obrázku 6 [4, 5, 6].



Obrázek 6: Mapa výskytu kaolinu na území České republiky [26].

Ve světě se kaolin nejvíce těží v USA a v Číně. Naleziště se nachází i na Ukrajině, v Bavorsku, ve Velké Británii a na severu Finska. Významné ložisko primárních kaolinů se nachází v oblasti Cornwallu v jihovýchodní Anglii. Tři hlavní světová ložiska kaolinů vzniklých sedimentací z kaolinů primárních se nachází v Georgii a v Jižní Karolině (USA), a také na spodním toku řeky Amazonky v Brazílii. Nejvýznamnější producenti kaolinu k roku 2010 jsou uvedeni v tabulce 1 [2, 4, 9, 16, 22].

Tabulka 1: Světová produkce kaolinu [27].

| Země | Produkce (kt) |
|-----------------|---------------|
| USA | 5 700 |
| Uzbekistán | 5 500 |
| Německo | 3 250 |
| Česká republika | 2 950 |
| Brazílie | 2 750 |
| Velká Británie | 1 850 |
| Ukrajina | 1 150 |
| Itálie | 1 000 |
| Turecko | 8 50 |
| Španělsko | 4 70 |
| Mexiko | 80 |
| Ostatní země | 8 400 |

2.5.2 Použití kaolinu

Kaolin má díky své jedinečné morfologii velkou řadu uplatnění, a proto jsou na materiál kladeny různé nároky podle potřeby uplatnění. Hlavní role kaolinu je v keramickém průmyslu, kde je primární složkou pro výrobu porcelánu i jiné keramiky. Na kaolin se zde kladou nároky zejména na nízký obsah železa a titanu. Surovina s vysokým stupněm bělosti se uplatňuje v papírenství. Jako plnivo se využívá plavený kaolin v již zmíněném papírenském průmyslu, kde vyplňuje mezery mezi vlákny celulózy, dále do gum, barev a

plastů. Kaoliny s malým podílem nečistot a vysokým bodem tání se používají k výrobě žáruvzdorných materiálů (šamot). Méně čistý kaolin se používá při výrobě cementu, cihel a střešní krytiny. Ve farmaceutickém průmyslu se kaolin používá jako nosič. Je také složkou nátěrových hmot, lepidel a tmelů, u kterých je díky kaolinu zvýšena kryvost a je snížena spotřeba primární suroviny. Kaolin, s vyšším podílem nekaolinizovaných živců, se používá hlavně pro keramický průmysl, především pro sanitární a užitkovou keramiku [2, 4, 8, 18, 22].

2.6 Těžba a zpracování kaolinu

Zpracování kaolinové suroviny je individuální proces, který je volen podle vlastností suroviny v ložisku. Každé ložisko je unikátní, proto se každé zpracování v jistém směru liší. Přímou v lomu se může ložisko lišit ve stupni zvětrávání a typem mateční horniny. Značný vliv má i vznik kaolinu, jestli se jedná o primární nebo o sekundární typ. Způsob těžby je volený na základě poměru mocnosti odklizu a skrývky [4].

2.6.1 Průzkum a hodnocení ložiska

Každé ložisko se vyhledává na základě znalosti geologické stavby území a dalších průzkumných prací, které zahrnují vrtné práce s geofyzikálním průzkumem. Vrtné práce se provádí vrtnými soupravami obsahující trubkové vrtáky s vrtnou korunkou. Po provedení více vrtů se provádí hlubší průzkum ložiska, aby se našlo místo s neoptimálnější polohou k začátku těžby. Posuzuje se jak kvalita, tak i kvantita [5].

2.6.2 Těžba

V rudném hornictví se uplatňovala hlubinná těžba a nebylo tomu jinak ani u kaolinu. Výhodou této metody je, že se nemusí dělat náročná skrývková práce. Nevýhodou hlubinné těžby je potřeba velkého počtu lidí a značné ztráty materiálu, které se odhadují na 20–75 % nevytěžené suroviny, protože surovina je vázána v ochranných pilířích, kam se pracovníci (dříve pracující s ručním náradím) nedostanou [4, 6].

Postupem času se s příchodem mechanizace začala prosazovat kombinace povrchové a hlubinné těžby (tzv. mlýnkování), až se od hlubinné metody upustilo úplně. Na obrázku 7 je ukázka povrchového kaolinového lomu. Obrovskou nevýhodou povrchové těžby je nutnost provádění skrývkových prací, a tím odvozující se devastace krajiny a okolí viditelná i na obrázku 7. Naopak výhodou se zde jeví vysoká výrubnost suroviny, protože odhadované těžební ztráty se pohybují kolem 2–5 % surovinových zásob. Díky nasazení těžkých těžebních strojů umožňujících velkou produktivitu práce se i výrazně zredukuje potřeba pracovníků přímo na těžišti a zvýší se hodnota natěžené suroviny na jednoho člověka. Všechny zásahy do přírody k těžení suroviny se kompenzují založeným fondem a musí být vypracovány a schváleny plány otvírky, přípravy a dobývání (POPD) zajišťované Českým báňským úřadem. [4, 6].

Těžba se provádí nejčastěji rypadly hydraulickými lopatovými, kolesovými nebo korečkovými. Existují rypadla s vlečným korečkem anebo mechanická lopatová rypadla, která ale nejsou tak běžná. Další metodou je těžba pomocí hydromonitoru nebo těžba sacími bagry pod vodou. Při neschopnosti rozpojení suroviny dobývacím mechanismem se používá k rozpojení trhacích prací, což jsou práce využívající energii výbušnin. Příprava na odstřel se provádí vrtáním, které může být buď mechanické, nebo fyzikální. U mechanického vrtání se rozrušuje hornina dlátem nárazem nebo přiklepem. Vrtání fyzikální probíhá teplem, laserem a

nejčastěji vodním proudem. Odstřely použité při těžbě pak mohou podle potřeby být řadové, plošné, clonové, komorové a různě kombinované [4].



Obrázek 7: Povrchový kaolinový lom v severním Plzeňsku [28].

2.6.3 Homogenizace

Veškerá surovina z ložiska nemá stejné kvalitativní vlastnosti, a proto musí jít před dalším zpracováním na úpravnickou linku zhomogenizovaná. Tím se zajistí shoda produktu úpravy se všemi potřebnými vlastnostmi a požadavky výsledného produktu včetně určité tolerance parametrů. Surovina, která přešla homogenizací, se shromažďuje v homogenizační skládce, jejíž hlavní úloha je příprava na řešení kvalitativních vlastností, ale také slouží jako zásobárna k překrytí nedostatku materiálu při neočekávaných situacích, jako jsou silné deště nebo zimní období, které mohou zastavit nebo zpomalit těžbu [4].

2.6.4 Rozpojení a rozplavení

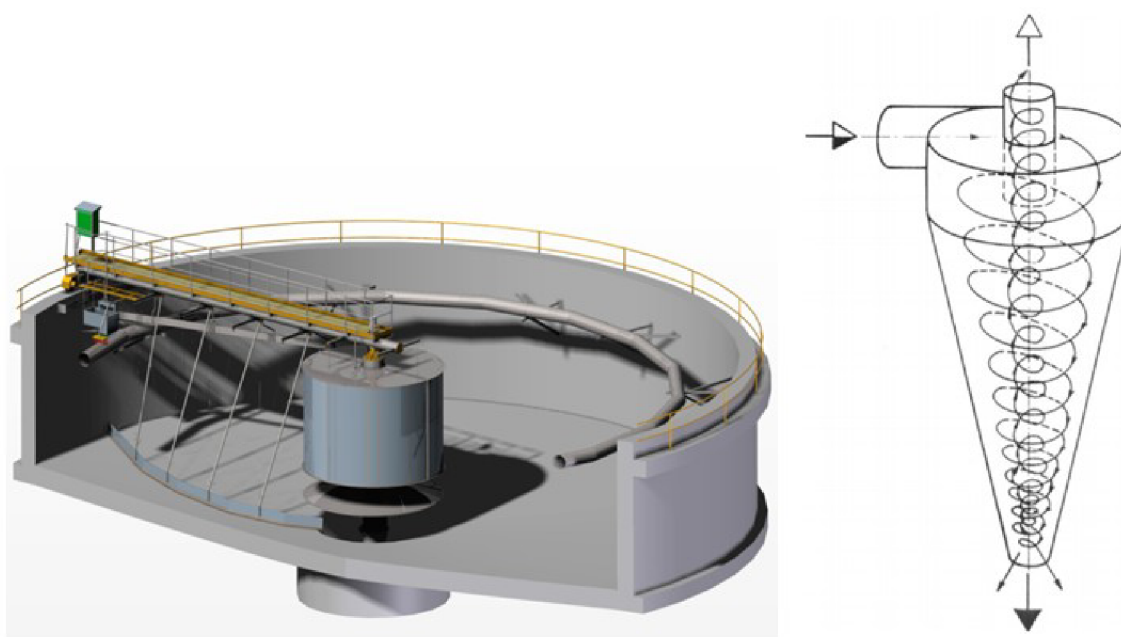
Aby docházelo ke snadnějšímu rozplavování suroviny, je nutné provést rozpojení. K rozpojení suroviny může docházet již v lomu určitým zdrobňováním částic nebo až při drcení. Nejčastěji používané drtiče jsou kladivové nebo nožoválcové. Některé kaoliny mohou být zpevněné karbonátovým nebo křemičitým tmelem. Při takové situaci je nutná kamenická technologie, která se skládá z čelistových a kuželových drtičů a válcových mlýnů. Mletí probíhá nejúčinněji pomocí atritorů (mlýnů, ve kterých je možné mlít velké množství prachové náplně), kde k intenzivnějšímu mletí pomáhá pohyb ramen a šneků mlecích tělísek. Drtiče se zařazují v sériích i v několika stupních, aby došlo k lepšímu rozdrcení částic. Někdy se používají k rozplavení částic i vodní děla. Hrubý písek o průměru nad 0,5 mm se oddělí proudem vody. Pokud nelze rozplavit surovinu vodou, používají se nožové rozplavovače, které pracují na protiproudovém principu, a které slouží jako pračky písku. Dále se pro rozplavování můžou aplikovat kontinuálně pracující vrtulové rozplavovače [4, 10].

V některých případech může drcení odpadnout, zejména při výskytu surovin snadno rozpojitelných, jako jsou například sekundární ložiska arkóz. Arkózy jsou usazené horniny velmi podobné pískovci lišící se v zastoupení složek a to zejména živce [4].

2.6.5 Třídění

Existuje několik metod, jak oddělit částice kaolinu od nečistot (převážně písku a kamene). První metoda využívá gravitační sílu, kde dochází k třídění částic sedimentací. Rozplavení suroviny vodou vzniká suspenze, která je poté průtokem přes třídící (sedimentační) žlaby čištěna. Ve žlabu je určitá výška hladiny držena pomocí přepadovými hradítky. Dochází pouze ke zvyšování podílu sedimentu ve žlabu, který se skládá z větších a těžších částic suspenze skládané z nečistot jako jsou hrubší částice písku, slídy, pyritu a jiných kamínků. Jemné částice kaolinu se drží ve vznosu kapaliny a odtékají se zbytkem suspenze k dalšímu čištění průchodem přes síta. Třídící efekt se postupem času zdokonalil úpravou suspenze ztekucovadly jako je soda nebo vodní sklo [4, 6].

Druhá metoda je zdokonalením první metody, neboť dochází k sedimentaci pomocí odstředivého pole. K třídění se využívají kruhové zahušťovače, jako na obrázku 8, hydrocyklony a třídící odstředivky. Rozměry kruhových zahušťovačů dosahují v průměru od 10 m do 50 m a výškové rozměry kolem 3 m. V praxi jsou hydrocyklony různých velikostí zapojeny za sebou, aby došlo k důkladnějšímu protřídění částic. Hydrocyklon je zobrazen na obrázku 8, kde je viditelný vstup směsi pevných částic v kapalině. Šipka nahoru ukazuje odtok čisté kapaliny a šipka ukazující směrem dolů ukazuje propad pevných částic. Přepady z prvních stupňů hydrocyklonů nebo kruhových zahušťovačů se většinou znovu přetřídí na produkt, vedlejší produkt a odpad [4].



Obrázek 8: Vlevo: kruhový zahušťovač s obvodovým pohonem, vpravo: schéma průchodu částic hydrocyklonem [29, 30].

Jednou z dalších možností je mletí pomocí atritorů, ve kterých dochází k rozdrobení hrubších částic kaolinu nebo jejich aglomerátů. Pomocí mlecích tělísek, jako jsou hrubá křemenná zrna, skleněné kuličky nebo dokonce i písek, dochází ke zvětšování celkového povrchu kaolinu, a tím se zvyšuje bělost materiálu za syrova, což je důležité měřítko například u papírenského kaolinu. Směs se třídí na sítích (vibračních, bubnových, statických), na kterých se zachycují slídy a organické příměsi, které jsou zvyklé propadávat díky svému

tvaru a zpravidla procházejí až do přepadu hydrocyklonů. Nejpoužívanější jsou kvůli velkým průtokům tříděné suspenze síta statická, protože jejich cena je nízká a údržba malá. Aby se snížily nečistoty způsobené otěrem kovových součástí drtičů, čerpadel aj., zařazují se do toku vytříděného materiálu magnety. Pro velké aglomeráty kaolinů v suspenzi se využívá delaminačního efektu probíhajícího v delaminátorech, kde se aglomeráty rozpojují a opět se zvyšuje bělost [4].

V průběhu třídění se získává velké množství odpadu v podobě písku. Dříve se používal do malt, ale po vyčištění od nečistot ve formě jemných, těžce odplavitelných částic se používal jako sklářský písek. Dnes již takhle přetříděný písek nevyhovuje nárokům na sklářský písek, ale dodnes se používá při výrobě betonu. Produkce písku převyšuje produkci hlavního produktu (kaolinu) [6].

2.6.6 Odvodňování

Kaolinová suspenze má po konci vytřídění kolem 40–100 g/l obsahu pevné fáze (jíloviny). Plavené kaoliny mají po dodání vlhkost do 10 %. Nevýhodou přímého sušení je vysoká energetická náročnost, proto je zavedeno třístupňové odvodňování [4, 6].

První stupeň odvodňování je sedimentace a zahušťování čisté suroviny v betonových bazénech zvaných štoky. Nutností je urychlení sedimentace, což se provádí srážením (flokulací) pomocí vápenné vody. Betonové bazény s periodickým odtahem vody se stále používají, ale jsou více nahrazovány kontinuální metodou, jako jsou kontinuálně pracující kruhové zahušťovače nebo obdélníkové zahušťovače s dohušťovací komorou, kdy je kaolin neustále odebírán. Nevýhodou zahušťovačů využívajících gravitaci je velký nárok na plochu a gravitačně limitovaná koncentrace jíloviny v suspenzi. Energeticky je metoda výhodná. V menším počtu případů se používají i zahušťovací odstředivky, které sice nejsou náročné na prostor, ale za to mají vysokou spotřebu energie [4, 6].

Druhým stupněm odvodňování je filtrace pomocí kalolisů (znázorněné na obrázku 9), u kterých kaolin po filtračním tlaku do 20 barů dosahuje vlhkosti kolem 26 %. Z kalolisů vznikají mezi filtračními deskami tzv. kalolisové placky nebo také koláče, kterým se tak říká kvůli tvaru. Plastičtější kaoliny lépe v sobě drží vodu, a proto se hůře odvodňují. Nyní se používají vysokotlaké filtrační svíčky, u kterých kaolin dosahuje vlhkosti až 18 %, a tím se sníží náklady potřebné na sušení ve třetím stupni odvodňování [4, 6].



Obrázek 9: Kalolis sloužící k odvodu filtrátu a separaci kalu (kaolinu) [31].

Poslední stupeň odvodňování je sušení. V minulosti se kalosisové placky krájely a pokládaly na rošty, což bylo fyzicky namáhavé a energeticky velmi náročné. Mezi další historické sušení patří i sušení na slunci, rotační sušárny a volné sušení v regálech. Dnes se používají pásové sušárny, které vyžadují úpravu kaolinu před vstupem na pásy. Kaolin se vkládá do nudličkovacího zařízení, ze kterého vyjíždí nudličky o velikosti 10–12 mm. Délka nudliček určuje plasticitu i zbytkovou vlhkost. Díky důslednému hnětení nudliček se zvyšuje plasticita a pevnost kaolinu a snižuje se viskozita, a takový kaolin je vhodný do použití v keramickém průmyslu. Aby se zlepšil proces sušení, přidávají se k hnětení plastického kaolinového těsta aktivační činidla jako je soda, hydroxid sodný nebo hydrogenuhličitan sodný. Kromě pásového sušení se používá sušení ve fluidním loži, které vzniká prosáváním kaolinu sušícím médiem. Kromě sušícího média ve formě spalin plynu ze spalovací komory, je použit i třasavý pohyb celé sušárny. Tento pohyb dopravuje vysušený kaolin k výpadu, který je zachycen na filtrech. Sušení ve fluidním loži má nízkou náročnost na prostor a nízkou energetickou náročnost. Pokud je potřeba velmi suchého kaolinu (např. v chemickém průmyslu nebo farmacii), používá se pro sušení kaolinové suspenze rozprašovacích sušáren, kde dochází k rozprašování suspenze do proudu horkého vzduchu. Kapky suspenze se vysuší do určité vlhkosti a granulovaný produkt se usazuje na dně nádoby, odkud je kontinuálně odebrán. Používá se rozprašování tlakové a odstředivé [4, 6].

2.6.7 Finální úprava

Úprava provádějící se na konci zpracování kaolinu je mletí, protože se při sušení mohou vytvořit hrudky kaolinové hmoty. K mletí dochází v sušících oběhových mlýnicích s kolíkovými mlýny. Při expedici se dodává kaolin mletý vlevo na obrázku 10, ve formě nudliček nebo destiček z filtrů, kusový nebo ve formě sušených placek. Na obrázku 10 vpravo je viditelný kaolin ve formě nudliček po vysušení [4].



Obrázek 10: Vlevo: mletý kaolin, vpravo: kaolin ve formě nudliček [32].

Používají se dnes již vžitá názvy, jako jsou kaolin sedlec Ia, imperiál, OT 80 a KKF. Vyjmenované kaolíny se liší chemickým složením, zejména zastoupením jednotlivých oxidů hlinitých, železitých, titaničitých, a také velikostí zrn a fyzikálními vlastnosti, hlavně plastičností a pevností. Chemické a fázové složení plavených kaolinů je uvedeno v tabulce 2 [4].

Tabulka 2: Chemické složení komerčních typů plavených kaolinů [4].

| Značka | Obsah složky (hmotnostní %) | | | | | | | Ztráta žháním |
|-----------|-----------------------------|--------------------------------|--------------------------------|------------------|------|------|-----------------------|---------------|
| | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | TiO ₂ | CaO | MgO | (K,Na) ₂ O | |
| Sedlec Ia | 46,8 | 36,6 | 0,85 | 0,25 | 0,70 | 0,45 | 1,15 | 13,2 |
| Imperial | 46,9 | 36,3 | 0,95 | 0,30 | 0,70 | 0,45 | 1,20 | 13,2 |
| Premier | 46,5 | 36,6 | 0,95 | 0,30 | 0,70 | 0,45 | 1,20 | 13,3 |
| T79 | 47,1 | 36,8 | 0,95 | 0,30 | 0,30 | 0,25 | 1,08 | 13,2 |
| MK | 50,5 | 34,4 | 1,10 | 0,35 | 0,40 | 0,35 | 1,45 | 11,4 |
| MK I | 49,8 | 35,1 | 1,05 | 0,30 | 0,35 | 0,25 | 1,40 | 11,7 |
| MK II | 49,4 | 35,6 | 0,90 | 0,30 | 0,20 | 0,20 | 1,30 | 12,1 |
| PK 3 | 52,5 | 35,5 | 1,14 | 0,48 | 0,12 | 0,21 | 2,03 | 10,2 |
| OT 80/82 | 45,8 | 37,2 | 1,00 | 0,50 | 0,50 | 0,60 | 1,10 | 13,3 |

2.7 Oxid titaničitý

V upraveném kaolinu je kromě kaolinitu obsaženo i určité množství nečistot. Jedna z nečistot ovlivňující barvu kaolinu je titan, který se v kaolinu vyskytuje nejčastěji ve formě oxidu titaničitého, ale může se také vyskytovat ve formě titanitu nebo ilmenitu. Oxid titaničitý (TiO₂) se při normální teplotě nachází ve třech formách – anatas, rutil a brookit. Oxid titaničitý je bílá, nerozpustná (rozpustná pouze v silných kyselinách) a tepelně stálá pevná látka. Modifikace se liší ve svém uspořádání kyslíkových atomů v krystalové mřížce, ale ve všech formách má titan koordinační číslo 6. Anatasová modifikace je velmi stabilní při nižších teplotách, zatímco modifikace rutilová je stabilní i při vysokých teplotách a někdy je nalézána ve vyvřelých horninách. Brookitová modifikace má ortorombickou krystalovou strukturu a je téměř vždy přítomna jen v minerálech. Anatas i rutil nacházející se na obrázku 11, mají krystalickou strukturu tetragonální a jejich výskyt je mnohem běžnější, protože se snadněji vyrábějí. Anatas i brookit při zahřívání přecházejí na rutil [3, 11, 12].



Obrázek 11: Vlevo: krystaly anatasu, vpravo: krystal rutilu [33, 34].

Srovnání některých základních fyzikálních vlastností anatasové a rutilové formy je uvedeno v tabulce 3 [11].

Tabulka 3: Srovnání fyzikálních vlastností anatasu a rutilu [11].

| Vlastnosti | Rutil | Anatas |
|-------------------------------|--------------|----------------------------------|
| Krystalická struktura | Tetragonální | Tetragonální |
| Mřížková konstanta a (Å) | 4,58 | 3,78 |
| Mřížková konstanta c (Å) | 2,95 | 9,49 |
| Hustota (g·cm ⁻³) | 4,2 | 3,9 |
| Index lomu | 2,71 | 2,52 |
| Tvrдость | 6,0–7,0 | 5,5–6,0 |
| Permitivita | 114 | 31 |
| Bod tání (°C) | 1858 | Vyšší teplota – přechod na rutil |

2.8 Bělost

Barva je důležitá vlastnost hornin. Změna barvy indikuje změnu minerálního a chemického složení horniny, zejména oxidů nebo hydroxidů železa, titanu a jiných prvků. U kaolinu je každý barvicí oxid nečistotou, která snižuje jeho fyzikálně optickou vlastnost – bělost. Kaolin se purifikuje, což je soubor metod, používající se ke zbavení nečistot v kaolinu [13, 15].

Bělost je definována jako činitel odrazu světla, což je množství světelného toku odražené povrchovou vrstvou zkoušeného materiálu. Absolutní bělost by nastala v případě ideálně rozptýleného světelného odrazu. Jako kalibrační normál (etalon) bělosti je používána vylišovaná tableta se síranu barnatého BaSO₄. Bělost zkoušené látky je vyjadřovaná v procentech bělosti základního normálu a je měřena fotometrem [23].

2.8.1 Kyselé loužení

Loužení v kyselině je založeno na schopnosti kyselin přeměnit pevnou nerozpustnou znečišťující látku na rozpustnou a extrahovatelnou sloučeninu, která se dá následně získat. Ke kyselému loužení se často používá kyselina šťavelová, která je také součástí metody bioloužení, kde houba zvaná kropidlák černý (*Aspergillus niger*) je nejučinnější druh houby produkující kyselinu šťavelovou [17, 18].

2.8.2 Selektivní flokulace

Na odstranění velkého procenta železa obsahujících minerálů a oxidu titaničitého se používá proces selektivní flokulace. Díky procesu lze získat produkty o velké čistotě, a proto je metoda dále zkoumána a zlepšována. Černě zbarvený anatas železem je selektivně flokulován tak, že se usadí v hydroseparátoru, zatímco kaolin zůstane dispergovaný v suspenzi. Podmínky procesu zahrnují kyselou řídkou kaši o pH mezi 2,5–3, což rozpustí část železných sloučenin, které barví minerál. Použití kamence kombinovaného s kyselinou sírovou dá prostor ke vzniku pevnějších vloček, které sedimentují rychleji. Zároveň je do kaše přidáno silné redukční činidlo (SO₂, Na₂S₂O₄, NaClO), které redukuje ionty Fe³⁺ na Fe²⁺, dále kombinované se síranem vedoucí ke vzniku rozpustného FeSO₄. Síran železnatý je v průběhu filtrací odstraněn [22].

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

V této části práce jsou popsány použité chemikálie, provedené laboratorní postupy a přípravy vzorků pro vstupní a koncovou analýzu.

3.1 Použité chemikálie

- Destilovaná voda.
- Kaolin – lom Mírová.
- Kyselina sírová 96% (Penta s.r.o.).
- Kyselina citronová monohydrát (Penta s.r.o.).
- Kyselina citrónová bezvodá (Lach-Ner, s.r.o.).
- Chlorid barnatý (Lachema n.p.Brno).
- Síran sodný.
- Magnaflok (vysokomolekulární aniontový polyakrylamid).

3.2 Postup přípravy plaveného kaolinu

Navážka surového kaolinu (k vidění na obrázku 12) o hmotnosti 300 g byla přidána do 3 litrů destilované vody okyselené 0,01 ml koncentrované H_2SO_4 . Heterogenní směs byla převedena v homogenní suspenzi, která byla přelita přes síto o velikosti ok 63 μm , aby byla suspenze zbavena hrubých nečistot ve formě kamínků, písku a jiných znečišťujících látek. K suspenzi bylo přidáno 6 ml 20% roztoku Na_2SO_4 sloužící jako dispergační činidlo ke zlepšení síťovacích vlastností suspenze. Suspenze byla promíchána a ponechána 10 minut stát. Suspenze byla ještě jednou přesítována přes síto o velikost ok 20 μm a byla připravena na flokulaci. Flokulace byla provedena přidáním 6 ml magnafloku, sloužícího jako flokulační činidlo a míchána až do vzniku viditelných vloček.



Obrázek 12: Vstupní surovina kaolinu z lomu Mírová.

Po sedimentaci kaolinu byla odlita voda nad sedimentem a zbytek směsi byl vložen do sušárny vyhřáté na teplotu 105 °C. Vysušený plavený kaolin je na obrázku 13. Po vysušení byl kaolin rozetřen v třecí misce.



Obrázek 13: Vysušený plavený kaolin.

3.3 Proces autoklávování plavené suroviny

Bylo k dispozici 6 laboratorních autokláv, bylo provedeno vždy 18 experimentů po šesti vzorcích, jež se lišily v teplotě, při které autoklávování probíhalo (120/150/180 °C) a délce reakční doby (30/60/120 min). Dále byl sledován vliv koncentrace přidávaných kyselých látek, u nichž byl předpoklad, že se do svého objemu rozpustí železo z plavené suroviny a tím dojde k navýšení bělosti. K experimentům byly použity následující kyseliny – kyselina sírová a kyselina citronová (koncentrace a druhy kyselin jsou uvedeny v tabulce 4). Všechny experimenty byly prováděny vždy 2× vedle sebe se stejnou vsázkou, a to proto, aby byly eliminovány chyby.

Do každé autoklávy bylo naváženo 20 g plaveného kaolinu se 100 ml roztoku kyseliny. Po důsledném uzavření autoklávů bylo všech 6 vzorků vloženo do sušárny, kde byly vzorky v autoklávech nejprve ponechány 30 minut temperovat (tak, aby celý obsah autoklávu dosáhl testované teploty). Až po těchto 30 minutách se začala počítat reakční doba.

První dva vzorky byly vytaženy po 30 minutách, další dva po 60 minutách a poslední dva po 120 minutách. Všechny vzorky byly ochlazeny ve vodní lázni na laboratorní teplotu. Rozložená sada autokláv je k vidění na obrázku 14.

Tabulka 4: Koncentrace a druh kyselin s potřebnou navázkou na roztok o dané koncentraci při objemu 100 ml.

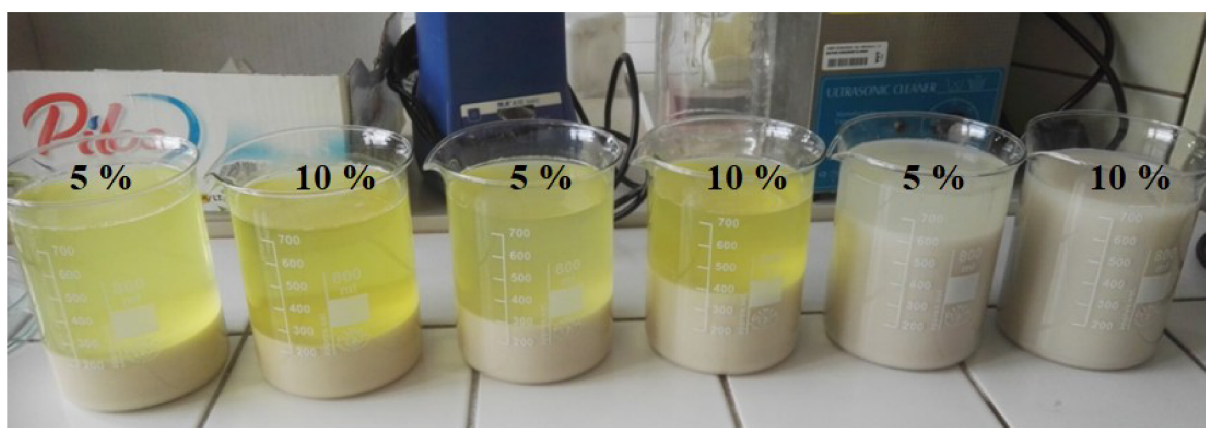
| Druh a koncentrace kyseliny | Navážka na 100 ml roztok |
|-----------------------------|--|
| 1% Kyselina sírová | 0,57 ml 96% H ₂ SO ₄ |
| 3% Kyselina sírová | 1,72 ml 96% H ₂ SO ₄ |
| 5% Kyselina sírová | 2,93 ml 96% H ₂ SO ₄ |
| 1% Kyselina citronová | 1 g |
| 3% Kyselina citronová | 3 g |
| 5% Kyselina citronová | 5 g |
| 10% Kyselina citronová | 10 g |



Obrázek 14: Rozložené autoklávy, nahoře k vidění uzávěry, pod nimi těžítka, teflonové vložky a samotné autoklávy.

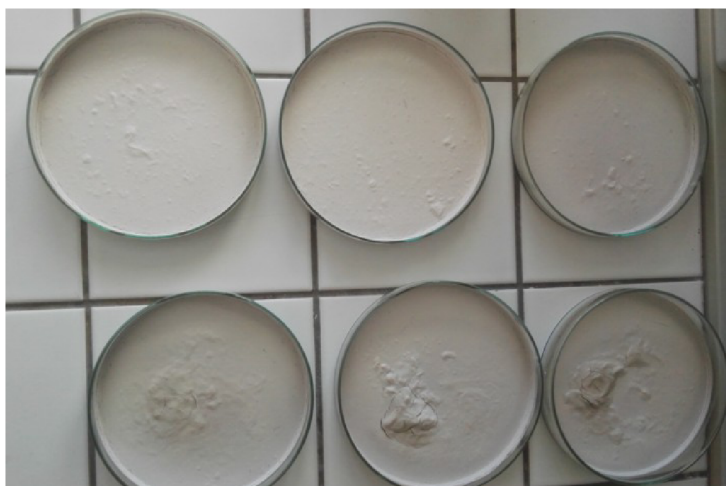
Po ochlazení byly autoklávy otevřeny, pevný podíl byl oddělen filtrací za sníženého tlaku a následně byl kvantitativně převeden do 800 ml kádinky a několikrát dekantován destilovanou vodou (průběh sedimentace při dekantaci je na obrázku 15). Ve filtrátu bylo následně změřeno pH pomocí pH metru Mettler Toledo. Filtrát byl uchován pro zjištění převedených nečistot (železa a titanu) do roztoku kyselin pomocí metody ICP.

Dekantace vzorků připravených s kyselinou sírovou byla ukončena ve chvíli, kdy odlévaná promývací voda vykazovala negativní reakci na obsah síranových iontů. Síranů byly detekovány přidávkem 5% roztoku BaCl_2 , přítomnost síranů byla identifikována vznikem nerozpustné bílé sraženiny BaSO_4 .



Obrázek 15: Sedimentace kaolinu po promytí destilovanou vodou se vzorky s přidávkou kyseliny citronové o koncentraci 5 a 10 %, autoklávované při 180 °C, zleva 30', uprostřed 60' a vpravo 120'.

Následně byly vzorky převedeny na Petriho misku a usušeny v sušárně při 105 °C. Kaolin po vysušení je na obrázku 16. Po vysušení byly vzorky rozetřeny a následně namlety v laboratorním mlýnku IKA A 10 Basic s nožem z nerezové oceli, vhodný pro mletí materiálů do tvrdosti 5 na Mohsově stupnici. Všechny vzorky byly mlety stejnou dobu, tak aby bylo dosaženo stejné jemnosti všech vzorků pro následné měření bělosti.



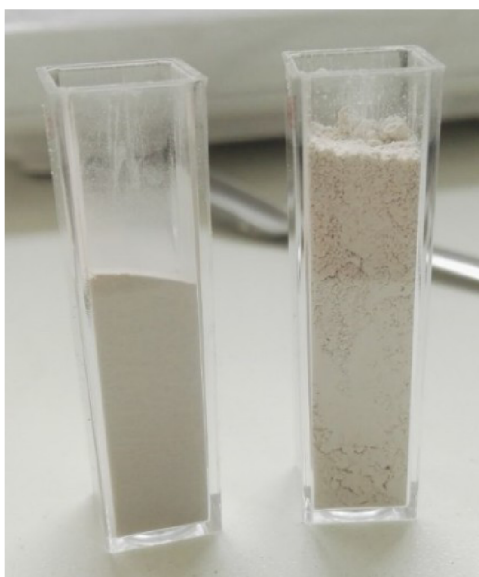
Obrázek 16: Vysušený kaolin po přidavku kyseliny citronové.

3.4 Žíhací test kaolinu

Vždy jeden ze série dvou vzorků byl vypálen v korundovém kelímku v muflové peci. Program pece byl nastaven na růst teploty 5 °C/min, 2 h konstantní teplota 1 100 °C, a poté samovolné ochlazení na laboratorní teplotu. Kalcinovaný (pálený) kaolin byl opět namlet v laboratorním mlýnku. Touto metodou se sleduje bělost průmyslově vyráběných kaolinů. Jedná se o metodu, kdy je stanovena bělost s ohledem na následné použití v keramickém průmyslu, kdy je následně keramická hmota vypalována na teploty nad 1000 °C.

3.5 Příprava vzorků pro měření bělosti

Do PMMA kyvet byl lžičkou nasypán namletý kaolin až téměř po povrch. Kaolin v kyvetě byl setřásán 2× po dobu 30 s o povrch stolu, aby se zmenšila chybovost měření. Rozdíl mezi setřeseným a nesetřeseným kaolinem v kyvetě je možno vidět na obrázku 17.



Obrázek 17: Vlevo se nachází setřesený kaolin bez viditelných mezer, vpravo mezerovitý nesetřesený kaolin.

3.6 Stanovení bělosti kaolinu reflektanční metodou

UV-VIS spektrometrie je založena na absorpci záření o velikosti v oblasti ultrafialového a viditelného spektra 200–800 nm. Ke stanovení indexu bělosti je hlavní veličina měřena reflektance. Reflektance (odrazivost) charakterizuje schopnost materiálu odrážet záření a je závislá na dopadajícím záření, jeho úhlu, vlnové délce, frekvenci a polarizaci světla, na druhu materiálu, jeho struktuře a povrchu. K měření indexu bělosti reflektancí byl použit UV-VIS spektrometr Cary 60 (na obrázku 18), který byl doplněn reflektanční jednotkou DRA. Světelný zdroj bývá wolframová nebo xenonová výbojka. Měření všech vzorků probíhalo při vlnové délce 457 nm (světelný modrý filtr R₄₅₇). Parametry měření odpovídají nastavení osvitu C, což je umělé denní světlo či vnitřní osvětlení. Měření veličin R₄₅₇-C odpovídá normě ČSN 72 1089 a normě ISO 2470-1:2016. Bylo provedeno 8 měření, 2× pro každou stranu květy pro minimalizaci chyby seřepu. Z těchto hodnot byla udělaná průměrná hodnota [17, 23, 37].



Obrázek 18: UV-VIS spektrometr Cary 60 s reflektančním nástavcem [38].

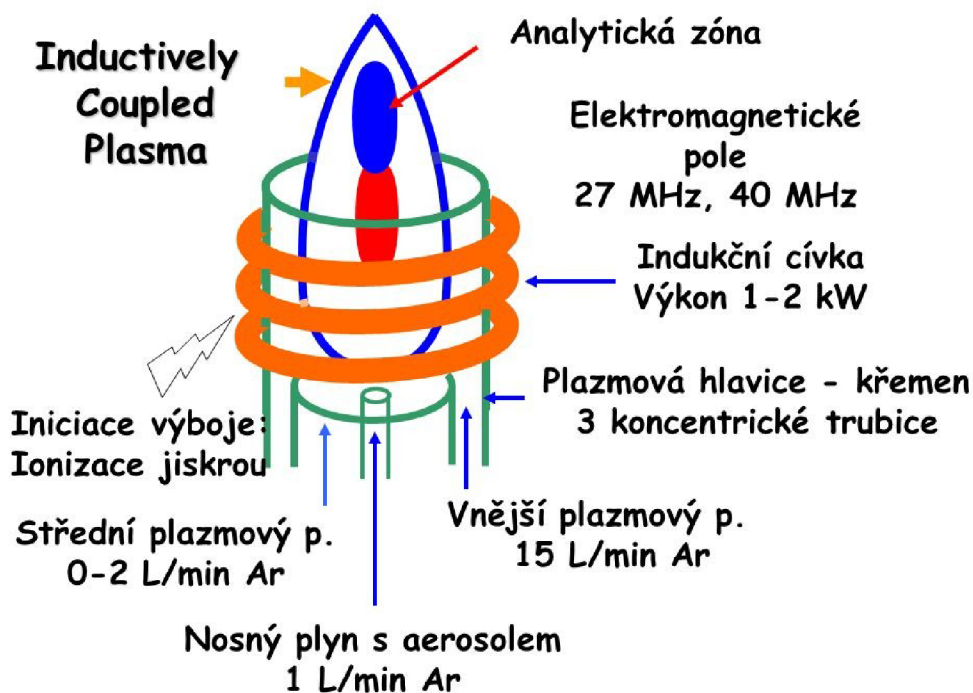
3.7 Příprava vzorků na analýzu ICP-OES

Do zkumavek bylo napipetováno 1 ml roztoku filtrátu z autokláv. Vzorek byl naředěn 10×, což znamená, že k 1 ml roztoku bylo přidáno 9 ml destilované vody. Takto připravený vzorek byl potažen parafilmem, aby se do vzorku nedostaly prachové či jiné znečišťující částice.

3.8 Optická emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem

ICP-OES je analytická metoda, která slouží ke stanovení obsahu prvků ať již o stopové nebo významné koncentraci v analyzovaném vzorku. Ionizace probíhá v plazmě vytvořené z argonu. Nejprve se odvážené množství vzorku převede do roztoku, aby vznikl roztok o známé koncentraci. Roztok je poté rozprašován do proudu plynného argonu a celá směs vstupuje do prostoru kovové spirály, která je pod vysokofrekvenčním proudem (20–30 MHz) a vysokým napětím (schéma analytického plamene je na obrázku 19). Elektrony se vytěsňují ven ze spirály, kde dochází ke srážkám s atomy argonu i molekulami vzorku. Teplu, uvolněné při srážce, zionizuje argon v plazma o teplotě 6 000–10 000 °C. Při vysoké teplotě jako je tato se bez problémů ionizuje i vzorek. Aby došlo ke spektrálnímu rozkladu emitovaného záření, používá se optická mřížka. Nově se k rozkladu záření používá i kombinace optického hranolu a mřížky, čemuž se říká Echellovo uspořádání. U některých nekovů, jako je např. síra, dochází k umístění analytických čar do UV oblasti, kterou silně pohlcuje okolní vzduch. Proto je v některých případech nutno pracovat ve vakuu. Nové moderní přístroje umožňují díky více detektorům analyzovat více prvků najednou [13].

Výhoda ICP-OES spočívá časová stabilita přístroje, velká přesnost s velmi nízkým limitem stanovení (v řádu ppb, ppt). Metoda je schopná analyzovat i velké rozpětí obsahů i přes několik řádů a lze stanovit většinu prvků periodické soustavy, až na některé nekovy a některých směsi lanthanoidů [13].



Obrázek 19: Schéma analytického plamene metody ICP [39].

4 VÝSLEDKY A DISKUZE

Následující část práce se zabývá zpracováním a diskuzí výsledků získaných metodami popsány v experimentální části.

4.1 Vliv přídavku kyseliny sírové při autoklávování plavené kaolinové suroviny na výslednou bělost

V této kapitole jsou popsány experimenty bělení kaolinu v autoklávu s roztoky kyseliny sírové.

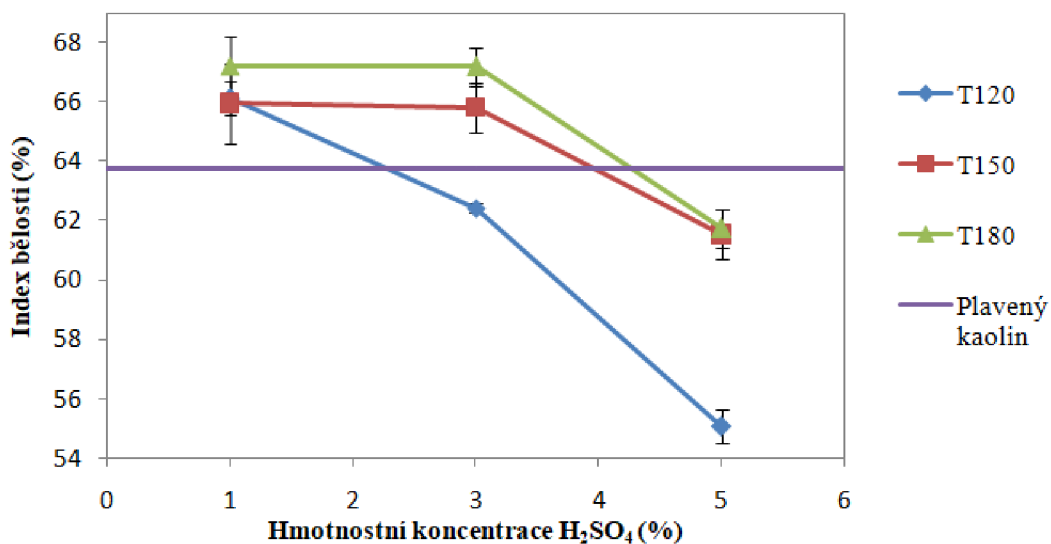
Pro posouzení bělicích účinků a dosažené bělosti je sledována závislost indexu bělosti na koncentraci kyseliny, autoklávovací teplotě a délce autoklávování. Indexy bělosti jsou měřeny po autoklávování a dále po úpravě výpalem (test pro použití kaolinu v keramickém průmyslu, např. porcelán). Experiment je popsán v kapitole 3.3. Výsledky jsou uvedeny v tabulce 5 a v grafech 1 – 6.

Při srovnání indexů bělosti autoklávovaných vzorků lze vidět určité trendy. Zpravidla vyššího indexu bělosti je dosahováno při delší době autoklávování, což lze doložit maximálními hodnotami na grafech 1, 2 a 3. Na grafu 1 je při 30 minutách autoklávování pozorována maximální hodnota pohybující se na hodnotě 67,2 %, na grafu 2 při 60 minutách autoklávování je dosaženo hodnoty vyšší 69,1 % a u 120 minut autoklávování (graf 3) je dosaženo maximální hodnoty indexu bělosti 70,4 %, což je nejvyšší dosáhnutá hodnota indexu bělosti dosažená autoklávováním, která byla provedena v 3% kyselině sírové při teplotě 180 °C po dobu 120 minut. Díky tomuto poznatku se dá tvrdit, že čím delší doba reakce je provedena, tím účinněji reakce proběhne a je docíleno vyššího indexu bělosti kaolinu.

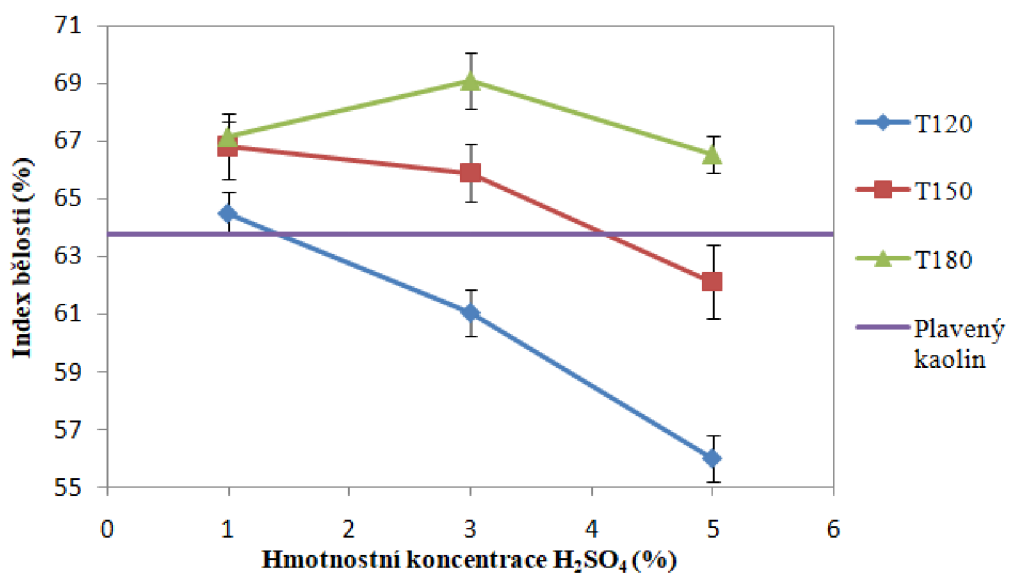
Druhý trend je možné pozorovat při zvyšující se teplotě autoklávování. Na grafech 1, 2 a 3 je vidět, že se zvyšující se teplotou rostou taky indexy bělosti s maximem při teplotě autoklávování 180 °C. Lze tedy tvrdit, že vedle doby reakce má zásadní vliv na index bělosti i teplota.

Při pozorování vlivu koncentrace roztoků kyseliny sírové je pozorován viditelný pokles indexu bělosti při 5% koncentraci kyseliny. Při použití 5% koncentrace kyseliny sírové je dosaženo hodnot indexů bělosti dokonce menších (55–56 %), než jakou dosahuje vstupní neautoklávovaná surovina – 63,8 %. To bylo způsobeno tím, že vzorky byly připraveny v jednom z prvních experimentů a pravděpodobně byly promyty nedostatečným množstvím vody. Tím byl ovlivněn i naměřený index bělosti. Nejlepších výsledků bylo dosaženo 3% koncentrací kyseliny sírové.

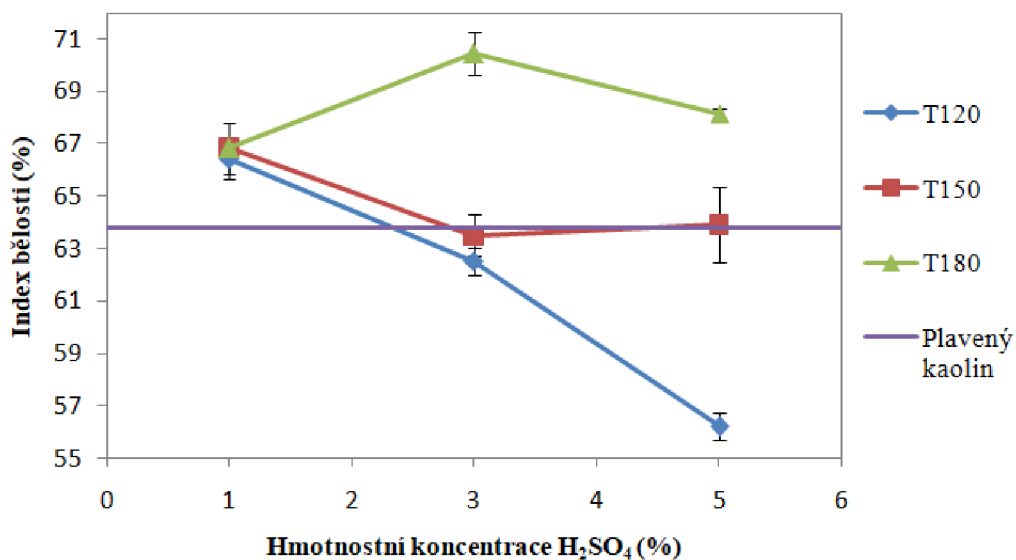
U hodnot vypálených vzorků na grafech 4, 5 a 6 je dosahováno mnohem vyššího indexu bělosti, kolem 80–87 %. Tím je prokázáno velké množství organické hmoty negativně ovlivňující index bělosti, které bylo z materiálu vypáleno. Bělost je ovlivněna také strukturální změnou kaolinu na metakaolin a možnou přeměnou železitých solí na soli železnaté, které nejsou výrazně zbarveny. Trendy vyskytující se u autoklávovaných vzorků není možné prokázat zřetelně i zde, protože většina maximálních hodnot bělosti je dosažena při teplotách 150 °C. Nejvyšší hodnoty indexu bělosti je dosaženo při stejném vzorku jako při autoklávovaných vzorcích. Je dosaženo hodnoty indexu bělosti 87,1 %.



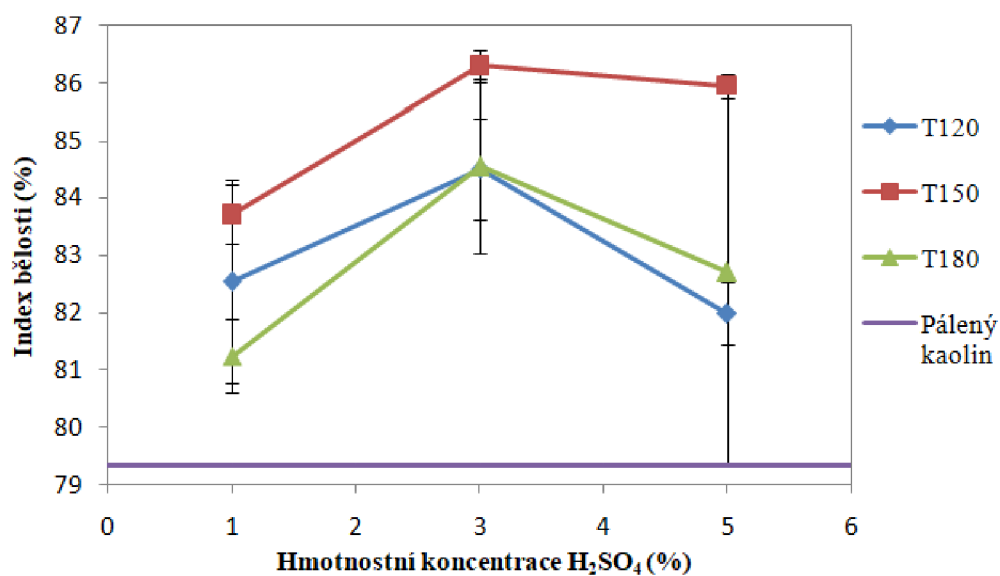
Graf 1: Indexy bělosti vzorků autoklávovaných po dobu 30 minut v kyselině sírové.



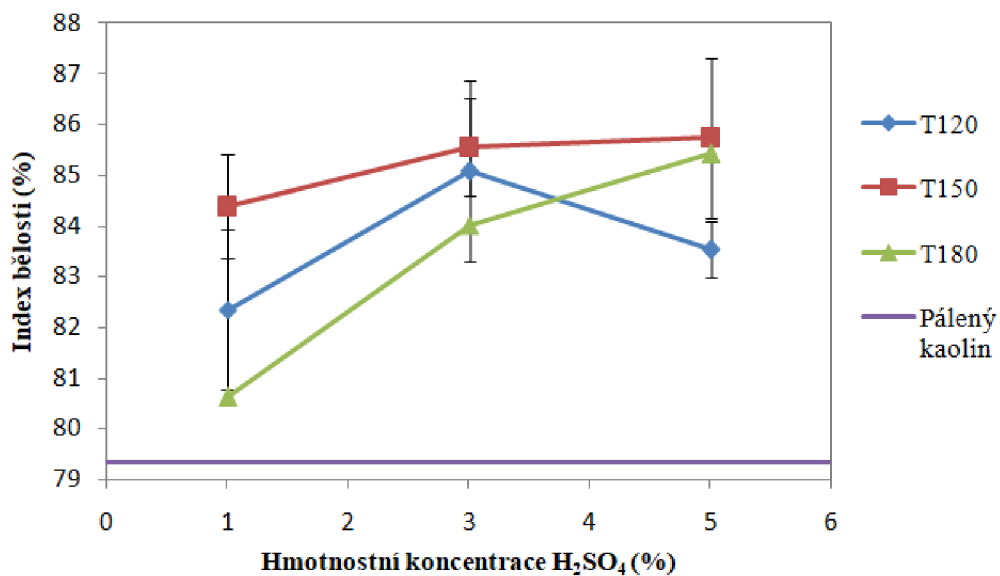
Graf 2: Indexy bělosti vzorků autoklávovaných po dobu 60 minut v kyselině sírové.



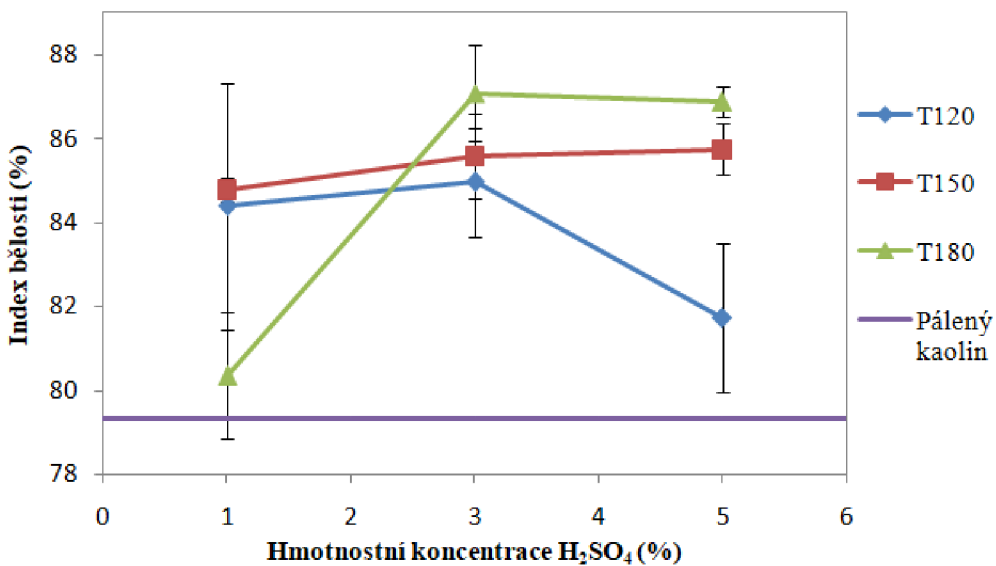
Graf 3: Indexy bělosti vzorků autoklávovaných po dobu 120 minut v kyselině sírové.



Graf 4: Indexy bělosti vypálených vzorků, které byly autoklávovány 30 minut v kyselině sírové.



Graf 5: Indexy bělosti vypálených vzorků, které byly autoklávovány 60 minut v kyselině sírové.



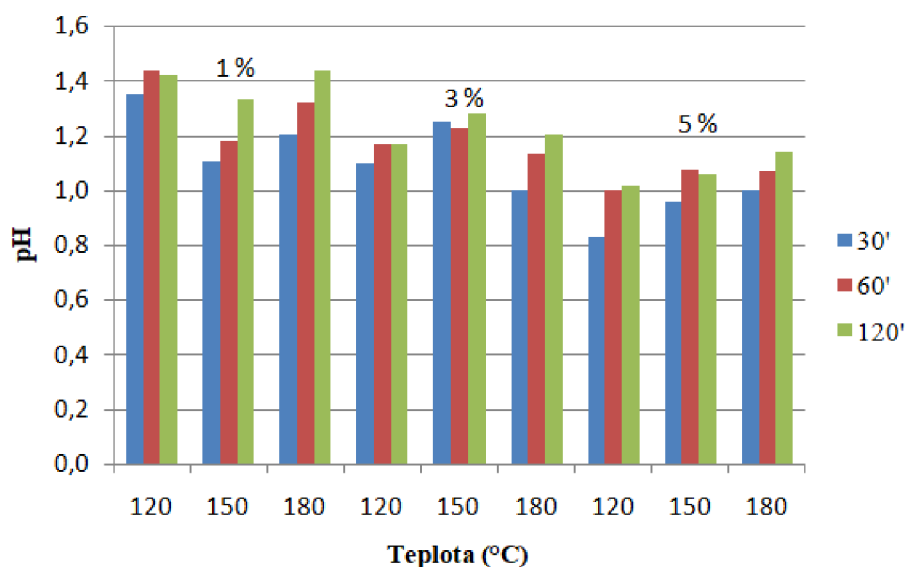
Graf 6: Indexy bělosti vypálených vzorků, které byly autoklávovány 120 minut v kyselině sírové.

Tabulka 5: Hodnoty indexů bělosti autoklávovaných i pálených vzorků o různé koncentraci kyseliny sirové, teplotě a délce autoklávování. Vzorky s označením V jsou pálené v peci.

| Vzorek | Teplota (°C) | Čas (min) | Kyselina (H ₂ SO ₄) | Index bělosti (%) | Vzorek | Index bělosti (%) |
|--------|------------------------------|-----------|--|-------------------|--------|-------------------|
| 0 | Plavený kaolin/Pálený kaolin | | | 63,8 | 0V | 79,3 |
| 1 | 120 | 30 | 1% | 66,1 | 1V | 82,5 |
| 2 | 120 | 60 | 1% | 64,5 | 2V | 82,3 |
| 3 | 120 | 120 | 1% | 66,4 | 3V | 84,4 |
| 4 | 120 | 30 | 3% | 62,4 | 4V | 84,5 |
| 5 | 120 | 60 | 3% | 61,1 | 5V | 85,1 |
| 6 | 120 | 120 | 3% | 62,5 | 6V | 85,0 |
| 7 | 120 | 30 | 5% | 55,1 | 7V | 82,0 |
| 8 | 120 | 60 | 5% | 56,0 | 8V | 83,5 |
| 9 | 120 | 120 | 5% | 56,2 | 9V | 81,7 |
| 10 | 150 | 30 | 1% | 66,0 | 10V | 83,7 |
| 11 | 150 | 60 | 1% | 66,8 | 11V | 84,4 |
| 12 | 150 | 120 | 1% | 66,8 | 12V | 84,8 |
| 13 | 150 | 30 | 3% | 65,8 | 13V | 86,3 |
| 14 | 150 | 60 | 3% | 65,9 | 14V | 85,5 |
| 15 | 150 | 120 | 3% | 63,5 | 15V | 85,6 |
| 16 | 150 | 30 | 5% | 61,6 | 16V | 86,0 |
| 17 | 150 | 60 | 5% | 62,1 | 17V | 85,7 |
| 18 | 150 | 120 | 5% | 63,9 | 18V | 85,7 |
| 19 | 180 | 30 | 1% | 67,2 | 19V | 81,2 |
| 20 | 180 | 60 | 1% | 67,1 | 20V | 80,6 |
| 21 | 180 | 120 | 1% | 66,8 | 21V | 80,4 |
| 22 | 180 | 30 | 3% | 67,2 | 22V | 84,6 |
| 23 | 180 | 60 | 3% | 69,1 | 23V | 84,0 |
| 24 | 180 | 120 | 3% | 70,4 | 24V | 87,1 |
| 25 | 180 | 30 | 5% | 61,8 | 25V | 82,7 |
| 26 | 180 | 60 | 5% | 66,6 | 26V | 85,4 |
| 27 | 180 | 120 | 5% | 68,2 | 27V | 86,9 |

4.1.1 Měření pH kyseliny sírové

Při reakcích byla naměřena změna hodnoty pH. Téměř u všech roztoků autoklávovaných s kaolinem je pozorováno zvýšení hodnoty pH se vzorky o vyšší teplotě a delší reakční době. Pomocí rostoucích hodnot pH je možné říct, že se zvyšující se teplotou a reakční dobou autoklávování zreagovalo větší množství roztoku kyseliny s nečistotami obsaženými v kaolinu (kyselina je reakcí s kationty nečistot převedena na v roztoku rozpustné soli, které jsou následnou dekantací ze směsi odstraněny). Tímto tvrzením je možné podpořit trendy vyskytující se v závislosti indexů bělosti na délce a teplotě autoklávování. Změna pH kyseliny sírové je doložena na grafu 7, kde jsou viditelné výkyvy hodnot pH, ať již z časových nebo teplotních závislostí. Přesné hodnoty jsou znázorněny v tabulce 6.



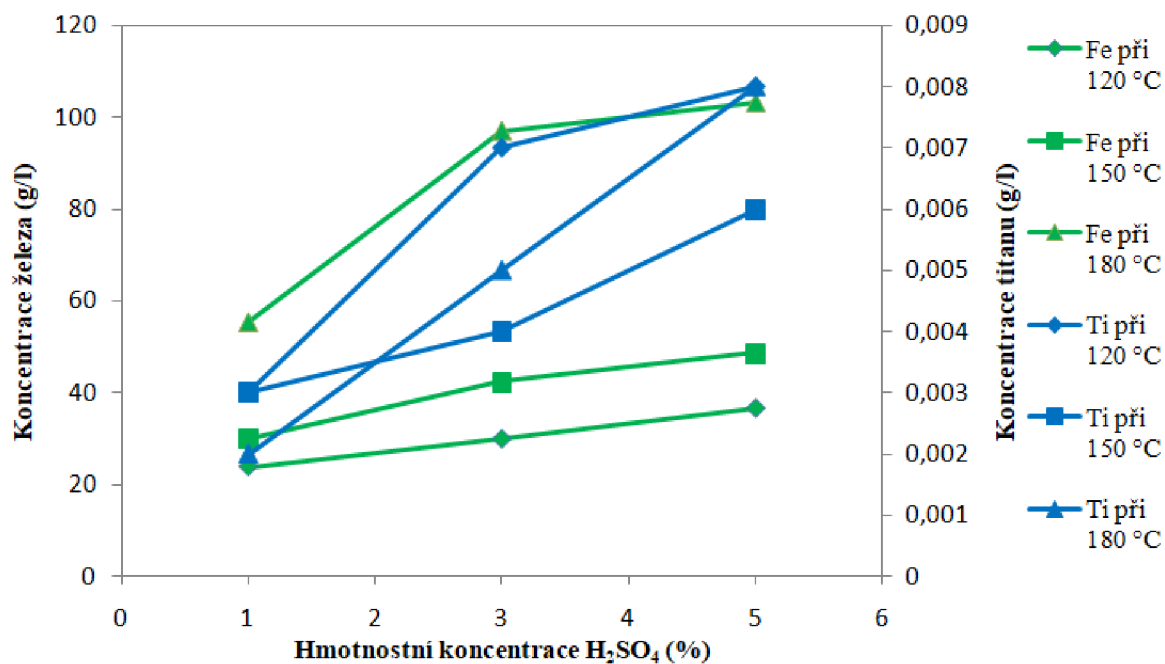
Graf 7: Hodnoty pH roztoků kyselin po autoklávování. První tři sloupce pro 1% kyselinu sírovou, další tři pro 3% kyselinu sírovou a poslední tři pro 5% kyselinu sírovou.

Tabulka 6: Hodnoty pH roztoků kyseliny sírové po autoklávování.

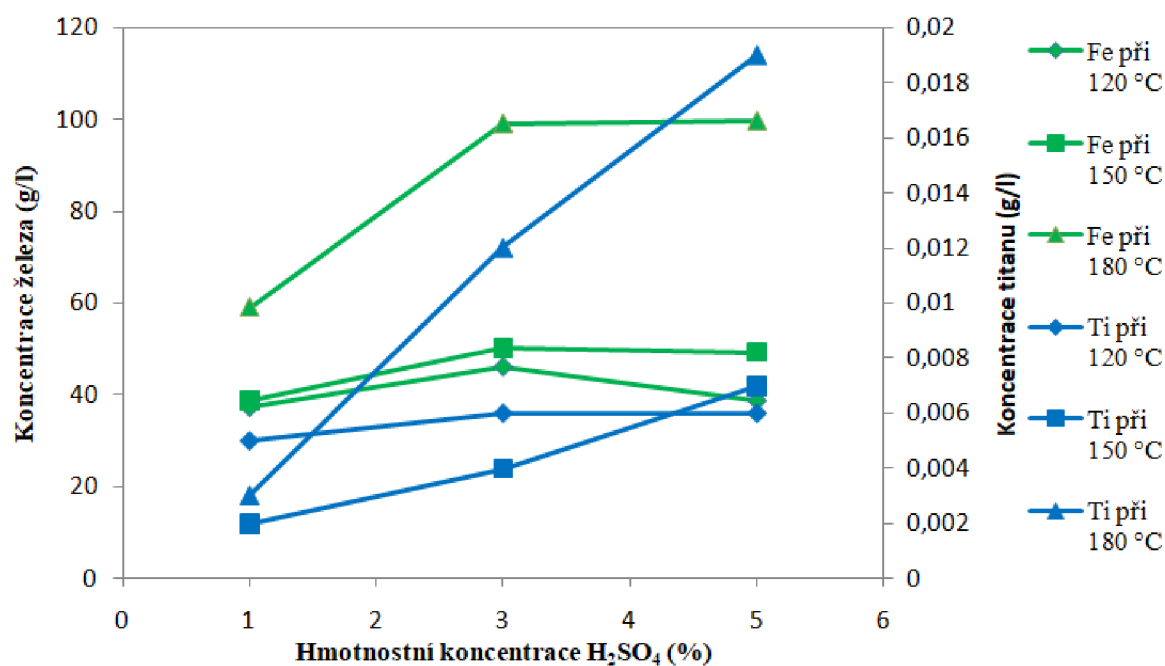
| Teplota (°C) | Kyselina (H ₂ SO ₄) | 30' | 60' | 120' |
|--------------|--|------|------|------|
| 120 | 1% | 1,36 | 1,44 | 1,43 |
| 150 | 1% | 1,11 | 1,19 | 1,34 |
| 180 | 1% | 1,21 | 1,33 | 1,44 |
| 120 | 3% | 1,10 | 1,18 | 1,17 |
| 150 | 3% | 1,26 | 1,23 | 1,29 |
| 180 | 3% | 1,00 | 1,14 | 1,21 |
| 120 | 5% | 0,83 | 1,00 | 1,02 |
| 150 | 5% | 0,96 | 1,08 | 1,06 |
| 180 | 5% | 1,00 | 1,07 | 1,14 |

4.1.2 Analýza množství extrahovaných nečistot přidavkem kyseliny sírové

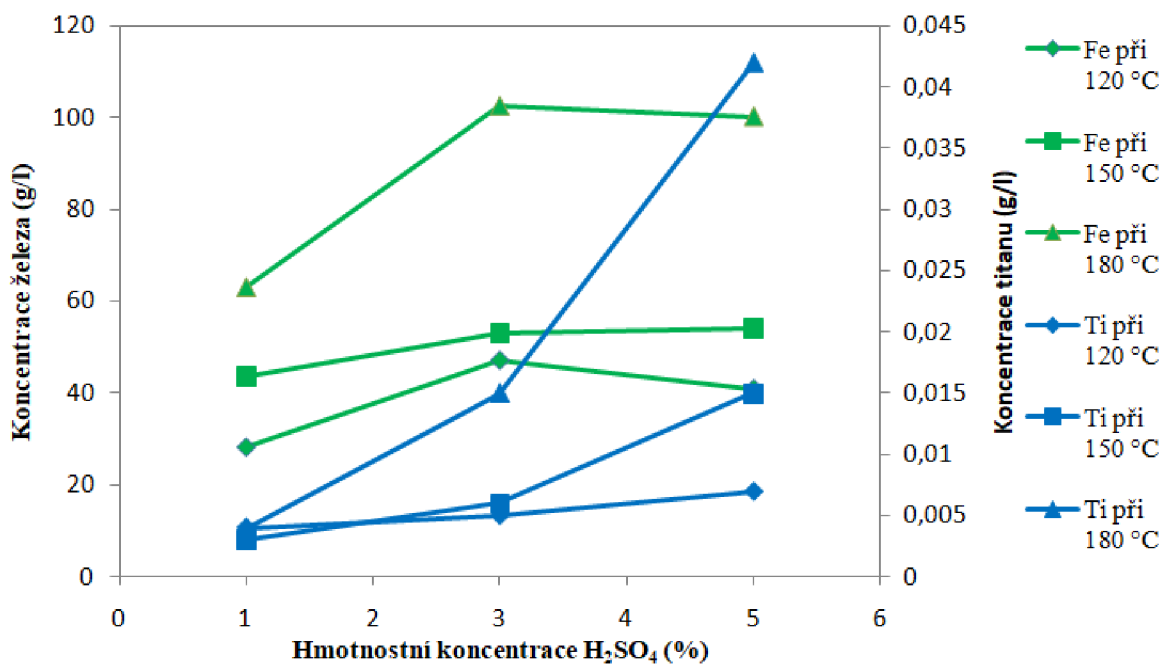
Trendy stanovené měřením bělosti byly podloženy i ICP analýzou. Z výsledků je viditelné, že množství vyextrahovaného železa a titanu roste se zvyšující se teplotou a délkou autoklávování. Také je vidno, že s rostoucí koncentrací kyseliny sírové je množství nečistot v roztoku větší. Na grafech 8, 9 a 10 jsou zobrazeny závislosti vyextrahovaných nečistot na různé koncentraci kyseliny při různé teplotě a délce autoklávování.



Graf 8: Množství extrahovaného železa a titanu v roztocích kyseliny sírové autoklávovaných po dobu 30 minut.



Graf 9: Množství extrahovaného železa a titanu v roztocích kyseliny sírové autoklávovaných po dobu 60 minut.



Graf 10: Množství extrahovaného železa a titanu v roztocích kyseliny sírové autoklávovaných po dobu 120 minut.

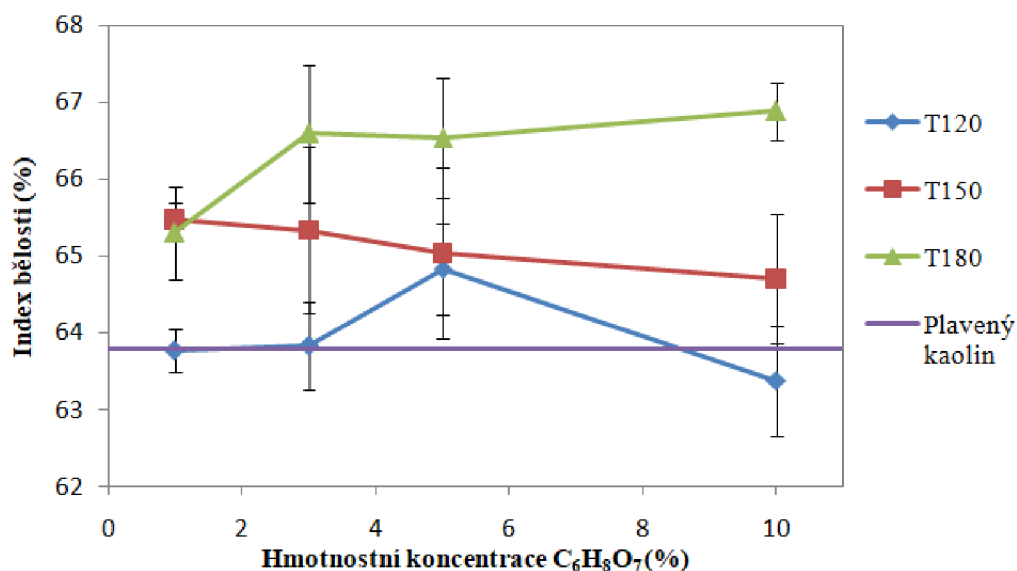
4.2 Vliv přídavku kyseliny citronové při autoklávování plavené kaolinové suroviny na výslednou bělost

U vzorků autoklávovaných v kyselině citronové jsou uplatněny stejné trendy závislosti indexů bělosti na teplotě či času jako u vzorků autoklávovaných s kyselinou sírovou a tyto trendy se opakují častěji a zřetelněji. Při 30 minutové době autoklávování je pozorováno maximální hodnoty indexu bělosti 66,9 % u vzorku autoklávovaném při 180 °C 10% kyselinou citronovou, při 60 minutové době autoklávování je maximum pozorováno při 180 °C s 5% kyselinou citronovou. Nejúčinnější autoklávování, kdy je dosaženo nejvyšší hodnoty indexu bělost, je naměřeno při 120 minutové době reakce a je popsáno níže. Hodnoty uvádějící indexy bělosti autoklávovaných vzorků v kyselině citronové jsou uvedeny na grafech 11, 12 a 13 a hodnoty pro pálené vzorky ekvivalentně k autoklávovaným jsou znázorněny na grafech 14, 15 a 16. Všechny hodnoty lze nalézt i v tabulce 7.

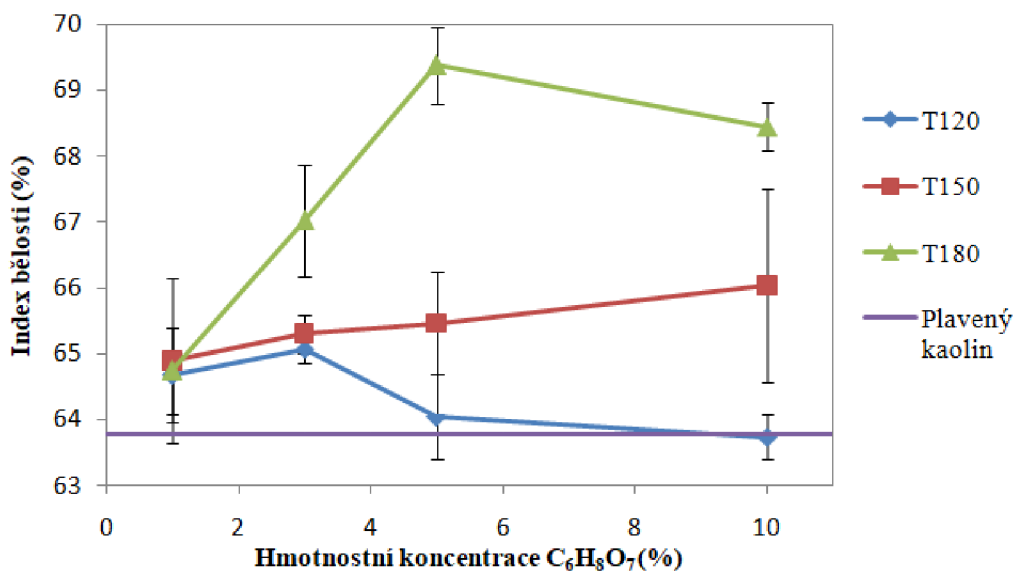
Nejmenší změny indexu bělosti oproti neautoklávované surovině byly provedeny při teplotě autoklávování 120 °C. Všechny vzorky, které jsou provedeny autoklávováním při 120 °C, jsou zbarveny do žluta stejně jako vstupní surovina. Autoklávování při 120 °C je hodnoceno jako velmi neúčinné a stejně tak autoklávování po dobu 30 minut. Naopak autoklávování při 180 °C je klasifikováno účinněji, i když i při koncentraci 1% kyseliny citronové jsou vzorky vždy zbarveny žlutě. Při použití více koncentrovanějších kyselin jsou vzorky zbarveny do odstínů šedé. Nejvíce účinná reakce vedoucí ke zvýšení indexu bělosti je provedena za stejných podmínek jako nejúčinnější reakce při autoklávování s kyselinou sírovou, a to při teplotě 180 °C, době autoklávování 120 minut a při 3% koncentraci roztoku kyseliny citronové. Hodnota indexu bělosti popsaného vzorku je zprůměrována na 70,0 % a jeho ekvivalent ve vzorku, který je vypálen v peci, je hodnocen jako vzorek s nejvyšším indexem bělosti ve vypálených vzorcích, které jsou autoklávovány s kyselinou citronovou, a jeho hodnota je stanovena na 86,1 %. Hodnota indexu bělosti 86,1 % je nalezena také při vzorku,

který byl autoklávován při 180 °C po dobu 30 min v 5% roztoku kyseliny citronové. Velmi podobná hodnota 86,0 % je nalezena při 180 °C, 120 min v 5% roztoku kyseliny.

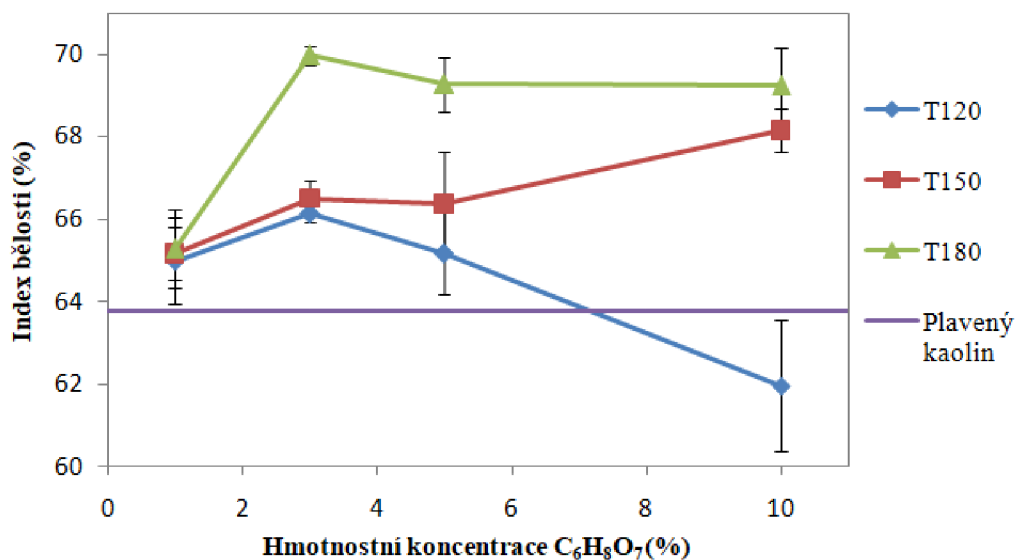
Pokud jsou srovnány indexy bělosti vzorků autoklávovaných v kyselině citronové a v kyselině sírové, je dosahováno velmi podobných hodnot. U vzorků s kyselinou citronovou není zahrnuto tolik vzorků jako u vzorků s kyselinou sírovou, jejichž index bělosti je nalezen pod indexem bělosti vstupní suroviny. Na druhou stranu největší hodnota bělosti je o celé 1 % větší dosáhnuto u vzorku s kyselinou sírovou.



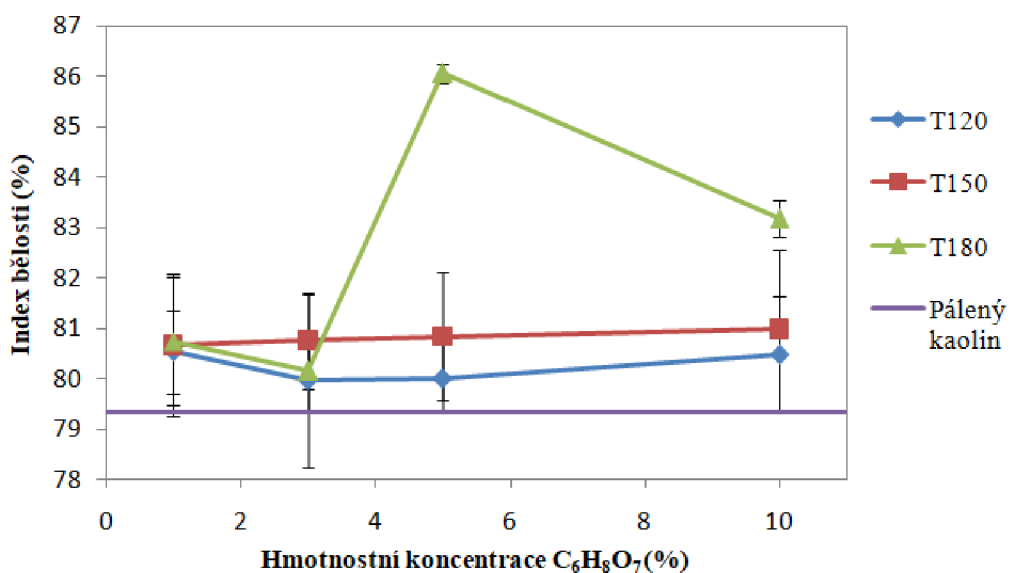
Graf 11: Indexy bělosti vzorků autoklávovaných po dobu 30 minut v kyselině citronové.



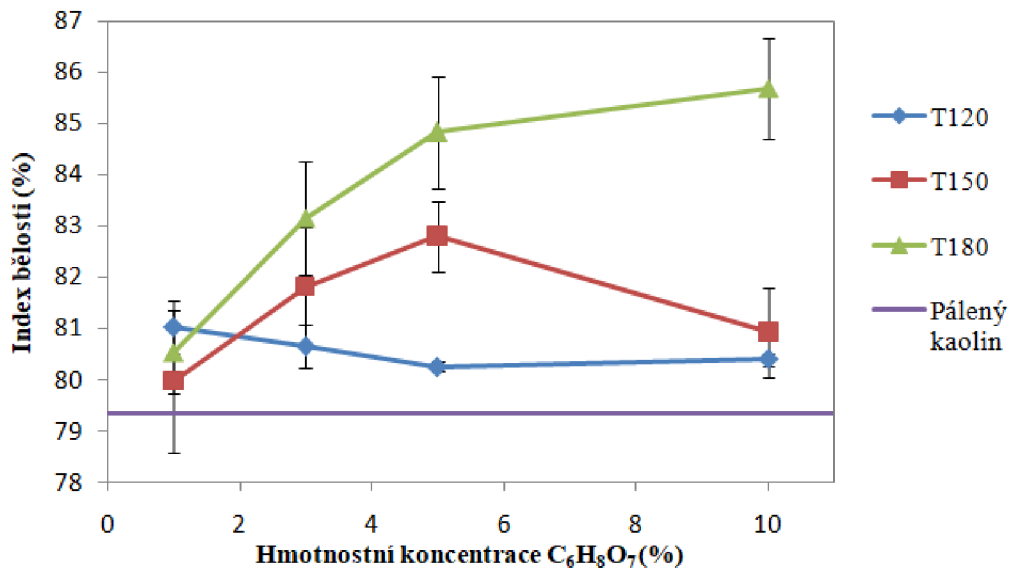
Graf 12: Indexy bělosti vzorků autoklávovaných po dobu 60 minut v kyselině citronové.



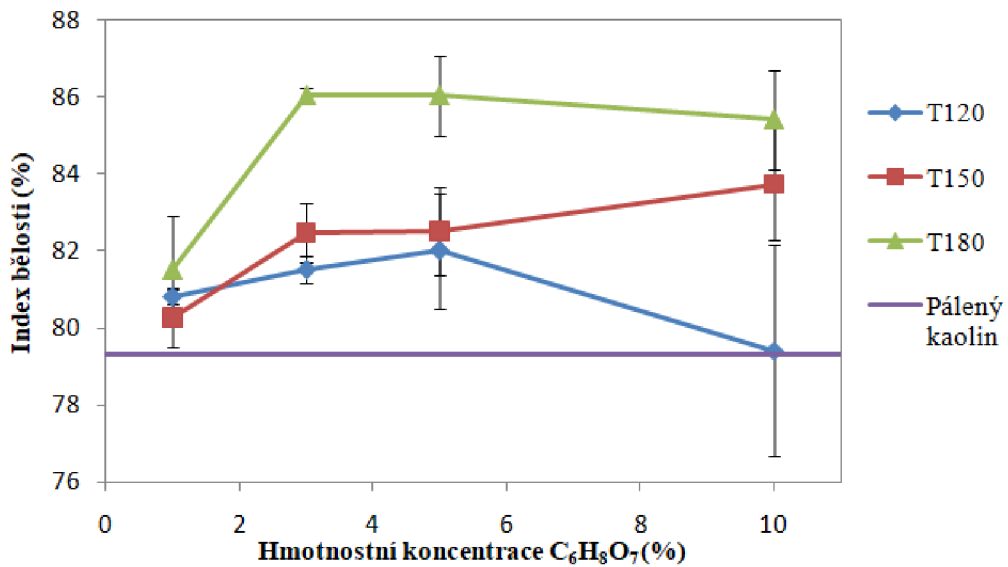
Graf 13: Indexy bělosti vzorků autoklávovaných po dobu 120 minut v kyselině citronové.



Graf 14: Indexy bělosti vypálených vzorků, které byly autoklávovány 30 minut v kyselině citronové.



Graf 15: Indexy bělosti vypálených vzorků, které byly autoklávovány 60 minut v kyselině citronové.



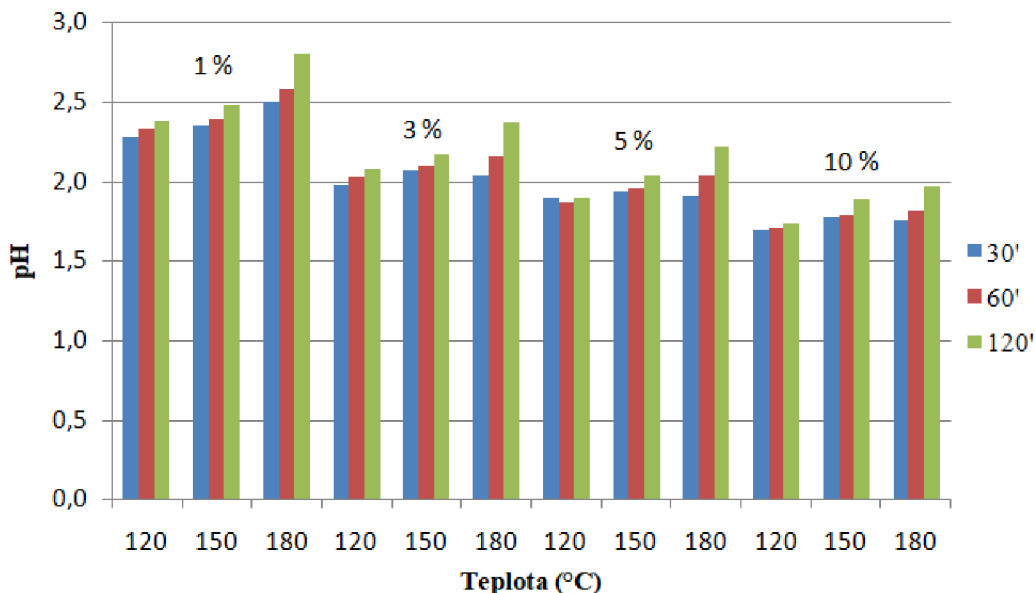
Graf 16: Indexy bělosti vypálených vzorků, které byly autoklávovány 120 minut v kyselině citronové.

Tabulka 7: Hodnoty indexů bělosti autoklávovaných i pálených vzorků o různé koncentraci kyseliny citronové, teplotě a délce autoklávování. Vzorky s označením V jsou pálené v peci.

| Vzorek | Teplota (°C) | Čas (min) | Kyselina (C ₆ H ₈ O ₇) | Index bělosti (%) | Vzorek | Index bělosti (%) |
|--------|------------------------------|-----------|--|-------------------|--------|-------------------|
| 0 | Plavený kaolin/Pálený kaolin | | | 63,8 | 0V | 79,3 |
| 28 | 120 | 30 | 1% | 63,8 | 28V | 80,5 |
| 29 | 120 | 60 | 1% | 64,7 | 29V | 81,0 |
| 30 | 120 | 120 | 1% | 65,0 | 30V | 80,8 |
| 31 | 120 | 30 | 3% | 63,8 | 31V | 80,0 |
| 32 | 120 | 60 | 3% | 65,1 | 32V | 80,7 |
| 33 | 120 | 120 | 3% | 66,1 | 33V | 81,5 |
| 34 | 120 | 30 | 5% | 64,8 | 34V | 80,0 |
| 35 | 120 | 30 | 10% | 63,4 | 35V | 80,5 |
| 36 | 120 | 60 | 5% | 64,0 | 36V | 80,3 |
| 37 | 120 | 60 | 10% | 63,7 | 37V | 80,4 |
| 38 | 120 | 120 | 5% | 65,2 | 38V | 82,0 |
| 39 | 120 | 120 | 10% | 62,0 | 39V | 79,4 |
| 40 | 150 | 30 | 1% | 65,5 | 40V | 80,7 |
| 41 | 150 | 60 | 1% | 64,9 | 41V | 80,0 |
| 42 | 150 | 120 | 1% | 65,2 | 42V | 80,3 |
| 43 | 150 | 30 | 3% | 65,3 | 43V | 80,8 |
| 44 | 150 | 60 | 3% | 65,3 | 44V | 81,8 |
| 45 | 150 | 120 | 3% | 66,5 | 45V | 82,5 |
| 46 | 150 | 30 | 5% | 65,0 | 46V | 80,8 |
| 47 | 150 | 30 | 10% | 64,7 | 47V | 81,0 |
| 48 | 150 | 60 | 5% | 65,5 | 48V | 82,8 |
| 49 | 150 | 60 | 10% | 66,0 | 49V | 80,9 |
| 50 | 150 | 120 | 5% | 66,4 | 50V | 82,5 |
| 51 | 150 | 120 | 10% | 68,2 | 51V | 83,7 |
| 52 | 180 | 30 | 1% | 65,3 | 52V | 80,8 |
| 53 | 180 | 60 | 1% | 64,7 | 53V | 80,5 |
| 54 | 180 | 120 | 1% | 65,3 | 54V | 81,5 |
| 55 | 180 | 30 | 3% | 66,6 | 55V | 80,2 |
| 56 | 180 | 60 | 3% | 67,0 | 56V | 83,2 |
| 57 | 180 | 120 | 3% | 70,0 | 57V | 86,1 |
| 58 | 180 | 30 | 5% | 66,5 | 58V | 86,1 |
| 59 | 180 | 30 | 10% | 66,9 | 59V | 83,2 |
| 60 | 180 | 60 | 5% | 69,4 | 60V | 84,8 |
| 61 | 180 | 60 | 10% | 68,5 | 61V | 85,7 |
| 62 | 180 | 120 | 5% | 69,3 | 62V | 86,0 |
| 63 | 180 | 120 | 10% | 69,2 | 63V | 85,4 |

4.2.1 Měření pH kyseliny citronové

Hodnota pH je komentovaná i u kyseliny citronové, kdy dochází k pravidelnějšímu trendu díky důkladnějšímu měření. Na grafu 17 doplněný tabulkou 8 je možno vidět stoupající hodnotu pH při použití stejné kyseliny za vyšší teploty a delší doby reakce.



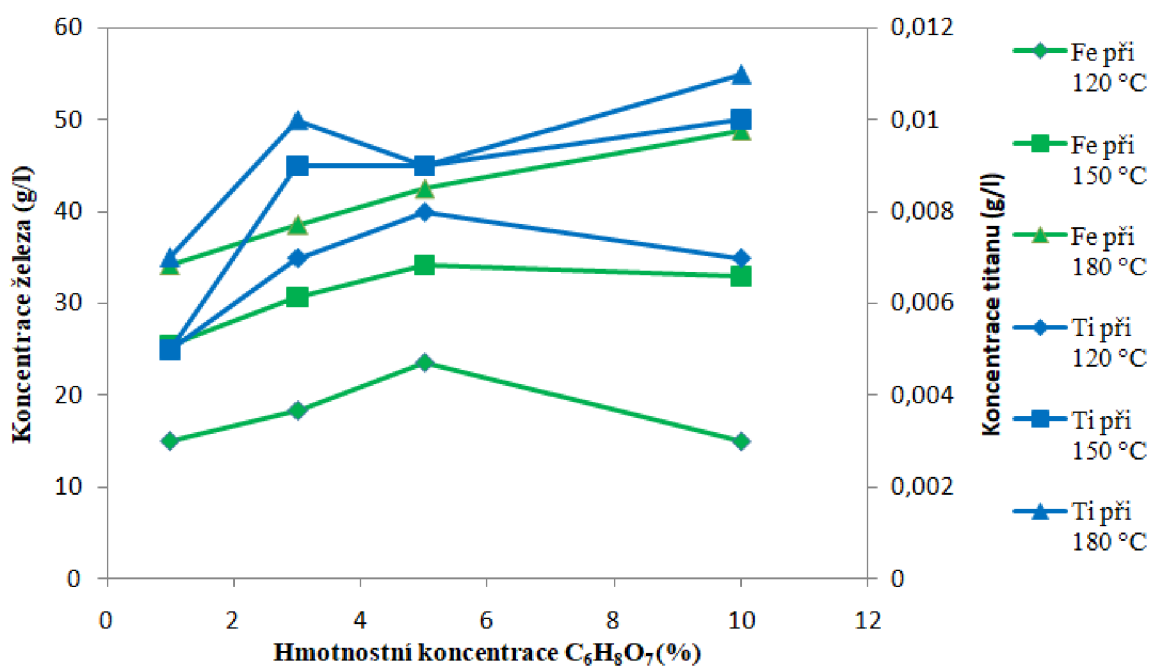
Graf 17: Hodnoty pH roztoků kyselin po autoklávování. První tři sloupce pro 1% kyselinu citronovou, další tři pro 3% kyselinu citronovou, další tři pro 5% kyselinu citronovou a poslední tři pro 10% kyselinu citronovou.

Tabulka 8: Hodnoty pH roztoků kyseliny citronové po autoklávování.

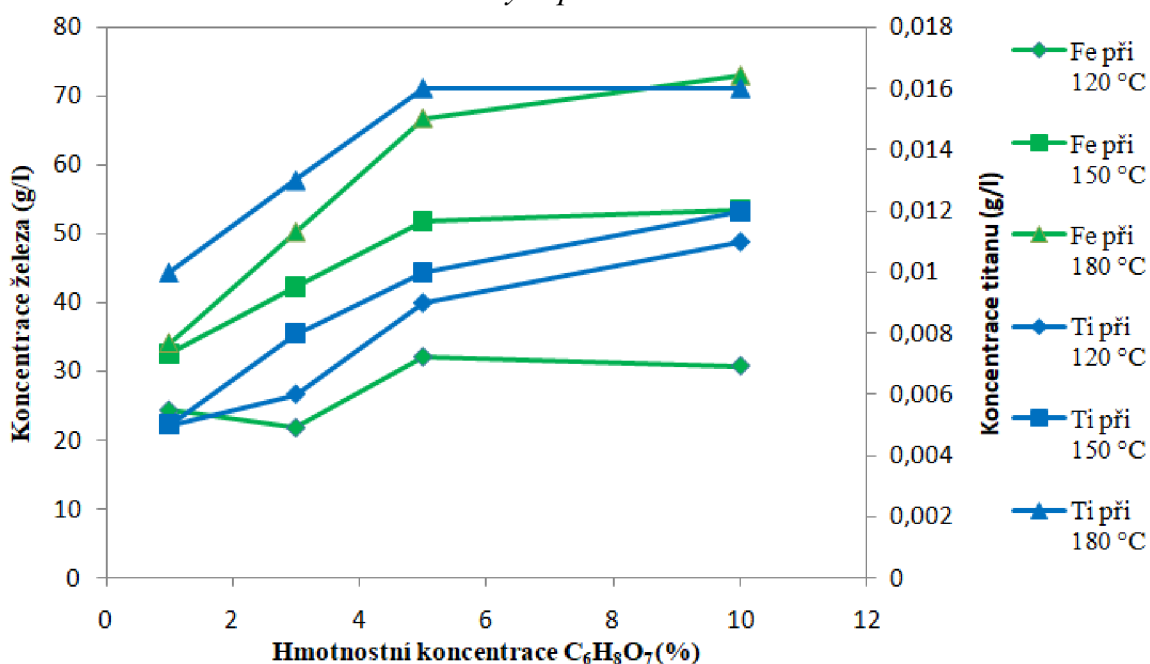
| Teplota (°C) | Kyselina (C ₆ H ₈ O ₇) | 30' | 60' | 120' |
|--------------|--|------|------|------|
| 120 | 1% | 2,29 | 2,35 | 2,39 |
| 150 | 1% | 2,37 | 2,40 | 2,50 |
| 180 | 1% | 2,51 | 2,59 | 2,81 |
| 120 | 3% | 1,99 | 2,04 | 2,09 |
| 150 | 3% | 2,08 | 2,11 | 2,18 |
| 180 | 3% | 2,05 | 2,17 | 2,38 |
| 120 | 5% | 1,91 | 1,88 | 1,91 |
| 150 | 5% | 1,95 | 1,97 | 2,05 |
| 180 | 5% | 1,92 | 2,05 | 2,23 |
| 120 | 10% | 1,70 | 1,71 | 1,74 |
| 150 | 10% | 1,78 | 1,79 | 1,90 |
| 180 | 10% | 1,76 | 1,82 | 1,98 |

4.2.2 Analýza množství extrahovaných nečistot přidavkem kyseliny citronové

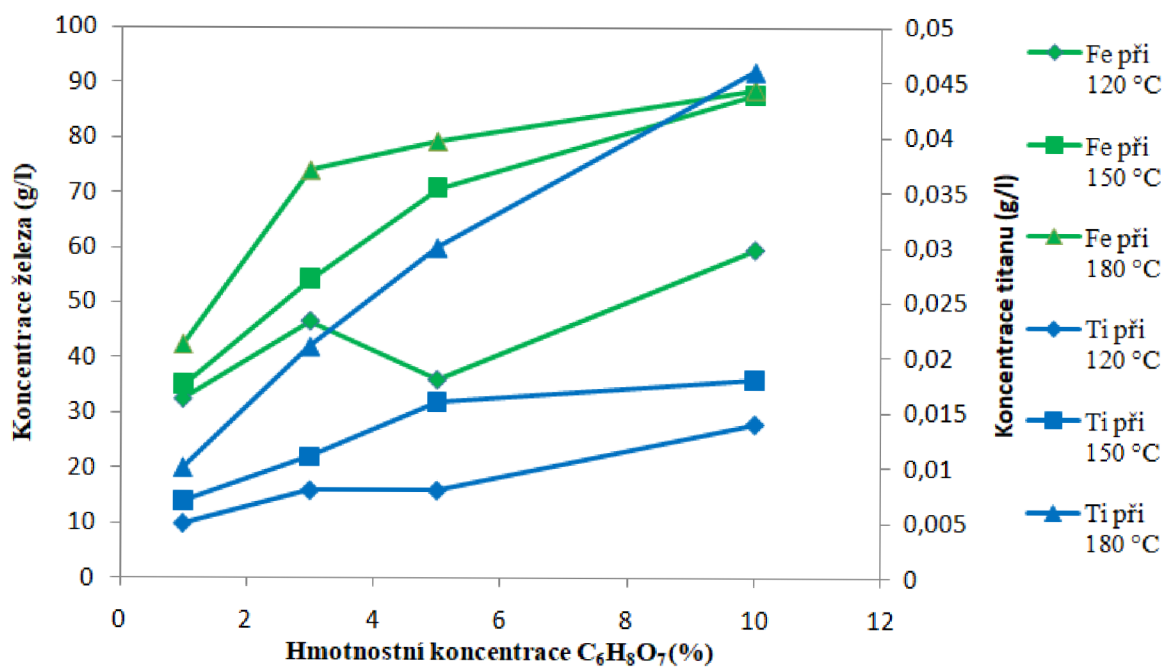
Trendy zvyšující účinnost reakce při vyšší teplotě i délce autoklávování jsou patrné i u roztoků kyseliny citronové. Některé vzorky kaolinu byly po úpravě kyselinou citronovou stále žluté, což nám vysvětluje data získané z ICP. Při použití malých koncentrací kyseliny citronové při nízké teplotě a krátké době reakce se do roztoku extrahovalo malé množství železa oproti vzorkům vykazující větší čistotu. Získaná množství nečistot jsou zobrazeny na grafech 18, 19 a 20.



Graf 18: Množství extrahovaného železa a titanu v roztocích kyseliny citronové autoklávovaných po dobu 30 minut.



Graf 19: Množství extrahovaného železa a titanu v roztocích kyseliny citronové autoklávovaných po dobu 60 minut.



Graf 20: Množství extrahovaného železa a titanu v roztocích kyseliny citronové autoklávovaných po dobu 120 minut.

5 ZÁVĚR

Cílem bakalářské práce bylo ověřit vliv hydrotermálních podmínek na separaci podílů především s obsahem titanu a železa, jako nejvíce barvicí složky, z kaolinové suroviny. Separace byla prováděna extrakční metodou do kyselin s nízkými koncentracemi. Použity byly kyselina sírová a citronová. Experimentálně byla stanovována spodní hranice koncentrace kyselin, která je již dostatečně účinná pro extrakci barvicích složek z kaolinové suroviny. Správně stanovené množství kyseliny (lépe u nižší hranice) pro odstranění zbarvujících složek povede k výhodnému ekonomickému řešení, které by umožnilo zvýšení bělosti produkovaného kaolinu s relativně nízkými náklady.

Dále byla sledována teplota a doba reakce v autoklávu, protože vyhřívání velkých prostorů, kde by mohla reakce probíhat, je jedna z nejvíce energeticky náročných operací podniků.

Pomocí UV-VIS metody s reflektančním modulem byl měřen index bělosti u všech připravených vzorků podrobených autoklávování a také po následném výpalu. Vzorky po autoklávování v roztoku kyseliny sírové byly na pohled v odstínu šedé, zatímco vzorky autoklávované v roztoku kyseliny citronové vykazovaly mírně žluté odstíny. Nejlepších výsledků bylo dosaženo se vzorky při autoklávování v kyselině citronové i sírové při 3% koncentraci extrakčních roztoků. Hodnota indexu bělosti nejlepších vzorků pouze po autoklávování, promytí a následném usušení se pohybovala nad 70% hranicí, což lze považovat za dobrý výsledek. Následným vypálením těchto vzorků se hodnota indexu bělosti zvýšila a v některých případech bylo dosaženo bělosti vyšší než 87 %.

Nejvíce byla separace barvicích látek (Fe, Ti) ovlivněna teplotou a dobou autoklávování. Koncentrace použitého činidla měla vliv pouze do určité koncentrace (3 %), pak už byly výsledky téměř shodné a nezvyšovaly se. Největší teplota, při které autoklávování probíhalo, byla 180 °C, nejdelší doba reakce byla 120 minut. Vzorky, na které bylo působeno roztokem kyselin při 180 °C po dobu 120 minut, dosahovaly nejvyšších bělostí. Aby se našla horní hranice účinnosti, při jaké teplotě a jak dlouho musí reakce probíhat, musel by být proveden další experiment, kde by se v autoklávu nechala směs reagovat delší dobu a za vyšší teploty.

Pro zjištění vyluhovaného množství sledovaných barvicích složek byla použita metoda ICP-OES, bylo zjištěno, že u všech vzorků do roztoku přešel mnohem větší podíl železa, než titanu, to bylo způsobeno použitými činidly a formou, v jaké se daná nežádoucí barvicí složka ve vzorku vyskytuje. Řádově bylo železa extrahovaného v roztoku po autoklávování cca 1000× více než titanu. Z toho je patrné, že nejvíce barvicím prvkem v kaolinové surovině je železo.

Bylo prokázáno, že autoklávování předplaveného kaolinu ve slabých roztocích kyselin při relativně nízkých teplotách a tlacích má významný vliv na výslednou bělost kaolinu. Pokud by tato metoda byla spojena s jinými metodami, které vedou či napomáhají ke zvýšení bělosti kaolinu nebo těmi, které jsou používány při plavícím procesu, bylo by možné očekávat relativně vysoké bělosti. Předpokládá se, že by modulárním skládáním jednotlivých stupňů při bělení kaolinu mohlo být dosaženo bělostí bez výpalu pouze po vysušení až 90 %.

6 SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] HLAVÁČ, Jan, 1981. *Základy technologie silikátů*. Praha: SNTL-Nakladatelství technické literatury. ISBN 978-4-431-53913-1.
- [2] KÜHN, Petr a Vítězslav ZAMARSKÝ, 1984. *Mineralogie systematická: určeno pro posl. hornicko-geolog. fakulty, 1. [roč.]. [Díl] 2., Silikáty*. Ostrava: Vysoká škola báňská. Učební texty vysokých škol.
- [3] FUJISHIMA, Akira, Kazuhito HASHIMOTO a Toshiya WATANABE, 2002. *TiO₂ Fotokatalýza: základy a aplikace*. Praha: Silikátový svaz. ISBN 80-903113-3-4.
- [4] PETRŽELKA, Josef a Václav HANUS, 2013. *Těžba a úprava silikátových surovin*. Praha: Silikátový svaz. ISBN 978-80-86821-71-9.
- [5] HERAINOVÁ, Marcela, 2002. *Keramické suroviny a jejich úprava*. Praha: Silikátový svaz. Učebnice pro střední odborné školy (Silikátový svaz). ISBN 80-903-1132-6.
- [6] MAŠEK, Josef, 2012. *Kaolin na severním Plzeňsku v historických fotografiích a dokumentech*. Plzeň: Starý most. ISBN 978-80-87338-17-9.
- [7] PETRÁNEK, Jan, Jiří BŘEZINA, Eva BŘÍZOVÁ, Jan CHÁB, Jan LOUN a Přemysl ZELENKA, 2016. *Encyklopedie geologie*. Praha: Česká geologická služba. ISBN 978-80-7075-901-1.
- [8] LU, Mang, Guanghua XIA a Wen CAO, 2017. Iron removal from kaolin using thiourea dioxide: Effect of ball grinding and mechanism analysis. *Applied Clay Science*. **143**, 354-361. DOI: 10.1016/j.clay.2017.04.013. ISSN 01691317. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S016913171730176X>
- [9] GILG, H. Albert, Adrian M. HALL, Karin EBERT a Anthony E. FALLICK, 2013. Cool kaolins in Finland. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*. **392**, 454-462. DOI: 10.1016/j.palaeo.2013.09.030. ISSN 00310182. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0031018213004434>
- [10] SURYANARAYANA, C., 2001. Mechanical alloying and milling. *Progress in Materials Science*. **46**(1-2), 1-184. DOI: 10.1016/S0079-6425(99)00010-9. ISSN 00796425. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0079642599000109>
- [11] GREENWOOD, N, František JURŠÍK a Alan EARNSHAW. 1993. *Chemie prvků*. 1. vyd. Praha: Informatorium. ISBN 80-854-2738-9.
- [12] HANYKÝŘ, Vladimír a Jaroslav KUTZENDÖRFER, 2008. *Technologie keramiky*. Praha: Silikátový svaz. ISBN 978-80-86821-48-1.
- [13] DOLNÍČEK, Zdeněk a Petr SULOVSÝ, 2013. *Laboratorní metody výzkumu*. Olomouc: Univerzita Palackého v Olomouci. ISBN 978-80-244-3833-7.
- [14] SOKOLÁŘ, Radomír, 2012. *Žárovzdorné jíly v ČR a metodika posuzování jejich vlastností*. Brno: Akademické nakladatelství CERM. ISBN 978-80-7204-817-5.
- [15] ŠULCOVÁ, Petra a Žaneta DOHNALOVÁ, 2015. *Anorganické pigmenty, vlastnosti a metody hodnocení*. Pardubice: Univerzita Pardubice. ISBN 978-80-7395-947-0.
- [16] GONZALEZ, J a M DELCRUIZ, 2006. Bleaching of kaolins and clays by chlorination of iron and titanium. *Applied Clay Science*. **33**(3-4), 219-229. DOI: 10.1016/j.clay.2006.05.001. ISSN 01691317. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S016913170600072X>
- [17] MUSIAŁ, Izabela, Edmund CIBIS a Waldemar RYMOWICZ, 2011. Designing a process of kaolin bleaching in an oxalic acid enriched medium by *Aspergillus niger*

- cultivated on biodiesel-derived waste composed of glycerol and fatty acids. *Applied Clay Science*. **52**(3), 277-284. DOI: 10.1016/j.clay.2011.03.004. ISSN 01691317. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0169131711000974>
- [18] HOSSEINI, Mohammad Raouf a Ali AHMADI, 2015. Biological beneficiation of kaolin: A review on iron removal. *Applied Clay Science*. **107**, 238-245. DOI: 10.1016/j.clay.2015.01.012. ISSN 01691317. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0169131715000204>
- [19] BERTOLINO, Luiz Carlos, Alexandre Malta ROSSI, Rosa Bernstein SCORZELLI a Maurício Lenardo TOREM, 2010. Influence of iron on kaolin whiteness: An electron paramagnetic resonance study. *Applied Clay Science*. **49**(3), 170-175. DOI: 10.1016/j.clay.2010.04.022. ISSN 01691317. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S016913171000133X>
- [20] WEISS, Zdeněk a Miloš KUŽVART, 2005. *Jílové minerály: jejich nanostruktura a využití*. Praha: Karolinum. ISBN 80-246-0868-5.
- [21] NOSKOVÁ, Magdaléna, 2011. *Využití simultánní TG-DTA v silikátové technologii* [online]. Brno [cit. 2018-02-17]. Dostupné z: <http://www.chempoint.cz/vyuziti-simultanni-tg-dta-v-silikatove-technologie>
- [22] YAHAYA, Sani, 2011. *Bacterial Removal of Iron Impurities to Increase the Quality and Value of Industrial Minerals*. Newcastle, United Kingdom. Disertace. School of civil Engineering & Geosciences, Newcastle university.
- [23] ČSN 72 1089, *Stanovení absolutní bělosti keramických surovin*, 2015. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví.
- [24] *Phyllosilicates* [online], 1997. Colgate University [cit. 2018-04-14]. Dostupné z: <http://classes.colgate.edu/rapril/geol201/summaries/silicates/phyлло.htm>
- [25] *Využití simultánní TG-DTA v silikátové technologii* [online], 2011. Brno [cit. 2018-04-14]. Dostupné z: <http://www.chempoint.cz/vyuziti-simultanni-tg-dta-v-silikatove-technologie>
- [26] *Evidovaná ložiska nerostů České republiky* [online], [cit. 2018-04-14]. Dostupné z: http://geologie.vsb.cz/loziska/loziska/loziska_cr.html
- [27] *World Kaolin Producing Countries* [online], 2012. [cit. 2018-04-14]. Dostupné z: <https://www.mapsofworld.com/minerals/world-kaolin-producers.html>
- [28] *Severní Plzeňsko netradičně* [online], [cit. 2018-04-14]. Dostupné z: <http://www.cyklotoulky.cz/oblíbené-trasy/severni-plzensko-netradicne>
- [29] *Technický popis zařízení: Sedimentační nádrž s obvodovým pohonem* [online], 2015. [cit. 2018-04-14]. Dostupné z: <http://www.inkos.cz/vyrobní-program/chci-hledat-podle-zarizeni/dosazovací-a-usazovací-nadrže-s-pojezdovým-mostem>
- [30] Hydrocyclone for pre-filtering of irrigation water, 2004. *Scientia Agricola*. 1999, **2**(61), 134-140. DOI: <http://dx.doi.org/10.1590/S0103-90162004000200002>. ISSN 1678-992X. Dostupné také z: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0103-90162004000200002
- [31] *Zitex s.r.o.: Kalolisy* [online], Lomnice nad Popelkou [cit. 2018-04-14]. Dostupné z: <https://www.zitex-filtry.cz/filtrace-a-technicka-konfekce/filtracni-plachetky/kalolisy/>
- [32] *Kaolin sedlec Ia* [online], 2008. [cit. 2018-04-14]. Dostupné z: <http://www.sedlecky-kaolin.cz/cz/vyroby-a-sluzby/kaolin-sedlec-ia.htm>
- [33] *Marin mineral: Anatase* [online], [cit. 2018-04-14]. Dostupné z: <http://www.marinmineral.com/anatase.html>
- [34] *Natural history museum of Utah: Rutile* [online], [cit. 2018-04-14]. Dostupné z: <https://nhmu.utah.edu/collections/rutile-0>
- [35] WHITE, Claire E., Gordon J. KEARLEY, John L. PROVIS a Daniel P. RILEY, 2013. Structure of kaolinite and influence of stacking faults: Reconciling theory and

- experiment using inelastic neutron scattering analysis. *The Journal of Chemical Physics*. **138**(19), 194501-. DOI: 10.1063/1.4804306. ISSN 0021-9606. Dostupné také z: <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.4804306>
- [36] TOKARSKÝ, Jonáš, Pavla ČAPKOVÁ a Jaroslav V. BURDA, 2012. Structure and stability of kaolinite/TiO₂ nanocomposite: DFT and MM computations. *Journal of Molecular Modeling*. **18**(6), 2689-2698. DOI: 10.1007/s00894-011-1278-y. ISSN 1610-2940. Dostupné také z: <http://link.springer.com/10.1007/s00894-011-1278-y>
- [37] KLOUDA, Pavel, 2016. *Moderní analytické metody*. Třetí, upravené vydání. Ostrava: Pavel Klouda - nakladatelství Pavko. ISBN 978-80-86369-22-8.
- [38] HPST, s.r.o. [online], 2017. Praha 9 [cit. 2018-05-07]. Dostupné z: <http://hpst.cz/sites/default/files/images/agilent-cary-60/cal2cary60.jpg.jpg>
- [39] *Slide player* [online], 2018. SlidePlayer.cz [cit. 2018-05-09]. Dostupné z: <http://slideplayer.cz/slide/4169252/13/images/4/Inductively+Coupled+Plasma.jpg>

7 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK

| | |
|---------|---|
| EDS | Detektor rentgenového záření u elektronové mikroskopie (Energy dispersive spectrometer) |
| TG | Termogravimetrie |
| DTA | Diferenční termická analýza |
| TG-DTA | Spojení obou výše popsaných metod |
| PMMA | Polymethylmetakrylát |
| UV-VIS | Ultrafialovo-viditelná spektroskopie |
| ICP-OES | Optická emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem |
| ppb | parts per billion (miliardtiny) |
| ppt | parts per trillion |