

Mikrovlnná kalcinace kaolinu

Martin Beck

Bakalářská práce
2012



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická
Ústav inženýrství ochrany životního prostředí
akademický rok: 2011/2012

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Martin BECK**
Osobní číslo: **T09712**
Studijní program: **B 2808 Chemie a technologie materiálů**
Studijní obor: **Inženýrství ochrany životního prostředí**

Téma práce: **Mikrovlnná kalcinace kaolínu**

Zásady pro vypracování:

1. Provedte literární studii týkající se přípravy kalcinovaného kaolínu a jeho využití.
2. Provedte studii vlivu doby a teploty (energie) na vlastnosti připraveného mikrovlnně kalcinovaného kaolínu.
3. Vyhodnoťte optimální podmínky přípravy kalcinovaného kaolínu, a výsledky kriticky zhodnoťte.

Rozsah diplomové práce:

Rozsah příloh:

Forma zpracování diplomové práce: **tištěná/elektronická**

Seznam odborné literatury:

1. **Marcela Herainová: Žáruvzdorné materiály. Praha TRS, 2003**

2. **Jiří Konta: Keramické a sklářské suroviny. Praha Univerzita Karlova, 1982**

Vedoucí diplomové práce:

Ing. Roman Slavík, Ph.D.

Ústav inženýrství ochrany životního prostředí


Datum zadání diplomové práce:

13. února 2012

Termín odevzdání diplomové práce:

18. května 2012

Ve Zlíně dne 13. února 2012



doc. Ing. Roman Čermák, Ph.D.
děkan



doc. Mgr. Marek Koutný, Ph.D.
ředitel ústavu

Příjmení a jméno: Beck Martin

Obor: ÚIOZP

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

- beru na vědomí, že odevzdáním diplomové/bakalářské práce souhlasím se zveřejněním své práce podle zákona č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, bez ohledu na výsledek obhajoby¹⁾;
- beru na vědomí, že diplomová/bakalářská práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému dostupná k nahlédnutí, že jeden výtisk diplomové/bakalářské práce bude uložen na příslušném ústavu Fakulty technologické UTB ve Zlíně a jeden výtisk bude uložen u vedoucího práce;
- byl/a jsem seznámen/a s tím, že na moji diplomovou/bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, zejm. § 35 odst. 3²⁾;
- beru na vědomí, že podle § 60³⁾ odst. 1 autorského zákona má UTB ve Zlíně právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona;
- beru na vědomí, že podle § 60³⁾ odst. 2 a 3 mohu užit své dílo – diplomovou/bakalářskou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití jen s předchozím písemným souhlasem Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše);
- beru na vědomí, že pokud bylo k vypracování diplomové/bakalářské práce využito softwaru poskytnutého Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně nebo jinými subjekty pouze ke studijním a výzkumným účelům (tedy pouze k nekomerčnímu využití), nelze výsledky diplomové/bakalářské práce využít ke komerčním účelům;
- beru na vědomí, že pokud je výstupem diplomové/bakalářské práce jakýkoliv softwarový produkt, považují se za součást práce rovněž i zdrojové kódy, popř. soubory, ze kterých se projekt skládá. Neodevzdání této součásti může být důvodem k neobhájení práce.

Ve Zlíně 18.5.2011



¹⁾ zákon č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, § 47 Zveřejňování závěrečných prací:

(1) Vysoká škola nevýdělečně zveřejňuje disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce, u kterých proběhla obhajoba, včetně posudků oponentů a výsledku obhajoby prostřednictvím databáze kvalifikačních prací, kterou spravuje. Způsob zveřejnění stanoví vnitřní předpis vysoké školy.

(2) *Disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce odevzdané uchazečem k obhajobě musí být též nejméně pět pracovních dnů před konáním obhajoby zveřejněny k nahlížení veřejnosti v místě určeném vnitřním předpisem vysoké školy nebo není-li tak určeno, v místě pracoviště vysoké školy, kde se má konat obhajoba práce. Každý si může ze zveřejněné práce pořizovat na své náklady výpisy, opisy nebo rozmnoženiny.*

(3) *Platí, že odevzdáním práce autor souhlasí se zveřejněním své práce podle tohoto zákona, bez ohledu na výsledek obhajoby.*

²⁾ *zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, § 35 odst. 3:*

(3) *Do práva autorského také nezasahuje škola nebo školské či vzdělávací zařízení, užije-li nikoli za účelem přímého nebo nepřímého hospodářského nebo obchodního prospěchu k výuce nebo k vlastní potřebě dílo vytvořené žákem nebo studentem ke splnění školních nebo studijních povinností vyplývajících z jeho právního vztahu ke škole nebo školskému či vzdělávacího zařízení (školní dílo).*

³⁾ *zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, § 60 Školní díla:*

(1) *Škola nebo školské či vzdělávací zařízení mají za obvyklých podmínek právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla (§ 35 odst. 3). Odpirá-li autor takového díla udělit svolení bez vážného důvodu, mohou se tyto osoby domáhat nahrazení chybějícího projevu jeho vůle u soudu. Ustanovení § 35 odst. 3 zůstává nedotčeno.*

(2) *Není-li sjednáno jinak, může autor školního díla své dílo užít či poskytnout jinému licenci, není-li to v rozporu s oprávněnými zájmy školy nebo školského či vzdělávacího zařízení.*

(3) *Škola nebo školské či vzdělávací zařízení jsou oprávněny požadovat, aby jim autor školního díla z výdělku jím dosaženého v souvislosti s užitím díla či poskytnutím licence podle odstavce 2 přiměřeně přispěl na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložily, a to podle okolností až do jejich skutečné výše; přitom se přihlídně k výši výdělku dosaženého školou nebo školským či vzdělávacím zařízením z užití školního díla podle odstavce 1.*

ABSTRAKT

Cílem této bakalářské práce bylo provést studii kalcinace kaolinu pomocí mikrovlnného ohřevu. Při experimentech mikrovlnné kalcinace kaolinu byly sledovány ztráty žiháním vzorků a teplota v mikrovlnné troubě. Výsledný produkt byl analyzován infračervenou spektroskopií pro ověření funkčnosti experimentu.

Klíčová slova:

kaolin, kaolinit, metakaolin, kalcinace, mikrovlnný ohřev, ztráty žiháním, infračervená spektroskopie

ABSTRACT

Purpose of this bachelor thesis was to carry out a study about preparation of metakaoline by microwave heating of kaolin. During experiments were observed loss on ignition of samples and temperature in microwave oven. Final product was analysed by infrared spectroscopy for certification of experiment functionality.

Keywords:

kaolin, china clay, kaolinite, metakaolin, calcination, microwave heating, loss on ignition, infrared spectroscopy

Dovoluji si zde poděkovat vedoucímu této práce panu Ing. Romanu Slavíkovi, Ph.D, za odborné vedení, cenné rady a čas, který mi v průběhu zpracování této práce věnoval.

OBSAH

ÚVOD	8
I TEORETICKÁ ČÁST	9
1 JÍLOVÉ MINERÁLY	10
2 KAOLIN	13
3 KAOLINIT	15
4 MIKROVLNNÝ OHŘEV	17
II PRAKTICKÁ ČÁST	20
5 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	21
5.1 POUŽITÉ MATERIÁLY A ZAŘÍZENÍ	21
5.2 MIKROVLNNÁ KALCINACE KAOLINU	21
5.3 STUDIUM VZORKŮ POMOCÍ INFRAČERVENÉ SPEKTROSKOPIE	22
6 VÝSLEDKY A DISKUZE	23
6.1 MIKROVLNNÁ KALCINACE KAOLINU	23
6.2 ANALÝZA VZORKŮ INFRAČERVENOU SPEKTROSKOPÍÍ	29
ZÁVĚR	35
SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	36
SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK	38
SEZNAM OBRÁZKŮ	39
SEZNAM TABULEK	40

ÚVOD

Kaolin je hornina, jejíž základní složkou je jílový minerál kaolinit. Tato hornina má velmi široké využití v řadě průmyslových odvětví: výroba keramických a žáruvzdorných materiálů, je využívána také jako přísada do papíru a plastů. Ve stavebnictví hraje velmi důležitou roli materiál, který vzniká zahříváním kaolinu na teploty mezi 500-900 °C. Při těchto teplotách dochází k dehydroxylaci a odštěpí se vázaná voda, také se rozpadá vrstevnatá struktura kaolinitu. Vzniklý materiál má neuspořádanou amorfní strukturu a je označován jako metakaolin. V současnosti je metakaolin nejvíce využíván ve stavebnictví při výrobě nových typů cementářských směsí. Nicméně, energetické nároky na výrobu jak metakaolinu, tak cementu jsou poměrně vysoké.

Cílem této práce je provedení kalcinace kaolinu pomocí mikrovlnného ohřevu, který by měl být energeticky výhodnější alternativou dnešní kalcinace v muflových nebo rotačních pecích. Druhým cílem je analýza vzniklých produktů a zhodnocení účinnosti celého procesu kalcinace.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 JÍLOVÉ MINERÁLY

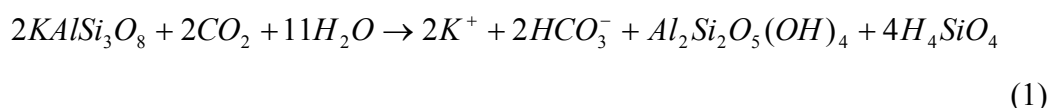
Jílové minerály, mezi které řadíme kaolin, mají schopnost měnit tvar po smíšení s vodou na tvárnivé těsto díky působení vnějších sil. Těchto vlastností využívá keramický průmysl. Tvar se zachovává i po působení vnějších sil i po zvýšení teploty. Tuto vlastnost mají ty jílové materiály, které se vyskytují jako vodou snadno rozpojitelné agregáty a mají lupínkovitý tvar krystalů, nebo oddělené části krystalů a vhodné sorbované ionty. Avšak rozhodujícím faktorem pro plastičnost je vzájemné působení kapalné a pevné fáze. Povrch jílových materiálů je značně hydrofilní a absorbuje molekuly vody, které pak vytvářejí silné vodní filmy. Voda je pak vázána k povrchu pevně, tím pádem se tvárnivé těsto chová jako pevná hmota.[1]

Hlavním znakem jílových sedimentů je vysoká koncentrace částic pod 4 μ m (pelity). Jílové materiály jsou také nejrozšířenější součásti reziduálních hornin, které vznikly chemickou destrukcí vhodných silikátových hornin, neprodělaly transport a v jejichž profilech lze sledovat přímý vztah k čerstvé zdrojové hornině. Mezi nejvýznamnější reziduální horniny patří kaoliny a laterity. Skoro veškeré jíly a kaoliny s vysokou plastičností jílové hmoty náleží geologickým stářím do čtvrtohor, třetihor a druhohor. Jílové a lutinové sedimenty vzniklé v období druhohor nebo karbonu mohou mít vlivem stlačení a dalších diagenetických procesů (např. rekrystalizace, rozpouštění, dehydratace, absorpce, deformace, oxidace, redukce) sníženou pórovitost a tím redukovanou plastičnost, kterou můžeme navodit rozemletím. Takové sedimenty se v praxi označují jako lupky, v angličtině claystones. Na druhé straně hutné jíly až jílovce zahrnují vysokoteplotní kaolinitové sedimenty, které ve vodě obtížně dispergují a mezi nimiž mohou být kaolinitové jíly o značně velké pórovitosti. Těchto hutných jíků a jílovců se hojně využívá jako žáruvzdorných surovin, zejména pro jejich chemické a nerostné složení, jelikož jsou charakteristické vysokou koncentrací Al_2O_3 , který nacházíme hlavně v kaolinitu. Důležitou vlastností těchto jíků je také to, že po výpalu vytváří tvrdou hmotu, ve které se vyskytuje nová důležitá fáze mullit ($Al_{4+2x}Si_{2-2x}O_{10-x}$ kde $x = 0,17$ až $0,59$). Tato vypálená hmota se dá použít jako ostřívo do žáruvzdorných materiálů.[1]

Vznik jílových materiálů může být ovlivněn různými geologickými faktory. Část jílové hmoty vznikla v některých oblastech pomocí hydrotermálních procesů. Ale celková přeměna primárních minerálů na jílové minerály spadá do procesů fyzikálního rozpadu a chemické

přeměny hornin. Všeobecně můžeme brát v úvahu pět na sobě nezávislých faktorů, které mají vliv na složení reziduálních hornin. A to klima, topografie, organismy, matečná hornina a čas. Poměr mezi intenzitou fyzikálního rozpadu a intenzitou chemické přeměny je závislý na množství absorbované sluneční energie, tj. na poloze zemského povrchu vůči Slunci, dále na výsledném klimatu, množství vodních srážek, na tektonické aktivitě, na složení vystavených hornin a na době působení těchto vlivů.[7]

Samotný vznik většiny jílových materiálů je důsledkem přeměny primárních silikátů nebo vulkanického skla vlivem fyzikálních a chemických procesů za přítomnosti vody v blízkosti zemského povrchu. Primární rozklad minerálů je urychlován některými ve vodě rozpuštěnými látkami, jako je například oxid uhličitý a huminové kyseliny, které zvyšují kyselost vody. Konkrétněji atmosférický CO_2 zrychluje rozklad draselného živce během hydrolyzy a tvorbu kaolinitu asi trojnásobně. Tento proces je v přírodě běžný a při dobré vodní drenáži kaolinit vzniká podle rovnice (1).[1]



Horninové silikáty jsou během zvětrávání různě chemicky stabilní, což závisí na rozdílných vazebních silách mezi kationty a kyslíkem. Nejsilnější vazba v silikátech je mezi křemíkem a kyslíkem, protože je nejkovalentnější a pohybuje se okolo $13 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Hliník tvoří s kyslíkem převážně kovalentní vazbu, je však přibližně o 35-40 % slabší než vazební síla Si-O. Vazební síla mezi kyslíkem a hliníkem v oktaedrech je silnější asi o 5 % než v tetraedrech. Můžeme tedy tvrdit, že čím víc vazeb Si-O má silikát při zvětrávání, tím je stabilnější.[1]

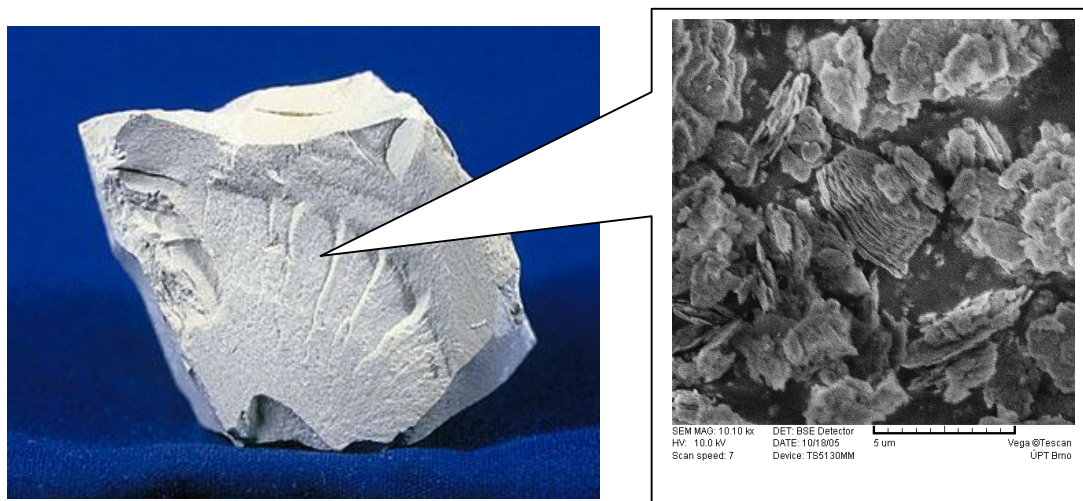
Při tvorbě jílových minerálů vzniká polymerizací charakteristická krystalová struktura hydroxidu hlinitého. Tato polymerizace probíhá lépe v alkalickém prostředí při ideálním poměru $\text{Al} : \text{OH} \sim 1 : 3$. Za podmínek jako jsou tyto se vytváří krystalický polymer $\text{Al}(\text{OH})_3$, a to jako gibbsit nebo bayerit. Postupem polymerizace monomeru $\text{Al}(\text{OH})_3$ vzniká základní oktaedrická síť. Tato oktaedrická síť je s velkou pravděpodobností prvotním uspořádaným útvarem při rozkladu živců a jiných křemičitanů hlinitých. Minerály patřící do skupiny kaolinitů v přírodě nejlépe krystalizují ve slabě alkalickém nebo v nepříliš kyselém prostředí. Když dochází během polymerizace ke tvorbě dvojrozměrných oktaedrických sítí, zároveň se tvoří také křemíkokyslíkové tetraedry v monomolekulárním dispersním stavu,

které jsou tedy nepolymerizované, ale připravené k vrstvené polymerizaci vlivem gibbsitových sítí. Jelikož hliník se vyznačuje amfoterní povahou, je třeba, aby úlohu příznivého působení pH na monomolekulární disperzi křemíkokyslíkových tetraedrů převzaly ve vodném prostředí ionty alkálií nebo alkalických zemin.[1]

2 KAOLIN

Slovo kaolin pochází z čínského slova „Kaoling“, které označuje kopce u Jauchau Fu v provincii Kiangsi, kde se těží již od roku 210 před n.l. [1]

Kaolin (na obrázku 1) je bílá nebo světle zbarvená nepevněná a neplastická reziduální hornina, v jejíž jílové složce je minerál kaolinit zastoupen více než z 80 %. Obsahuje vždy křemen, dále může obsahovat ostatní jílové minerály, slídy, živce a další co podle povahy mateřské horniny. V geologické literatuře se rozděluje kaolin na kaoliny primární neboli reziduální, které mají přímý vztah ke své zdrojové hornině a většinou mají zděděné znaky původní struktury a textury, ale také na kaoliny sedimentární neboli sekundární, které se vyskytují jako sedimentární tělesa a patří do sedimentární řady: kaolinitový jíl – prach – písek – štěrk. Důležitou podmínkou je, aby přírodní kaoliny obsahovaly dostatek kvalitní plastické hmoty, kterou po úpravě lze oddělit, čímž vzniká bílý materiál s horní velikostí zrna 20 μm . Takovýto materiál nazýváme výplav. Podle bohatosti kaolinu na obsah výplavu se kaoliny dělí na bohaté (s výplavem nad 35%), středně bohaté (s výplavem 20 až 35 %) a chudé (s výplavem 12 až 20 %). Kaoliny obsahující méně než 12 % částic s horní velikostí zrna 20 μm jsou v praxi nevyužitelné. [1,2]



Obr. 1. Kaolin a jeho struktura pozorovaná skenovacím elektronovým mikroskopem.

Ložiska kaolinu mohou vznikat trojím způsobem, zejména zvětráváním (kaolinizací) z různých hornin bohatých živcem (zvláště žuly, pegmatity, arkózy), nebo také hydrotermálním rozkladem těchto hornin, popřípadě rozrušením, přemístěním a opětovným usazením materiálu dřívějších složek. Nejdůležitější jsou ložiska prvního typu. Jejich vznik je možný za určitých klimatických i topografických podmínek a za kyselé půdní reakce. Kaolinizace je

dále usnadňována účinky kyseliny sírové, uvolňované při rozkladu sulfidů (siričků), nebo huminovými kyselinami z rašeliništních vod. [2]

Těžba kaolinu se provádí většinou povrchově otevřenými jámami, nicméně pokud se ložisko kaolinu nachází pod mocným nadložním sedimentem (nad 40 metrů), je nutno provádět těžbu šachtou. Povrchová těžba se provádí bagry. Následně je vytěžený materiál dopraven do úpravny surový, nebo lze použít důlní hydromonitory a získaná zahuštěná vodní suspenze je odsávána do homogenizačních sil a odtud putuje do úpravny. Výtěžnost komerčně využitelného produktu se pohybuje mezi patnácti až padesáti hmotnostními procenty, avšak nejčastěji dosahuje 25 % z původní suroviny. Ve vzácných případech se výtěžnost blíží 100 %, takovýto typ sedimentárních kaolinů se vyskytuje v Georgii, USA. Těžbu komplikuje skutečnost, že reziduální kaoliny jsou běžně pokryty různě mocnými mladšími sedimenty, které často obsahují jílový a klastický materiál z erodovaných kaolinových profilů. Pro určení stáří eroze nebo procesu kaolinizace, je potřeba stanovit i geologické stáří nadložních sedimentů, které má pro takovouto analýzu nemalý význam. Ale ve většině případů jsou nadložní sedimenty velmi mladé, a to tercierní nebo kvarterní.[1]

Česká republika je na ložiska kaolinu jednou z nejbohatších zemí. Vyskytuje se především na Karlovarsku, Kadaňsku, Podbořaňsku, Znojemsku a Plzeňsku, ale lze jej nalézt i v oblastech Chebské či Třeboňské pánve.[3]

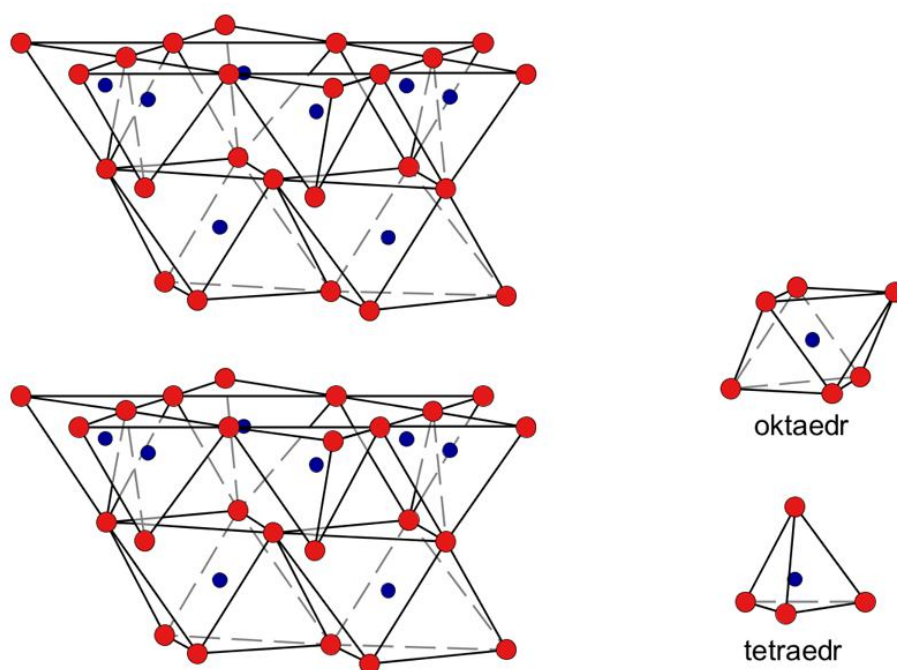
Největší uplatnění kaolin nalézá jako plnidlo do papíru, a to jako plniva pro natírání povrchu. Dále se kaolin používá jako vysoce hlinitý žáruvzdorný materiál a pojivo žáruvzdorných výrobků. Poté následuje využití v gumárenském a kabelovém průmyslu a při výrobě plastů, například gramofonových desek. Na čtvrtém místě v četnosti využití kaolinu je průmysl keramický (výroba porcelánu, technické keramiky, dlaždic a sanitní keramiky). Na kaolin lze narazit i v kosmetickém (výroba past a mastí), farmaceutickém nebo potravinářském průmyslu a při výrobě insekticidů. Kaolin se dá využít i v chemickém průmyslu jako katalyzátor, absorbent a adhezivo. A v neposlední řadě se dá využít jako výchozí surovina pro výrobu umělého zeolitu. Podle použití jsou na tuto surovinu kladeny různé nároky.[1,3]

Technologická vhodnost kaolinu se posuzuje podle vlastností získaného plaveného kaolinu. V ČR jsou kaoliny rozděleny podle použitelnosti na kaolin pro výrobu porcelánu a jemné keramiky (KJ), na kaolin pro keramický průmysl (KK), na kaolin pro papírenský průmysl (KP), na kaolin titaničitý (KT) a na kaolin živcový (KZ).[3]

3 KAOLINIT

Hmota kaolinu je charakteristická vysokou koncentrací minerálu kaolinit. Jedná se o trojklonný jílový minerál ze skupiny hlinitých křemičitanů o sumárním složení $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$. (39,5 % Al_2O_3 , 46,5 % SiO_2 , 13,9 % ztráty žháním). Barva kaolinitu je bílá nebo mírně nažloutlá, lesk je matně zemitý a štěpnost je dokonalá. Krystalky kaolinitu mají povětšinou pseudohexagonální tvar.[4]

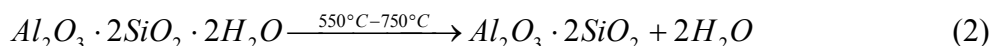
Struktura kaolinitu je tvořena základním dvojrstevným motivem, který je stavěn tak, že oktaedry s centrálním hliníkem se paralelně přikládají na vrstvu tetraedrů s centrálním křemíkem. V základním dvojrsteví se střídají postupně nad sebou vrstvy tvořené kyslíky, hydroxidy a hliníkem (viz. obr. 2) a tloušťka tohoto základního dvojrsteví je 0,71-0,72 nm. Struktura kaolinitu je znázorněna na obrázku 2.[5]



Obr. 2. Uspořádání vrstevnaté struktury kaolinitu

Před použitím kaolinitu v některých aplikacích je třeba ho upravit zahříváním. Tato úprava se nazývá dehydratace neboli kalcinace. Kalcinace probíhá nejprve v intervalu cca 550 až 750 °C, kde dochází k dehydroxylaci, tedy ke ztrátě vázané vody v kaolinitu (2). Zároveň se naruší hlinitanové oktaedry tohoto jílového minerálu tak, aby vznikly hlinitanové tetraedry. V důsledku tohoto narušení vzniká ze stabilního jemně krystalického kaolinitu nestabilní a nekrystalický metakaolin. Zastoupení většího množství tetraedrů znamená pro metakaolin větší aktivitu.[4,5,6]

Chemický proces kalcinace kaolinitu a vznik metakaolinu lze zapsat rovnicí:



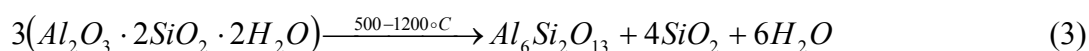
Metakaolin je využíván jako příměs do betonů, jeho přidáním se zlepšují jeho fyzikální a mechanické vlastnosti, čímž se snižuje spotřeba cementu. V betonu totiž dochází ke zjemnění pórové struktury, a tím se snižuje propustnost betonu a rychlost pronikání škodlivých iontů. Tyto aspekty napomáhají ke zvýšení odolnosti betonu. Metakaolin tak v praxi může částečně nahradit jiné dražší příměsi betonu, jako například mikrosiliku. Jako další výhoda metakaolinu jako příměsi do betonu je snížení expanze betonu v důsledku alkalické reakce, potlačení tvorby výkvětů a také nárůst odolnosti proti agresivním roztokům (sírany a chloridy). Jeden z dalších přínosů je téměř bílá barva metakaolinu. Avšak nevýhodou metakaolinu přidaného do betonu je snížení zpracovatelnosti pro vyšší potřebu záměsové vody.[7]

Jelikož při ohřevu nemusí vznikat pouze metakaolin, který je cílem této práce, je nutné teplotu kalcinace optimalizovat tak, aby vznikalo co nejméně nebo žádná vysokoteplotní fáze. Pokud teplota výpalu přesáhne 900 °C, vznikne krystalický mullit ($Al_6Si_2O_{13}$) nebo spinel ($MgAl_2O_4$) a amorfní oxid křemičitý (SiO_2). Změny struktury kaolinitu v průběhu výpalu jsou zaznamenány v tabulce č. 1.[6,7]

Tab. 1. Změny ve struktuře kaolinitu během výpalu

Stupeň	Teplota (°C)	Strukturní změna
I.	do 180	ztráta povrchové a adsorbované vody
II.	180-500	dehydroxylace jílové struktury
III.	600-800	zničení vazeb a zánik jílové struktury
IV.	900-1000	vznik nové vysokoteplotní fáze (mullit)

Chemická reakce přeměny kaolinitu na mullit:



4 MIKROVLNNÝ OHŘEV

Mikrovlny jsou elektromagnetické vlny o frekvenci řádově několik GHz, ovšem nejčastější použití má frekvence 2450 MHz. Toto záření je neionizační, nedestruktivní a nízkoenergetické (energie se pohybuje okolo 10^{-3} eV), proto není při nízkých výkonech nebezpečné pro živé organismy. Mikrovlny většinou materiálů, jako je například vzduch, sklo, plasty nebo nepolární látky, pronikají, jako světlo proniká sklem. Avšak jsou i materiály, které mikrovlny pohlcují, například polární látky, jako je voda. U těchto látek v důsledku pohlcení dochází k přeměně energie na teplo. Existují materiály, u kterých nedochází ani k pronikání ani k pohlcení, ale k odrazu mikrovln, jako je tomu například u kovových materiálů. Na principu odrazu mikrovln je založena funkce radaru, který byl prvním využitím mikrovln. Aby nedocházelo k úniku mikrovln z mikrovlnné trouby, je třeba odborným způsobem tento problém ošetřit, a to oplechováním celé trouby. Při pohledu na kuchyňskou mikrovlnnou troubu je patrné, že přední dvířka nejsou zcela zaplechována. To však není chybné řešení, jelikož mikrovlny mají vlnovou délku 12,2 cm a nemohou těmito malými otvory uniknout. [8,9]

Samotná funkce mikrovlnné trouby je následující. Mikrovlny jsou generovány magnetronem a poté putují vlnovodem do prostoru trouby určenému k ohřívání tělesa. Následně dochází k rozptylu mikrovln, které se odrážejí od kovových stěn, až se vytvoří mikrovlnné pole. Absorpční materiály mikrovlny pohlcují a mění je na tepelnou energii. Jestliže se v mikrovlnném poli vyskytne nízkoabsorpční, nebo dokonce neabsorpční materiál, nedochází k pohlcení mikrovln, ale ke zpětnému odrazu do magnetronu. V tomto případě hrozí poškození, nebo dokonce zničení magnetronu. Důležitým hlediskem u mikrovlnné trouby je účinnost magnetronu, která se pohybuje maximálně okolo 65-70 %. Je avšak nezbytné vzít v úvahu kompletní energetickou bilanci mikrovlnné trouby. Z celkového příkonu mikrovlnné trouby je využito asi 5 % na chlazení a osvětlení, ztráty v transformátorech zaujmou 10 % příkonu, dále již zmíněné ztráty v magnetronu zhruba 27 % a vazební ztráty redukují výkon o 8 %. Čistý výstupní výkon mikrovlnné trouby tedy činí asi 50 % z příkonu. Elektrický příkon mikrovlnné trouby se u mnoha nových modelů trub dá ručně regulovat, a to většinou v rozmezí 600-1600 W. V laboratorních podmínkách je možno setkat se s troubou upravenou pomocí vyvrtání děr pro vložení teploměru nebo chladiče. U takových upravených trub je třeba preventivní a pravidelné měření detektorem mikrovln, zdali nedochází k úniku mikrovln do prostoru obsluhy. [8,10]

A nyní krátce o vzniku mikrovlnného ohřevu a přeměně mikrovlnné energie na teplo. Jak už bylo uvedeno, mikrovlnný ohřev lze aplikovat pouze na materiály, které absorbují mikrovlny. Mezi takovéto materiály patří polární látky, jako je například voda. Za normálních podmínek jsou polární molekuly v neuspořádaném stavu. V elektrickém poli však dochází k orientaci molekul, a pokud vystavíme polární molekuly vysokofrekvenčnímu elektromagnetickému mikrovlnnému poli, které mění svoji polaritu více než 10^9 krát za sekundu, dojde k přizpůsobování molekul těmto rychlým změnám. To vyvolá oscilační vibrace až rotace, kdy dochází ke tření a srážkám molekul, které se projeví jako tepelná energie. Tento mechanismus přeměny mikrovlnné energie na teplo je vyjádřen vztahem (4).

$$P = 2 \cdot \pi \cdot f \cdot \varepsilon' \cdot \varepsilon'' \cdot E^2 \quad (4)$$

kde P je absorbovaná energie na jednotku objemu, f je frekvence mikrovlnného pole, ε' je permitivita, ε'' je dielektrický ztrátový faktor materiálů a E intenzita elektrického pole uvnitř materiálu.[8]

Mikrovlnný ohřev se využívá například ve sklářství. Sklářská mikrovlnná pec je zobrazena na obr.3. Problémem u vývoje této pece však byla skutečnost, že sklo mikrovlny neabsorbuje, tedy nedochází k ohřevu. Tento problém byl vyřešen zkoncentrováním mikrovlnné energie do jednoho místa, kde dojde k lokálnímu natavení, které se posléze rozšíří do celého objemu. Natavené sklo pak mikrovlny absorbuje a následným ohřevem se dá dosáhnout teplot až 1500 °C. Takováto metoda je rychlá a energeticky úsporná, ale příznivě se projevuje i na kvalitě skla (vyšší brilance, potlačení vzniku šklír, rovnoměrné zbarvení skla).[8]



Obr. 3. Mikrovlnná sklářská pec [8]

Další, avšak neméně významné je využití mikrovln na poli sušení archiválií. Sušení papírových materiálů vzhledem k obsahu různorodých složek je velmi komplikovaný proces, jelikož může dojít k poškození cenných dokumentů v důsledku různě intenzivní interakce mikrovln s těmito složkami. Nejvíce problematická je náchylnost k přesušení až propálení kovových částí, poškození barevných reprodukcí atd. Tato úskalí se však podařilo ústavu vyřešit pomocí patentově chráněných absorpčních filtrů a kontrolních čidel, které zaručí kvalitní vysušení. Výsledkem vývoje je nová sušící technologie, která využívá kontinuálního sušícího procesu na běžícím pásu procházejícím sušící komorou. Kapacita takovéto sušičky, jako je na obrázku 4, se prohybuje až kolem 200 kg za jeden den. Velkou výhodou této nové metody není pouze rychlost a kvalita sušení, ale také současná desinfekce účinkem UV záření generovaným mikrovlnami.[8]



Obr. 4. Mikrovlnná kontinuální sušička [8]

Mikrovlnná trouba tedy pracuje s materiály, které obsahují vodu. Tato podmínka by mohla být u kaolinu splněná nejen jeho možnou vlhkostí, ale i vodou vázanou v jeho krystalické struktuře. Je tedy možné předpokládat, že tepelná úprava kaolinu pomocí mikrovlnného ohřevu bude možná.

II. PRAKTICKÁ ČÁST

5 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

5.1 Použité materiály a zařízení

Kaolin Sedlec Ia

Hlavní složkou kaolinu Sedlec Ia je kaolinit. Teoretické složení kaolinitu uváděno výrobcem je 39,5 % Al_2O_3 , 46,5 % SiO_2 , 13,9 % H_2O (ztráty žiháním). Obsah kaolinitu v plaveném kaolinu dosahuje až 90 %. Příměsi tvoří slídové minerály a malé množství křemene.

Kaolin k mikrovlnné kalcinaci byl předupraven nejprve rozdrčením a následným přeseťím přes síto o velikosti oka 1 mm. Takto připravený kaolin byl navážen podle potřebného množství k danému experimentu na předvážkách.

Síto Test Sieve, 1 mm, REZSCH

Třecí miska a tlouček

Předvážky, KERN 440-33

Mikrovlnná trouba LG s otočným talířem (volitelný příkon 90, 300, 600 a 800 W)

Pícka HotPot MAXI vnitřní průměr 11cm (vnější 17cm)

Digitální teploměr, GMH 1170, GREISINGER ELECTRONIC

Porcelánové misky

Laboratorní kleště

FT-IR spektrometr, Nicolet iS10, s ATR nástavcem s diamantovým krystalem (THERMO SCIENTIFIC)

Řídící program OMNIC pro spektrometr (verze 8.1.)

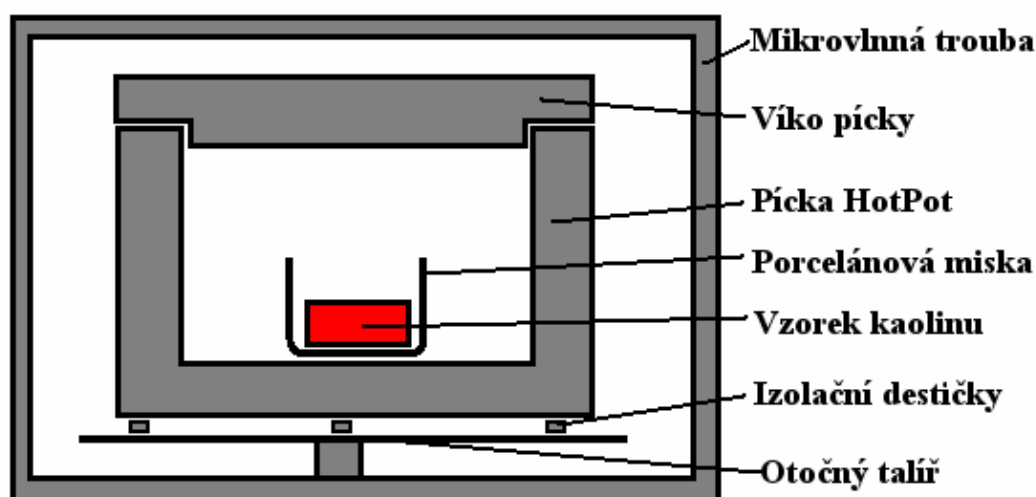
5.2 Mikrovlnná kalcinace kaolinu

Do porcelánové misky byl navážen připravený vzorek kaolinu o hmotnosti přibližně 2 g a miska byla vložena do pícky HotPot v mikrovlnné troubě. Následně byl nastaven příkon trouby na požadovanou hodnotu a časovačem nastavena doba kalcinace. Parametry jednotlivých experimentů jsou uvedeny v tabulce 2. Po bezprostředním ukončení kalcinace byla v pícce změřena teplota digitálním teploměrem. Pak kalcinovaný vzorek volně chladnul na laboratorní teplotu a následně byl zvážen. Nakonec byl vzorek uložen do označené plas-

tové vzorkovnice. Schéma uspořádání experimentů mikrovlnné kalcinace je zobrazeno na obr. 5.

Tab. 2. Parametry jednotlivých experimentů

T[<i>min</i>]	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
E [W]	0			90			600			800	



Obr. 5. Schéma mikrovlnné kalcinace

Pomocí ztrát žiháním neboli LOI (anglicky Loss on ignition) byl sledován úbytek hmotnosti. Ztráty žiháním byly počítány podle vztahu (5).

$$LOI(\%) = \frac{m_0 - m_n}{m_0 - m_{miska}} \cdot 100 \quad (5)$$

Kde m_0 je původní hmotnost vzorku, m_n hmotnost vzorku po kalcinaci a m_{miska} hmotnost porcelánové misky.

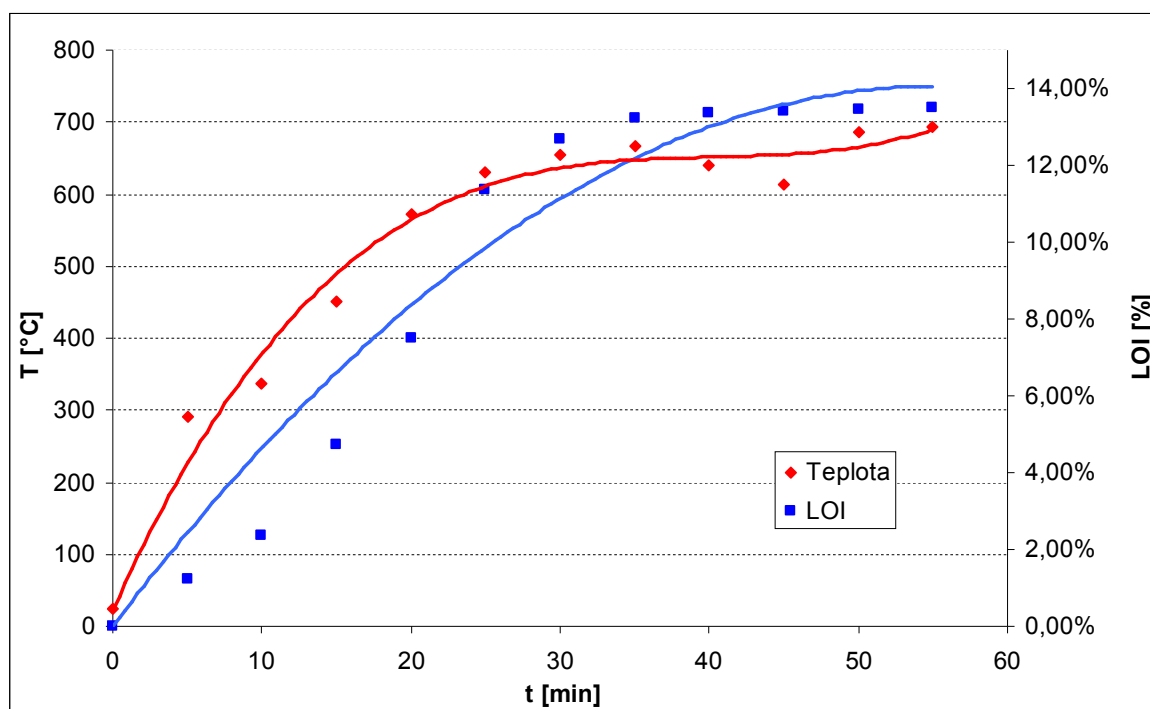
5.3 Studium vzorků pomocí infračervené spektroskopie

Analýza byla provedena na přístroji Nicolet iS10 s ATR nástavcem, přičemž spektra byla zaznamenávána a vyhodnocována v programu OMNIC (verze 8.1). Před samotným měřením vzorků bylo změřeno spektrum pozadí (background). Analýza vzorků kalcinovaného kaolinu probíhala tak, že bylo na diamantový krystal spektrometru umístěno takové množství vzorku, aby došlo k zakrytí krystalu. Po zaaretování bylo změřeno spektrum vzorku ve vlnovém rozsahu $500 - 4000 \text{ cm}^{-1}$.

6 VÝSLEDKY A DISKUZE

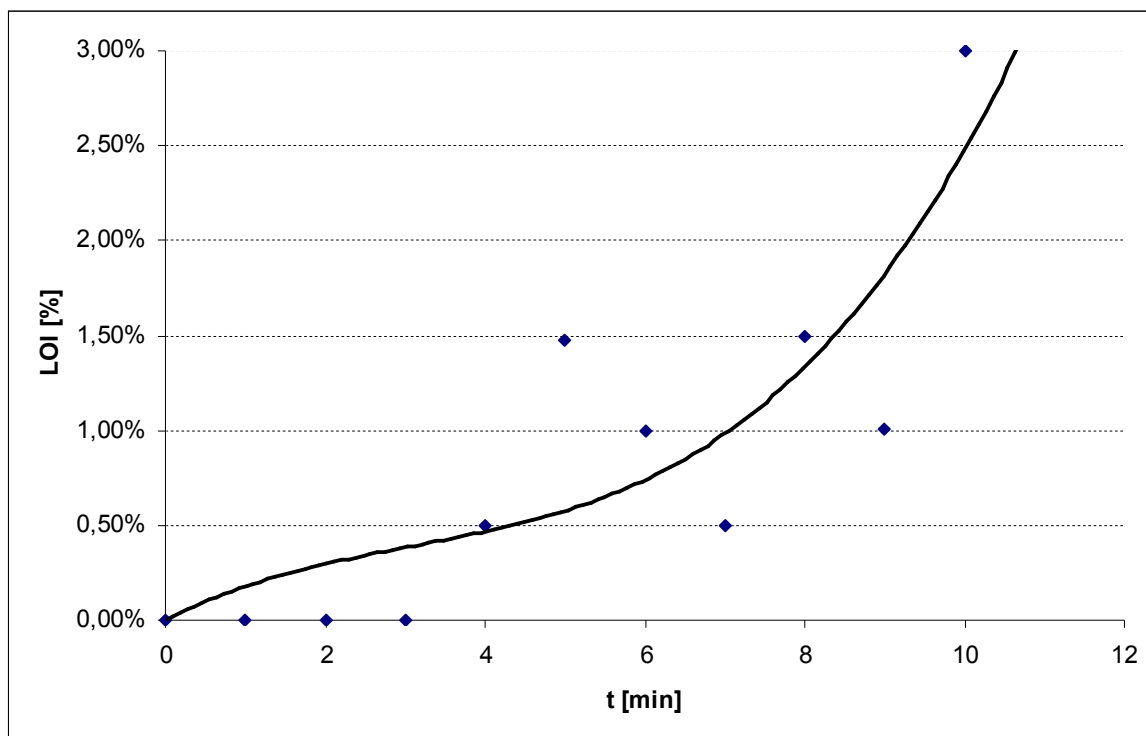
6.1 Mikrovlnná kalcinace kaolinu

Na obr. 6 vidíme závislost ztrát žháním (LOI) a teploty na čase při příkonu 600 W. Množství vzorku bylo při tomto pokusu změněno na 20 g. Teplota v pícce už po pěti minutách kalcinace ostře vzrostla. Charakter tohoto rychlého růstu pokračoval až do dvacáté minuty kalcinace. Po třicáté minutě se teplota ustálila okolo 650 °C. Ve čtyřicáté a čtyřicáté páté minutě kalcinace došlo k poklesu teploty. Tato skutečnost byla pravděpodobně způsobená dlouhou manipulací při vážení vzorku a za tuto dobu v HotPotu, který se nacházel v mikrovlnné troubě, teplota klesla. Po 55 minutách mikrovlnného ohřevu byla ze vzorku kaolinu odstraněna voda, která činila 13,51 % hmotnosti celého vzorku, a teplota uvnitř HotPotu dosahovala až 694 °C. Tato teplota tedy vystačí na kalcinaci, ale pro vznik vysokoteplotních fází kaolinitu je nedostatečná. Optimální doba mikrovlnného ohřevu při výkonu 600 W a hmotnosti vzorku 20 g je tedy zhruba 35 minut, kdy došlo k ukončení ostrého růstu ztrát žháním. Tyto ztráty činily 13,21 %.



Obr. 6. Závislost ztrát žháním (LOI) a teploty na čase při příkonu 600 W – množství vzorku 20 g.

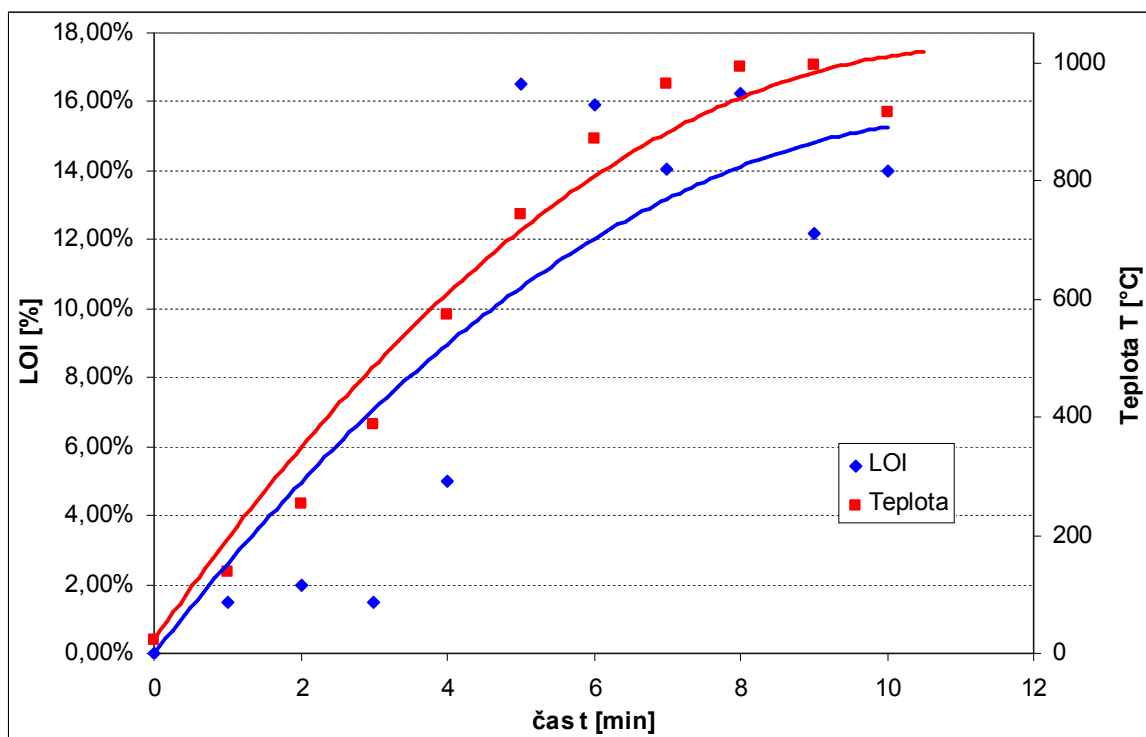
Při mikrovlnné kalcinaci jednotlivých vzorků pouhými 90 W v prvních třech minutách nedošlo vůbec k úbytku hmotnosti, jak lze vyčíst z obr. 7. U čtvrté až deváté minuty se ztráty žiháním (LOI) začaly pohybovat okolo jednoho procenta. Až u desetiminutového ohřevu začaly ztráty žiháním ostře růst. Vzorky při kalcinaci 90 W nedosahovaly zdaleka požadované ztráty žiháním, avšak poslouží ke sledování průběhu změny struktury infračervenou spektroskopii.



Obr. 7. Závislost ztrát žiháním na době kalcinace při výkonu 90 W – množství vzorku 2 g.

Obr. 8 zobrazuje závislost (nelineární trend) ztrát žiháním a teploty na čase při mikrovlnné kalcinaci vzorku kaolinu při 600 W. Z grafu je patné, že kalcinace za jednu až tři minuty nevykazuje výrazné ztráty žiháním, avšak teplota již od první minuty ostře stoupá a u třiminutové kalcinace dosahovala až 388 °C. U vzorku, který byl kalcinován po dobu čtyř minut, byla zaznamenána teplota 574 °C. Tato teplota by měla teoreticky vystačit na zbavení vzorku vázané vody, ale ztráty žiháním této skutečnosti neodpovídají, jelikož činily pouze 5,0 % namísto požadovaných 13,9 %. Naproti tomu u vzorku, který byl podroben pětiminutové kalcinaci, se ztráty žiháním rovnaly 16,5 % a teplota dosáhla 752 °C. Velký rozdíl ve ztrátách žiháním mezi čtyřmi a pěti minutami poukazuje na to, že v tomto časovém intervalu pravděpodobně dochází k dehydroxylaci, tedy zbavení vázané vody. V důsledku dehydroxylace následně dochází ke změně struktury kaolinitu na metakaolinit. Při šestiminutové kalcinaci

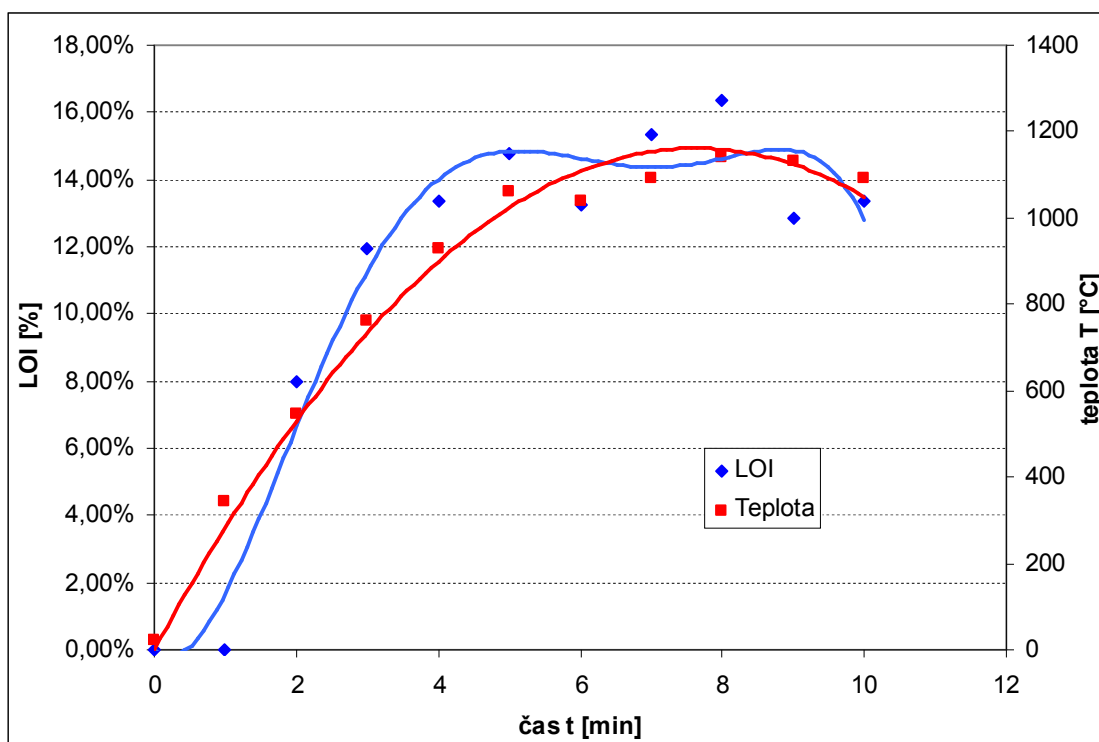
naci vzorku se ztráty žiháním výrazně nezměnily, avšak teplota nadále pozvolna rostla až na 872 °C. Taková teplota už může zapříčinit vznik vysokoteplotních fází kaolinitu. Jestli ke změně struktury opravdu došlo, potvrdí či vyvrátí až analýza infračervenou spektroskopií. U vzorků s dobou kalcinace 8, 9 a 10 minut byl zaznamenán mírný úbytek ztrát žiháním. Teplota u vzorku s devítiminutovou kalcinací dosahovala 994 °C.



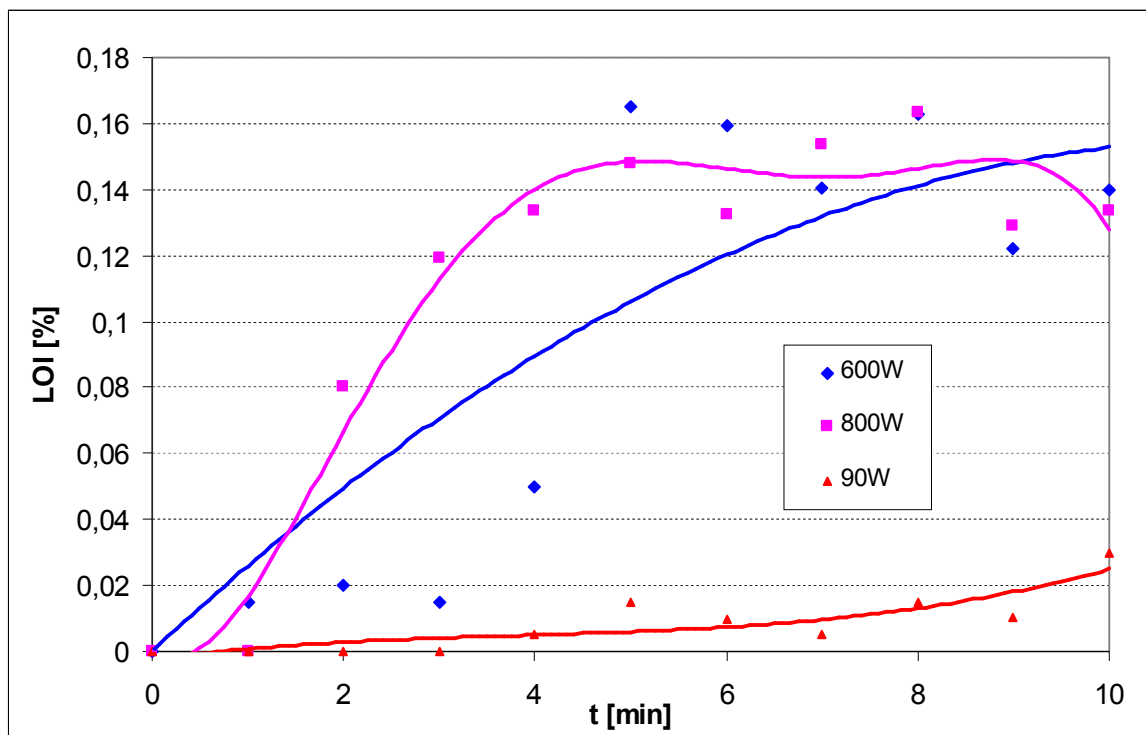
Obr. 8. Závislost ztrát žiháním a teploty na době kalcinace při výkonu 600 W – množství vzorku 2 g.

Minimální doba měření digitálním teploměrem a manipulace s mikrovlnnou troubou, které činily zhruba jednu minutu, mohly poškodit měření maximální teploty, protože za tuto dobu již pravděpodobně došlo k chladnutí vzorku.

Obr. 9 zobrazuje závislost (nelineární trend) ztrát žiháním a teploty na době kalcinace při zvýšení výkonu mikrovlnné trouby na 800 W. Zvýšením výkonu mikrovlnné trouby je možno zkrátit dobu kalcinace, což dokazuje například porovnání kalcinace při 800 W po dobu 2 minut (ztráta žiháním dosáhla 8,0%) s kalcinací při 600 W, kdy stejné hodnoty ztrát žiháním 8,0 % bylo dosaženo až mezi čtvrtou a pátou minutou kalcinace. Teplota díky zvýšenému výkonu rostla ostřeji než v předchozím případě. Už po třech minutách kalcinace teplota dosáhla 763 °C a ztráty žiháním se rovnaly 11,9 %. Vzorek, který byl kalcinován čtyři minuty, se díky ztrátám žiháním 13,4 % dá považovat za téměř kompletně zbavený vázané vody. Teplota při kalcinaci tohoto vzorku byla však 931 °C, což by mohlo vést ke vzniku vysokoteplotní fáze - mulitu. Vzorek kaolinu, který byl kalcinován pět minut, dosáhl mírně vyšší hodnoty ztrát žiháním než vzorek předchozí, a to 14,8 %, ale jeho teplota dosahovala 1062 °C. U dalších vzorků s delší dobou kalcinace se ztráty žiháním pohybovaly kolem 13-16 %, ale teplota zůstávala okolo 1100 °C. Kalcinace při výkonu 800 W je tedy díky vyššímu výkonu rychlejší než kalcinace při výkonu 600 W. Avšak teplota při 800 W dosahuje až 1139 °C a při této teplotě je pravděpodobný vznik vysokoteplotní fáze. Tato skutečnost poukazuje na to, že kalcinace při výkonu 800 W je tedy méně vhodnou metodou než kalcinace 600 W.



Obr. 9. Závislost ztrát žiháním a teploty na době kalcinace při výkonu 800 W – množství vzorku 2 g.



Obr. 10. Porovnání trendů ztrát žháním na čase při výkonech 90 W, 600 W a 800 W – množství vzorku 2 g

Obr. 10 zobrazuje nelineární trendy ztrát žháním na čase při výkonech 90 W, 600 W a 800 W. Z grafu je patrné, že kalcinace při 90 W má velmi pomalý průběh a kalcinace na požadované ztráty žháním by trvala velmi dlouho. U kalcinace při 600 W došlo k daleko strmějšímu průběhu než v předchozím případě. Kalcinace na požadované ztráty žháním se tedy dá dosáhnout v relativně krátkém čase asi šesti minut. Naproti tomu u kalcinace při výkonu 800 W ztráty žháním extrémně vzrůstají už od prvních pár minut a požadované ztráty žháním jsou dosaženy již během třetí minuty.

Výpočet tepla, které bylo dodáno do vzorku kaolinu pomocí mikrovlnné trouby, je vyjádřen vztahem (7). Avšak nejprve je třeba vzít v úvahu ztráty v mikrovlnné troubě a přepočítat tedy příkon na výkon podle vztahu (6).[10]

$$P' = P \cdot \eta = 600 \cdot 0,50 = 300 \text{ W} \quad (6)$$

Kde P' je výkon, P je příkon a η je účinnost mikrovlnné trouby.

$$Q = P' \cdot t = 300 \cdot 600 = 180000 \text{ J} = 180 \text{ kJ} \quad (7)$$

Kde Q je vydané teplo, P' výkon mikrovlnné trouby a t je doba kalcinace 10 minut. Při této době bylo u vzorku o hmotnosti 2 g dosaženo ztrát žiháním, které odpovídají vzniku metakaolinu.

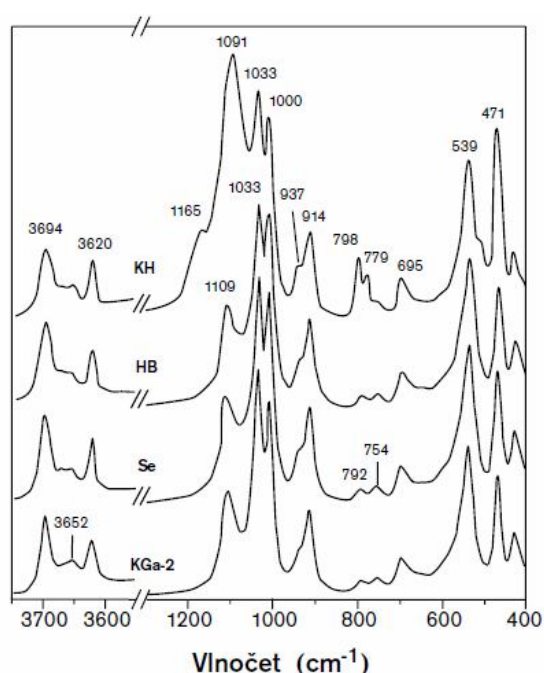
Aby bylo ověřeno, zda mikrovlnná kalcinace je energeticky výhodný proces, je vhodné pro orientaci vypočítat teoretickou energii, která je potřebná ke kalcinaci. Tato teoretická energie je vyjádřena kalorimetrickou rovnicí, která popisuje tepelnou výměnu těles v izolované soustavě a pro kterou platí zákon zachování energie. Kalorimetrická rovnice je vyjádřena vztahem (8).[15]

$$Q = m \cdot c_p \cdot (t_1 - t_0) = 0,002 \cdot 0,92 \cdot 10^3 \cdot (800 - 23,4) = \underline{1,429} \text{ kJ} \quad (8)$$

Kde Q je teplo potřebné ke kalcinaci, m hmotnost vzorku kaolinu (hmotnost vzorku před kalcinací), c_p je měrná tepelná kapacita kaolinu, t_1 je teplota potřebná ke kalcinaci a t_0 je teplota počáteční (teplota laboratoře). Vypočtené teplo je pouze teoretické a nejmenší nutné teplo ke kalcinaci, v praxi však dochází ke ztrátám. Mikrovlnnou troubou je tedy dodáváno teplo o dva řády větší než teplo teoretické.[15]

6.2 Analýza vzorků infračervenou spektroskopií

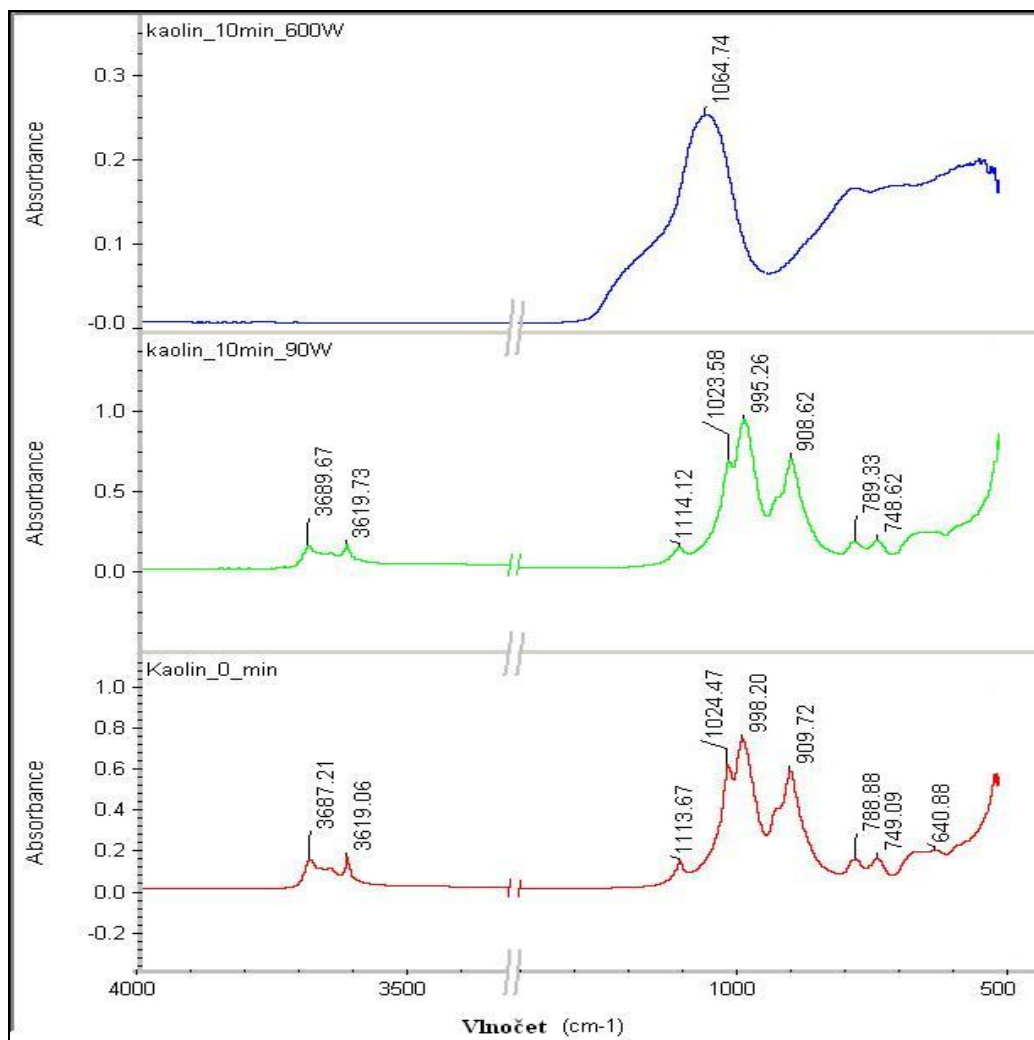
Na Obr. 11 vidíme IČ spektra vybraných kaolinitů. V této práci byl použit kaolinit Se (Sedlec). Pro kaolinit je charakterický pás při vlnočtu 3690 cm^{-1} , a to i v nízkých koncentracích. Dále je zde možno vidět pík v pásu $3670\text{--}3580\text{ cm}^{-1}$. Tento pík se způsobený izolovanými neinteragujícími --OH skupinami, které můžeme považovat za vodu vázanou v kaolinu. V kalcinovaném kaolinu lze očekávat snížení intenzity nebo úplné vymizení toho píku. Toto spektrum je v této práci použito jako referenční a budou s ním porovnávána spektra, která byla naměřena. [16]



Obr. 11. IČ spektra vybraných kaolinitů:
 Király-Hegy = KH; Horní Bříza = HB;
 Sedlec = SE; Georgia = KGa-2 [16]

V případě IČ analýzy kaolinu sedlec provedené v této práci byly zaznamenány píky při vlnočtu $3678,21\text{ cm}^{-1}$ a $3609,16\text{ cm}^{-1}$, které zobrazuje obr. 12. Tyto píky dokazují přítomnost vázané vody. Dále je zde zaznamenán malý pík při vlnočtu $1113,67\text{ cm}^{-1}$, který by mohl dokazovat vazbu Si-O. Následuje dvojitý pík při vlnočtu $1024,47\text{ cm}^{-1}$ a $998,2\text{ cm}^{-1}$, charakteristický pro vazbu Si-O nebo Al-O. Další zaznamenaný pík při vlnočtu $909,72\text{ cm}^{-1}$ může dokazovat buďto vazbu Si-O nebo Si-OH. Další pík byl zaznamenán při podstatně nižší absorbanci než píky předchozí a při vlnočtu $788,80\text{ cm}^{-1}$. Tento pík je charakteristický pro vazbu Si-O-Si, ale také může dokazovat vazbu Al-O. Následující pík o obdobné absor-

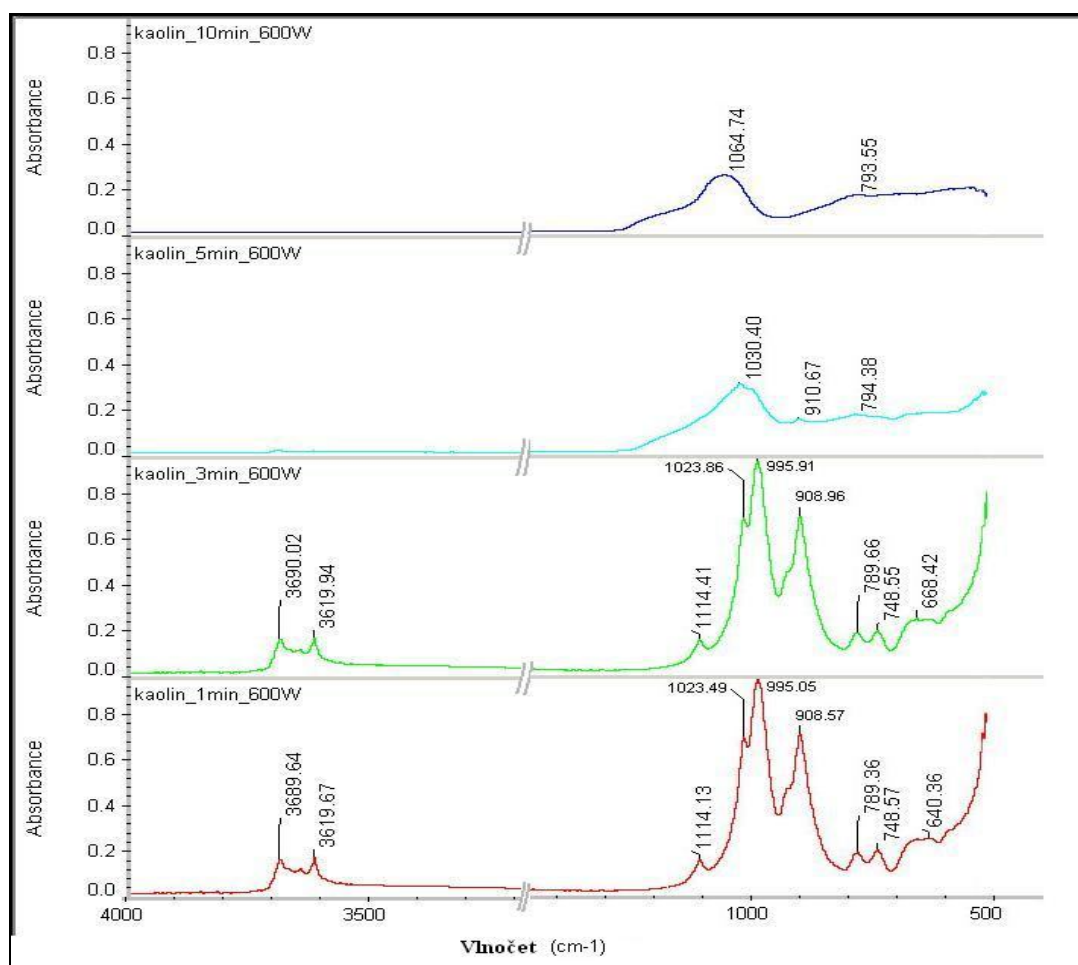
banci jako předchozí a vlnou 748,09 cm^{-1} vypovídá o přítomnosti vazeb Si-O-Al. A poslední zaznamenaný pík v tomto spektru nekalcinovaného kaolinu při vlnou 640,88 cm^{-1} znázorňuje vibrace tetraedrů.[16,17,18]



Obr. 12. IČ spektra kaolinů s různou dobou a intenzitou kalcinace

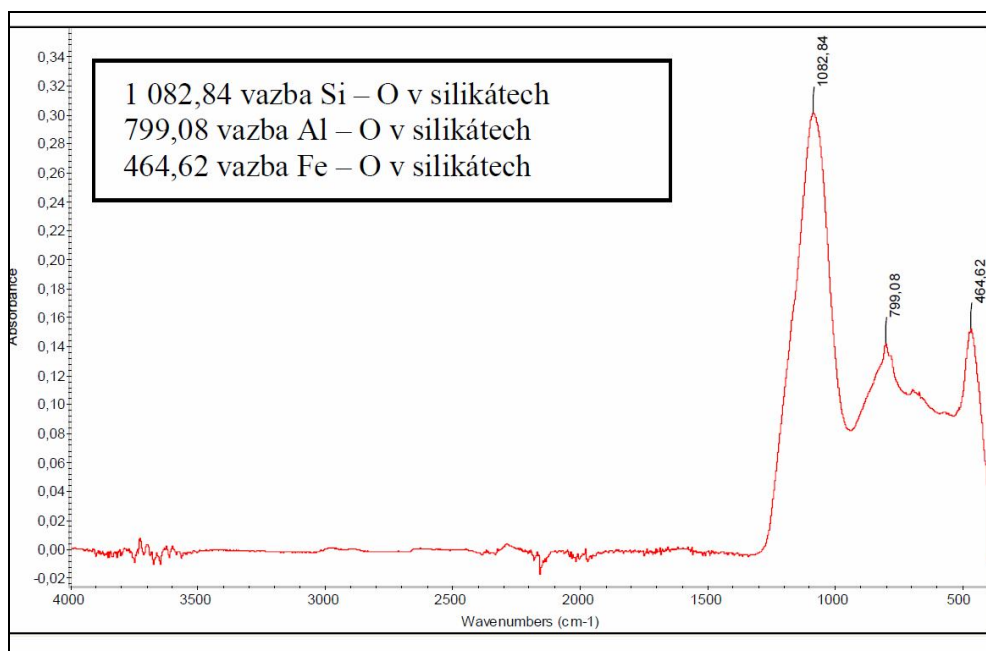
Po kalcinaci vzorků kaolinu při 90 W nedošlo k výrazným změnám v porovnání se strukturou nekalcinovaného kaolinu. Tento výkon byl i po deseti minutách ohřevu jen velmi málo účinný. Píky neinteragujících hydroxylových skupin se nepatrně zmenšily, ale ostatní struktura zůstala beze změny. Ze zmenšení píků v pásu při vlnou 3690 cm^{-1} můžeme usoudit, že dodanou energií byl vzorek kaolinu zbaven části vázané vody. Pro ukázkou bylo vybráno IČ spektrum kalcinace po dobu deseti minut, které je zobrazeno na obr. 14. Toto spektrum bylo vybráno pro největší odlišnost od spektra kaolinu nekalcinovaného. Spektra vzorků s nižší dobou kalcinace se od nekalcinovaného kaolinu téměř nelišily.

Na obr. 13. jsou zobrazeny vybraná IČ spektra vzorků kaolinu v průběhu kalcinace výkonem 600 W. U vzorku s dobou kalcinace jedna minuta je spektrum velmi podobné kaolinu bez kalcinace. Po třech minutách kalcinace se na IČ spektru stále objevuje charakteristický pík při vlnočtu $3690,02\text{ cm}^{-1}$, který vypovídá o přítomnosti vázané vody v kaolinu. U vzorku, který byl kalcinován po dobu pěti minut, je možné vidět vymizení charakteristických píků kolem vlnočtu $3690,02\text{ cm}^{-1}$. U tohoto vzorku se tedy již nenachází neinteragující $-OH$ skupiny, neboli není zde vázaná voda. Avšak toto spektrum se od spektra metakaolinu, které vidíme na obrázku 14, liší. Především se u spektra kaolinu kalcinovaného po dobu pěti minut při 600 W nachází pík při vlnočtu $910,67\text{ cm}^{-1}$, který se u spektra metakaolinu neobjevuje. Tento pík je charakteristický pro vazby Al-OH nebo Si-OH a jeho přítomnost by mohla tedy naznačovat nedokončenou kalcinaci. Dále také pás okolo vlnočtu $1030,40\text{ cm}^{-1}$, který má u kaolinu kalcinovaného pět minut při výkonu 600 W mírně ostrý charakter, by měl být u metakaolinu více zaoblený. Tato skutečnost může také poukazovat na neúplnost kalcinace tohoto vzorku.

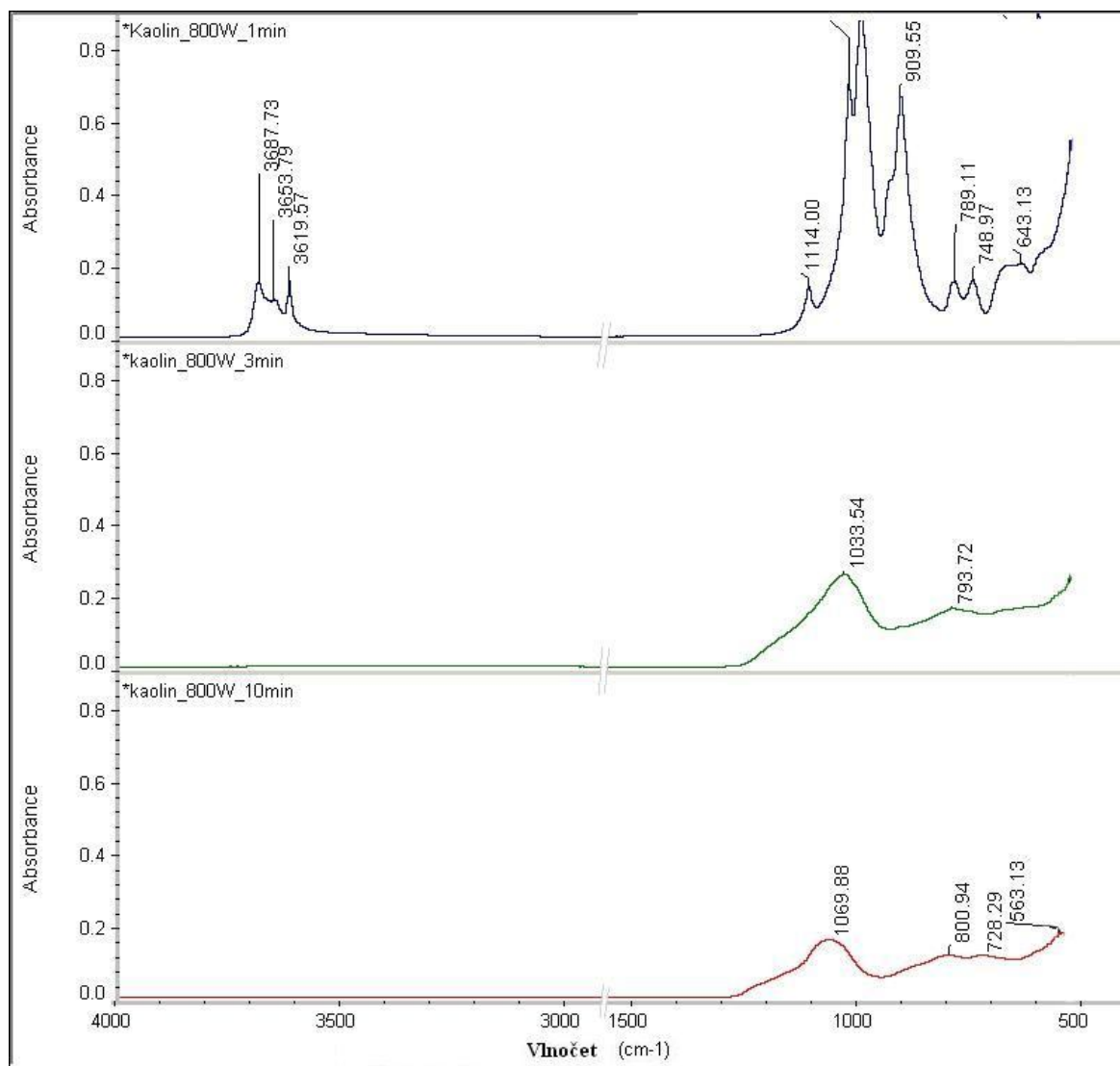


Obr. 13. IČ spektra kaolinů s různou dobou kalcinace při výkonu 600 W

Spektrum vzorku kaolinu, který byl kalcinován po dobu deseti minut a při výkonu 600 W (vidíme na obr. 13. nahoře), je vidět, že došlo nejen ke zmizení píku kolem vlnočtu 3690 cm^{-1} , který značí volné -OH skupiny čili vázanou vodu, ale také se zde objevil charakteristický pik při vlnočtu 1064,74 cm^{-1} , který může dokazovat Si-O vazby v silikátech a má poněkud zaoblenější charakter, než je tomu u píků nekalcinovaného kaolinu. Objevil se zde o trochu menší pik při vlnočtu 793,55 cm^{-1} . Ten může dokazovat vazby Al-O v silikátech a při této hodnotě je charakteristický pro metakaolin. Pokud tedy porovnáme kaolin kalcinovaný po dobu deseti minut v mikrovlnné troubě výkonem 600 W s obr. 14., na kterém je zobrazen IČ spektrum metakaolinu, je zde možné vidět velkou podobnost jak v charakteru jednotlivých píků, tak i v hodnotách vlnočtu těchto píků, které se od sebe téměř neliší. Můžeme tedy tvrdit, že po deseti minutách kalcinace vzorku kaolinu byl vytvořen metakaolin.



Obr. 14. IČ analýza metakaolinu [17]



Obr. 15. IČ spektra kaolinů s různou dobou kalcinace při výkonu 800 W

Na obr. 15. jsou zobrazena IČ spektra vzorků kaolinu po kalcinaci v mikrovlnné troubě výkonem 800 W. První spektrum zobrazuje ohřev po dobu jedné minuty výkonem 800 W. Toto spektrum se od spektra nekalcinovaného kaolinu, které je zmíněno výše, téměř neliší. Liší se pouze zaznamenaným píkem při vlnočtu $3653,79 \text{ cm}^{-1}$. Tento vlnočet je charakteristický pro neinteragující –OH skupiny, mohou tedy dokazovat větší přítomnost vody ve vzorku. Je tedy pravděpodobné, že po dobu jedné minuty i při výkonu 800 W není dodáno dost energie na to, aby se vzorek zbavil vázané vody. Obdobné spektrum bylo zaznamenáno i při kalcinaci po dobu jedné minuty výkonem 600 W.

Spektrum kaolinu kalcinovaného po dobu třech minut výkonem 800 W (zobrazeno na obr.15. uprostřed) velmi připomíná spektrum metakaolinu. Charakteristiky jednotlivých píků na tomto spektru odpovídají charakteru metakaolinu, který je popsán výše. Je tedy

pravděpodobné, že již po třech minutách ohřevu došlo ke kompletní zbavení vody ze vzorku a změně struktury na metakaolin. Velmi podobného výsledku jako u tohoto vzorku bylo dosaženo při kalcinaci kaolinu po dobu deseti minut a výkonu 600 W. Je tedy pravděpodobné, že zvýšení výkonu mikrovlnné trouby urychlilo mikrovlnnou kalcinaci.

Spektrum kalcinace kaolinu po dobu deseti minut a při výkonu 800 W je zaznamenáno na obr. 15. (dole). Na spektru nejsou zaznamenány píky charakteristické pro –OH skupiny v kaolinu. Charakter tohoto spektra se podobá spektru metakaolinu, avšak je zde zaznamenáno více píků. Zaoblený pík při vlnočtu $1069,88\text{ cm}^{-1}$ je charakteristický pro vazbu Al-O. Dále zde byl zaznamenán pík při vlnočtu $800,94\text{ cm}^{-1}$. Jelikož se tento pík táhne v pásu několik desítek reciprokových centimetrů, může charakterizovat několik vazeb, a to Si-O-Si, Al-O nebo Si-O-Al. Avšak jsou zde zaznamenány ještě další dva píky, které nejsou charakteristické pro metakaolin. Jeden z nich je zaznamenán při vlnočtu $728,92\text{ cm}^{-1}$. Tento pík může charakterizovat vazby Si-O-Al nebo Si-O-Si. Druhý z těchto píků byl zaznamenán při vlnočtu $563,13\text{ cm}^{-1}$ a je charakteristický pro vazbu Al-O-Si. Změny v IČ spektru tohoto vzorku mohou poukazovat na další změnu struktury kaolinu. Je tedy možné, že energie dodaná kalcinací po dobu deseti minut při výkonu 800 W již přesahuje energii, která je třeba na kalcinaci tohoto vzorku.

ZÁVĚR

Cílem této práce bylo provedení kalcinace kaolinu pomocí mikrovlnného ohřevu. V teoretické části práce byla provedena literární rešerše o struktuře a vlastnostech kaolinu a o základní funkci mikrovlnného ohřevu. Na základě této rešerše bylo předpovězeno, že díky přítomnosti vody v kaolinu je mikrovlnná kalcinace této horniny možná.

V experimentální části práce byl studován mikrovlnný ohřev kaolinu. Byly zde sledovány ztráty žháním a teplota v závislosti na době ohřevu za různých intenzit. Při výkonu mikrovlnné trouby 90 W se do deseti minut u vzorků nedosáhlo požadovaných ztrát žháním. Výkonem 600 W bylo u vzorku kaolinu dosaženo ztrát žháním 14,8 % za deset minut. Tato hodnota ztrát žháním zhruba odpovídá hodnotě kalcinovaného kaolinu. U toho vzorku byla naměřena teplota 915 °C a do vzorku byla dodána energie 180 kJ. Výkon 800 W dosáhl požadovaných ztrát žháním již za čtyři minuty a teplota u tohoto vzorku činila 931 °C.

Následně byly tyto vzorky kalcinovaného kaolinu podrobeny analýze infračervenou spektroskopií. IČ analýza poukázala na vymizení píků při vlnočtech 3678,21 cm^{-1} a 3609,16 cm^{-1} . Tyto píky jsou charakteristické pro neinteragující –OH skupiny, tudíž by mohly dokazovat zbavení vázané vody v kaolinu. Dále byla zaznamenána změna struktury píků charakteristických pro Si-O a Al-O. Výsledek těchto změn pravděpodobně odpovídá infračervenému spektru metakaolinu. IČ spektra vzorků, které nejvíce odpovídaly metakalinu, byly připraveny mikrovlnným ohřevem při výkonu 600 W za dobu deset minut a při výkonu 800 W za dobu třech minut.

Na základě těchto skutečností je pravděpodobné, že mikrovlnná kalcinace kaolinu je účinným, rychlým a energeticky výhodným procesem pro přípravu metakaolinu.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] KONTA, J., KERAMICKÉ A SKLÁŘSKÉ SUROVINY. I. Praha: Univerzita Karlova, 1982. ISBN 60-023-82.
- [2] SVOBODA, J., et al. *Encyklopedický slovník Geologických věd*. Praha : Akademia, 1983. 1. svazek A-M, s. 621-622. ISBN 509-21-857.
- [3] *Www.geofond.cz* [online]. 2011 [cit. 2011-05-03]. Geofond. Dostupné z WWW: <http://www.geofond.cz/dokumenty/nersur_rocenky/rocenkanerudy99/html/kaolin.html>.
- [4] BAUER, J., *Pestrá příroda*. Praha : Albatros, 1988. mineralogie, s. 302.
- [5] ŘEPÍK, M., *PŘÍPRAVA GEOPOLYMERŮ* [online]. Družstevní ohoz 3/1659, 140 00 Praha 4, 2007/2008. 25 s. STŘEDOŠKOLSKÁ ODBORNÁ ČINNOST 2007/2008. STŘEDNÍ PRŮMYSLOVÁ ŠKOLA STAVEBNÍ JOSEFA GOČÁRA.
- [6] ČERNÝ, Z., Úpravy kaolinu pro kvalifikované aplikace. [online]. Ústav anorganické chemie AV ČR, v.v.i [cit. 2012-02-01]. Dostupné z: http://www.ceramics-silikaty.cz/lam%20konference/prezentace/10_Cerny.pdf
- [7] JEVICKÁ, L., *PŘÍPRAVA GEOPOLYMERNÍCH POJIV NA BÁZI ELEKTRÁRENSKÝCH POPÍLKU*. BRNO, 2009. 10 s. Bakalářská práce. VYSOKÉ UCENÍ TECHNICKÉ V BRNE.
- [8] HÁJEK, M., Mikrovlny v akci. In *Mikrovlny v akci* [online]. Ústav chemických procesů AV ČR 165 02 Praha 6 – Suchbát, Rozvojová 135, hajek@icpf.cas.cz : [s.n.], 2010 [cit. 2011-05-03]. Dostupné z WWW: <<http://archiv.otevrenaveda.cz/users/Image/default/C2Seminare/MultiObSem/112.pdf>>.
- [9] KOHOUT, J., MIKROVLNY. Plzeň, 2009. Diplomová práce. Západočeská univerzita v Plzni fakulta pedagogická. Vedoucí práce Gerhard Höfner.
- [10] ČERNÝ, V., Elektrický ohřev mikrovlnný: 10 – dokončení. ELEKTRTO: Odborný časopis pro elektroniku [online]. 2005(č. 08) [cit. 2012-02-02]. Dostupné z: http://www.odbornecasopisy.cz/index.php?id_document=26411

- [11] BADZADEH, T.; SARRAFI, M.H.; SALAHI, E. Microwave-assisted synthesis and sintering of mullite. *Ceramics international*. 2009, 35, s. 3175-3179.
- [12] DEKNYS, T.P., et al. Synthesizing Al₂O₃/SiC in microwave oven: A study of process parameters. *Ceramics Internacional*. 2007, 33, s. 67-71.
- [13] YOUSSEF, H.; IBRAHIM, D.; KOMARNEMI, S. Microwave-assisted versus synthesis of zeolite A from metakaolinite. *Microporus and Mesoporus Materials*. 2008, 115, s. 527-534.
- [14] DE GUTIÉRREZ R., M., et al. *Clay Minerals*. [s.l.] : [s.n.], 2008. Influence of the calcination temperature of kaolin on the mechanical properties., s. 177-183 .
- [15] ŠIMEK, L., Hrnčířík, J., Fyzikální chemie I. Vyd. 4. Zlín: Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, 2005. ISBN 978-807-3183-240.
- [16] ŠUCHA V., 2001: Clays in Geological Processes (Íly v geologických procesoch). ActaGeologica Univ. Com. Séria Monografie. s. 35 .
- [17] Pavlíková, M. Uplatnění infračervené spektroskopie v analýze stavebních materiálů [Habilitationální přednáška]. Praha: ČVUT v Praze, 2010. 39 s. ISBN 978-80-01-04630-2.
- [18] SLAVÍK, R. Studium reakčních podmínek geopolymerace. Zlín, 2005. 63 s. Diplomová práce. Univerzita Tomáše Bati, Fakulta technologická.

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

LOI ztráty žháním (Loss on Ignitron)

IČ Infračervená spektroskopie

W watt

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1. Kaolin a jeho struktura pozorovaná skenovacím elektronovým mikroskopem.	13
Obr. 2. Uspořádání vrstevnaté struktury kaolinitu	15
Obr. 3. Mikrovlnná sklářská pec [8].....	18
Obr. 4. Mikrovlnná kontinuální sušička [8].....	19
Obr. 5. Schéma mikrovlnné kalcinace.....	22
Obr. 6. Závislost ztrát žháním (LOI) a teploty na čase při příkonu 600 W – množství vzorku 20 g.	23
Obr. 7. Závislost ztrát žháním na době kalcinace při výkonu 90 W – množství vzorku 2 g.....	24
Obr. 8. Závislost ztrát žháním a teploty na době kalcinace při výkonu 600 W – množství vzorku 2 g.	25
Obr. 9. Závislost ztrát žháním a teploty na době kalcinace při výkonu 800 W – množství vzorku 2 g.	26
Obr. 10. Porovnání trendů ztrát žháním na čase při výkonech 90 W, 600 W a 800 W – množství vzorku 2 g	27
Obr. 11. IČ spektra vybraných kaolinitů: Király-Hegy = KH; Horní Bříza = HB; Sedlec = SE; Georgia = KGa-2 [16].....	29
Obr. 12. IČ spektra kaolinů s různou dobou a intenzitou kalcinace.....	30
Obr. 13. IČ spektra kaolinů s různou dobou kalcinace při výkonu 600 W.....	31
Obr. 14. IČ analýza metakaolinu [17].....	32
Obr. 15. IČ spektra kaolinů s různou dobou kalcinace při výkonu 800 W.....	33

SEZNAM TABULEK

Tab. 1. Změny ve struktuře kaolinu během výpalu.....	16
Tab. 2. Parametry jednotlivých experimentů.....	22