

# **Studium kationtové kapacity syntetických zeolitů připravených z odpadních kaolínů**

Kamila Rouchalová

---

Bakalářská práce  
2016



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně  
Fakulta technologická

---

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně  
Fakulta technologická  
Ústav inženýrství ochrany životního prostředí  
akademický rok: 2015/2016

## ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Kamila Rouchalová**  
Osobní číslo: **T12787**  
Studijní program: **B2808 Chemie a technologie materiálů**  
Studijní obor: **Inženýrství ochrany životního prostředí**  
Forma studia: **prezenční**

Téma práce: **Studium kationtové kapacity syntetických zeolitů připravených z odpadních kaolínů**

Zásady pro vypracování:

1. Prostudujte dostupnou literaturu a informační zdroje vztahující se k zadanému tématu.
2. Provedte iontovou výměnu u vybraných syntetických a přírodních zeolitů.
3. Vhodnými instrumentálními metodami sledujte iontovýměnné procesy.
4. Výsledky kriticky zhodnoťte a formulujte závěry.

Rozsah bakalářské práce:

Rozsah příloh:

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

Seznam odborné literatury:

1. F. Bergaya, B.K.G. Theng, G. Lagaly: Handbook of Clay Science: Developments in Clay Science Vol. 1. 2011, Elsevier. ISBN 9780080457635.

2. Mukherjee S.: Applied Mineralogy: Applications in Industry and Environment. 2012, Springer. ISBN 9789400711624.

Vedoucí bakalářské práce:

**Ing. Roman Slavík, Ph.D.**

Ústav inženýrství ochrany životního prostředí

Datum zadání bakalářské práce:

**2. února 2016**

Termín odevzdání bakalářské práce:

**20. května 2016**

Ve Zlíně dne 2. února 2016



doc. Ing. František Buňka, Ph.D.  
*děkan*



prof. Mgr. Marek Koutný, Ph.D.  
*ředitel ústavu*

Příjmení a jméno: ...Rouchalová... Kamila.....

Obor: ...10ŽP.....

## 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 obhajoby <sup>1)</sup>;
- 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. 3 <sup>2)</sup>;
- beru na vědomí, že podle § 60 <sup>3)</sup> 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 § 60 <sup>3)</sup> odst. 2 a 3 mohu užít 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 ...18.5.2016.....

.....  
Rouchalová

<sup>1)</sup> 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 nevdělečně 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.

<sup>2)</sup> 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 vzdělávacímu zařízení (školní dílo).

<sup>3)</sup> 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 dílo:

(1) Škola nebo školské či vzdělávací zařízení mají za obvyklých podmínek právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla (§ 35 odst. 3). Odpírá-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 přihlídí k výši výdělku dosaženého školou nebo školským či vzdělávacím zařízením z užití školního díla podle odstavce 1.

## **ABSTRAKT**

V bakalářské práci byla zkoumána kationtová výměnná kapacita (CEC) syntetických zeolitů připravených z odpadních kaolinů. Cílem práce bylo prokázat vhodnost použití odpadních materiálů obsahujících kaolinit pro přípravu zeolitů. Ze zkoumaných vzorků materiálů obsahujících zeolity byla nejvyšší hodnota CEC 61,92 mg NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/g naměřena u vzorku Sedlec IA, u vzorků z odpadního jílu Blanná dosahovala CEC nejvýše hodnoty 39,91 mg NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/g a u posledního materiálu z odpadního produktu Střeleč N byla hodnota 41,79 mg NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/g. Z výsledků práce lze usuzovat, že odpadní kaoliny se mohou používat jako vhodná alternativa čistého kaolínu při syntéze katexů.

Klíčová slova: zeolity, kationtová výměnná kapacita, odpadní kaolín, klinoptiolit, aluminosilikáty, iontová výměna, jílové minerály

## **ABSTRACT**

In this bachelor thesis a cation exchange capacity (CEC) of synthetic zeolites prepared from kaolin waste, was studied. The essential purpose of this work was to demonstrate the application suitability of waste materials containing kaolinite for the preparation of zeolites. In the samples containing zeolite, the highest CEC value (61.92 mg NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/g) was measured in a sample Sedlec IA. In the samples from the waste clay Blanná a maximum observed CEC value was 39.91 mg NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/g. Finally, the CEC 41.79 mg NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/g was measured for the waste product of Střeleč N. Obtained results show that the waste kaolines can be used as a suitable alternative to pure kaolin in the synthesis of cation exchangers.

Keywords: zeolites, cation exchange capacity, waste kaolin, clinoptilolite, aluminosilicates, ion exchange, clay minerals

Ráda bych poděkovala panu Ing. Romanu Slavíkovi, Ph.D. za jeho laskavý přístup, odborné znalosti a cenné rady při psaní bakalářské práce.

Dále děkuji svým rodičům, Daně a Lubomírovi Rouchalovým, za nekonečnou lásku a oporu.

Prohlašuji, že odevzdaná verze bakalářské práce a verze elektronická nahraná do IS/STAG jsou totožné.

# OBSAH

<b>ÚVOD</b> .....	<b>10</b>
<b>I TEORETICKÁ ČÁST</b> .....	<b>11</b>
<b>1 JÍLOVÉ MINERÁLY</b> .....	<b>12</b>
1.1    DEFINICE MINERÁLŮ PŘÍTOMNÝCH V JÍLECH.....	12
1.2    CHEMICKÁ STRUKTURA JÍLOVÝCH MINERÁLŮ .....	13
1.3    PLANÁRNÍ FYLOSILIKÁTY .....	13
<b>2 KAOLÍN</b> .....	<b>14</b>
2.1    STRUKTURA A KLASIFIKACE KAOLINITU .....	14
2.2    LOŽISKA A VYUŽITÍ KAOLINU .....	17
<b>3 ZEOLITY</b> .....	<b>18</b>
3.1    HISTORIE ZEOLITŮ .....	18
3.2    STRUKTURA ZEOLITŮ.....	20
3.3    PŘÍRODNÍ VZNIK ZEOLITOVÉ FÁZE .....	23
3.4    KLINOPTILOLIT .....	24
3.5    APLIKACE ZEOLITŮ .....	25
<b>4 IONTOVÁ VÝMĚNA</b> .....	<b>26</b>
4.1    KATIONTOVÁ VÝMĚNNÁ KAPACITA .....	27
<b>II PRAKTICKÁ ČÁST</b> .....	<b>28</b>
<b>5 EXPERIMENTÁLNÍ PRÁCE</b> .....	<b>29</b>
5.1    VÝCHOZÍ SUROVINY PRO PŘÍPRAVU ZEOLITŮ.....	29
5.1.1    Kaoliny a kaolinitické jíly .....	29
5.1.2    Vodní sklo .....	30
5.2    PŘÍPRAVA A CHARAKTERIZACE ZEOLITŮ Z ODPADNÍCH KAOLINŮ .....	31
5.3    URČENÍ KATIONTOVÉ VÝMĚNNÉ KAPACITY $\text{NH}_4^+$ .....	32
5.3.1    Použité přístroje a pomůcky .....	32
5.3.2    Použité chemikálie .....	32
5.3.3    Stanovení CEC .....	32
5.3.3.1    Kalibrační křivka .....	34
5.3.3.2    Určení koncentrace $\text{NH}_4^+$ ve filtrátu .....	35
5.3.3.3    Výpočet CEC .....	36
<b>6 VÝSLEDKY A DISKUZE</b> .....	<b>37</b>
6.1    KATIONTOVÁ VÝMĚNNÁ KAPACITA SYNTETICKÝCH ZEOLITŮ PŘIPRAVENÝCH Z KOMERČNÍHO KAOLINU SEDLEC IA .....	37
6.1.1    Vzorek připravený z kaolinu Sedlec Ia a metakřemičitanu sodného.....	37
6.1.2    Vzorek připravený z kaolinu Sedlec Ia a kapalného sodného vodního skla .....	38



6.1.3	Vzorek připravený z kaolinu Sedlec Ia a kapalného draselného vodního skla .....	40
6.2	KATIONTOVÁ VÝMĚNNÁ KAPACITA SYNTETICKÉHO ZEOLITU PŘIPRAVENÉHO Z ODPADNÍHO KAOLINITICKÉHO JÍLU STŘELEČ N .....	41
6.2.1	Vzorek připravený z kaolinitického jílu Střeleč N a metakřemičitanu sodného .....	41
6.2.2	Vzorek připravený z kaolinitického jílu Střeleč N a kapalného sodného vodního skla .....	42
6.2.3	Vzorek připravený z kaolinitického jílu Střeleč N a kapalného draselného vodního skla .....	43
6.3	KATIONTOVÁ VÝMĚNNÁ KAPACITA SYNTETICKÉHO ZEOLITU PŘIPRAVENÉHO Z ODPADNÍHO KAOLINITICKÉHO JÍLU BLANÁ.....	44
6.3.1	Vzorek připravený syntézou kaolinitického jílu Blaná a kapalného vodního skla .....	44
6.4	SROVNÁNÍ CEC VE VYBRANÝCH INTERVALECH HYDROTERMÁLNÍHO OŠETŘENÍ.....	45
	<b>ZÁVĚR .....</b>	<b>48</b>
	<b>SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY .....</b>	<b>51</b>
	<b>SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK .....</b>	<b>54</b>
	<b>SEZNAM OBRÁZKŮ .....</b>	<b>55</b>
	<b>SEZNAM TABULEK.....</b>	<b>56</b>

## ÚVOD

Zastoupení silikátů v zemské kůře přesahuje 90% a poskytuje jim majoritní postavení ve složení většiny půd. [1] Primární jednotkou silikátových minerálů je tetraedr  $[\text{SiO}_4]^{4-}$ , jeho vzájemné spojování do různých prostorových struktur vede k tvorbě nejrůznějších typů nerostů a představuje základ jejich klasifikace. [2,3]

Díky rozsáhlému výskytu jsou silikátové minerály často využívány v technologických procesech, kde mohou nahradit organické nebo ekologicky nežádoucí materiály. [4] Takovou aplikací je i příprava zeolitových katexů na bázi kaolinu. [5] Tyto krystalické hlinitokřemičitany jsou součástí běžných spotřebitelských produktů nebo slouží jako katalyzátory složitých chemických reakcí. [6] V oblasti výroby detergentů se jako náhrada ekologicky nežádoucích fosfátů používá sodné vodní sklo a zeolit typu A. Syntetické zeolity typu X a Y slouží jako přísady při fluidním katalytickém krakování. [4]

Díky rozsáhlému výskytu představují silikátové minerály vhodný zdroj pro syntézu křemičitanů, které mohou v technologických procesech nahradit ekologicky nežádoucí materiály. [4] Takovou aplikací je i přípravu zeolitových katexů na bázi kaolinu. [5] Tyto krystalické hlinitokřemičitany jsou součástí běžných spotřebitelských produktů nebo slouží jako katalyzátory složitých chemických reakcí. [6] V oblasti výroby detergentů se jako náhrada ekologicky nežádoucích fosfátů používá sodné vodní sklo a zeolit typu A. Syntetické zeolity typu X a Y slouží jako přísady při fluidním katalytickém krakování. [4]

Vlivem trojrozměrné struktury zeolitů dané systémem kanálek a kavit se jejich specifický povrch mnohonásobně zvětšuje. Póry přesných rozměrů poskytují krystalickým hlinitokřemičitanům velkou adsorpční kapacitu a iontovýměnné vlastnosti. U jílových minerálů jako je klinoptilolit dochází k sorpčním procesům zejména na povrchu a proto vykazují nižší kationtovou výměnnou kapacitu. [7]

Cílem práce je studium kationtové výměnné kapacity u materiálů obsahujících zeolity, které byly připraveny z odpadních jílu, jež mají potenciál nahradit v technických aplikacích čisté suroviny.

## **I. TEORETICKÁ ČÁST**

## 1 JÍLOVÉ MINERÁLY

Jílové minerály jsou jednou ze základních složek půdního systému a patří k prvotním lidmi využívaným zdrojům. Jílové materiály lze zařadit v současnosti k přírodním nanomateriálům, jejichž výzkum nabývá v posledních letech na důležitosti. Pro aplikaci v různých technologických odvětvích je možné strukturu jílu vhodnými metodami modifikovat. Prezentací nových výsledků v oblasti studia jílových minerálů se zabývá Mezinárodní společnost pro výzkum jílu AIPEA. [2]

### 1.1 Definice minerálů přítomných v jílech

Pojem jíl byl poprvé definován Agricolou roku 1546. Ačkoli byl termín častokrát upřesňován, základní znaky, jako je plasticita, malý rozměr částic i tvrdnutí po vypálení, zůstaly dodnes. Mackenzie roku 1963 upozornil na nevhodnost chápat jílové minerály jako jakékoli nerosty vyskytující se v jílu, protože obsahují i rezidua zástupců jiných mineralogických skupin. Bailey roku 1980 postavil jílové minerály na úroveň fylosilikátů. To bylo později zpřesněno rozšířením pojmu i o neplanární fylosilikáty, v jejichž strukturách dochází k zavinutí nebo ohybu fylosilikátových sítí. [8]

Nomenklaturní komise AIPEA a The Clay Minerals Society (CMS) se rozhodly rozčlenit nerosty obsažené v jílech do dvou kategorií. První skupinu Jílové minerály zastupují především fylosilikáty, nositelé plasticity. Pokud ale výzkum ukáže, že nerost nepatřící mezi fylosilikáty tvrdne po vysušení či vypálení a dodává jílu charakteristickou tvárlost, může sem být zařazen. Jedná se například o oxidy, hydroxidy a silikáty typu alofánu. Druhou skupinu představují „doprovodné minerály“, které jsou v jílech často stopově zastoupeny, nicméně mezi jílové minerály se neřadí. [8]

## 1.2 Chemická struktura jílových minerálů

Přestože jsou vrstevnaté silikáty základními složkami jílu, bývají jejich struktury mnohdy obohaceny i různými formami  $\text{SiO}_2$ , oxidy hliníku nebo železa, živci, uhličitany, organickou hmotou nebo zeolity. Základní stavební jednotkou fylosilikátů jsou tetraedry  $[\text{TO}_4]^{m-}$  a oktaedry  $[\text{MA}_6]^{n-}$ . Symbol T představuje ústřední kationt tetraedrického uspořádání, nejběžněji  $\text{Si}^{4+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  nebo  $\text{Ge}^{4+}$ . Centrálními atomy oktaedrické koordinace bývají  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  a  $\text{Li}^+$ . Ve struktuře oktaedrů nacházíme pod symbolem A anionty  $\text{O}^{2-}$ ,  $\text{OH}^-$  i  $\text{F}^-$ . Meziatomární vzdálenosti a hodnoty vazebných úhlů uvnitř jednoho koordinačního útvaru nejsou shodné a základní strukturní polyedry jsou tedy deformované. Pro symetrickou tetraedrickou koordinaci by velikost úhlu O-Si-O činila  $109^\circ 28'$ , nicméně skutečné rozměry úhlů se nachází v intervalu od  $98^\circ$  do  $122^\circ$ . [2, 3]

## 1.3 Planární fylosilikáty

Základní strukturní charakteristikou vrstevnatých fylosilikátů jsou tetraedrické mřížky, kdy jednotlivé tetraedrické koordinace spolu sdílejí tři atomy kyslíku, přičemž čtvrtý vrchol je orientovaný kolmo na rovinu vzniklého útvaru. Kyslíkové můstky dále umožňují tuto strukturu doplnit oktaedrickými sítěmi a utvářet tak vrstvy. Mezivrství je vyplněno koordinačními kationty v mocenství jedna nebo dva, hydratovanými ionty nebo dílčími sítěmi polyedrů. V prostoru mezi vrstvami ale nemusí být přítomen žádný materiál a oblast tak slouží k propojení základních strukturních listů vodíkovými můstky či van der Waalsovými silami. [3]

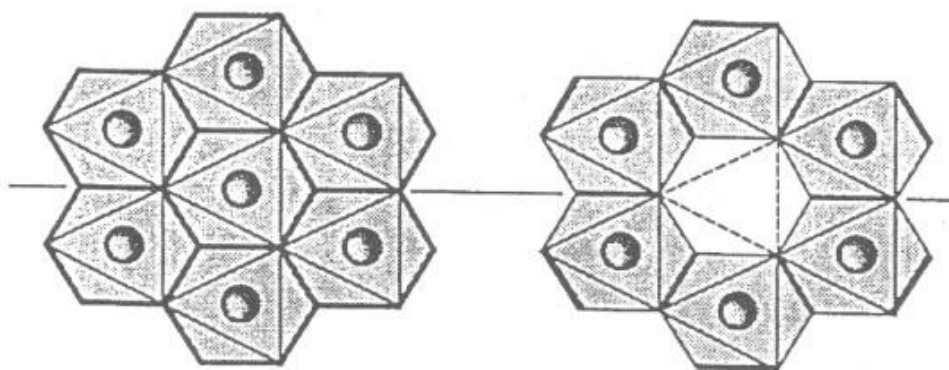
Jak již bylo uvedeno, fylosilikáty jsou tvořeny především tetraedry  $[\text{SiO}_4]^{4-}$ , ale rovněž  $[\text{AlO}_4]^{5-}$  a  $[\text{FeO}_4]^{5-}$ . Rozdílnou velikostí stavebních jednotek v síti může docházet ke vzniku pnutí. Ve většině struktur fylosilikátů proto substituce hliníku za křemík nepřekračuje 50 %. Převažující zastoupení atomů Al v centrální pozici tetraedrů vykazuje pouze slída (clintonit), v jejíž struktuře mohou tedy tyto jednotky sousedit. Při analýze nerostu muskovitu byly objeveny nepřerušené sítě  $[\text{AlO}_4]^{5-}$  obklopené spojitými pásy  $[\text{SiO}_4]^{4-}$ , čímž dochází k lokálnímu vyrovnání náboje. [2]

## 2 KAOLÍN

Označení kaolín vzniklo zkomolením čínského výrazu pro „vysoký hřeben“, tedy názvu hory, kde byl nerost nalezen. [3] Kaolin je bílý jemnozrnný jíl přirozeně obsahující velké množství minerálu kaolinitu, ale i minoritní příměsi křemene, muskovitu nebo živce. Získání monokrystalů kaolinitu pro studium jeho struktury stejně jako separace čisté suroviny určené k průmyslovým aplikacím je značně ztíženo jemnozrnností materiálu. [9]

### 2.1 Struktura a klasifikace kaolinitu

Minerál kaolinit s chemickým vyjádřením  $\text{Al}_2(\text{OH})_4\text{Si}_2\text{O}_5$  (nebo  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) je podle klasifikace řazen do první skupiny planárních fylosilikátů serpentinu-kaolinu. [2, 3] Ve strukturách fylosilikátů dochází sdílením okrajů oktaedrických koordinací k propojení jednotlivých útvarů do vrstev. V centru tetraedrické koordinace se mohou nacházet totožné kationty nebo se vlivem izomorfní substituce liší. Některé pozice zůstávají i neobsazené, tedy vakantní. Jsou-li  $2/3$  z oktaedrů obsazeny kationty, vrstva bývá označována jako dioktaedrická. Ve struktuře kaolinitu je to iont kovu  $\text{Al}^{3+}$ , který obsazuje  $2/3$  možných centrálních pozic a řadí kaolinit do skupiny silikátů s dioktaedrickou sítí. V případě trioktaedrické sítě jsou ve všechna centra obsazena kationty. [10]

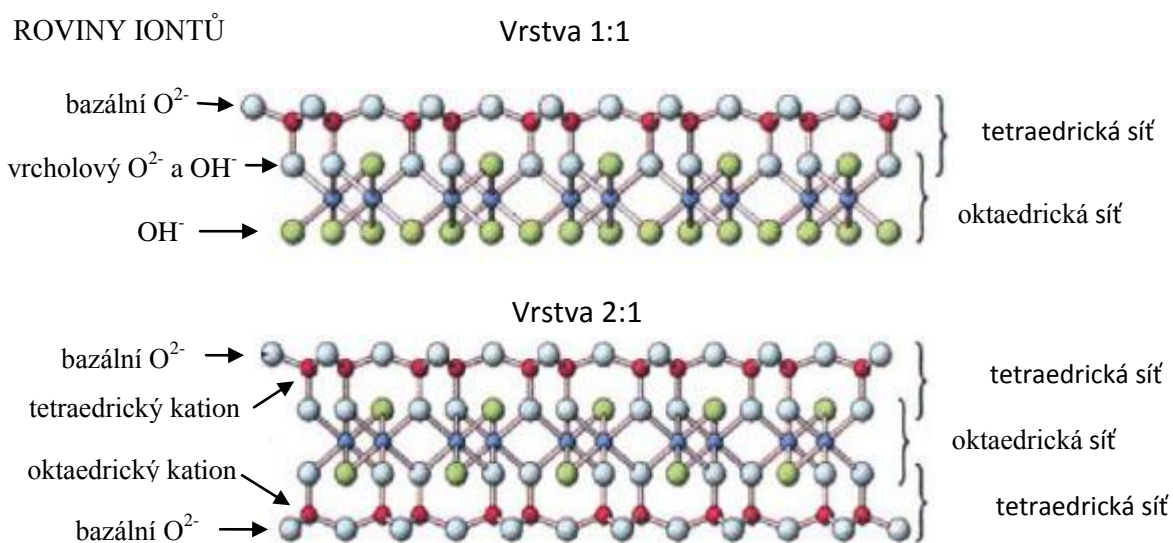


Obr. 1. Znázornění struktury trioktaedrické (vlevo) a dioktaedrické sítě (vpravo) [2]

Vrstvu typu 1:1 tvoří tetraedrická síť propojená jednou ze svých stran s mřížkou oktaedrickou, přičemž odpovídající symetrie mezi nimi umožňuje sdílení atomů kyslíku a dává za vznik polarizovaným kovalentním vazbám. Tato struktura také utváří bazální rovinu kyslíků, kterou formují ty atomy kyslíků tetraedrických koordinací, které se vazby neúčastní.

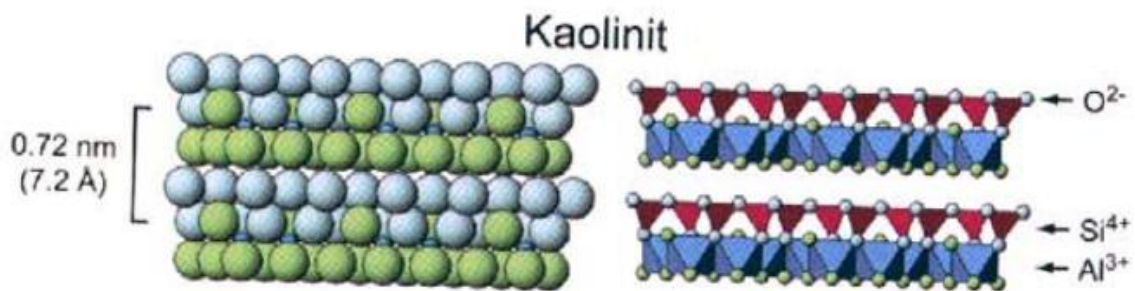
Silikáty s vrstvami 1:1 jsou v půdním horizontu zastoupeny kaoliny. V oblasti mezivrstev kaolinitu se nachází pouze molekuly vody. [1, 10] Absence náboje v mezivrsteví uděluje kaolinitu velmi nízkou kationovou výměnnou kapacitu, čehož se využívá ve výrobcích s požadavky na vysoký elektrický odpor, jako jsou dráty a kabely izolátorů. [9]

Vrstva typu 2:1 se skládá z oktaedrické mřížky obklopené z obou stran sítí tetraedrů. Atomy kyslíků, které se nepodílejí na propojení těchto vrstev, dávají za vzniku dvěma oblastem bazálních kyslíků. [1, 10]



Obr. 2. Strukturní znázornění vrstvy 1:1 (nahore) a vrstvy 2:1 (dole) [1]

Do skupiny serpentinu-kaolinu, se stejnými strukturními znaky, patří tři podtypy kaolinu: kaolinit, dickit a nakrit. Molekulový vzorec kaolinů je  $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ . Z publikovaných studií struktury krystalů nakritu a dickitu vyplývá, že v kaolinech prakticky nedochází k substituci centrálních iontů polyedrů za iont se shodnou velikostí ale odlišným nábojem. To se týká nahrazení atomů hliníku v oktaedrických koordinacích nebo křemíku v tetraedrech. Minoritní koncentrace oxidů draslíku, železa, titania nebo hořčíku nalezené ve strukturách kaolinů tak bývají připisovány přítomností dalších mikroskopem nedetekovatelných minerálů. [2]



Obr. 3. Výsek struktury minerálu kaolinitu [1]

U přírodních kaolinů existuje jistá variabilita zastoupení majoritních oxidů, jak udává tabulka 1. [2]

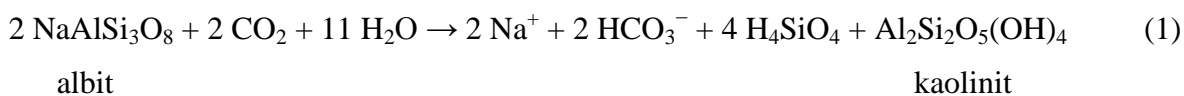
Tab. 1. Procentuální zastoupení oxidů v přírodních vzorcích kaolinů [2]

Oxid	Kaolinit Keokuk Iowa, USA	Kaolinit Sedlec ČR	Dickit Barkley East, J. Afrika	Dickit Kamiensk, Polsko	Nakrit Hirvivaara, Finsko
SiO <sub>2</sub>	46,40	46,57	46,43	46,52	46,32
TiO <sub>2</sub>		0,14			
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	39,52	37,68	39,54	38,62	39,65
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,09	0,70	0,15	0,50	0,05
FeO		0,27		0,07	
MgO	0,15	0,21	0,17		0,08
CaO	0,23	0,11			
K <sub>2</sub> O	0,01	0,95	0,02		
Na <sub>2</sub> O	0,09	0,05	0,03		
H <sub>2</sub> O	13,90	13,43	14,20	14,10	14,21

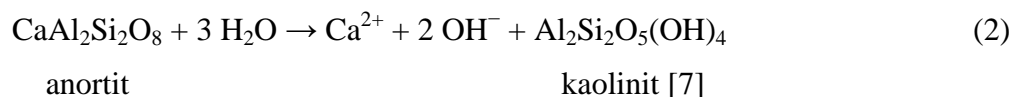
V přírodě připisujeme vznik kaolinů hydrotermálním dějům nebo procesům zvětrávání. Matečnými horninami bývají ty, které obsahují velké množství živců, tedy ryolity, ruly nebo granitoidy. V důsledku jejich přeplavní se utvářejí jíly velmi bohaté na kaolinit. Naleziště kaolinu nacházíme v místech výskytu živců, kde došlo ke kaolinizaci. [2, 5] Chemickým zvětráváním živců a slíd působením CO<sub>2</sub> a H<sub>2</sub>O se uvolňuje kyselina křemičitá, hydrogenuhličitan a kation (Na<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>). Primární křemičitany jako biotin, ortoklas nebo



albit se přeměňují na sekundární, tedy kaolinit, illit, montmorillonit, jak udává následující rovnice. [7]



Mohou probíhat i reakce bez účasti  $\text{CO}_2$ .



## 2.2 Ložiska a využití kaolinu

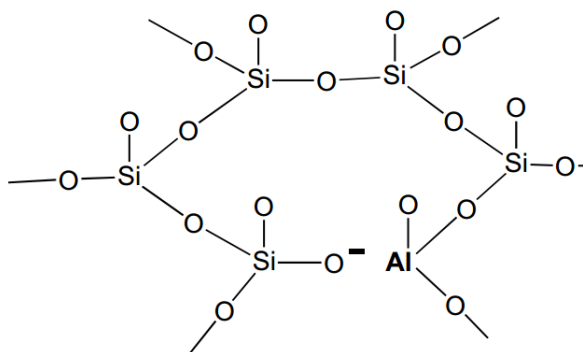
Pro docílení vyšší koncentrace kaolinitu ve výchozí surovině, bývá jíl upravován sucho nebo mokrou cestou. Kolem 53 % světových zásob kaolinu je v USA, 28 % v Brazílii a 7 % na Ukrajině a Indii. Pro Českou republiku představuje kaolin důležitou vývozní surovinu. Pokles exportu posledních let je připisován levné čínské produkci. Pro vznik nalezišť v České republice je charakteristický proces zvětrávání živcového podloží s klesajícím působením kaolinizace v narůstajících hloubkách. Mezi nejznámější naleziště patří Karlovarsko s ložisky v Ruprechtově nebo Božičanech, Kadaňsko s kaolínem z granulitové ruly, chebská a třeboňská pánev a oblast Vidnava. Těžba kaolinu převážně pro papírenský a keramický průmysl je situovaná na Plzeňsko. Na Znojemsku byly kaolíny formovány především z granitoidů dyjského masivu. Všechna zmíněná ložiska jsou těžena povrchově. [5]

Hlavní odvětví zpracovávající kaolín jsou keramický, papírenský a plastikářský průmysl. Plastikářský průmysl zahrnuje výrobu nátěrů či plniva do polymerů, kdy musí výchozí surovina obsahovat co nejmenší stopy gumárenských jedů. Nejčistší a nejkvalitnější kaolín s nízkým obsahem oxidů  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  a  $\text{TiO}_2$  se používá k výrobě jemné keramiky či porcelánu. Další uplatnění nachází surovina ve výrobě žáruvzdorných materiálů, kosmetice, farmacii nebo pro výztuhy optických vláken Z definované struktury jílových minerálů a kaolinu vyplývá, že se jedná o vhodné zdroje křemíku a hliníku pro výrobu syntetických zeolitů. [5]

### 3 ZEOLITY

Zeolity jsou krystalické hlinitokřemičitany s přesně vymezenými strukturami kanálů a kavit charakteristické pravidelnou a přísně systematickou konstrukcí. [6] Prozatím bylo uznáno více než 57 druhů přírodních zeolitů, ale pouze pár z nich utváří rozsáhlá ložiska nerostných surovin. Některé hlinitokřemičitany přírodního původu byly nalezeny až v devadesátých letech dvacátého století na Antarktidě. Synteticky připravených zeolitů je známo 150 typů. [4, 11] Mezi nejpozději objevené přírodní zeolity se řadí analog syntetického zeolitu Beta tschernichit nebo mutinait, analog syntetického ZSM-5. [12]

Negativní náboj zeolitové mřížky vzniká substitucí atomu hliníku za křemík v centru tetraedrické koordinace. Tento náboj bývá kompenzován kationty, které mají schopnost vyměnit se za kationty přítomné v roztoku. [11]



Obr. 4. Vznik trvalého záporného náboje ve struktuře zeolitu [11]

#### 3.1 Historie zeolitů

Již v Bibli i ve spisech starověkých Řeků byly nalezeny náměty popisující odsolování brakické vody na základě procesů iontové výměny. Další zmínka byla objevena ve spisech Aristoteles z roku 330 př. n. l., který pozoroval, že mořská voda ztrácí část své salinity proléváním přes určité druhy písků. [11] Termín zeolit poprvé použil švédský geolog Axel Fredrik Cronstedt v 18. století pro nově objevený minerál stilbit. Označení pochází ze spojení řeckých slov *zein* a *lithos*, tedy vřít a kámen na základě pozorování, že při zahřívání zeolitu dochází k uvolňování vody. [3] K reverzibilní dehydrataci obvykle dochází při teplotě pod 400 °C. [6]

Německý chemik Eichorn roku 1858 dokázal, že iontovýměnné reakce v půdě jsou reverzibilní. V roce 1876 Lemberg definoval látky způsobující tyto vratné děje a to huminové látky, jíly a zeolity. [13] Roku 1905 Gans publikoval práci, která se stala základem pro syntézu materiálů strukturně podobným zeolitům. [14] Gans použil syntetický sodný aluminosilikát v procesu změkčování vody. Změkčování se provádí průchodem vody s vápenatými ionty vrstvou měniče kationtů obsahujícího sodné ionty. Vápenaté ionty z vody se vyměňují za ionty sodné. Katex se po té regeneruje koncentrovaným roztokem chloridu sodného. [13]

Americká firma Permutit roku 1913 uvedla na trh první syntetické zeolity. [11] Roku 1917 Folin a Bell poprvé aplikovali výměnu iontů v oblasti analytické chemie. Stanovení amoniaku v moči nelze provést přímo přidavkem Nesslerova činidla, protože je rušeno některými aminokyselinami. Amoniak se tedy nejprve třepáním roztoku naváže na umělý zeolit. Zeolit je pak oddělen a po přidavku hydroxidu sodného je uvolněný amoniak stanoven Nesslerovou metodou. [14]

V práci R. J. Leonarda, uvedené v roce 1927, bylo poprvé popsáno použití rentgenové difrakce pro identifikaci dějů v syntéze minerálů. [15]

Při použití vsádkového metody je obvykle nutné použít iontoměnič ve velkém nadbytku. Proto se v praxi upřednostňují kolony, kdy roztok vrstvou měniče iontů protéká. Roku 1927 Bahrdt zkoumal metodu určení síranů v přírodní vodě. Z důvodu negativního vlivu prvků vápníku a hořčíku na následnou titraci palmitem draselným, ji bylo nejprve nutné změkčit v laboratorní koloně se sodným zeolitem. Po té se k ní přidalo definované množství chloridu barnatého a podle Blachera byl přebytek chloridu barnatého zpětně titrován palmitem draselným. Kolona zachycovala vápník a hořčík s takovou účinností, že po průchodu zařízením nebylo možné ionty vůbec detekovat. Po zveřejnění této práce nicméně převládal názor, že k efektivnímu odstranění prvků ze vzorku by byla zapotřebí příliš velká kolona. [14]

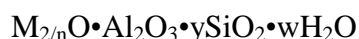
Barrer v roce 1948 oznámil první kompletní syntézy zeolitů včetně přípravy analogu přírodního zeolitu mordenitu. Donald Breck objevil řadu komerčně významných zeolitů typu A, X, Y a následně publikoval strukturu syntetického zeolitu A. Koncem šedesátých let byly připraveny první vysokosilikátové zeolity Beta umožňující vývoj mimořádně účinných selektivních procesů v chemii aromatických uhlovodíků a při zpracování metanolu.

V roce 1974 nahradila firma Henkel v mycích prostředcích ekologicky nežádoucí fosfáty za zeolit A. [15]

### 3.2 Struktura zeolitů

Zeolity jsou krystalické hlinitokřemičitany s trojrozměrnou strukturou, složenou z tetraedrů s centrálním iontem  $\text{Si}^{4+}$  nebo  $\text{Al}^{3+}$ . Mezi tetraedry dochází k vzájemnému propojení přes kyslíkové můstky. [16] Zeolitová mřížka může být přerušena skupinami atomů jako OH nebo F nahrazující ty atomy kyslíků ve vrcholech tetraedrických koordinací, které nejsou sdíleny sousedním tetraedrem. [6] Každý tetraedr  $\text{AlO}_4$  nese záporný náboj, který je vyvážen kationtem umístěným v mezimřížkovém prostoru. [16] Charakteristickými kationty ve struktuře zeolitu jsou alkalické kovy (Li, Na, K, Rb, Cs), kovy alkalických zemin (Mg, Ca, Ba), ionty organického původu nebo protony v hydratované formě  $\text{H}(\text{H}_2\text{O})_x^+$ . [12]

Chemicky jsou zeolity definované sledujícím vzorcem:

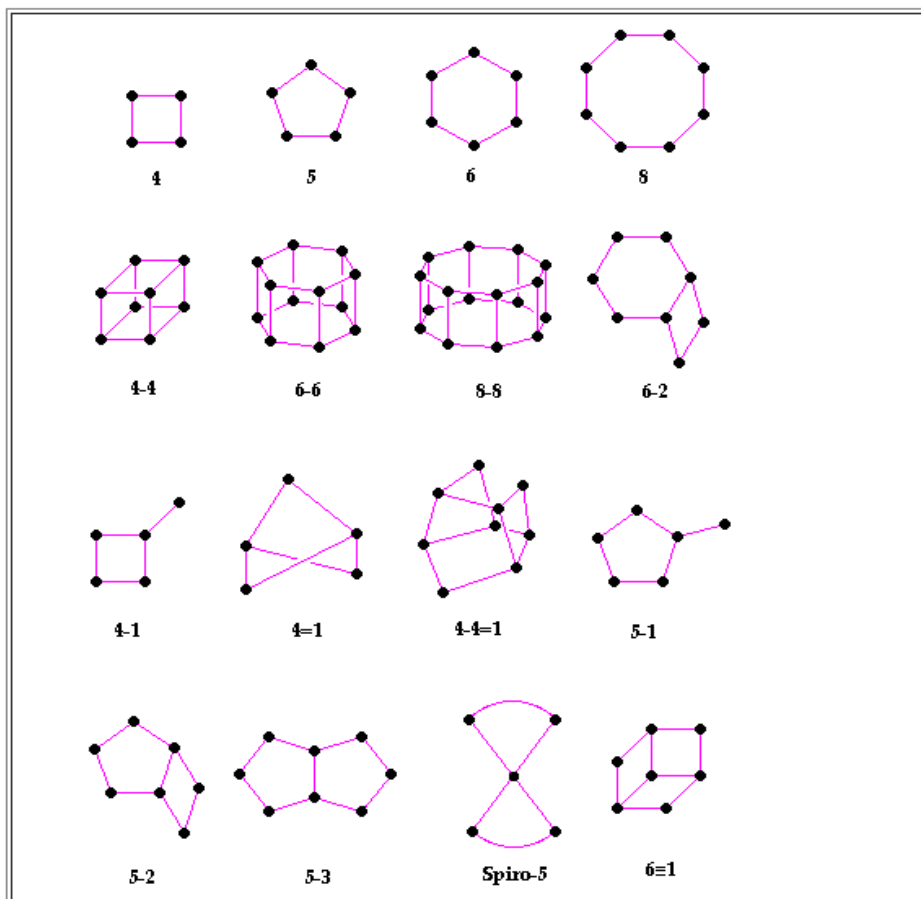


kde M zastupuje kationty I. nebo II. skupiny,  $n$  symbolizuje mocenství kationtu,  $y$  je rovno nebo větší 2, protože ve struktuře nedochází k propojení dvou atomů hliníku jedním kyslíkovým můstkem, a  $w$  představuje vodu obsaženou v dutinách zeolitu. [17]

Možnost zabudování určitého iontu do centra tetraedru závisí na jeho iontovém průměru a ochotě formovat tetraedrickou koordinaci. Teoreticky podmínku iontového průměru dle Pauligova kritéria nejlépe splňují ionty  $\text{Si}^{4+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ge}^{4+}$ ,  $\text{Mn}^{4+}$  a  $\text{V}^{5+}$ . Nicméně ionty  $\text{Mn}^{4+}$  nebyly nikdy substituovány do skeletu zeolitu a vanad neutváří tetraedrickou koordinaci. V laboratořích byly ale naopak zabudovány do různých typů křemičitanových struktur ionty  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$ ,  $\text{Zr}^{4+}$  a  $\text{Zn}^{2+}$ . Druhé kritérium schopnosti tetraedrické koordinace je tedy mnohdy rozhodující. [12]

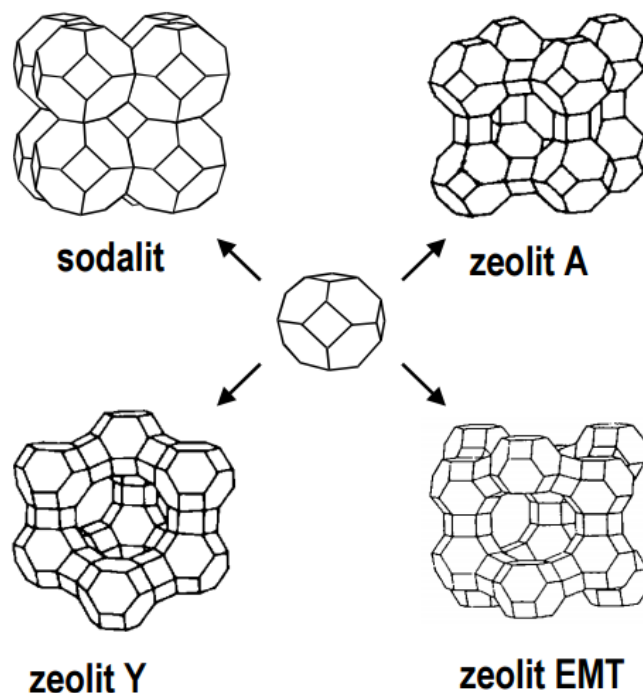
Důležitým faktorem dělení zeolitů je poměr Si/Al, který nabývá hodnot od jedné do nekonečna. Do první skupiny zeolitů s nízkým poměrem Si/Al, kdy  $\text{Si}/\text{Al} < 10$ , se řadí zeolity X a Y. Nejvýznamnějšími představiteli druhé skupiny vysoko-silikátových zeolitů s poměrem  $\text{Si}/\text{Al} > 10$  jsou ZSM-5, ferrierit a mordenit. [16] Nejvyšší hodnotu Si/Al nalezenou u přírodního zeolitu vykazoval mutinait a to 7,6. [12]

Ve většině zeolitů jsou tetraedry  $[\text{AlO}_4]^{5-}$  a  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  sestaveny do sekundárních stavebních jednotek, které se propojují napříč celou strukturou určitého typu zeolitu. Jedná se o rovinné útvary jako čtverec, pětiúhelník nebo jednoduché trojrozměrné mnohostěny, tedy krychli, šestiboký hranol nebo kuboooktaedr. [17]



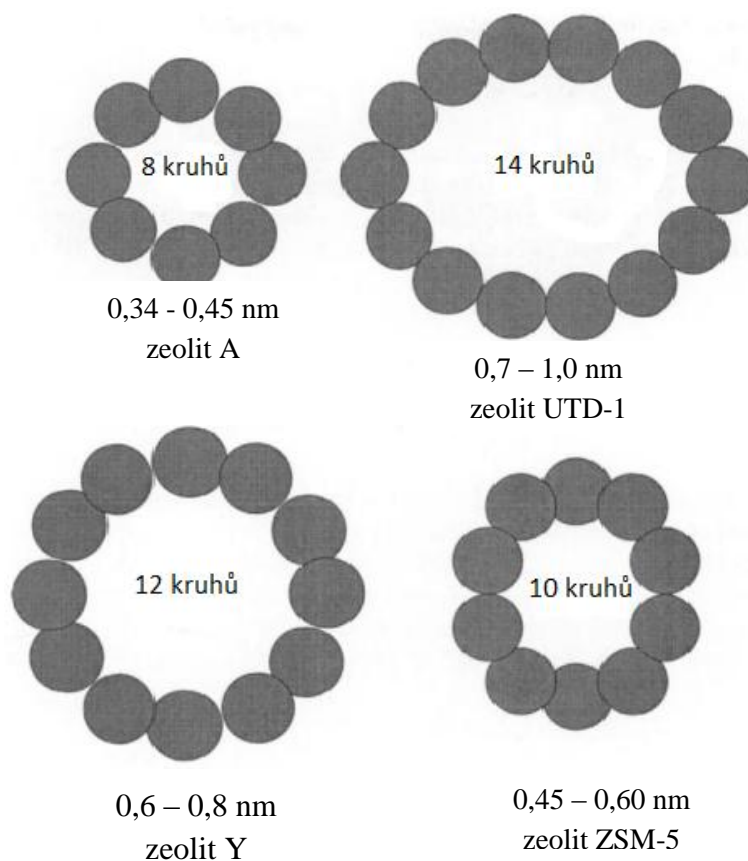
Obr. 5. Druhotné stavební jednotky zeolitové struktury [18]

Druhotné sekundární jednotky mohou být propojeny za vzniku různých mnohostěnů, které vytvářejí pravidelné sítě kanálů a dutiny. Sodalitová jednotka kuboooktaedr je základním strukturním elementem mnoha typů zeolitů. Dojde-li k propojení sodalitových jednotek přes čtyřčetná okna, vznikne útvar sodalitu. Zeolit A charakterizuje spojení čtyřčetných oken kyslíkovým můstkem. Propojením sodalitů přes šestičetná okna vznikají zeolity Y nebo EMT, které se odlišují uspořádáním v prostoru. [16]



Obr. 6. Propojení sekundárních stavebních jednotek vedoucí ke vzniku specifických typů zeolitů [19]

Nejvýznamnějším znakem vnitřní struktury zeolitů jsou kanály a kavity přesně definovaných rozměrů. [12] Na rozdíl od většiny nekystalických iontoměničů jako jsou organické pryskyřice a anorganické silikátové gely, určuje strukturní kostra zeolitu jeho selektivitu vůči konkrétním iontům. [6] Uspořádání a počet centrálních atomů tetraedrů vstupního okna kanálové struktury limituje molekuly, které mohou vstoupit do vnitřní struktury zeolitu. Velikost pórů se pohybuje od 0,3 do 1,2 nm a je dalším faktorem typologie zeolitů. Zeolity s osmi atomy v kruhu se označují jako úzkoporézní, s deseti atomy středně porézní a poslední skupinou jsou širokoporézní hlinitokřemičitany s počtem dvanácti atomů. Mezníkem v syntéze iontoměničů byla příprava zeolitů se vstupními okny formovanými čtrnácti atomy, jako jsou UTD-1 a CIT-5, jelikož poloměr pórů těchto struktur se blíží 10 Å. [17] U ostatních materiálů s iontoměnnými vlastnostmi byla nalezena vždy určitá variabilita rozměrů kavit. [12]



Obr. 7. Přesně definovaná velikost vstupních oken kanálové struktury pro charakteristické typy zeolitů [17]

Konstrukce zeolitu by měla být vnímána jako něco ohebného, s velikostí a tvarem reagujícím na teplotu a druh kationtu. V případě, že zeolit ZSM-5 sorbuje molekuly neopentanu, má velikost vstupních oken 0,62 nm. Když je substituovanou látkou aromatičká sloučenina, póry přebírají eliptický tvar o průměru 0,45 až 0,70 nm. [17]

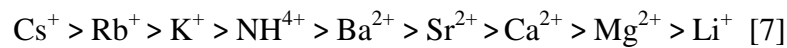
### 3.3 Přírodní vznik zeolitové fáze

Zeolity mohou vytvářet dobře vyvinuté krystaly v žilách a dutinách vulkanických hornin nebo se objevují jako jemnozrné krystaly formované sedimentační či sopečnou činností. [6] Vznik přírodních zeolitů je připisován kontaktní metamorfóze, diagenézi sedimentů, pochodům zvětrávání za vysokých hodnot pH i hydrotermálním procesům v různých typech vyvřelin. [6, 20] Alkalické kovy a vulkanické křemičité sklo jsou základními materiály pro formování zeolitové fáze. Prekurzory zeolitů mohou být ale i fylosilikáty typu smektitu, živce nebo biogenní oxid křemičitý. Klinoptilolit nebo mordenit se s rostoucí teplotou stávají termodynamicky nestálé, což dává za vznik stabilnějším druhům zeolitů

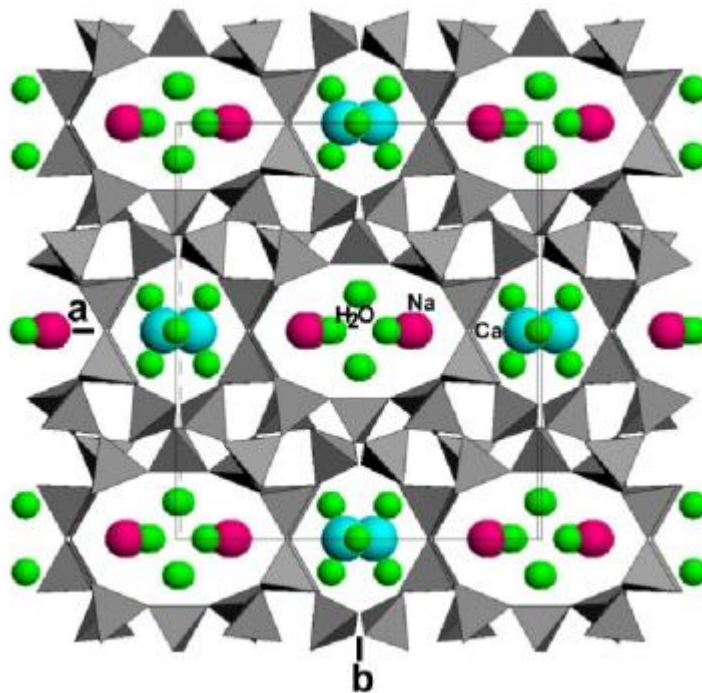
jako je analcim. Geneze zeolitů bývá ovlivněna složením, zrnitostí, pórovitostí i propustností matečné horniny, stejně jako salinitou či hodnotou pH vody obsažené v pórech nerostu. Rozhodující faktor pro přeměnu jednoho typu zeolitu na druhý ale představuje teplota. Stejně tak je tomu i v případě rychlosti reakce. [6]

### 3.4 Klinoptilolit

Ionty s nábojovým číslem jedna, jako jsou  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Li}^+$  nebo  $\text{NH}_4^+$ , vykazují poměrně nízkou adsorpci. Přírodní zeolit vulkanického původu klinoptilolit dosahuje relativně malé kationové výměnné kapacity, nicméně vyniká schopností selektivně vázat univalentní ionty a to s následující afinitou:



Docílit takové citlivosti poutat jednomocné kationty není možné ani u klasických polymerních katexů bez použití makrocyclů jako funkčních skupin. [11]



Obr. 8. Krystalická struktura přírodního klinoptilolitu [6]

Klinoptilolit nachází své uplatnění převážně v technologii vody, při odstranění iontů  $\text{NH}_4^+$  nebo izotopu  $^{137}\text{Cs}$ . Radionuklidy typu Cs, Sr, Y, Co jsou součástí odpadních vod prádelen jaderných elektráren. Při aplikacích jako je zpracování vyhořelého jaderného paliva



se využívá velká radiační stabilita přírodních zeolitů. [7, 11] Separace amonného dusíku klinoptilolitem se využívá při úpravách pitných i odpadních vod. [6] Iontovými vlastnosti jsou silně závislé na hodnotě pH, koncentraci a celkovém složení roztoku. V případě klinoptilolitu iontovými procesy nejlépe probíhají v intervalu pH 6 až 7. Draslík, hořčík a vápník mají na adsorpci iontů  $\text{NH}_4^{+}$  kompetitivní vliv. [11]

### 3.5 Aplikace zeolitů

Zeolity se používají jako iontoměniče, katalyzátory a adsorbenty. [12] V případě katalyzátorů dochází opakovaně k adsorpci molekul do vnitřní struktury iontoměniče a následné chemické reakci. Zeolity určené pro krakování uhlovodíků bývají pro zvýšení odolnosti vůči oděru nanoseny na amorfnní hlinitokřemičitanový nosič. Proces štěpení vysokomolekulárních uhlovodíků na uhlovodíky s kratšími řetězci probíhá v kavitách a kanálcích ionexu a zvyšuje výtěžek benzínu ze surové ropy o 10 až 20 %. Zeolity jsou v současné době hlavními katalyzátory petrochemických rafinérií [20]

Zeolity jsou aplikovány i jako nosiče aktivní složky v oxidačně redukčních reakcích. Tyto typy katalyzátorů se uplatňují v syntéze chemických látek jako je cyklický amid kyseliny kapronové nebo selektivní oxidaci organických sloučenin. Přínosem heterogenních katalyzátorů je možnost jejich opakovaného použití a snadné oddělení z roztoku po reakci. V případě zeolitů navíc nekorozivní charakter a na rozdíl od řady homogenních katalyzátorů i dobré vlastnosti vzhledem k životnímu prostředí. [21]

Analogicky k enzymům jsou zeolity s pravidelně definovanou velikostí pórů schopny rozlišit chemická individua podle jejich velikosti a tvaru. Reaktanty a produkty musí pouze vykazovat významné rozdíly v difuzivitě přes póry kanálkového systému iontoměniče. Vhodným příkladem je selektivní krakování n-olefinů a n-parafinů s ohledem na jejich rozvětvené izomery s použitím zeolitů o střední velikosti pórů. Tento efekt je založen na tvarové selektivitě, kdy se difúzní koeficienty pro rozvětvené a lineární uhlovodíky v pórech řádově liší. Zeolit ZSM-5 se používá jako přísada ve fluidním katalytickém krakování, čímž se dosáhne produkce benzínu s vyšším oktanovým číslem a zvýšeného výtěžku žádaného propylenu z uhlovodíkového plynu. Vytvořením nových struktur je nyní možné připravit zeolity ve velké škále bazicity. [22]

## 4 IONTOVÁ VÝMĚNA

V roce 1850 provedla dvojice anglických chemiků Harry Thompson a John Way první moderní studie iontové výměny. [11] Thompson a Way nechali v laboratorních podmínkách protékat kapalně hnojivo obsahující amoniak vrstvičkou půdy. Během procesu byl amoniak půdou zachycován, zatímco výstupní roztok se obohacoval o vápník. Ve své zprávě určené Královské Zemědělské Společnosti formulovali poznatky, které tvoří základ pro pochopení procesů iontové výměny. Definovali, že zachycování některých iontů probíhá snadněji, dochází vždy k výměně ekvivalentního množství iontů, aluminosilikáty přítomné v půdě jí poskytují iontovýměnné vlastnosti a princip výměna iontů se odlišuje od fyzikální sorpce. [13]

Iontovými procesy se používají k separaci iontů nebo k přípravě a čištění roztoků, chemikálií či vody. Každý ionex se skládá z kostry a pevně zabudované iontoměnné skupiny. [23] Katexy charakterizuje schopnost vyměňovat z roztoku kationty a jejich strukturní skelet je nositelem záporného náboje. Naproti tomu anexy nesou náboj kladný. [11] Skelet iontoměniče může být organického původu, jak je tomu u polymerních materiálů a látek na bázi celulosy či dextransu. Zeolity se naopak řadí mezi anorganické typy měničů, které jsou tepelně a radiačně stabilnější než organické pryskyřice. Anorganické ionexy se připravují ve formě amorfního prášku, mikrokrytalických sraženin či papírových ionexů určených pro chromatografii. [23]

Termín zeolit bývá někdy chybně ztotožněn s pojmem molekulové síto. Často i amorfní molekulová síta se ale v řadě základních charakteristik od klasických hlinitokřemičitanů liší. Centrální atomy jejich struktury neutvářejí pouze tetraedrické, ale i oktaedrické nebo trigonální koordinace a mřížky molekulových sít mohou být nositeli různého náboje. Mezi molekulová síta se řadí fosforečnany, hlinitany, sulfidy, arseničnany nebo nitridy. [12]

Iontovou výměnu lze demonstrovat jako reakci mezi povrchem s adsorbovanými ionty  $SA\alpha$  a roztokem s iontem  $B^{\alpha+}$ :



Roku 1965 Robert Garrels a Charles L. Christ odvodili zákon o aktivním působení hmoty:

$$\frac{a_A^{\alpha+} \gamma_{SB} x_{SB}}{a_{B^{\alpha+}} \gamma_{SA\alpha} x_{SA\alpha}} = K \quad (4)$$

kde  $a$  značí aktivitu v roztoku,  $a_i$  je stechiometrický koeficient,  $\gamma$  symbolizuje aktivitní koeficient adsorbované látky,  $x$  je molární zlomek obsazených míst látkou v indexu a  $K$  představuje rovnovážnou konstantu. Iontovýměnné procesy jsou tedy nejen funkcí poloměru iontu, ale zejména jeho aktivity v roztoku. [24]

Rovnice po úpravě:

$$\frac{a_A^{a+}}{a_B^{a+}} = K \left( \frac{x_{SAa}}{x_{SB}} \right)^n \quad (5)$$

Logaritmický tvar této rovnice vyjadřuje lineární závislost iontové výměny a umožňuje odvodit graficky počátek přímky rovný  $\log K$  a její sklon rovný  $n$ . [24]

#### 4.1 Kationtová výměnná kapacita

Kationty jsou ve struktuře zeolitu vázány volně a mohou z ní být vyjmuty promytím roztokem se silnou koncentrací jiného iontu. Kationtová výměnná kapacita je v podstatě funkcí substituce hliníku za atom křemíku v tetraedrech mřížkové struktury. [6] Skutečností, že atom hliníku v centru tetraedru je nositelem záporného náboje, se využívá při přípravě syntetických zeolitů, kdy se výchozí směs doplňuje zdrojem hliníku. [11] Přírodní zeolity vykazují dvakrát větší CEC než bentonitové jíly. [6]

Tab. 2. Kationtová výměnná kapacita přírodních zeolitů [11]

Zeolit	Složení	CEC [meq/g]
Klinoptilolit	$(\text{NaK}_3)(\text{Al}_6\text{Si}_{40}\text{O}_{96}) \cdot 24\text{H}_2\text{O}$	2,16
Mordenit	$(\text{Na}_8)(\text{Al}_8\text{Si}_{40}\text{O}_{96}) \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$	2,29
Erionit	$(\text{Na}_3\text{Ca}_3\text{K}_2)(\text{Al}_9\text{Si}_{27}\text{O}_{72}) \cdot 27 \text{H}_2\text{O}$	3,14
Faujasit	$(\text{Na}_{58})(\text{Al}_{58}\text{Si}_{134}\text{O}_{384}) \cdot 240 \text{H}_2\text{O}$	3,39
Chabazit	$(\text{Na}_6\text{K}_6)(\text{Al}_{12}\text{Si}_{24}\text{O}_{72}) \cdot 40 \text{H}_2\text{O}$	3,70
Phillipsit	$(\text{Na}_5\text{K}_6)(\text{Al}_{10}\text{Si}_{22}\text{O}_{64}) \cdot 20 \text{H}_2\text{O}$	3,87
Laumonit	$(\text{Ca}_4)(\text{Al}_8\text{Si}_{16}\text{O}_{48}) \cdot 16 \text{H}_2\text{O}$	4,25
Analcim	$(\text{Na}_{16})(\text{Al}_{16}\text{Si}_{32}\text{O}_{96}) \cdot 16 \text{H}_2\text{O}$	4,54
Natrolit	$(\text{Na}_{16})(\text{Al}_{16}\text{Si}_{24}\text{O}_{80}) \cdot 16 \text{H}_2\text{O}$	5,25

## **II. PRAKTICKÁ ČÁST**

## 5 EXPERIMENTÁLNÍ PRÁCE

### 5.1 Výchozí suroviny pro přípravu zeolitů

#### 5.1.1 Kaoliny a kaolinitické jíly

Již od roku 1892 se společnost Sedlecký kaolin, a.s. s hlavní surovinovou základnou na Karlovarsku věnuje těžbě a úpravě jílových minerálů. Matečnou horninou kaolinu na Karlovarsku je žula, která se utvářela vulkanickou činností v období geneze zemské kůry. Zvětráváním a hydratací živce, který je v žulové hornině spolu s křemenem hojně zastoupen, se utvářela primární ložiska kaolinu. Ústřední produkt firmy kaolin Sedlec Ia (IA) je velmi cenným zdrojem kaolinitu, jehož v plavené formě obsahuje až 90%. Dalšími složkami výrobku jsou křemen a slídové minerály. Sedlec Ia se vyznačuje vysokým obsahem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  s minoritním zastoupením alkálií a je surovinou pro výrobu keramiky s aplikací nad  $1300\text{ }^\circ\text{C}$ , užitkového porcelánu, elektroporcelánu, pojiv pro izolační materiály, tužkárenství nebo přísad v kosmetice. [25]

Společnost Sklopísek Střeleč, a.s. se těžbou a zpracováním technických písků zabývá již od roku 1939. Lokalita Střeleč se nachází v Královéhradeckém kraji poblíž obce Hrdoňovice. Ložisko se formovalo v období druhohor procesem usazování v mělkém zálivu a je charakteristické pískovci velmi vysoké čistoty s obsahem  $\text{SiO}_2$  přesahujícím i 90% a nízkými koncentracemi oxidů  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  a  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Písky jsou tmeleny kaolinitickým materiálem. Společnost uvádí na trh písky zejména pro sklářský a stavební průmysl. Pro svoji značnou chemickou čistotu, pevnost v tlaku a vhodnou zrnitost nalézají uplatnění i v polymerních aplikacích, elektrochemii, strojírenství nebo při produkci vodního skla. Během získávání primárně žádoucích písků pro slévárenské aplikace dochází i k produkci odpadního kaolinitického jílu Střeleč N (SN). V současné době je již tato položka společností uváděna jako surovinový materiál. [26]

Firma LB Minerals, s.r.o. se sídlem v Horní Bříze spadá pod korporaci Lasselsberger s širokou historií těžební produkce. Hlavní položkou, kterou společnost uvádí na trh, je kaolin s vysokým podílem minerálu kaolinitu pro papírenské, keramické a sanitární účely. Mezi další nabízený sortiment firmy patří kaolinitické, montmorillonitické i allitické jíly, živce, kamenivo a písky. Kaolinitický jíl Blaná (JB) vzniká při těžební činnosti

jako odpadní produkt. Kvůli vysoké koncentraci oxidu železitého není vyhovujícím materiálem pro klasické aplikace a vyžaduje modifikace chemického složení. [27]

Orientační zastoupení oxidů ve vzorcích kaolinů a kaolinitických jílů udává tabulka 3.

Tab. 3. Chemické složení kaolínu a kaolinitických jílů včetně ztrát žháním [28]

Chemické složení [hm. %]						
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	ZŽ
Sedlec Ia	47	37	0,85	0,20	1,10	12,30
Střeleč 2	63,0 - 68,3	19,4 - 24,5	1,4 - 2,2	0,3 - 0,5	0,4 - 0,5	7,65
Střeleč N	70,0 - 78,8	17,9 - 22,7	0,32 - 0,53	0,25 - 0,30	0,34 - 0,43	6,78
Jíl Blaná	53,47	27,85	4,58	1,18	1,61	10,22

### 5.1.2 Vodní sklo

Vodní sklo je tekutý koloidní systém křemičitanů alkalických kovů. Na trhu jsou běžně k dostání sodná vodní skla s obsahem sušiny 35-45 hmot. % a roztoky křemičitanu draselného s 20-30 hmot. % sušiny, což je limitováno požadavky na viskozitu. Důležitým parametrem vodních skel je silikátový modul neboli poměr koncentrace SiO<sub>2</sub> a Na<sub>2</sub>O. Křemičitany s modulem do m=1 vykazují krystalickou strukturu, zatímco materiály s vyšší hodnotou jsou amorfní. Molární poměr SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O se stanoví podle vzorce:

$$m = (\text{hmotn. \% SiO}_2 / \text{hmot. \% Na}_2\text{O}) * 1,032 \quad (6)$$

Surovinami pro výrobu křemičitých pojiv jsou kalcinovaná soda a křemenný písek, jejichž tavením se utváří sodnokřemičitá frit. Tato utavená a prudce ochlazená sklovina bývá označována jako pevné vodní sklo. Ve vodě nerozpustná sodnokřemičitá frit je za přítomnosti vodní páry rozvařována v rotačních autoklávech za vzniku vodního skla. Proces probíhá za zvýšené teploty a tlaku. Vodní skla se aplikují jako pojiva. [4]

Pro syntézu zeolitů bylo použito kapalné vodní sklo sodná, kapalné vodní sklo draselné a pevná forma vodního skla - metakřemičitan sodný od firmy Koma, s.r.o. [28]

Procentuální zastoupení oxidů ve vodních sklech udává tabulka 4.

Tab. 4. Chemické složení vodních skel [28]

Chemické složení [hm. %]				Označení
	SiO <sub>2</sub>	M <sub>2</sub> O <sup>a)</sup>	H <sub>2</sub> O	
Vodní sklo sodné	31,00	10,83	58,17	[Na(l)]
Vodní sklo draselné	26,90	14,60	58,50	[K(l)]
Metakřemičitan sodný	33,10	29,66	37,24	[Na(s)]

<sup>a)</sup>M symbolizuje sodík nebo draslík v závislosti na typu vodního skla

## 5.2 Příprava a charakterizace zeolitů z odpadních kaolínů

Syntetické zeolity určené pro stanovení kationtové výměnné kapacity byly připraveny Janem Kattauerem v rámci diplomové práce, jejich molární poměry jsou uvedeny v tabulce 5. [28]

Tab. 5. Typy analyzovaných směsí a jejich molární poměry [28]

Kaolín/ kaolinitický jíl	Vodní sklo	Molární poměry		Označení směsi
		SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	M <sub>2</sub> O/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>a)</sup>	
Sedlec IA	[Na(l)]	3,60	1,20	IA [Na(l)]
	[K(l)]	3,60	1,20	IA [K(l)]
	[Na(s)]	3,20	1,20	IA [Na(s)]
Střeleč N	[Na(l)]	3,60	1,20	SN [Na(l)]
	[K(l)]	3,60	1,20	SN [K(l)]
	[Na(s)]	3,20	1,20	SN [Na(s)]
Jíl Blaná	[Na(l)]	3,60	1,20	JB [Na(l)]

<sup>a)</sup> M symbolizuje sodík nebo draslík v závislosti na typu vodního skla

U testovacích vzorků bylo provedeno hydrotermální ošetření, což vedlo k tvorbě krystalických a zeolitových fází. Po stanovení pevnosti v tlaku byly vzorky rozmělněny, několikrát promyty destilovanou vodou a podrobeny rentgenovou práškovou difrakční analýze pomocí přístroje PANalytical. Prostřednictvím spekter v softwaru X'Pert High Score bylo

zjištěno, zdali došlo k utvoření mineralogických fáze a jakého typu. [28] Tyto připravené vzorky byly následně použity pro stanovení CEC.

### 5.3 Určení kationtové výměnné kapacity $\text{NH}_4^+$

#### 5.3.1 Použité přístroje a pomůcky

Spektrální analyzátor SPEKOL, CARL ZEISS JENA, Německo

Třepačka, PROMAX 2020, Heidolph, Německo

Analytické váhy ABJ-NM/ABS-N, KERN, Německo

Dělicí nálevky, odměrné baňky a další klasické vybavení laboratoře.

#### 5.3.2 Použité chemikálie

NaCl chlorid sodný

$\text{NH}_4\text{Cl}$  chlorid amonný

Nesslerovo činidlo  $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$

Všechny použité chemikálie a činidla byly v čistotě p. a.

#### 5.3.3 Stanovení CEC

Bylo prováděno dle ČSN EN 16070, která byla modifikována pro stanovení kationtové výměnné kapacity u synteticky připravených vzorků, které prodělaly různou dobu hydrotermálního ošetření (HT) a u přírodního zeolitu klinoptilolitu.

Analyzované vzorky byly nejprve vloženy do dělicí nálevky s 300 ml roztoku NaCl o koncentraci 2 mol/l a po dobu 24 hodin intenzivně třepány. Po uplynutí intervalu potřebného k zabudování iontů  $\text{Na}^+$  do struktur zeolitové fáze byly vzorky přefiltrovány a důkladně promyty destilovanou vodou. Ve třech po sobě následujících dějích byly vzorky po dobu 30 min třepány v dělicí nálevce obsahující 300 ml destilované vody a potom vždy zfiltrvány. Po posledním promytí byl každý vzorek vysušen při teplotě 105 °C.

Pro určení kationtové výměnné kapacity iontů  $\text{NH}_4^+$  byl připraven roztok  $\text{NH}_4\text{Cl}$  o koncentraci 1 mol/l. Z tohoto standardu byl připraven pracovní roztok odpipetováním 3 ml do 250ml odměrné baňky a doplněním destilovanou vodou po rysku. Na analytických vahách



byla provedena přesná navážka 0,5 g vzorku, která byla kvantitativně převedena do dělicí nálevky s 250 ml ( $V_0$ ) pracovního roztoku  $\text{NH}_4\text{Cl}$  o koncentraci amonných iontů 216,456 mg/l ( $c_0$ ). Dělicí nálevky byly upevněny do Třepačky PROMAX 2020 (Německo) a s frekvencí otáček  $174 \text{ min}^{-1}$  promývány po dobu 1 h a následně zfiltrvány. Dále byl stanoven obsah amonných iontů ve vzniklém filtrátu.

Pro snížení koncentrace iontů  $\text{NH}_4^+$  ve filtrátu na rozsah kalibrační křivky bylo odpipetováno 0,5 ml roztoku do 50ml odměrné baňky. Následně bylo přidáno 30 ml destilované vody, 2ml Nesslerova činidla a roztok byl destilovanou vodou doplněn po rysku. Obsah baňky byl promíchán a na 10 min odstaven. Na Spektrálním analyzátoru SPEKOL (Německo) byla nastavena vlnová délka 425 nm. Analyzovaný roztok byl opatrně přelit do skleněné kyvety a následně byla na přístroji odečtena hodnota absorbance proti referentní kyvetě s destilovanou vodou. Koncentrace iontů  $\text{NH}_4^+$  ( $c_F$ ) byla stanovena metodou kalibrační křivky.

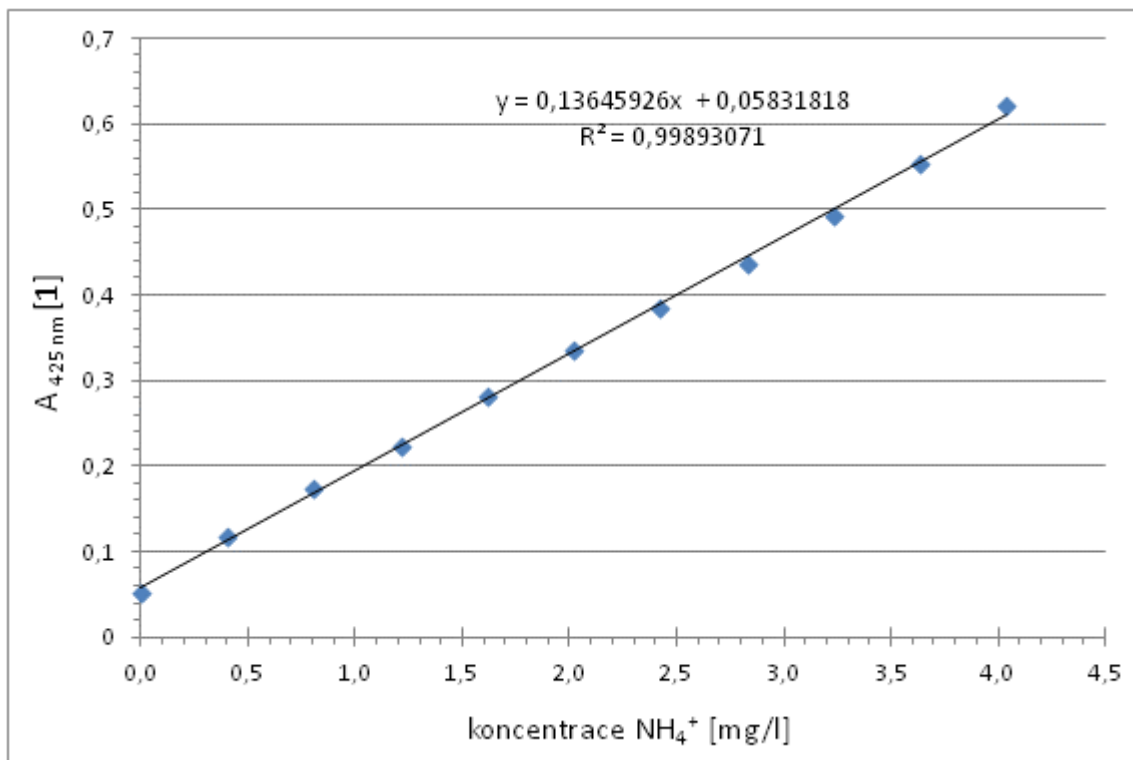
### 5.3.3.1 Kalibrační křivka

Pro vytvoření kalibrační křivky byly připraveny standardy s koncentrací amonného iontu v intervalu 0-4 mg/l. Z roztoku  $\text{NH}_4\text{Cl}$  o koncentraci 1 mol/l bylo odpipetováno 2,8 ml do 50 ml odměrné baňky a doplněno destilovanou vodou po rysku. Tím byl připraven zásobní roztok pro vytvoření standardů kalibrační křivky. Do 50 ml odměrných baněk byl pomocí automatické pipety odměřen vždy přesný objem tohoto roztoku, přidáno 30 ml destilované vody, 2 ml Nesslerova činidla a doplněno destilovanou vodou po rysku. Absorbance byla stanovena při vlnové délce 425 nm. Přesné objemy zásobního roztoku ( $V_z$ ) pro přípravu standardů a změřené absorbance jsou uvedeny v tabulce 6.

Tab. 6. Standardy pro přípravu kalibrační křivky

Označení standardu	$V_z$ [ $\mu\text{l}$ ]	Koncentrace $\text{NH}_4^+$ [mg/l]	$A_{425\text{nm}}$ [1]
Blank	0	0	0,053
1	20	0,40405	0,118
2	40	0,8081	0,174
3	60	1,21215	0,224
4	80	1,6162	0,282
5	100	2,02025	0,335
6	120	2,4243	0,385
7	140	2,82835	0,436
8	160	3,2324	0,492
9	180	3,63645	0,554
10	200	4,0405	0,621

Ze závislosti naměřených hodnot absorbance standardů na příslušné koncentraci iontů  $\text{NH}_4^+$  byla sestrojena spektrofotometrická kalibrační křivka.



Obr. 9. Závislost změřené absorpce standardů na koncentraci - spektrofotometrická kalibrační křivka

### 5.3.3.2 Určení koncentrace $\text{NH}_4^+$ ve filtrátu

Spektrofotometrické stanovení je založeno na určení koncentrace analytu z měření absorpce světla velmi úzkého rozsahu vlnových délek. Atomy nebo molekuly vlivem proudu fotonů pohlcují energii, která je ze základního stavu uvede do stavu excitovaného a následně se transformuje na energii tepelnou. Protože mohou atomy přijímat jen určitá kvanta energie, je měření absorpce limitováno monochromatickým zářením té vlnové délky, která odpovídá absorpčnímu maximu látky. Závislost absorbovaného záření na délce optické dráhy a koncentraci látek vykazujících absorpci je definována Lambert-Beerovým zákonem:

$$A = \varepsilon \cdot c \cdot l \quad (7)$$

kdy  $\varepsilon$  symbolizuje molární absorpční koeficient,  $c$  představuje koncentraci absorbující látky a  $l$  značí optickou dráhu. [29]

V intervalu koncentrací platnosti zákona je závislost lineární. Přímka neprochází počátkem, dochází-li k absorpci záření i další látkou a rovnice má pak tvar:

$$A = A_0 + \varepsilon \cdot c \cdot l \quad (8)$$

kde  $A_0$  symbolizuje absorbanci pozadí. [29]

Z rovnice kalibrační přímky byly na základě naměřených hodnot absorbancí vypočteny koncentrace  $\text{NH}_4^+$  ( $c_F$ ) ve filtrátu po promývání vzorků pracovním roztokem  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .

### 5.3.3.3 Výpočet CEC

Kationtová výměnná kapacita byla vypočtena podle vzorce:

$$CEC = V_0 \times \frac{(c_0 - c_F)}{m_0} \quad (9)$$

kde symboly představují:

$V_0$  - objem pracovního roztoku  $\text{NH}_4\text{Cl}$  [l]

$c_0$  - koncentrace  $\text{NH}_4^+$  pracovního roztoku  $\text{NH}_4\text{Cl}$  určeného k promývání vzorků [mg/l]

$c_F$  - koncentrace  $\text{NH}_4^+$  ve filtrátu po promývání [mg/l]

$m_0$  - přesná navážka vzorku [g]

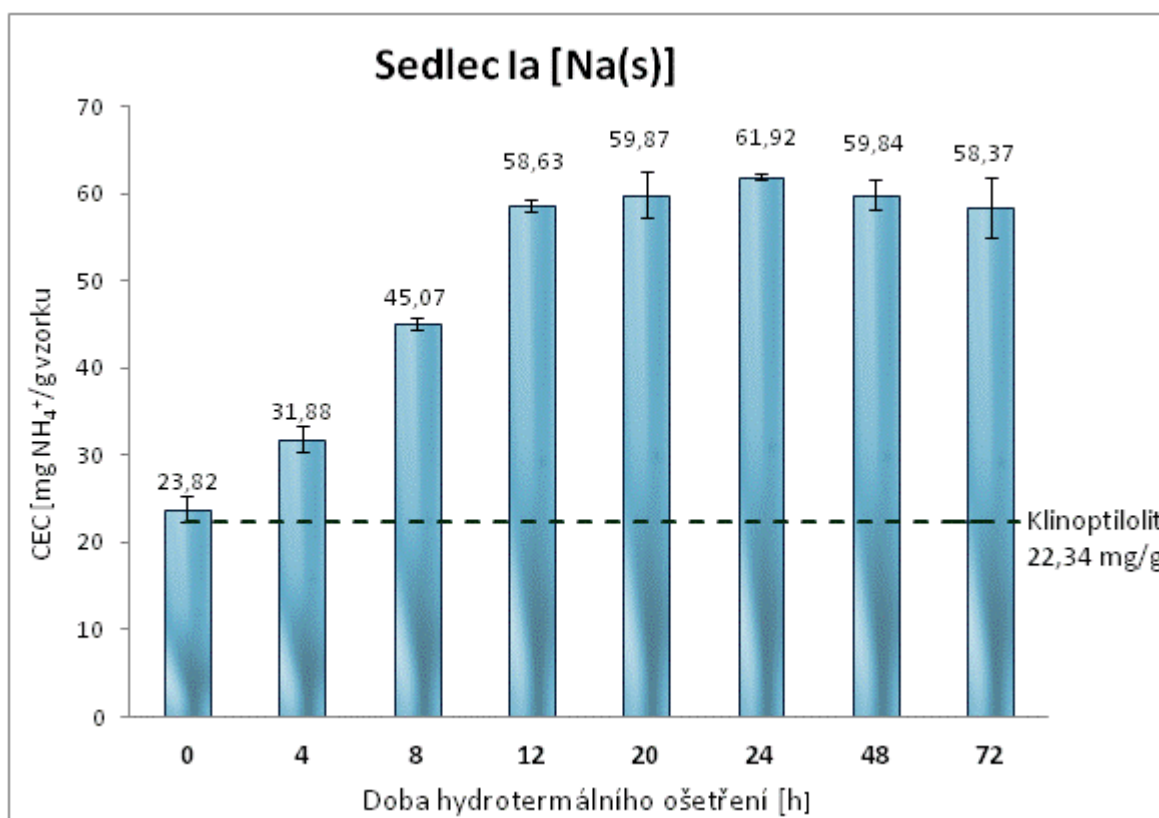
## 6 VÝSLEDKY A DISKUZE

Studii byly podrobeny synteticky připravené materiály, které vlivem odlišné doby hydrotermálního ošetření obsahovaly různý podíl krystalické zeolitové fáze. Pro srovnání byla nejprve stanovena CEC přírodního zeolitu klinoptilolitu. Hodnota činila  $22,34 \text{ mg NH}_4^+/\text{g}$ .

Kationtová výměnná kapacita každého vzorku byla stanovena třemi na sobě nezávislými pokusy.

### 6.1 Kationtová výměnná kapacita syntetických zeolitů připravených z komerčního kaolinu Sedlec Ia

#### 6.1.1 Vzorek připravený z kaolinu Sedlec Ia a metakřemičitanu sodného



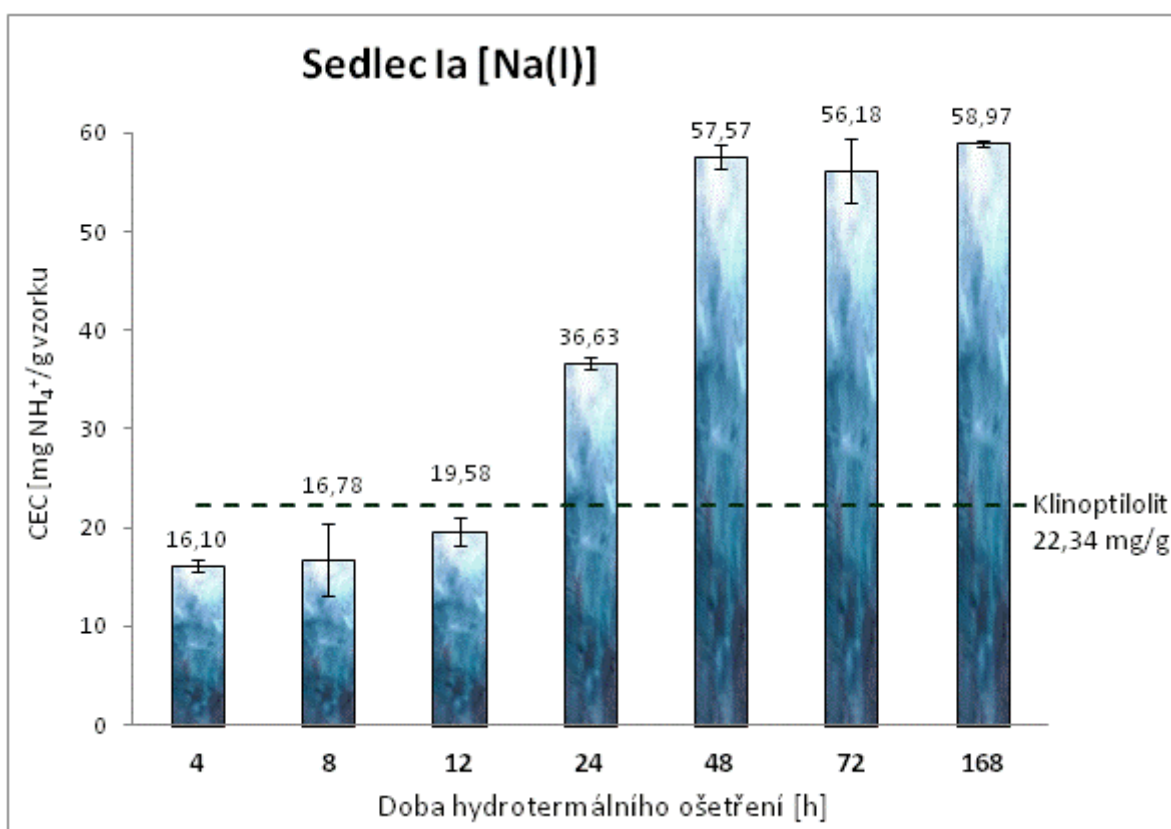
Obr. 10. Kationtová výměnná kapacita IA [Na(s)]

Z obr. 10 je patrné, že i bez hydrotermálního ošetření překonal IA [Na(s)] kationtovou výměnnou kapacitu přírodního zeolitu klinoptilolitu. Nejvýznamnější zlom nastala po 8 hodinách HT, kdy byla naměřena CEC  $45,07 \text{ mg NH}_4^+/\text{g}$ . Tento nárůst koreluje s transformací struktury na krystalický analcim [28], který má nejvyšší kationtovou kapacitu ze

všech identifikovaných zeolitových fází. [11, 30] Po 24 h hydrotermálního procesu vykazoval IA [Na(s)] CEC 61,92 mg NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/g, což představuje nejvyšší naměřenou hodnotu ze všech zkoumaných vzorků. Delší doba hydrotermálního procesu k navýšení CEC již nevedla.

Z obrázku 10 lze vyčíst, že závislost CEC na době hydrotermálního ošetření má vzrůstající tendenci s limitou v 24 h HT. Z ekonomického hlediska by nicméně pro technologickou aplikaci byla dostačující hydrotermální úprava 12 hodin, kdy hodnota CEC dosahovala 58,63 mg NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/g a k výraznému nárůstu kationtové kapacity již nedošlo.

### 6.1.2 Vzorek připravený z kaolinu Sedlec Ia a kapalného sodného vodního skla



Obr. 11. Kationtová výměnná kapacita IA [Na(I)]

Na obr. 11 je zobrazena závislost kationtové výměnné kapacity na době HT pro IA [Na(I)]. Ve struktuře vzorku vzniklého smíšením komerčního kaolinu Sedlec Ia s kapalným vodním sklem byl až do 12 hodin HT jedinou nalezenou krystalickou fází křemen [28]. IA [Na(I)] vykazoval v časech 4-12 h hydrotermálního ošetření nejnižší kationtovou výměnnou kapacitu ze všech analyzovaných vzorků. Zlom nastal po 24 hodinách hydrotermální úpravy, kdy byla struktura modifikována na faujasit a částečně na krystalickou fázi zeolitu P. [28]

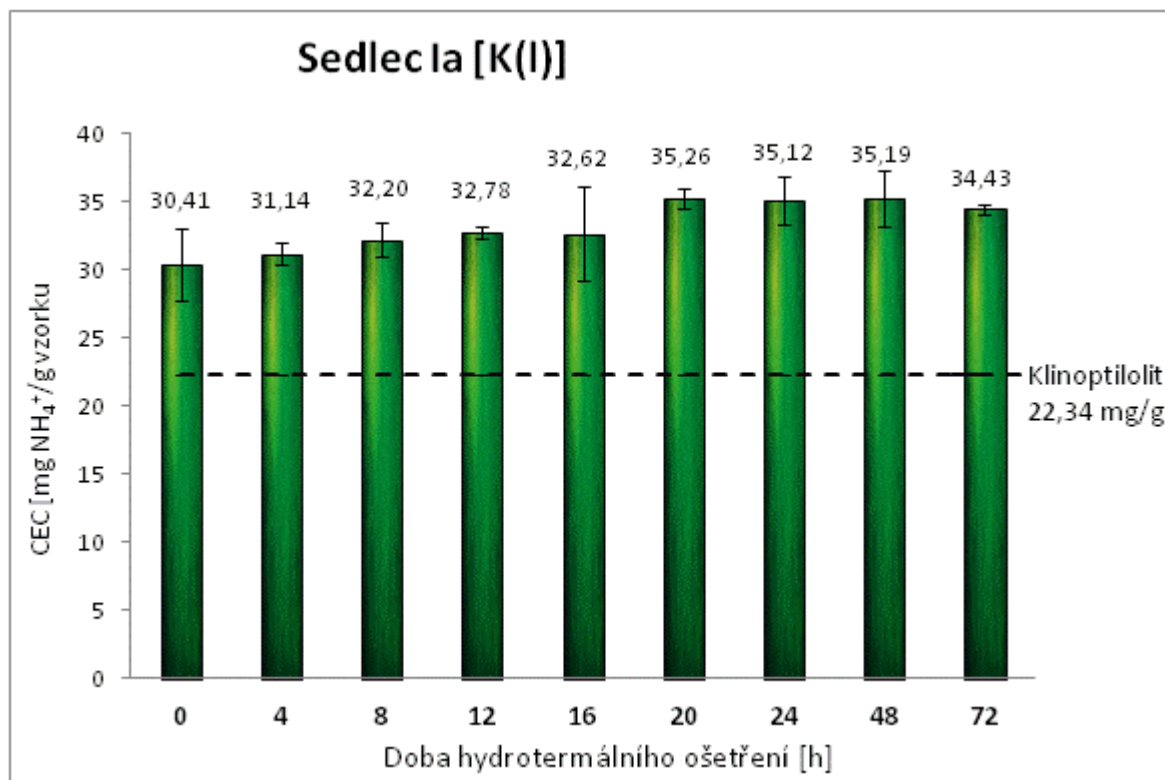
Kationtová kapacita po 24 h HT byla 36,63 mg  $\text{NH}_4^+$ /g. Zvýšení CEC po 24 h hydrotermálního procesu oproti intervalu 12 h HT představovalo 17,05 mg  $\text{NH}_4^+$ /g.

Ovšem nejvýznamnější nárůst kationtové výměnné kapacity byl spjatý s 48 hodinovou hydrotermální úpravou, kdy CEC dosáhla 57,57 mg  $\text{NH}_4^+$ /g. Tato hodnota koreluje se změnou struktury během procesu, kdy zeolitová fáze faujasitu byla částečně přeměněna na zeolit P a analcim [28], které vykazují větší kationtovou kapacitu. [11, 30]. Vzájemná transformace krystalických fází mezi intervalem 24 h HT a 48 h HT znamenala nárůst kationtové kapacity o 20,94 mg  $\text{NH}_4^+$ /g.

Po 168 h hydrotermálního ošetření byla již ve struktuře IA [Na(l)] přítomna pouze krystalická fáze zeolitu P a analcimu a to na úkor faujasitu [28], čemuž odpovídala kationtová výměnná kapacita 58,97 mg  $\text{NH}_4^+$ /g. Jedná se o druhou nejvyšší naměřenou kationtovou výměnnou kapacitu ze všech analyzovaných vzorků.

Ve srovnání se svým analogem s pevným sodným sklem vyžadoval IA [Na(l)] pro dosažení relativně vysokých hodnot CEC delší dobu hydrotermální úpravy.

## 6.1.3 Vzorek připravený z kaolinu Sedlec Ia a kapalného draselného vodního skla



Obr. 12. Kationtová výměnná kapacita IA [K(I)]

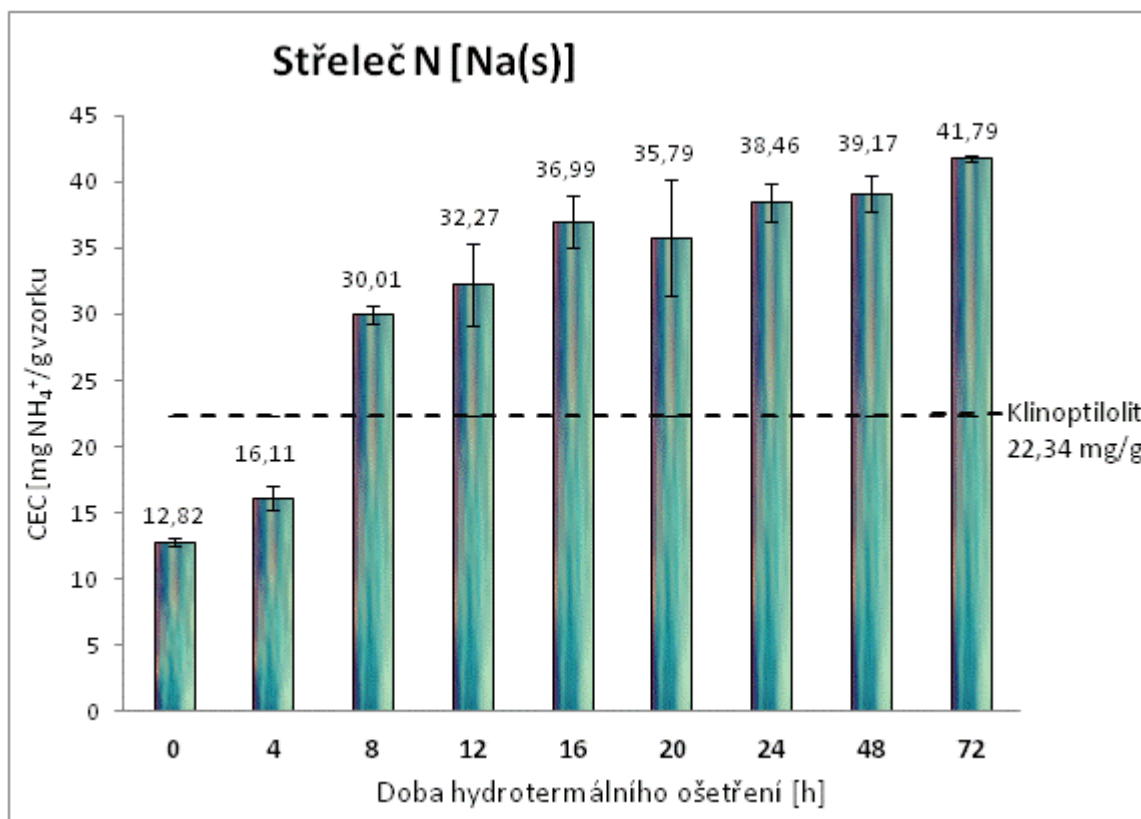
Z obr. 12 je zřejmé, že IA [K(I)] vykazoval nejnižší CEC ze všech testovaných vzorků vyrobených z komerčně dostupného kaolinu Sedlec Ia. Přesto IA [K(I)] i bez hydrotermální úpravy dosahoval kationtové kapacity 30,41 mg NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/g, čímž překonal CEC přírodního zeolitu klinoptilolitu. Nejvyšší naměřená kationtová výměnná kapacita byla 35,26 mg NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/g a to po 20 h HT.

Ačkoli byl vzorek podroben 72 hodinovému HT, byl jedinou nalezenou fází vykazující krystalickou strukturu křemen [28]. Rozdíl kationtové kapacity v intervalu mezi 0-72 hodin hydrotermálního ošetření představoval pouze 4,02 mg NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/g. Jakýkoli interval hydrotermální úpravy, kterému byl vzorek podroben, neměl na nárůst CEC znatelný vliv.



## 6.2 Kationtová výměnná kapacita syntetického zeolitu připraveného z odpadního kaolinitického jílu Střeleč N

### 6.2.1 Vzorek připravený z kaolinitického jílu Střeleč N a metakřemičitanu sodného



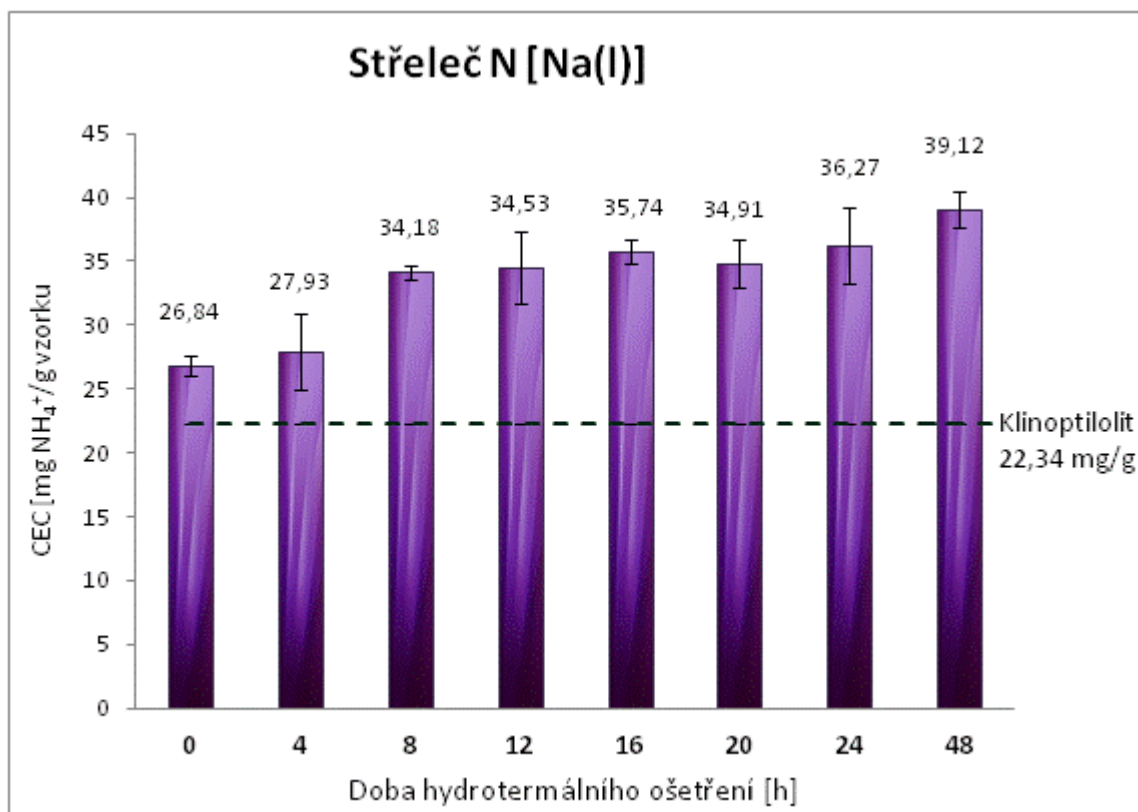
Obr. 13. Kationtová výměnná kapacita SN [Na(s)]

Na obr. 13 lze vidět, že bez hydrotermálního ošetření vykazoval SN [Na(s)] hodnotou 12,82 mg NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/g nejnižší kationtovou výměnnou kapacitu ze všech testovaných vzorků. Ani po 4 hodinách hydrotermální úpravy nedosáhl SN [Na(s)] CEC přírodního zeolitu klinoptiolitu.

Nejvýraznější zlom nastal po 8 h HT, kdy byla ve struktuře vzorku identifikována krystalická fáze zeolitu P [28]. Modifikace struktury SN [Na(s)] na zeolit P, který charakterizuje relativně vysoká kationtová kapacita, znamenal nárůst CEC po 8 h HT na hodnotu 30,01 mg NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/g [30]. Následná vzrůstající tendence kationtové kapacity při prodlužování doby HT koreluje s identifikací dalších krystalických fází zeolitu P [28]. Maximální CEC dosáhl SN [Na(s)] po 72 h HT a to 41,79 mg NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/g. Vzorek SN [Na(s)] připravený z kaolinitického jílu Střeleč N a pevného sodného skla tak dosáhl nejvyšší kationtové výměnné

kapacity ze všech analyzovaných materiálů, pro jejichž syntézu byl použit odpadní kaolin. Zvýšení CEC mezi dobou identifikace první zeolitové fáze po 8 h HT a 72 hodinami HT činilo 11,78 mg NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/g.

### 6.2.2 Vzorek připravený z kaolinitického jílu Střeleč N a kapalného sodného vodního skla



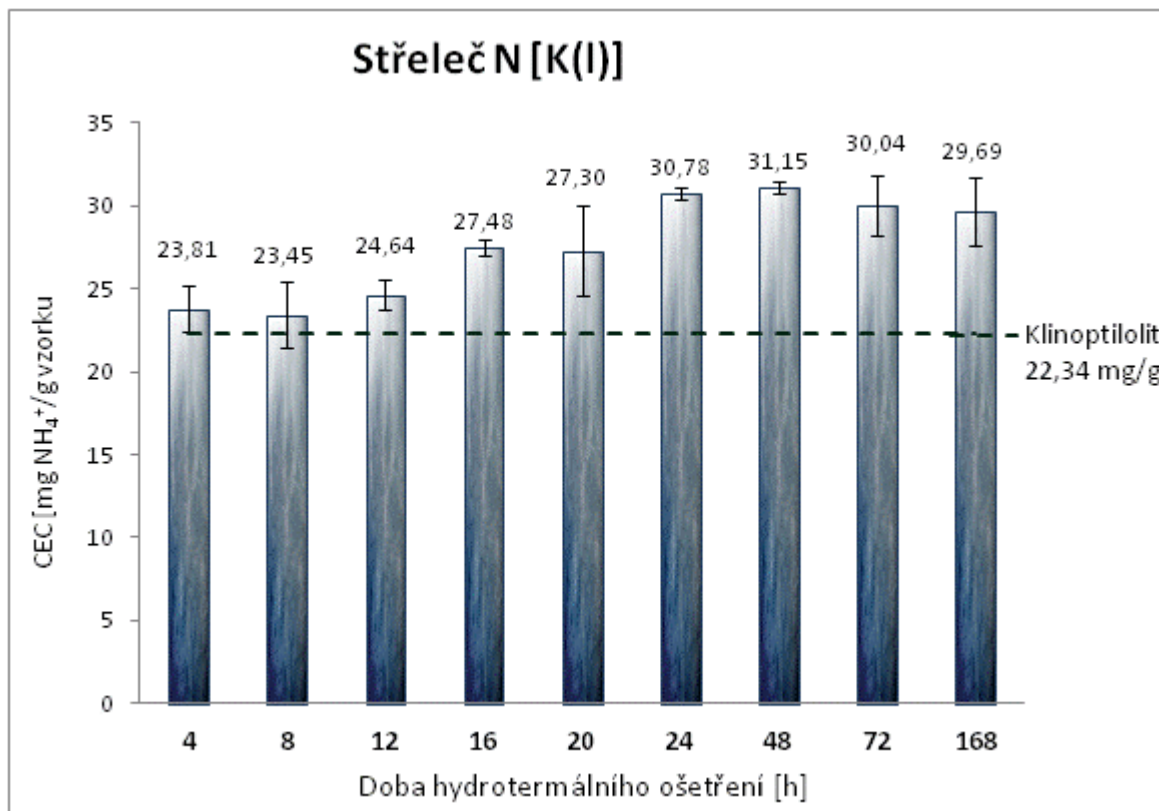
Obr. 14. Kationtová výměnná kapacita SN [Na(I)]

Na obr. 14 je zobrazena závislost CEC na době hydrotermálního ošetření vzorku SN [Na(I)]. V případě SN [Na(I)] byla první zeolitová fáze identifikována až po 48 h hydrotermálního ošetření [28]. Přesto muselo v průběhu zvyšování intervalu hydrotermální úprav docházet k strukturálním transformacím, neboť hodnoty CEC nebyly zanedbatelné a navíc měly mírně stoupající tendenci.

Bez hydrotermální úpravy vykazoval SN [Na(I)] kationtovou kapacitu 26,84 mg NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/g, čímž překonal CEC přírodního zeolitu klinoptilolitu. Z obr. 14 lze vidět mírný nárůst kationtové kapacity v čase 0-24 hodin HT. Tento nárůst činí 9,43 mg NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/g. Transformační zlom nastal až po 48 hodinách hydrotermální úpravy, kdy byla ve struktuře vzorku

nalezena krystalická fáze zeolitu P [28]. Po 48 hodinách hydrotermálního procesu byla naměřena nejvyšší hodnota kationtové kapacity SN [Na(I)] a to 39,12 mg NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/g.

### 6.2.3 Vzorek připravený z kaolinitického jílu Střeleč N a kapalného draselného vodního skla



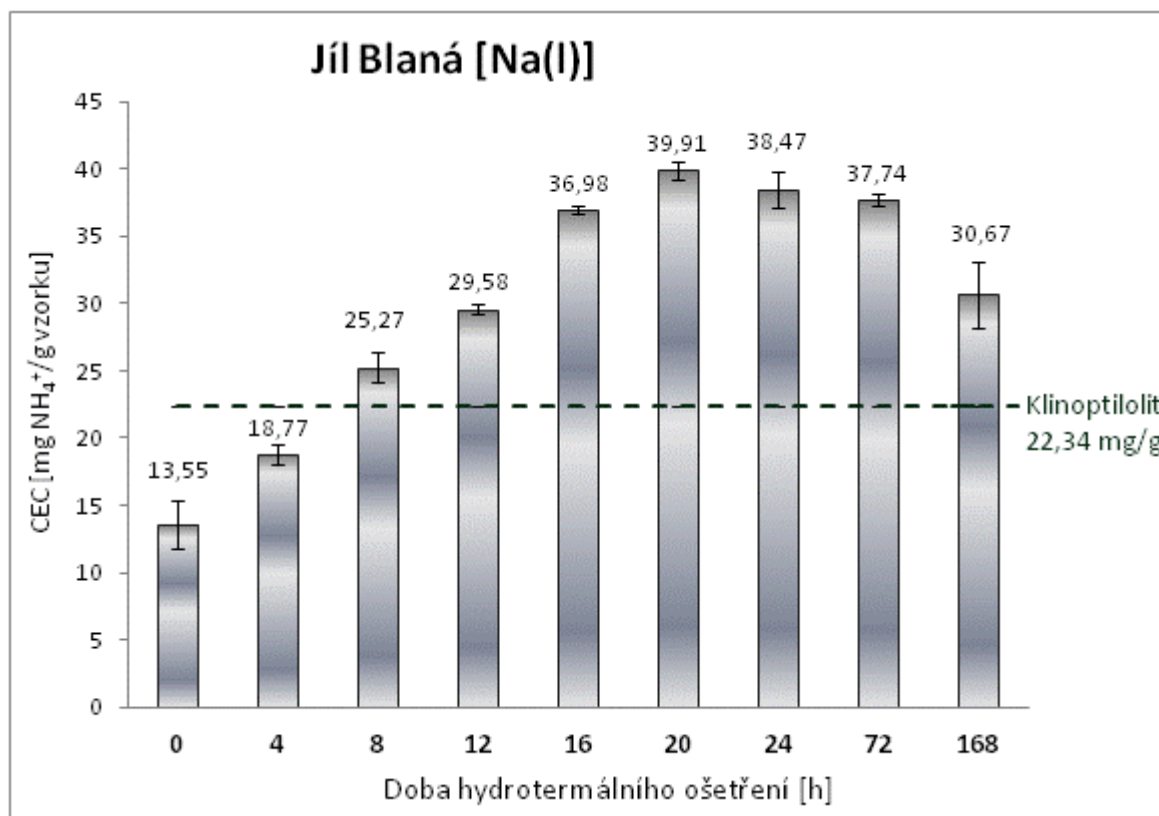
Obr. 15. Kationtová výměnná kapacita SN [K(I)]

Na obr. 15 lze pozorovat, že pravděpodobně vlivem použití draselného vodného skla dosáhl SN [K(I)] nejnižší kationtové kapacity ze všech analyzovaných vzorků. Nicméně i bez hydrotermální úpravy vykazoval vzorek CEC 23,81 mg NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/g, čímž překonal kationtovou kapacitu přírodního zeolitu klinoptilolitu. Na obr. 15 lze vidět velmi pozvolný nárůst CEC v čase 4-48 h HT, který představoval 7,34 mg NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/g. Po 48 h hydrotermálního ošetření vykazoval vzorek maximální kationtovou kapacitu 31,15 mg NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/g. K této hodnotě se limitně přibližují ostatní naměřená data.

Minimální nárůst CEC v průběhu zvyšování intervalů HT dobře koreluje se skutečností, že ani po 168 hodinách HT nebyla struktura SN [K(I)] modifikována na žádný typ zeolitové fáze [28].

### 6.3 Kationtová výměnná kapacita syntetického zeolitu připraveného z odpadního kaolinitického jílu Blaná

#### 6.3.1 Vzorek připravený syntézou kaolinitického jílu Blaná a kapalného vodního skla



Obr. 16. Kationtová výměnná kapacita JB [Na(I)]

Obr. 16 popisuje závislost kationtové kapacity na době HT pro JB [Na(I)]. Ve struktuře vzorku připraveného smícháním kaolinitického jílu Blaná a kapalného vodního skla byl zpočátku jedinou krystalickou formou SiO<sub>2</sub> [28]. JB [Na(I)] bez hydrotermálního ošetření vykazoval CEC pouze 13,55 mg NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/g, což představuje druhou nejnižší hodnotu ze všech analyzovaných vzorků. Nicméně po 8 hodinách HT vzorek překonal kationtovou výměnnou kapacitu přírodního zeolitu klinoptilolitu.

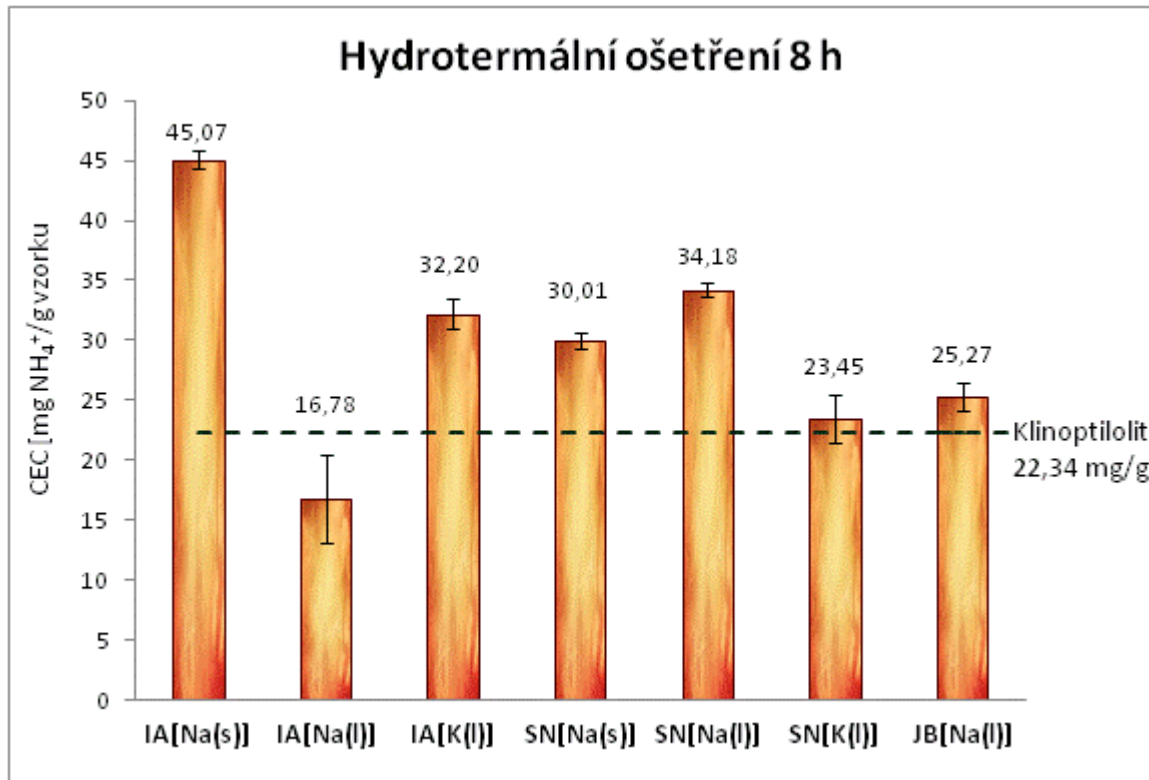
Nejvýznamnější zlom nastal po 16 hodinách hydrotermálního procesu, kdy se struktura začala modifikovat na krystalické fáze faujasitu, sodného chabazitu a dosud nepojmenovaného zeolitu Z[ 28], čemuž odpovídala hodnota CEC 36,98 mg NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/g. Dřívějšími studii nespecifikovaný hlinitokřemičitan zeolit Z lze chemicky charakterizovat jako

$\text{Na}_{1,98}\text{Al}_2\text{Si}_{4,55}\text{O}_{13,09}\cdot 5,49 \text{H}_2\text{O}$  [28]. Nárůst CEC po 16 h HT oproti intervalu 12 hodin HT představoval  $7,6 \text{ mg NH}_4^+/\text{g}$ . Nejvyšší hodnoty kationtové výměnné kapacity bylo dosaženo po 20 hodinách hydrotermální úpravy a to  $39,91 \text{ mg NH}_4^+/\text{g}$ .

Po 24 hodinách HT došlo k přeměně veškeré zeolitové fáze chabazitu na faujasit a zeolit Z. [28] Dle literatury vykazují chabazit vyšší CEC než faujasit, což se mohlo projevit na poklesu CEC. [11] Od 48 hodin hydrotermálního ošetření docházelo ve struktuře vzorku k postupné transformaci faujasitu na zeolitu Z. [28] Zeolit Z zřejmě vykazuje malou CEC, protože jeho převaha ve struktuře znamenala pokles kationtové výměnné kapacity vzorku až na  $30,67 \text{ mg NH}_4^+/\text{g}$ .

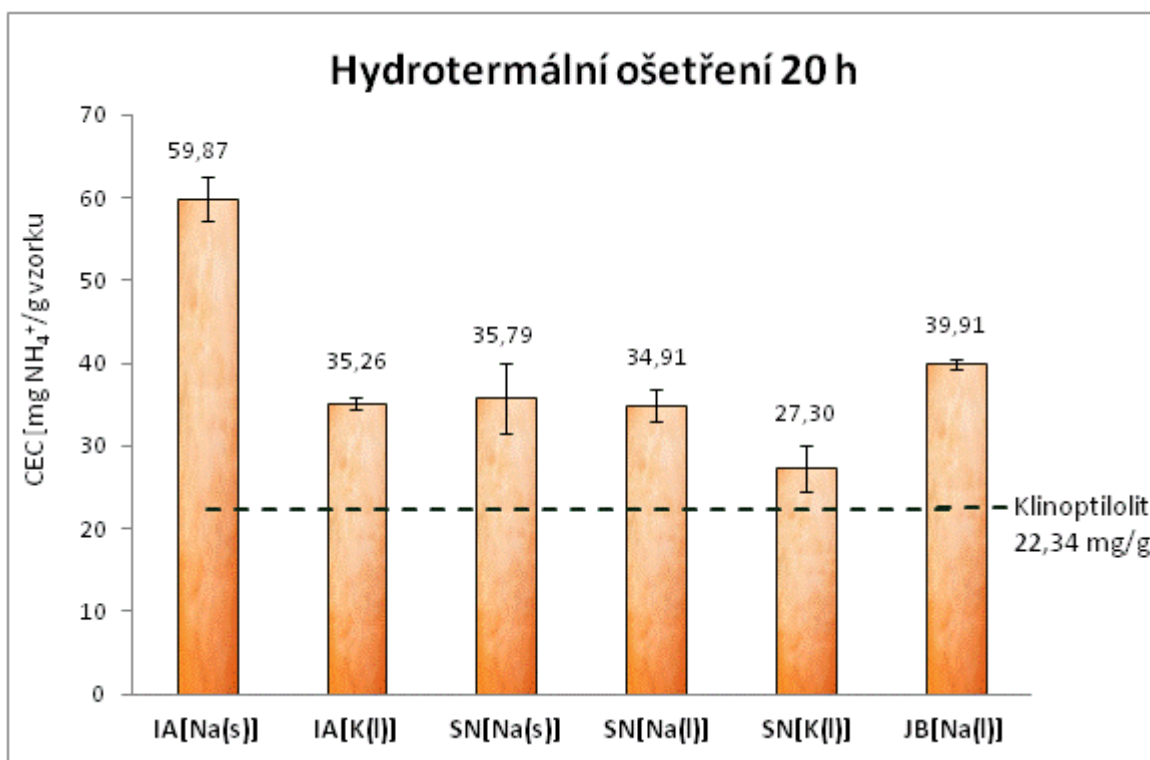
Na obr. 16 lze tedy pozorovat pozvolný nárůst CEC v čase 0-20 hodin HT. Kationtová kapacita v časech 0-20 h HT vzrostla o  $36,36 \text{ mg NH}_4^+/\text{g}$ . Po 20 hodinách, kdy dosáhla CEC svého maxima, vykazovala CEC už je klesající tendenci. Doporučená doba hydrotermálního procesu by tedy neměla přesáhnout 20 hodin.

#### 6.4 Srovnání CEC ve vybraných intervalech hydrotermálního ošetření



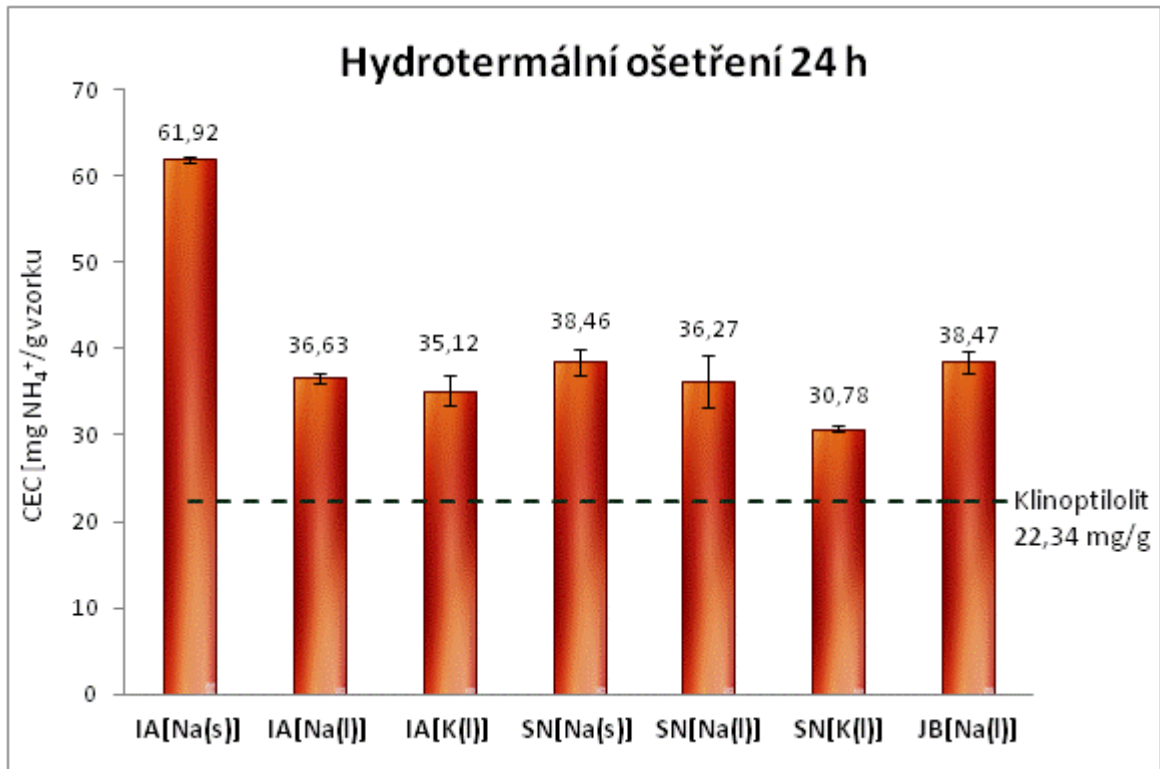
Obr. 17. Srovnání CEC vzorků po 8 h HT

Na obr. 17 lze vidět, že nejvyšší hodnoty kationtové výměnné kapacity po 8 h hydrotermální úpravy dosáhl IA [Na(s)]. Vhodnou alternativu představoval vzorek připravený z odpadního kaolinitického jílu Střeleč N s kapalným sodným sklem. SN [Na(l)] vykazoval CEC 34,18 mg NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/g, což je druhá nejvyšší hodnota kationtové kapacity v rámci uvedeného intervalu HT.



Obr. 18. Srovnání CEC vzorků po 20 h HT

Na obr. 18 lze pozorovat, že maximální CEC 59,87 mg NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/g po 20 h HT byla naměřena opět u IA [Na(s)]. Nejvyšší kationtové výměnné kapacity v rámci všech vzorků připravených z odpadních kaolinitických materiálů dosáhl JB [Na(l)]. Hodnota činila 39,91 mg NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/g.



Obr. 19. Srovnání CEC vzorků po 24 h HT

Na obr 19 lze pozorovat, že po 24 h intervalu hydrotermální úpravy vykazovaly vzorky s výjimkou IA [Na(s)] relativně blízké hodnoty CEC nezávisle na typu výchozího materiálu. U IA [Na(s)] byla dosažena CEC 61,92 mg NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/g, což představuje nejvyšší naměřenou hodnotu v rámci studie. Přestože je jíl Blaná odpadní surovina, která není v katalogu společností LB Minerals, s.r.o. nabízena jako produkt, měl JB [Na(l)] po 24 h HT prakticky shodnou kationtovou výměnnou kapacitu jako SN [Na(s)].

## ZÁVĚR

Bakalářská práce se zabývá srovnáním kationtové výměnné kapacity iontoměničů na bázi komerčních a odpadních kaolinů. Studie sleduje závislost CEC vzorků na době, po kterou byly během syntézy vystaveny hydrotermálnímu ošetření. Cílem práce bylo nalézt vhodnou alternativu výchozích surovin pro přípravu zeolitových katexů a to v podobě odpadních kaolinitických jílu Střeleč N a Jíl Blaná. Dále pak sledovat vhodný kompromis mezi ekonomicky náročnou dobou hydrotermálního úpravy a příslušnou kationtovou výměnnou kapacitou.

Odhlédneme-li od ceny výchozí suroviny, byl by nejlepším materiálem pro přípravu katexů komerčně dostupný kaolin Sedlec Ia v kombinaci s metakřemičitanem sodným. IA [Na(s)] dosáhl nejvyšší kationtové kapacity ze všech analyzovaných vzorků a to po 24 hodinách hydrotermálního ošetření. Hodnota činila 61,92 mg NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/g. Pro technologické aplikace představuje vzorek nejlepší kompromis mezi ekonomicky přijatelnou dobou hydrotermální úpravy a dostatečnou kationtovou výměnnou kapacitou. Již po 8 hodinách HT vzorek vykazoval CEC 45,07 mg NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/g. Jedná se o hodnotu, které nezávisle na době ošetření nedosáhl žádný iontoměnič na bázi odpadního materiálu. Vhodný poměr mezi dobou hydrotermálního ošetření a dosaženou kationtovou kapacitou byl nalezen i po 12 h HT s CEC 58,63 mg NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/g.

Druhá nejvyšší kationtová výměnná kapacita 58,97 mg NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/g byla naměřena u IA [Na(l)] po 168 h HT. Pro dosažení vysokých hodnot CEC musel být nicméně IA [Na(l)] podroben dlouhým intervalům hydrotermálního ošetření. Proto je jeho aplikace v porovnání s ostatními vzorky limitující. Po 48 hodinách HT vykazoval IA [Na(l)] kationtovou kapacitu 57,57 mg NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/g, zatímco IA [Na(s)] tuto hodnotu překonal již po 12 h hydrotermálního procesu (58,63 mg NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/g). Pro technologické použití by přicházelo v úvahu i uplatnění IA [Na(l)] po 24 h HT s CEC 36,63 mg NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/g. Nicméně u vzorku se stejným typem vodního skla a nižšími pořizovacími náklady na výchozí surovinu JB [Na(l)] byla již po 16 h HT naměřena CEC 36,98 mg NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/g.

Dosažení tak vysokých hodnot CEC u iontoměničů na bázi kaolinu Sedlec Ia může být podmíněno nejvyšším zastoupením Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> v původním materiálu a to 37 hm. % (Tab. 7). Atomy hliníku jsou v centrech tetraedrických koordinací nositeli záporného náboje a tím



určují koncentraci kationtů v mezimřížkových prostorech. Literatura uvádí, že pro docílení vyšších hodnot kationtové kapacity, bývá výchozí směs doplňována zdrojem hliníku. [12]

Sedlec Ia tedy představuje výbornou výchozí surovinu pro syntézu katexů. Tento potenciál nicméně nebyl naplněn v případě smíšení suroviny s koloidním roztokem křemičitanu draselného. Kationtová výměnná kapacita IA [K(1)] limitovala k 35,26 mg  $\text{NH}_4^+$ /g připadající 20 hodinám HT.

Přestože je jíl Blaná ryze odpadní produkt, projevil se jako vhodná výchozí surovina zeolitových katexů. To může být podmíněno druhý nejvyšším obsahem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a to 27,85 hm. % (Tab. 8). Po 20 hodinách hydrotermálního ošetření vykazoval JB [Na(1)] kationtovou kapacitu 39,91 mg  $\text{NH}_4^+$ /g. To představuje nejvyšší CEC tohoto intervalu HT naměřenou u všech vzorků na bázi odpadního materiálu. Použití JB [Na(1)] jako katexu by při nižších energetických požadavcích připadalo v úvahu i po 16 hodinách HT, kdy CEC dosáhla 36,98 mg  $\text{NH}_4^+$ /g.

Studii vzorku JB [Na(1)] byla vyvrácena hypotéza, že CEC je přímo úměrná vrůstající době hydrotermálního ošetření. Kationtová kapacita JB [Na(1)] měla v časech 0-20 h HT vzrůstající tendenci s maximem 39,91 mg  $\text{NH}_4^+$ /g připadající 20 h hydrotermální úpravy. Vlivem transformačních změn ve struktuře JB [Na(1)] docházelo po dosažení této hodnoty už pouze k poklesu kationtové kapacity.

Nejvyšší CEC v rámci všech vzorků připravených z odpadního produktu byla naměřena u SN [Na(s)] po 72 h hydrotermální úpravy. Hodnota činila 41,79 mg  $\text{NH}_4^+$ /g. SN [Na(s)] je další vhodnou alternativou materiálů pro syntézu katexů. Po 24 hodinách hydrotermální úpravy vzorek vykazoval CEC 38,46 mg  $\text{NH}_4^+$ /g, čímž překonal kationtovou kapacitu všech zkoumaných vzorků na bázi Střelče N. Vhodný kompromis mezi dobou HT a příslušnou CEC představuje 16 h HT, kdy vzorek dosáhl kationtové kapacity 36,99 mg  $\text{NH}_4^+$ /g.

Vzorek SN [Na(1)] vykazoval v čase 0-12 HT vyšší kationtovou kapacitu než jeho analog s pevným sodným sklem. Nicméně při zvyšování doby hydrotermální úpravy v intervalech 20-48 hodin HT kationtovou kapacitu SN [Na(s)] již nepřekonal. Nejvhodnější aplikace pro SN [Na(1)] by tedy představovaly ty s požadavkem na nižší dobu HT. Po 8 h hydrotermálního procesu vykazoval SN [Na(1)] CEC 34,18 mg  $\text{NH}_4^+$ /g, čímž v rámci tohoto

intervalu HT překonal kationtovou kapacitu všech vzorků na bázi odpadních materiálů i IA [Na(l)].

Vzorek SN [K(l)] by v konkurenci se svými analogy s kapalným sodným a pevným vodním sklem nenašel uplatnění. Pro přípravu katexů se jako vhodná přídatná surovina ukázal metakřemičitan sodný, případné kapalné sodné vodní sklo, nikoli však koloidní roztok křemičitanu draselného.

**SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY**

- [1] SCHULZE, D. G. *An introduction to soil mineralogy: Number 7 in the Soil Science Society of America Book Series* [online]. Madison: Soil Science Society of America, 2002, 37 s. [cit. 2016-01-29]. Dostupné z: <http://soils.ifas.ufl.edu/wgharris/SEED/2012%20Pedology/Soil%20Mineralogy%20Intro.pdf>
- [2] WEISS, Z., KUŽVART, M. *Jílové minerály: jejich nanostruktura a využití*. Vyd. 1. Praha: Karolinum, 2005, 281 s. ISBN 8024608685.
- [3] GREENWOOD, N. N., EARNSHAW, A. *Chemistry of the Elements*. 2nd ed. Amsterdam: Elsevier, 2012, 1600 s. ISBN 9780080501093
- [4] ANTOŠ, P., BURIAN, A. *Vodní sklo: výroba, struktura, vlastnosti a použití*. Ústí nad Labem: Silchem, 2002, 135s. ISBN 802389515X
- [5] STARÝ, J. a kol. *Surovinové zdroje České republiky: Nerostné suroviny*. Ministerstvo životního prostředí, Česká geologická služba-Geofond, říjen 2010, 490 s. ISSN: 1801-6693
- [6] INGLEZAKIS, V. A., ZOPAS, A. A. *Handbook of Natural Zeolites*. Bentham Science Publishers, 2012, 721 s. ISBN 9781608052615
- [7] PITTER, P. *Hydrochemie*. 2. přeprac. a rozš. vyd. Praha: SNTL, 1990, 565 s. ISBN 80-03-00525-6.
- [8] GUGGENHEIM, S., MARTIN, R. T. Definition of clay and clay mineral: joint report of the AIPEA nomenclature and CMS nomenclature committees. *Clays and Clay Minerals* [online]. 1995, 43 (2), s. 255-256 [cit. 2016-01-28]. Dostupné z: <http://www.clays.org/journal/archive/volume%2043/43-2-255.pdf>
- [9] KOGEL, J. E. et al. *Industrial Minerals & Rocks: Commodities, Markets, and Uses* [online]. 7th ed. Littleton: SME, 2006, 1548 s. [cit. 2016-05-06]. Dostupné z: [https://books.google.cz/books?id=zNicdkuule4C&printsec=frontcover&dq=Industrial+Minerals+%26+Rocks:+Commodities,+Markets,+and+Uses&hl=cs&sa=X&redir\\_esc=y#v=onepage&q=Industrial%20Minerals%20%26%20Rocks%3A%20Commodities%2C%20Market%2C%20and%20Uses&f=false](https://books.google.cz/books?id=zNicdkuule4C&printsec=frontcover&dq=Industrial+Minerals+%26+Rocks:+Commodities,+Markets,+and+Uses&hl=cs&sa=X&redir_esc=y#v=onepage&q=Industrial%20Minerals%20%26%20Rocks%3A%20Commodities%2C%20Market%2C%20and%20Uses&f=false)

[10] HUBBARD, A. *Encyclopedia of Surface and Colloid Science – Volume 1* [online]. New York: CDC Press, 2002, 5642 s. [cit. 2016-01-10]. ISBN 0824707575.

Dostupné z: [htt-](http://books.google.cz/books?id=GobXwAOZlxcC&printsec=frontcover&dq=Encyclopedia+of+Surface+and+Colloid+Science)

[ps://books.google.cz/books?id=GobXwAOZlxcC&printsec=frontcover&dq=Encyclopedia+of+Surface+and+Colloid+Science](http://books.google.cz/books?id=GobXwAOZlxcC&printsec=frontcover&dq=Encyclopedia+of+Surface+and+Colloid+Science)

[11] JELÍNEK, L. a kol. *Desalinační a separační metody v úpravě vody*. Vyd. 1. Praha: VŠCHT, 2009, 171s. ISBN 978-80-7080-705-7.

[12] ČEJKA, J., ŽILKOVÁ, N. Syntéza a struktura zeolitů. *Chemické listy*, 2000, vol. 94, s. 278-287, Ústav fyzikální chemie Jaroslava Heyrovského, Akademie věd České republiky. [online]. [cit. 2014-12-22]. Dostupné z:

<http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/archiv/2000-PDF/05-PDF/278-287.pdf>

[13] DE SILVA, F. J. Essentials of Ion Exchanges. *ResinTech*. Presented at 25th Annual WQA Conference, 17. 3. 1999, 5 s. [cit. 2016-02-4].

[14] SAMUELSON, O. *Měniče iontů v analytické chemii*. 1. vyd. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1966, 403 s.

[15] FLANIGEN, E. M., JANSEN, J. C., VAN BEKUMM, H. *Introduction to Zeolite Science and Practice: Studies in Surface Science and Catalysis-Vol. 58*. Amsterdam: Elsevier, 1991. 753 s. ISBN: 0080887112.

[16] AUERBACH, S. M., CARRADO, K. A., DUTTA, P. K. *Handbook of Zeolite Science and Technology*. New York: CRC Press, 2003. 1204 s. ISBN: 9780203911167

[17] JACOBS, P. A., FLANIGEN, E. M., JANSEN, J. C., VAN BEKUMM, H. *Introduction to Zeolite Science and Practice: Studies in Surface Science and Catalysis-Vol. 137*. 2nd ed. Amsterdam: Elsevier, 2001, 1078s. ISBN: 9780080534794

[18] V-CHEMLIB. Zeolite Structure [online] [cit. 2016-01-30]. Dostupné z:

<http://www.ch.ic.ac.uk/vchemlib/course/zeolite/structure.html>

[19] Přírodovědná fakulta Univerzity Karlovy v Praze. Syntéza zeolitů [online] [cit. 2016-02-08]. Dostupné z:

<https://web.natur.cuni.cz/~vohlidal/Prum.Chem.zeolity.pdf>

- [20] RAKOVAN, J. Zeolite. *Rocks* [online]. 2004, 79(4), 271-273 [cit. 2016-5-07]. ISSN 00357529.
- [21] WICHTELOVÁ, B., SOBALÍK, Z., DĚDEČEK, J., Redox catalysis over metallo-zeolites Contribution to environmental catalysis. *Applied catalysis B: Environmental* [online]. 2003, vol. 41, 97-114. [cit. 2016-02-6]. Dostupné z: <http://library.certh.gr/libfiles/PDF/SPIN-120-09-REDOX-by-WICHTERLOVA-in-APP-CAT-B-V41-ISS-1-2-PP-97-114-Y-2003.pdf>
- [22] CORMA, A. State of the art and future challenges of zeolites as catalysts. *Journal of Catalysis* [online]. 2003, vol. 216, s. 298-312 [cit. 2016-02-05]. Dostupné z: <http://library.certh.gr/libfiles/pdf/papyr-609-state-by-corma-in-j-catal-v-216-iss-1-2-pp-298-312-y-2003.pdf>
- [23] MARHOL, M. *Ion exchangers in analytical chemistry: their properties and use in inorganic chemistry*. Amsterdam: Elsevier Scientific Publishing, 1982, 585 s. ISBN 0-444-99717-2.
- [24] BOUŠKA, V. *Geochemie*. Vyd. 1. Praha: Academia, 1980, 555 s.
- [25] *Sedlecký kaolin a.s.*: Kaolin Sedlec Ia. [online]. 2008 [cit. 2016-04-19]. Dostupné z: <http://www.sedlecky-kaolin.cz/cz/profil-firmy/zakladni-informace.htm>
- [26] Sklopísek *Střeleč, a.s.* [online]. 2010 [cit. 2016-04-20]. Dostupné z: <http://www.glassand.eu/>
- [27] *LB Minerals, s.r.o.* [online]. 2014 [cit. 2016-04-20]. Dostupné z: <http://www.lb-minerals.cz/cz>
- [28] KATTAUER, J. *Diplomová práce – Příprava a charakterizace zeolitů z odpadních kaolínů*. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, 2015.
- [29] ZÝKA, J. *Analytická příručka – Díl II*. Vyd. 3. Praha: SNTL, 1988, 831 s.
- [30] MOSTAFA, N. Y. et al. Synthesis of Pure Zeolite P2 from Calcium Silicate Hydrate; Tobermorite. *ORIENTAL JOURNAL OF CHEMISTRY* [online]. 2015, (2), s 1051-1056 [cit. 2016-05-11]. Dostupné z: <http://www.orientjchem.org/?p=9008>

**SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK**

AIPEA	Mezinárodní společnost pro výzkum jílu
CMS	The Clay Minerals Society
CEC	Kationtová výměnná kapacita
m	Silikátový modul
UTB	Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
EMT	Hexagonální zeolity Y
IA	Sedlec IA
SN	Střeleč N
S2	Střeleč 2
JB	Jíl Blaná
[Na(l)]	Vodní sklo sodné
[K(l)]	Vodní sklo draselné
[Na(s)]	Pevné vodní sklo sodné
HT	Hydrotermální ošetření

**SEZNAM OBRÁZKŮ**

Obr. 1. Znázornění struktury trioktaedrické (vlevo) a dioktaedrické sítě (vpravo) [2].....	14
Obr. 2. Strukturní znázornění vrstvy 1:1 (nahore) a vrstvy 2.1 (dole) [1] .....	15
Obr. 3. Výsek struktury minerálu kaolinitu [1].....	16
Obr. 4. Vznik trvalého záporného náboje ve struktuře zeolitu [11] .....	18
Obr. 5. Druhotné stavební jednotky zeolitové struktury [18] .....	21
Obr. 6. Propojení sekundárních stavebních jednotek vedoucí ke vzniku specifických typů zeolitů [19] .....	22
Obr. 7. Přesně definovaná velikost vstupních oken kanálové struktury pro charakteristické typy zeolitů [17] .....	23
Obr. 8. Krystalická struktura přírodního klinoptilolitu [6] .....	24
Obr. 9. Závislost změřené absorbance standardů na koncentraci - spektrofotometrická kalibrační křivka.....	35
Obr. 10. Kationtová výměnná kapacita IA [Na(s)] .....	37
Obr. 11. Kationtová výměnná kapacita IA [Na(l)] .....	38
Obr. 12. Kationtová výměnná kapacita IA [K(l)] .....	40
Obr. 13. Kationtová výměnná kapacita SN [Na(s)] .....	41
Obr. 14. Kationtová výměnná kapacita SN [Na(l)] .....	42
Obr. 15. Kationtová výměnná kapacita SN [K(l)] .....	43
Obr. 16. Kationtová výměnná kapacita JB [Na(l)] .....	44
Obr. 17. Srovnání CEC vzorků po 8 h HT.....	45
Obr. 18. Srovnání CEC vzorků po 20 h HT.....	46
Obr. 19. Srovnání CEC vzorků po 24 h HT.....	47

**SEZNAM TABULEK**

Tab. 1. Procentuální zastoupení oxidů v přírodních vzorcích kaolinů [2].....	16
Tab. 2. Kationtová výměnná kapacita přírodních zeolitů [11] .....	27
Tab. 3. Chemické složení kaolínu a kaolinitických jílů včetně ztrát žiháním [28].....	30
Tab. 4. Chemické složení vodních skel [28].....	31
Tab. 5. Typy analyzovaných směsí a jejich molární poměry [28] .....	31
Tab. 6. Standardy pro přípravu kalibrační křivky .....	34