

Příprava a charakterizace zeolitů z odpadních kaolínů

Bc. Jan Kattauer

Diplomová práce
2015



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická
Ústav inženýrství ochrany životního prostředí
akademický rok: 2014/2015

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Jan Kattauer**
Osobní číslo: **T13361**
Studijní program: **N2808 Chemie a technologie materiálů**
Studijní obor: **Inženýrství ochrany životního prostředí**
Forma studia: **prezenční**

Téma práce: **Příprava a charakterizace zeolitů z odpadních kaolínů**

Zásady pro vypracování:

1. Prostudujte dostupnou literaturu a informační zdroje vztahující se k zadanému tématu.
2. Provedte kritickou literární studii o syntéze zeolitů z odpadních materiálů.
3. Z vybraných odpadů obsahujících kaolín připravte zeolity a optimalizujte podmínky jejich přípravy.
4. Provedte charakterizaci připravených zeolitů pomocí vhodných instrumentálních metod.
5. Výsledky kriticky zhodnoťte a formulujte závěry.

Rozsah diplomové práce:

Rozsah příloh:

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

Seznam odborné literatury:

1. GOUGAZEH M. and BUHL J.C. Synthesis and characterization of zeolite A by hydrothermal transformation of natural Jordanian kaolin. *Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences*, 2014, vol. 15, no. 0, p. 35-42. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.jaubas.2013.03.007>.
2. RÍOS C.A., et al. Nucleation and growth history of zeolite LTA synthesized from kaolinite by two different methods. *Applied Clay Science*, 2009, vol. 42, no. 34, p. 446-454. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2008.05.006>.
3. YOUSSEF H., et al. Microwave-assisted versus conventional synthesis of zeolite A from metakaolinite. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2008, vol. 115, no. 3, p. 527-534. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2008.02.030>.

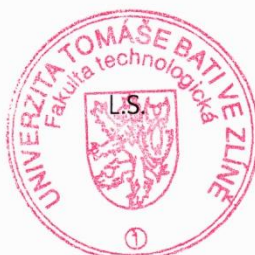
Vedoucí diplomové práce: **Ing. Roman Slavík, Ph.D.**
Ústav inženýrství ochrany životního prostředí

Datum zadání diplomové práce: **20. ledna 2015**

Termín odevzdání diplomové práce: **15. května 2015**

Ve Zlíně dne 10. února 2015


doc. Ing. Roman Čermák, Ph.D.
děkan



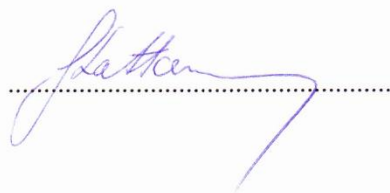

doc. Mgr. Marek Koutný, Ph.D.
ředitel ústavu

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 ¹⁾;
- 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 ²⁾;
- beru na vědomí, že podle § 60 ³⁾ 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 ³⁾ 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 dne 13.5.2015



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 nevydělečně 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 vzdělávacímu 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 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 přihlédne k výši výdělku dosaženého školou nebo školským či vzdělávacím zařízením z užití školního díla podle odstavce 1.

ABSTRAKT

Tato diplomová práce se zabývá přípravou a charakterizací syntetických zeolitů připravených z komerčních a odpadních materiálů obsahujících kaolín. Použité materiály byly kalcinovány při 750 °C po dobu 6 hodin. Molární poměry v reakčních směsích byly upraveny přidáním sodného, nebo draselného vodního skla. Hydrotermální ošetření reakčních směsí bylo provedeno v uzavřených reakčních systémech při 130 °C. U získaných materiálů byla stanovena pevnost v tlaku a provedena identifikace mineralogických fází pomocí rentgenové práškové difrakční analýzy. Na základě získaných výsledků byla prokázána tvorba zeolitových fází u většiny testovaných materiálů. Bylo prokázáno, že odpadní materiály představují vhodné surovinové zdroje pro zeolitovou syntézu, srovnatelné s komerčním kaolínem.

Klíčová slova: zeolity, syntéza zeolitů, kaolín, odpadní kaolín, vodní sklo, pevnost v tlaku.

ABSTRACT

This thesis deals with the preparation and characterization of synthetic zeolites prepared from commercial and waste materials containing kaolin. The materials were calcined at 750 °C for 6 hours. The molar ratios of the reaction mixtures were adjusted by addition of sodium or potassium water glass. Hydrothermal treatment of the reaction mixtures was carried out in a closed reaction system at 130 °C. At the obtained materials was determined by compression strength and a mineralogical phase identification by X-ray powder diffraction analysis. Based on the results indicated formation of zeolite phases in most of the tested materials. It was proved that waste materials constitute a suitable raw material source for zeolite synthesis, comparable with commercial kaolin.

Keywords: zeolites, synthesis of zeolites, kaolin, waste kaolin, water glass, compressive strength.

Děkuji vedoucímu diplomové práce, panu Ing. Romanu Slavíkovi, Ph.D., za odborné vedení, projevenou ochotu a poskytnutí cenných rád během zpracování diplomové práce.

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

OBSAH

ÚVOD	10
I TEORETICKÁ ČÁST	11
1 KAOLÍN	12
1.1 VZNIK A SLOŽENÍ KAOLÍNU	12
1.2 LOŽISKA A TĚŽBA KAOLÍNU.....	12
1.3 VLASTNOSTI A VYUŽITÍ KAOLÍNU	13
2 ZEOLITY	14
2.1 HISTORIE ZEOLITŮ.....	14
2.2 STRUKTURA ZEOLITŮ	15
2.3 VLASTNOSTI ZEOLITŮ.....	18
2.4 DĚLENÍ ZEOLITŮ A JEJICH KATEGORIZACE V RÁMCI MOLEKULOVÝCH SÍT	19
3 PŘÍPRAVA SYNTETICKÝCH ZEOLITŮ	20
3.1 PŘÍPRAVA SYNTETICKÝCH ZEOLITŮ.....	20
3.2 PARAMETRY OVLIVŇUJÍCÍ SYNTÉZU ZEOLITŮ	21
3.2.1 Složení reakčních směsí	21
3.2.2 Parametry hydrotermální syntézy	22
3.2.3 Úloha anorganických kationtů	22
3.2.4 Úloha organických látek	23
3.2.5 Vliv způsobu ohřevu reakční směsi při hydrotermální syntéze	24
4 PŘÍPRAVA ZEOLITŮ Z KAOLÍNŮ A ODPADNÍCH KAOLÍNŮ	25
5 APLIKACE ZEOLITŮ	29
II PRAKTICKÁ ČÁST	31
6 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	32
6.1 POUŽITÉ MATERIÁLY A CHEMIKÁLIE	32
6.2 POUŽITÉ PŘÍSTROJE A POMŮCKY.....	32
6.3 CHARAKTERISTIKA VÝCHOZÍCH SUROVIN	33
6.3.1 Kaolín a kaolinitické jíly	33
6.3.2 Vodní skla	34
6.4 POUŽITÉ POSTUPY A METODY	34
6.4.1 Příprava kaolínu a kaolinitických jíků a jejich kalcinace.....	34
6.4.2 Úprava vodních skel.....	34
6.4.3 Příprava testovaných směsí	35
6.4.4 Hydrotermální ošetření připravených směsí	36
6.4.5 Stanovení pevnosti v tlaku testovaných těles.....	36
6.4.6 Úprava materiálů a identifikace mineralogických fází	37
7 VÝSLEDKY A DISKUSE	38
7.1 SODNÉ ZEOLITOVÉ SYSTÉMY	38
7.1.1 Pevnosti v tlaku u těles s kapalným sodným vodním sklem.....	38
7.1.2 Pevnosti v tlaku u těles s pevným sodným vodním sklem.....	42
7.1.3 Identifikace mineralogických fází prostřednictvím XRD analýzy.....	42
7.1.3.1 XRD analýza materiálů s kapalným sodným vodním sklem.....	42
7.1.3.2 XRD analýza materiálů s pevným sodným vodním sklem.....	46

7.2	DRASELNÉ ZEOLITOVÉ SYSTÉMY	50
7.2.1	Pevnosti v tlaku u těles s kapalným draselným vodním sklem	50
7.2.2	XRD analýza materiálů s kapalným draselným vodním sklem	53
ZÁVĚR	58
SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	60
SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK	64
SEZNAM OBRÁZKŮ	65
SEZNAM TABULEK	66

ÚVOD

Silikáty a hlinitokřemičitany jsou látky, které se přirozeně vyskytují v přírodě. Jejich význam spočívá především v nesmírné variabilnosti a strukturní různorodosti. Jak samotný název napovídá, jedná se o látky, které ve svých molekulách obsahují křemík a hliník. Zemská kůra je velmi bohatá na tyto prvky. Co do obsahu je křemík druhým nejrozšířenějším prvkem v zemské kůře a hliník zaujímá třetí místo. Přestože je zemská kůra velmi bohatá na tyto prvky, tak se v přírodě nesetkáváme s jejich elementární formou. Tvoří sloučeniny s kyslíkem za vzniku celé řady minerálů. Ať už se jedná o přírodní nebo o syntetické látky, jejich význam pro lidstvo je nesporný. [1]

Výčet těchto látek by byl bezpochyby široký. Od minerálních látek, přes mikroporézní zeolity, až po nejrůznější hybridní materiály. Variabilita a strukturní různorodost těchto látek je klíčem pro jejich rozsáhlé aplikace, ať už se jedná o aplikovaný výzkum, průmyslové využití, oblast teoretické chemie nebo geochemie. [1, 2]

Již zmíněné zeolity jsou anorganické, přírodní nebo syntetické krystalické materiály. Konkrétně se jedná o mikroporézní materiály na bázi hlinitokřemičitanů. Ovšem jejich hlavní předností je přesně definovaná rigidní trojrozměrná struktura s přesně definovanou velikostí jednoho nebo dvou vstupních oken. Tato vlastnost je odlišuje od jiných mikroporézních a mesoporézních materiálů, u kterých nalézáme určitou distribuci velikosti pórů. [3, 4]

Pro přípravu syntetických zeolitů je nutný mimo jiné zdroj křemíku a hliníku. Takovým zdrojem je například kaolín. Kaolín je jílová hornina, která je velmi bohatá na minerál kaolinit. Z ekonomického a ekologického hlediska je velmi podstatné využití odpadních kaolínů jako kvalitního zdroje kaolinitu. Syntéza zeolitů nejčastěji probíhá hydrotermálním způsobem za autogenního tlaku v neutrálním, zásaditém nebo dokonce v kyselém prostředí. V průmyslové praxi je však preferována syntéza v prostředí zásaditém. [2, 4-7]

Cílem této práce je příprava syntetických zeolitů z komerčních a odpadních materiálů obsahujících kaolín. Využití odpadních materiálů obsahujících kaolín představuje významný přínos k ochraně životního prostředí, především z pohledu minimalizace odpadů, které vznikly v důsledku těžby kaolínu a nelze je jinak v průmyslu využít. Druhým cílem je provedení charakterizace připravených zeolitů a optimalizace jejich přípravy.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 KAOLÍN

Kaolín je světlá jílová hornina, která vzniká nejčastěji zvětráváním živců. Jeho hlavní složku tvoří fylosilikátový minerál kaolinit, který má obecný chemický vzorec $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$. Lze se také setkat s jiným druhem zápisu, a to $Al_2(OH)_4Si_2O_5$. [2, 5, 8]

1.1 Vznik a složení kaolínu

Chemické složení kaolínů je relativně stálé a neměnné, ovšem i tak se můžeme setkat s jistou obsahovou variabilitou hlavních oxidů a příměsí. Zjednodušeně lze shrnout chemické složení kaolínů následovně: 46,54 % SiO_2 , 39,50 % Al_2O_3 a 13,96 % H_2O . Kaolín může jako příměsí obsahovat malá množství oxidů železa, titanu, hořčíku nebo draslíku. Název kaolín je odvozen od názvu vesnice Kao-ling, který lze volně přeložit jako „hlína, která pochází z vysokého kopce“. [2, 8]

Kaolíny vznikají především procesem zvětrávání živcových hornin. Další možností je hydrotermální přeměna živcových hornin, která je nízkoteplotní. Přeplavením těchto reziduálních hornin získáme jíly, které obsahují jako svou podstatnou součást právě kaolinit. Jíl se skládá především z hydratovaných křemičitanů hlinitých. Jak již bylo uvedeno, tak hlavní a dominantní složku surového kaolínu tvoří kaolinit. Ovšem kaolinit není jedinou složkou, kterou může surový kaolín obsahovat. Vedle kaolinitu může obsahovat také určitá množství křemene a slídy. Dále pak relikty živce, jílové minerály, oxidy železa a manganu způsobující zabarvení kaolínu a celou řadu jiných minerálů. Zvýšený obsah těchto příměsí je ovšem pro využití kaolínu ve většině aplikací nežádoucí. [2, 9]

1.2 Ložiska a těžba kaolínu

Těžba kaolínu probíhá nejčastěji pomocí lžicových bagrů, kdy dojde k vytvoření jámových oprámů (zatopená důlní jáma). Povrchový důl je etážový a kaolín se těží pod hladinou podzemní vody. Podzemí vodu je nutné odčerpávat.

Mezi nejvýznamnější ložiska kaolínu v České republice řadíme především ty, které se nachází na Karlovarsku, Znojemsku a Plzeňsku. Významná světová ložiska kaolínu se nachází například ve Spojených státech amerických, kde 90 % vytěženého kaolínu pochází z oblasti mezi Maconem (Georgia) a Aikenem (Jižní Karolína), dále pak ve Spojeném království, Číně, Kolumbii, Brazílii, Indii a v Německu. [2]

1.3 Vlastnosti a využití kaolínu

Využití a aplikace kaolínu vychází především z jeho unikátních vlastností. Mezi hlavní vlastnosti kaolínu řadíme především jeho žáruvzdorný charakter a plasticitu. Plasticita je schopnost vytvářet s vodou tvárné těleso. Žáruvzdornost těchto materiálů závisí především na obsahu oxidu hlinitého. Čím je vyšší obsah Al_2O_3 , tím je daný materiál více žáruvzdorný. [1, 2]

Kaolín je hojně využíván k výrobě keramiky, porcelánu a šamotu. Našel uplatnění v celé řadě jiných aplikací, jako je například nátěrový kaolín, kdy je kaolín cíleně přidáván do různých nátěrových hmot. Další významné využití, kde je kaolín využíván především jako plnivo, je gumárenství. [2]

Významným odběratelem kaolínu je papírenský průmysl. [2] Papírenský průmysl vyžaduje velmi jemný a bílý kaolín. To samozřejmě představuje nutnost přetřídění kaolínu dodávaného pro tento průmysl.

Kaolín, který nespĺňuje požadavky na bělost a jemnost částic nelze v průmyslu použít, což může vést k hromadění nepotřebného kaolínového materiálu. Ten má především hrubozrnný charakter a obsahuje řadu nežádoucích příměsí. Jistou možností pro využití nepotřebného kaolínu je jeho použití jako surovinového zdroje pro syntézu zeolitů nebo jako plniva v různých průmyslových aplikacích (výroba cementu, keramiky apod.). [9, 10]

Použití kaolínu jako surovinového zdroje pro přípravu syntetických zeolitů má bezesporu mnohé výhody. Je vynikajícím zdrojem křemíku a hliníku díky vysokému obsahu kaolinitu a nízkému obsahu jiných doprovodných minerálů. [6] U minerálu kaolinitu je poměr Si/Al roven 1. [11] Pro syntézu zeolitů je vhodné získat více reaktivní metakaolin procesem tepelné nebo mechanické aktivace. [10] Při tepelné aktivaci dochází k záhřevu kaolínu při teplotách 450–900 °C, kdy dochází k tepelné transformaci přítomného minerálu kaolinitu za vzniku vysoce reaktivního amorfního metakaolinitu. [8, 10, 12]

2 ZEOLITY

Zeolity řadíme mezi anorganické mikroporézní materiály, které mají krystalickou strukturu. [3] Jejich struktura se skládá z tetraedrů $[\text{SiO}_4]^{4-}$ a $[\text{AlO}_4]^{5-}$. Ve středu těchto tetraedrů jsou umístěny ionty Si^{4+} a Al^{3+} . [4] Spojení tetraedrů je zprostředkováno pomocí sdílených atomů kyslíku. Krystalická mřížka nese negativní náboj, který je úměrný množství tetraedrů $[\text{AlO}_4]^{5-}$. Negativní náboj zeolitové mřížky je kompenzován pomocí protonů a kationtů, které se nachází ve specifických polohách mimo zeolitovou mřížku. [3, 4, 11, 13]

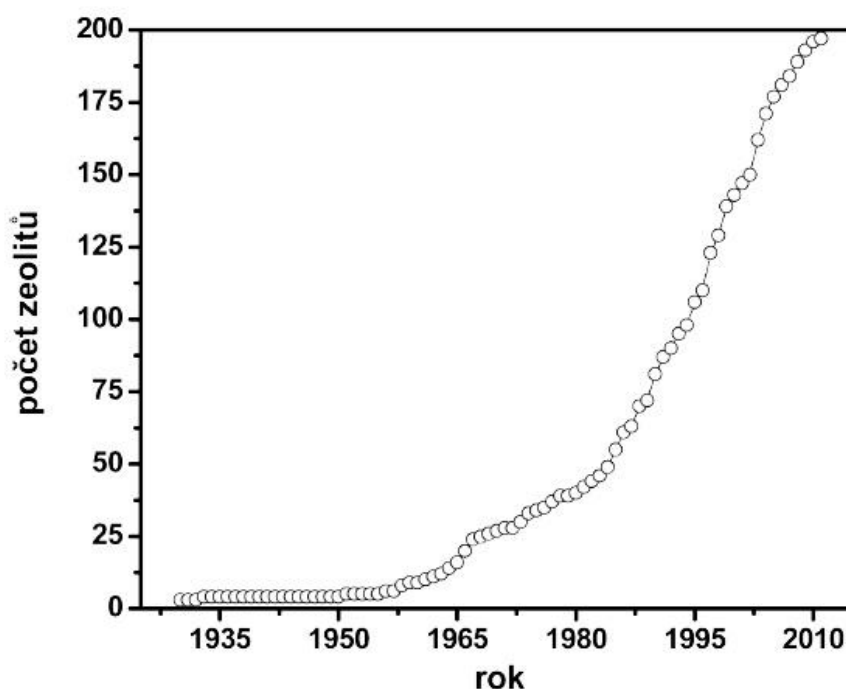
Jedná se o materiály s přesně definovanou porézní strukturou. Uplatnění nachází především jako selektivní molekulová síta s širokým spektrem aplikací. Pro představu jsou často používány jako katalyzátory chemických reakcí, v adsorpčních procesech nebo při iontové výměně. [14]

2.1 Historie zeolitů

Název zeolit pochází z řečtiny. Jedná se o spojení dvou slov „*zeon*“ a „*lithos*“, která v překladu znamenají „*var*“ a „*kámen*“. Zeolity můžeme rozdělit na přírodní a syntetické, tedy uměle připravené. [13] První pokus o syntézu zeolitů uskutečnil St. Claire-Deville v roce 1862, [15] ovšem první přírodní zeolit byl objeven o více jak sto let dříve. Jednalo se o stilbit a byl objeven mineralogem švédského původu A. F. Crönstedem v roce 1756. [13]

Zásadní zlom v zeolitové syntéze nastává ve 20. století. Ve 40. letech 20. století začínají být syntetizovány a o dalších dvacet let později nastává doba jejich komerčního využívání. Postupem let jejich syntéza stoupá, což je do značné míry podporováno jejich nesporným přínosem pro lidstvo a stále se rozšiřující oblastí jejich aplikací. Pro laboratorní syntézu byla přelomová 50. a 60. léta 20. století, kdy se podařilo připravit zeolity typu X a Y, které následovala první syntéza vysoce-silikátových zeolitů. [3, 4, 14] V 80. letech 20. století se podařilo připravit molekulová síta na bázi hlinitofosforečnanů a o další deset let později byla připravena mesoporézní molekulová síta. [4]

Přestože molekulová síta na bázi hlinitofosforečnanů kategoricky neřadíme mezi zeolity, ale mezi tzv. zeotypy, tak se stále jedná o mikroporézní krystalické látky s trojrozměrnou strukturou. [4, 14] Vývoj počtu evidovaných a syntetizovaných zeolitů do roku 2010 je zobrazen na Obr. 1.



Obr. 1 Vývoj počtu evidovaných a syntetizovaných zeolitů [3]

2.2 Struktura zeolitů

Jak už bylo v úvodu této kapitoly nastíněno, zeolity jsou krystalické, mikroporézní, hydratované hlinitokřemičitany alkalických kovů a kovů alkalických zemin. [15] Základní stavební jednotkou zeolitů jsou tetraedry $[\text{SiO}_4]^{4-}$ a $[\text{AlO}_4]^{5-}$, které tvoří pomyslné stavební kameny a dovolují jim vytvářet různé otevřené struktury. Středem těchto tetraedrů jsou ionty Si^{4+} a Al^{3+} . [3, 15] Tetraedry $[\text{AlO}_4]^{5-}$ jsou příčinou negativního náboje zeolitové mřížky, kdy množství těchto tetraedrů v zeolitovém rámci určuje negativní náboj mřížky. Tetraedry $[\text{SiO}_4]^{4-}$ jsou formálně neutrální. [3, 4] Negativní náboj zeolitové mřížky je nutné kompenzovat, k čemuž slouží protony (H^+) a kationty (M^{n+}), které se nachází v polohách mimo zeolitovou mřížku. Kationty mohou být anorganického nebo organického původu, ovšem u většiny zeolitů jsou kompenzačními kationty kovové ionty s mocenstvím +I a +II, popřípadě jejich kombinace. [13, 15]

Kationty, které slouží ke kompenzaci negativního náboje zeolitové mřížky, jsou nejčastěji anorganické kationty alkalických kovů (Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+) a kationty kovů alkalických zemin (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+}) nebo jejich kombinace. [4, 15] Ovšem anorganické kationty nejsou jedinou možností pro kompenzaci negativního náboje zeolitového rámce. Ke kompenzaci negativního náboje mohou sloužit také nejrůznější organické kationty nebo protony v hydratované formě $\text{H}(\text{H}_2\text{O})_x^+$. [4]

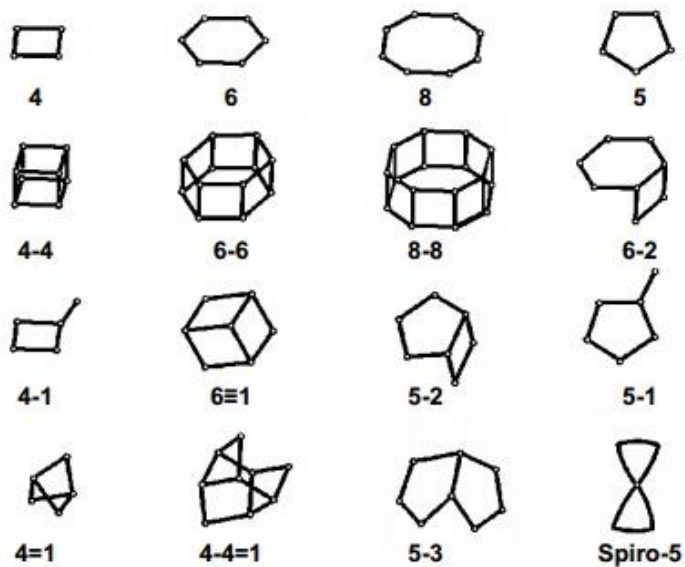
Spojení jednotlivých tetraedrů do struktury zeolitového rámce je zprostředkováno pomocí tzv. můstkových kyslíků (kyslíkových atomů). [3] Atomy Si a Al jsou označovány jako tzv. uzlové atomy (UA) nebo T-atomy, které jsou umístěny ve středu jednotlivých tetraedrů. Množství Si a Al atomů (potažmo tetraedrů $[\text{SiO}_4]^{4-}$ a $[\text{AlO}_4]^{5-}$) v zeolitovém rámci patří mezi jednu z nejzákladnějších charakteristik jednotlivých zeolitových struktur. Nejčastěji používanou charakteristikou je právě poměr Si/Al. Nejen že nám podává informace o zastoupení Si a Al atomů v zeolitovém rámci, ale také nám usnadňuje rozlišení zeolitů na nízko-silikátové ($\text{Si/Al} < 10$) a vysoce-silikátové ($\text{Si/Al} > 10$) zeolity. [3, 4, 13, 15]

Mohlo by se zdát, že zastoupení hliníku a křemíku v zeolitové struktuře může být libovolné a záleží pouze na výchozím složení směsi prekurzorů, ovšem tak tomu není. Löwensteinovo pravidlo nám říká, že není možné spojení dvou atomů hliníku společným kyslíkovým atomem a vytvoření spojení Al-O-Al. Tato skutečnost tedy znamená, že nejvyšší možné zastoupení hliníku v zeolitové struktuře může činit 50 %, což odpovídá poměru $\text{Si/Al} = 1$. [4, 15]

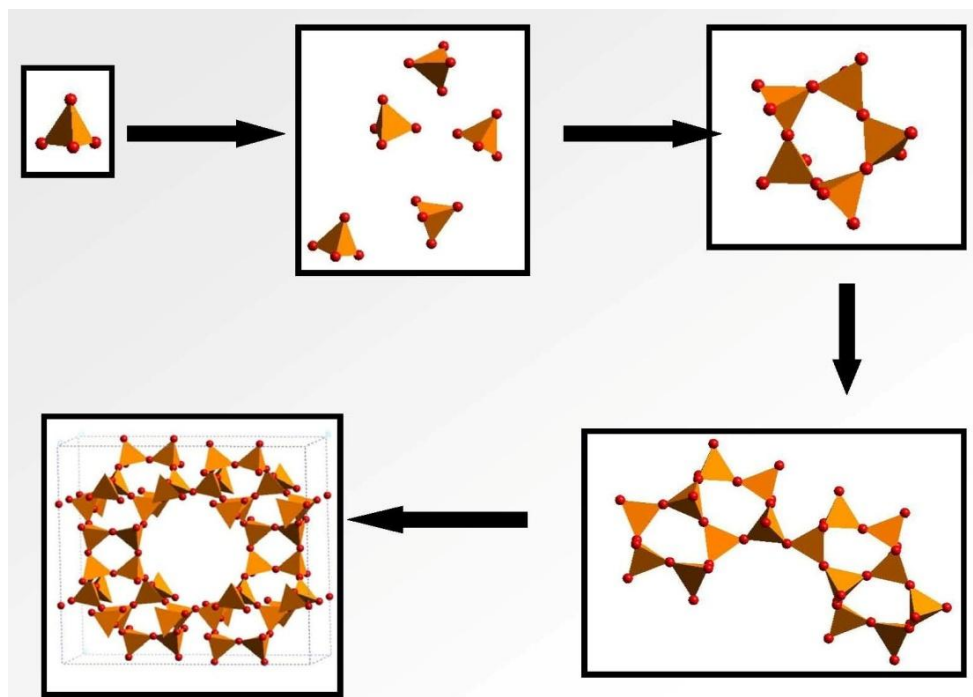
Vytvoření trojrozměrné struktury zeolitů spočívá ve vzájemném spojování tetraedrů $[\text{SiO}_4]^{4-}$ a $[\text{AlO}_4]^{5-}$, kdy vznikají tzv. druhotné stavební jednotky. Druhotné stavební jednotky se vzájemně spojují a vytváří trojrozměrnou zeolitovou strukturu. [4, 13] Struktura tetraedru je zobrazena na **Obr. 2**, příklady druhotných stavebních jednotek jsou uvedeny na **Obr. 3** a postupná tvorba trojrozměrné struktury zeolitu je zobrazena na **Obr. 4**.



Obr. 2 Struktura tetraedru [13]



Obr. 3 Druhotné stavební jednotky zeolitu [4]



Obr. 4 Postupná tvorba trojrozměrné struktury zeolitu [16]

Propojování jednotlivých sousedících uzlových atomů (T-atomů) však není možné pomocí jedné společně sdílené hrany. V praxi to znamená, že sousedící uzlové atomy se mohou propojit pouze přes jeden společně sdílený kyslíkový atom, ale již není možné sdílení více společných kyslíkových atomů. [4, 13]

Zeolity představují rozličné a strukturně velmi rozmanité materiály. Kromě poměru Si/Al, který nám podává základní informace o složení zeolitového rámce, jsou používány i jiné důležité charakteristiky, které nám podávají důležité informace o konečné struktuře zeolitů. Jednou z takových charakteristik je velikost a tvar kanálové struktury a jejich propojení. Dále pak velikost a tvar kanálových oken a přítomnost, popřípadě nepřítomnost dutin. [4, 13, 15]

Právě velikost a tvar kanálů a tvar a velikost vstupních oken jsou důležité a klíčové pro následné využití zeolitů. Vstupní okna do kanálové struktury mají svou velikost vymezenou počtem uzlových atomů (T-atomů). Od počtu uzlových atomů ve vstupních oknech se odvíjí velikost a tvar kanálů. U zeolitů jsou uzlovými atomy křemík a hliník, ovšem u tzv. zeotypů mohou být těmito atomy například železo, galium, mangan, fosfor nebo titan. Pro celou řadu aplikací je naprosto klíčová velikost vstupních oken a jejich tvar, jakožto rozhodující faktor definující velikost molekul, které mohou do kanálové struktury vstupovat a následně z ní vystupovat. Tuto vlastnost zeolitů označujeme jako tzv. tvarovou selektivitu. [3, 4, 13]

2.3 Vlastnosti zeolitů

Důležitou vlastností zeolitů je jejich šetrnost k životnímu prostředí. Jejich netoxický charakter z nich činí vhodné materiály pro celou řadu aplikací. Vykazují vysokou adsorpční kapacitu, vysokou tepelnou stálost a významnou tvarovou selektivitu díky přesně definované velikosti a tvaru vstupních oken a velikosti a tvaru kanálů. S rozvojem postupů jejich přípravy přichází na scénu cílená modifikace jejich vlastností již během syntézy a ve fázi tzv. post-syntézní úpravy. [3, 4, 13, 14]

V závislosti na chemických a fyzikálních podmínkách je možné modifikovat jejich vlastnosti a tvar, čehož je také využíváno. Jejich významnou předností je nekorozivní charakter, schopnost reverzní adsorpce vody a vysoký vnitřní povrch. Přístup do vnitřního prostoru zeolitů je limitován velikostí vstupních oken, které mají určitou velikost. Z toho důvodu molekuly větší než je velikost vstupních oken nemohou do vnitřní struktury zeolitu vstupovat. Mezi další významné vlastnosti řadíme ve většině případů skelný lesk a nekovový vzhled. [3, 13, 14, 17]

2.4 Dělení zeolitů a jejich kategorizace v rámci molekulových sít

Zeolity můžeme dělit v závislosti na obsahu Si a Al v jejich struktuře. U nízko-silikátových zeolitů je poměr $\text{Si/Al} < 10$ a u vysoce-silikátových je poměr $\text{Si/Al} > 10$. [3] V závislosti na počtu uzlových atomů (T-atomů), které jsou obsaženy ve vstupních oknech do kanálové struktury, můžeme zeolity rozdělit na úzko-porézní, středně-porézní a vysoce-porézní. Toto dělení vychází z dělení přírodních zeolitů, ale je běžně používáno i pro syntetické zeolity. [4, 13]

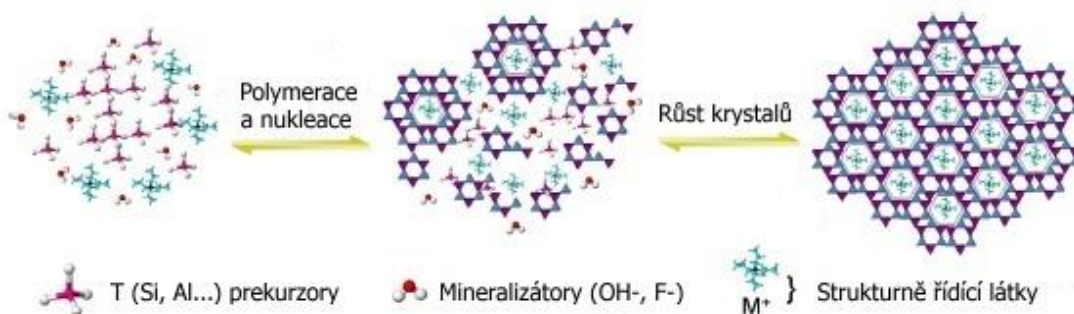
Pojem zeolit a molekulové síto bývají často zaměňovány, nebo naopak slučovány v jeden pojem. Ovšem je nutné si uvědomit, že zeolity můžeme řadit mezi molekulová síta, ale zdaleka ne každé molekulové síto je zároveň zeolitem. Obecně můžeme říci, že zeolity vykazují mikroporézní krystalickou strukturu tvořenou hlinitokřemičitanovou mřížkou a tato mřížka nese záporný náboj v závislosti na obsahu tetraedrů $[\text{AlO}_4]^{5-}$. Ovšem molekulová síta vykazují obecně porézní strukturu s rozmanitým chemickým složením a různým nábojem mřížky. Je tedy možné odvodit, že zeolity tvoří pouze jednu skupinu ze široké škály molekulových sít. [3, 4]

3 PŘÍPRAVA SYNTETICKÝCH ZEOLITŮ

Zeolity patří mezi nejrozšířenější a nejvýznamnější hlinitokřemičitanové sloučeniny, které našly uplatnění v průmyslu a v celé řadě nejrůznějších specifických aplikací. [1] Značná pozornost je věnována především syntéze zeolitů, která umožňuje tvorbu nejrůznějších struktur s vysokým poměrem Si/Al. Pokrok v oblasti syntézy zeolitů umožnil tvorbu zeolitů s poměrem $\text{Si/Al} = \infty$, které jsou označovány jako čistě silikátové. Tato skutečnost významně odlišuje syntetické zeolity od přírodních, kdy u přírodních zeolitů byl nejvyšší poměr Si/Al nalezen u mutinaitu ($\text{Si/Al} = 7,6$). [4]

3.1 Příprava syntetických zeolitů

Celý postup přípravy zeolitů lze obecně shrnout v několika krocích. Nejprve musí dojít k přípravě směsi hlinitokřemičitanových prekurzorů, které se za kombinovaného působení mineralizačních (OH^- , F^-) a strukturně řídicích látek (SDAs) transformují do podoby krystalického zeolitu (obecné schéma zeolitové syntézy je uvedeno na **Obr. 5**). Strukturně řídicími látkami (SDAs) mohou být kationty alkalických kovů (Na^+ , K^+ , Li^+ , aj.) nebo kladně nabitě organické molekuly. K tvorbě krystalické struktury zeolitu dochází během procesu hydrotermální syntézy, která probíhá v teplotním rozmezí 80–200 °C při autogením tlaku. [13, 14]



Obr. 5 Obecné schéma zeolitové syntézy [14]

Vytváření krystalické struktury zeolitů probíhá v heterogenním systému, který se v čase značně vyvíjí. Porozumění procesu zeolitové krystalizace je poměrně složité z důvodu působení mnoha faktorů. Byly sestaveny tři mechanické modely, které proces krystalizace objasňují. Jedná se o roztokový mechanismus, mechanismus transformace

pevného amorfního hlinitokřemičitanu v gelu a reakční mechanismus vrstevných silikátů pomocí kondenzačních reakcí. [1]

Roztokový mechanismus spočívá v rozpouštění pevných činidel, následován difúzním transportem silikátových látek na nukleační místa a následným růstem krystalů. Jinou možností je transformace pevného hlinitokřemičitanu v gelu na pevné krystalické struktury bez nutnosti rozpouštění hlinitokřemičitanových molekul. Třetí mechanismus spočívá v syntéze zeolitů pomocí vrstevnatých silikátů, kde jsou prekurzory transformovány v rámci kondenzačních reakcí do trojrozměrných silikátových rámců pomocí kalcinačních postupů. [1, 18]

Bylo prokázáno, že amorfní pevné částice jsou přítomny ve výchozích směsích prekurzorů a dochází k přeskupení těchto amorfních částic. To vede k tvorbě prvních objemných částic již se strukturou zeolitů. Poté následuje celková transformace do plně krystalických částic za vhodných fyzikálních podmínek. [14]

3.2 Parametry ovlivňující syntézu zeolitů

Správná volba parametrů syntézy je stejně důležitá, jako vhodně připravená výchozí reakční směs. Důležitou roli hraje správná volba kationtů, organických šablon a zdrojů křemíku a hliníku. Dále je důležité definovat teplotu, tlak, dobu syntézy a způsob vyhřívání reakční směsi. Nesmí být opomenut obsah vody, aditiv a udržení vhodného pH reakčního prostředí. Veškeré parametry je důležité nastavit tak, aby bylo dosaženo maximálního výnosu krystalické zeolitové fáze za minimalizace krystalizační doby, čímž se docílí snížení energetické náročnosti celého procesu. [14]

Nesmíme však opomenout klíčový vliv poměru Si/Al u výchozí reakční směsi, pořadí přidávaných složek, osazení a dobu ponechání směsi před vlastní syntézou. Klíčová je také čistota výchozích složek. [4]

3.2.1 Složení reakčních směsí

Složení výchozí reakční směsi může být do značné míry variabilní dle zamýšleného účelu aplikace zeolitu. Obecně by výchozí směs měla obsahovat zdroj křemíku a hliníku, anorganické kationty, organické molekuly a vhodné rozpouštědlo. [4] Jako zdroj křemíku může být použit oxid křemičitý a jako zdroj hliníku oxid hlinitý, ovšem používání čistých zdrojů oxidu křemičitého a oxidu hlinitého je relativně drahá záležitost. [15] Jistou možností úspory finančních prostředků může být použití kaolínu, který obsahuje jako svoji

hlavní složku právě kaolinit, který je vhodným zdrojem křemíku a hliníku. [10] Jinou možností je použití sopečného skla, popílků nebo například vodního skla. [7, 15]

Nejprve dojde k vytvoření reakční směsi (gel/suspenze), která je použita pro následnou hydrotermální syntézu. Při tvorbě výchozí směsi musí být brán zřetel na vhodnou volbu výchozích zdrojů křemíku a hliníku. Dále je důležitá volba vhodného množství a typu rozpouštědla, volba organické šablony a jiných přísad, které mají zásadní význam při následné hydrotermální syntéze. Zásadní je dodržení předem určených molárních poměrů ve výchozí směsi. [4, 13, 14]

Pokud dojde ke změně těchto parametrů, tak se výchozí směs před vlastní hydrotermální syntézou může jevit vysušeně, nebo naopak příliš tekutě. [14, 19]

Obecně platí, že kationty alkalických kovů bývají do reakční směsi zavedeny ve formě hydroxidu alkalického kovu nebo soli alkalického kovu. [18] Reakční prostředí bývá voleno nejčastěji vodné, ale je možné použít i organické prostředí. [4, 13]

3.2.2 Parametry hydrotermální syntézy

Hydrotermální syntéza představuje druhý krok přípravy syntetických zeolitů. Nejčastěji bývá prováděna v uzavřených reakčních systémech za autogenního tlaku a teploty v rozmezí 80–200 °C. [4, 14] Zvláštní pozornost by měla být věnována právě vhodné volbě reakčních podmínek jako je teplota, tlak, doba reakce, způsob ohřevu, míchání v průběhu syntézy a konečné ochlazování. [13, 14]

Většina parametrů je specifikována již při vytváření reakční směsi. Ovšem i tak stále existuje velké množství proměnných, které se mohou promítnout do průběhu hydrotermální syntézy a ovlivnit výsledný produkt. [14, 20]

Syntéza může probíhat jak v zásaditém prostředí, tak i v prostředí mírně kyselém. Průmyslová syntéza bývá realizována v zásaditém prostředí, ale existuje i jistá alternativa v podobě tzv. *fluoridové metody*, kdy syntéza probíhá při mírně kyselém pH. [4, 13] Bylo zjištěno, že F^- má silný mineralizační účinek stejně jako OH^- , což je velmi důležité pro syntézu vysoce-silikátových zeolitů. [1, 18]

3.2.3 Úloha anorganických kationtů

Jak již bylo výše uvedeno, tak zeolitová krystalická mřížka vykazuje záporný náboj v závislosti na množství tetraedrů $[AlO_4]^{5-}$. Záporný náboj je kompenzován protony a kation-

ty, které se nachází v prostorách mimo zeolitovou mřížku. Lze tedy jednoduše odvodit, že anorganické kationty mají významný vliv na stabilizaci zeolitového rámce. [3, 4]

Významnou roli při syntéze zeolitů hrají především kationty alkalických kovů (Na^+ , K^+ , Li^+ , Rb^+ , Cs^+) a kationty kovů alkalických zemin (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+}). [4] Obecně platí, že kationty alkalického kovu bývají do reakční směsi zavedeny ve formě hydroxidu nebo soli. [18]

Anorganické kationty alkalických kovů (Na^+ , Li^+ , K^+ aj.) mají strukturálně řídicí funkci při syntéze zeolitů a lze je tedy označit jako strukturálně řídicí látky (SDAs). [14, 21] Kationty (Na^+ , K^+) mají významný vliv na průběh hydrotermální krystalizace, ale také na morfologii výsledného produktu, což bylo prokázáno v průběhu hydrotermální krystalizace zeolitu ZSM-5 v literární studii LIUA a kol. [18]

3.2.4 Úloha organických látek

Stejně jako anorganické kationty, tak i organické kationty mají významný vliv při kompenzaci negativního náboje zeolitové mřížky. [3] Organické kationty poskytují energetickou stabilizaci, kdy pro tvořenou zeolitovou strukturu minimalizují energii tvořeného systému. [14] Působí také jako strukturálně řídicí činidlo při vytváření a stabilizaci zeolitového rámce. [14, 22] Organické látky mohou při syntéze zeolitů plnit funkci organické šablony, čímž bylo docíleno vytvoření nových strukturálních typů zeolitů a tím rozšířeny hranice známých syntetických zeolitových struktur. [14]

Organické látky mohou při syntéze zeolitů plnit hned několik funkcí. Může se jednat o částice, které vyplňují prostor, strukturálně řídicí molekuly nebo organickou šablonu. [13] Použití organických šablon při zeolitové syntéze poskytuje stabilizaci vytvořených pórů, ve kterých jsou organické molekuly uzavřené. Bohužel bylo zjištěno, že organické šablony nejsou natolik specifické, jak se původně předpokládalo. To znamená, že organická šablona může být použita pro vytvoření několika různých zeolitových struktur. [14, 23]

S postupným vývojem syntézy zeolitů se stává používání organických šablon stále více nežádoucí. Hlavním důvodem je vysoká cena organických šablon, které po vytvoření zeolitové struktury již nemají téměř opodstatnění. Je sice pravda, že po odstranění organické šablony hrozí částečné, nebo úplné zhroucení struktury pórů, ovšem předpisy a tlak na chemickou výrobu organických šablon s ohledem na životní prostředí jsou značně omezující. Odstraňování organických šablon probíhá povětšinou jejich spálením, což je značně

neekonomické. Jistou alternativou je používání recyklovatelných organických šablon, které mohou být použity vícekrát. [13, 14, 24]

3.2.5 Vliv způsobu ohřevu reakční směsi při hydrotermální syntéze

Nejčastěji využívané způsoby ohřevu reakční směsi při hydrotermální syntéze jsou klasický konvenční ohřev reakční směsi v autoklávech a mikrovlnný ohřev. Pro vyhřátí reakční směsi za použití konvenčního ohřevu na požadovanou teplotu je nutná delší doba. Ohřev je značně nerovnoměrný a v konečném důsledku vede k místní i časové heterogenitě při procesu krystalizace. Naproti tomu mikrovlnný ohřev urychlí nukleaci prostřednictvím rychlého a rovnoměrného ohřívání počáteční směsi. To vede k tvorbě částic s rovnoměrným rozložením a velikostí. Z pohledu výnosu vysoce krystalické zeolitové fáze je mikrovlnný ohřev výhodnější a poskytuje krystalické produkty s vysokou fázovou čistotou. [14]

Studie YOUSSEFA a kol. [8] se zabývá srovnáním mikrovlnného a konvenčního ohřevu během hydrotermální syntézy zeolitu „A“ z metakaolinitu. Metakaolinit byl připraven kalcinací kaolinitu po dobu 18 hodin při teplotě 700 °C. Hydrotermální syntéza byla provedena v přítomnosti roztoku NaOH o různých molaritách. Výsledky ukázaly, že použití mikrovlnného ohřevu při syntéze zeolitu „A“ vedlo k výraznému snížení krystalizační doby ve srovnání s klasickým konvenčním ohřevem. Krystaly vytvořené během hydrotermální syntézy při použití mikrovlnného ohřevu byly vyvinutější a o vyšší čistotě, než tomu bylo u krystalů vytvořených při klasickém konvenčním ohřevu. [8]

4 PŘÍPRAVA ZEOLITŮ Z KAOLÍNŮ A ODPADNÍCH KAOLÍNŮ

Množství produkovaného odpadního kaolínu není zanedbatelné, a proto je nutné na odpadní kaolín nahlížet jako na surovinu, která ještě může nalézt uplatnění. Jednu z takových možností představuje použití odpadních kaolínů jako zdroje křemíku a hliníku při syntéze zeolitů. Variabilní náklady na takovou výrobu jsou samozřejmě nižší ve srovnání s náklady při použití „čistého“ kaolínu. [10] Použití odpadního kaolínu pro syntézu zeolitů se stává v poslední době technologicky vhodným řešením jejich výroby a po finanční stránce poskytuje výrazné snížení nákladů na surovinové zdroje. [6] Významnou motivací je snaha chránit životní prostředí a v neposlední řadě zvýšení hodnoty takového odpadu. [10]

Odborná studie MENEZESE a kol. [6] se zabývá syntézou ultramarínových pigmentů syntetizovaných za použití zeolitu „A“. Jako surovina pro syntézu zeolitu „A“ byl použit odpadní kaolín z papírenského průmyslu, který nesplňoval požadavky na dostatečnou bělost a velikost částic. U výchozího odpadního kaolínu byla provedena chemická a mineralogická analýza, která ukázala, že kaolinit byl detekován jako jediná fáze v odpadním materiálu. Pokud by odpadní materiál obsahoval jiné minerální nečistoty, tak by byly pod limitem detekce použitých metod. Pro samotnou přípravu zeolitu „A“ bylo použito 200 g odpadního kaolínu, který byl kalcinován při teplotě 700 °C a následně smísen se 600 ml 5M roztoku hydroxidu sodného. Vytvořená směs byla podrobena procesu hydrotermální syntézy při teplotě 95 °C v jednolitrovém skleněném reaktoru s mechanickým mícháním po dobu 2 hodin. Po uplynutí doby reakce byly vzorky promývány destilovanou vodou dokud pH výluhu nedosáhlo hodnot přibližně okolo 7. V konečné fázi následovalo sušení vzorků po dobu 24 hodin při teplotě 105 °C. Promyté a vysušené vzorky byly podrobeny XRD analýze, která potvrdila, že výsledný produkt byl složen převážně ze zeolitu „A“ sodného typu s malým množstvím sodalitu, taktéž sodného typu. Zjištěný poměr Si/Al u vytvořeného zeolitu „A“ byl přibližně okolo 1, což je typické pro zeolit s nízkým obsahem atomů křemíku v zeolitové struktuře. [6]

Studie TEMUJINA a kol. [5] pojednává o tvorbě zeolitů hydrotermálním ošetřením odpadního výluhu po loužení kaolinitu. Pro účely této studie byl použit kaolinit „Georgia“, který byl nejprve kalcinován při teplotě 1000 °C po dobu 24 hodin. V důsledku luhování kaolinitu byla vytvořena odpadní výluhová suspenze. Byly naváženy 3 gramy kalcinovaného kaolinitu, které byly luhovány ve 250 ml 2M roztoku hydroxidu sodného po dobu

2 hodin při teplotě 90 °C za intenzivního míchání. Suspenze byla následně odstředěna za zisku odpadního výluhu a pevné fáze. Poměr Si/Al u odpadního výluhu byl pomocí chemické analýzy stanoven přibližně na hodnotu okolo 4. Odpadní výluh byl umístěn do teflonové kádinky, která byla následně vložena do hydrotermální patrony o objemu 50 ml. Hydrotermální ošetření odpadního výluhu bylo provedeno při teplotách 100 a 150 °C po dobu 12; 24; 48 a 72 hodin za použití klasického konvenčního ohřevu. Po ukončení hydrotermální syntézy následovalo ponoření hydrotermální patrony do studené vody. Výsledné produkty byly třikrát promyty destilovanou vodou a následně vysušeny při teplotě 100 °C po dobu 12 hodin. [5]

U produktů, které byly syntetizovány při teplotě 100 °C, docházelo již z počátku k tvorbě fáze zeolitu „P“ a hydroxysodalitu. S rostoucí dobou reakce se zvyšovalo množství formované fáze zeolitu „P“ ve výsledných produktech na úkor hydroxysodalitu. Po 72 hodinovém ošetření vzorků byly přítomny především fáze zeolitu „P“ s malým množstvím hydroxysodalitu, z čehož lze odvodit, že docházelo k postupné transformaci hydroxysodalitu na stabilnější fázi zeolitu „P“. U vzorků ošetřených při 150 °C byla situace obdobná s tím rozdílem, že k tvorbě zeolitové fáze docházelo již při kratších časových intervalech. Množství syntetizovaného zeolitu „P“ se ve výsledných produktech zvyšovalo s rostoucí teplotou reakce. [5]

Autoři GOUGAZEH a BUHL provedli studii v oblasti syntézy a charakterizace zeolitu „A“ procesem hydrotermální přeměny Jordánského kaolínu. Kalcinace kaolínu byla provedena při teplotě 650 °C po dobu dvou hodin v „muflové“ peci. Získaný metakaolin byl použit pro přípravu reakčních směsí. Metakaolin byl mísen odděleně s 1,0M – 4,0M roztoky hydroxidu sodného. Reakční směsi byly připraveny v poměru 1,0 g metakaolinu na 25 ml roztoku hydroxidu sodného a následně homogenizovány při teplotě místnosti po dobu 10 minut. Poté následovalo rozdělení do požadovaného počtu autoklávů a podrobení hydrotermální syntéze při teplotě 100 °C po dobu 20 hodin za autogenního tlaku. Po uplynutí reakční doby byly produkty promyty celkem třikrát destilovanou vodou a následně sušeny při 80 °C po dobu 24 hodin. [15]

Následnými analýzami vzorků (XRD, FTIR, SEM) bylo zjištěno, že majoritní fází ve výsledných produktech je právě zeolit „A“ s malým množstvím hydroxysodalitu. Jediné dvě výjimky tvořily produkty připravené za použití 1,0M a 4,0M roztoků hydroxidu sodného. Produkt vytvořený za použití 1,0M roztoku hydroxidu sodného vykazoval významné množství netransformovaného výchozího metakaolinu. Naopak produkt vytvořený za pou-

žití 4,0M roztoku hydroxidu sodného vykazoval vysoké množství hydroxysodalitu vytvořeného na úkor zeolitu „A“. [15]

Další publikace, která si klade za cíl rozšířit povědomí a podnítit další výzkum pro využití pevného kaolínového odpadu nebo přírodních jíílů pro syntézu zeolitových materiálů, je publikace PANA a kol. [11] Tato publikace mimo jiné pojednává o syntéze zeolitu typu ZSM-5 bez použití organické šablony. Kaolín použitý pro syntézu pocházel z oblasti centrálního Mongolska. V samotném počátku byl kaolín kalcinován a následně luhován v roztoku kyseliny chlorovodíkové, čímž byly extrahovány ionty Al^{3+} , Fe^{3+} a Mg^{2+} . Molární poměr $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ u takto připraveného dealuminovaného metakaolinu byl stanoven přibližně na hodnotu 31,4. Výchozí suspenze byla připravena smísením metakaolinu, hydroxidu sodného o analytické čistotě a vody v molárním poměru $\text{SiO}_2 : \text{NaOH} : \text{H}_2\text{O}$ (1 : 0,215 : 35,8) a mísená po dobu 4 hodin při pokojové teplotě. Takto vytvořená reakční směs byla následně umístěna do autoklávů a podrobena procesu hydrotermální syntézy při teplotě 180 °C po dobu 72 hodin. Výsledný produkt byl promyt destilovanou vodou a vysušen přes noc při teplotě 105 °C. [11]

Konečné analýzy (XRD, FTIR, SEM) produktu prokázaly, že procesem hydrotermální syntézy bylo docíleno zisku vysoce krystalické struktury zeolitu typu ZSM-5 o vysoké čistotě bez použití organické šablony. Výhodou výše uvedeného postupu přípravy zeolitů typu ZSM-5 je možnost zvýšení molárního poměru $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ve výchozí směsi bez nutnosti aplikace externího zdroje oxidu křemičitého, jehož aplikací by bylo také docíleno zvýšení molárního poměru $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ve výchozí směsi. [11]

Jinou alternativu přípravy syntetických zeolitů nabízí patent pod označením (US 3205037 A) [25], který popisuje způsob přípravy krystalického zeolitu sodného typu *Z-12-Na*. Výchozí surovinou pro přípravu uvedeného zeolitu je právě kaolín. Kaolín je nejprve nutné podrobit procesu kalcinace. Doporučená kalcinační teplota kaolínu je v rozmezí 500–700 °C po dobu 2–18 hodin. Proces kalcinace je značně závislý na povaze použitého kaolínu, zvolené teplotě a kalcinační době. Pro zkrácení kalcinační doby je doporučováno provádět kalcinaci při 700 °C, kdy je uspokojivých výsledků kalcinace dosaženo po dvou až čtyřech hodinách. Následně je připravena suspenze kalcinovaného kaolínu s částí vody potřebné pro syntézu. K suspenzi je přidáván za horka roztok hydroxidu sodného, který vznikl rozpuštěním pevného hydroxidu ve zbylé části vody potřebné pro syntézu. Roztok hydroxidu je dávkován po dobu několika hodin a suspenze je po celou dobu udržována při zvýšené teplotě (70–80 °C).

Vytvořená reakční směs může být podrobena hydrotermální syntéze. Důležitým faktorem je především zvolená teplota a reakční doba. Teplotní rozmezí krystalizace zeolitu Z-12-Na se nachází mezi 70–120 °C. Krystalizační doba je odvíjena od použité krystalizační teploty. Například při 100 °C by bylo nutné reakční směs zahřívat po dobu 6 hodin a při 70 °C by doba vyhřívání činila 96 hodin. V konečné fázi dochází k izolaci získaného krystalického produktu postupy jako filtrace, dekantace a odstředění, včetně promytí vodou. Aby mohl získaný zeolit sloužit jako adsorbent, tak je nutná jeho aktivace zahřevem na teplotu okolo 350 °C po dobu několika hodin. Tím je zajištěno uvolnění vázané vody.

[25]

5 APLIKACE ZEOLITŮ

Syntetické i přírodní zeolity patří mezi hojně využívané materiály, které našly uplatnění v mnohých aplikacích. Přibližně je odhadováno, že 70 % zeolitů je využíváno jako příměs pracích a čisticích prostředků. Asi 20 % je využíváno jako katalyzátory a 10 % zeolitů našlo své uplatnění jako adsorbenty. [3]

Spotřeba syntetických zeolitů rok od roku roste. Tuto skutečnost lze jednoduše demonstrovat na odhadech, které uvádí odborné publikace z let 2000, 2005 a 2011. Publikace z roku 2000 uvádí, že spotřeba zeolitů se odhaduje na jeden milion tun za rok. V roce 2005 je uváděno již 1,6 milionů tun za rok a v roce 2011 je odhad až 2 miliony tun za rok. [3, 4, 14] Zeolity jsou hojně využívány jako molekulová síta, [4] dále jako iontoměniče, sorpční materiály [12, 13] a katalyzátory. [8] V katalytických aplikacích našly uplatnění především jako heterogenní katalyzátory. [13] Významné jsou také pro petrochemický průmysl, kde slouží ke katalytickým transformačním procesům jako je aromatizace, krakování nebo izomerizace. [11]

V současnosti jsou na scéně aplikace zeolitů v environmentálních procesech. Například výroba kaprolaktamu a post procesní likvidace skleníkových plynů. Tyto aplikace můžeme označovat jako tzv. „zelené“ nebo „alternativní“ technologie. Další možnou aplikaci představuje použití zeolitů při výrobě biopaliva. Biopalivo lze připravit transesterifikací rostlinných olejů za použití zeolitů, jakožto heterogenních katalyzátorů. [3]

Velká pozornost je věnována syntéze zeolitů o „nano“ velikostech, což do značné míry souvisí s rozvojem a jistou revolucí v oblasti nanotechnologií. Významné jsou jejich aplikace mimo jiné ve fotovoltaice a medicíně. Aplikace nano-zeolitů směřující do oblasti medicíny jsou podporovány díky jejich netoxicitě. [26] Je známo, že stříbro disponuje antibakteriálním účinkem. Toho může být využito při začlenění stříbra do struktury zeolitu. Princip spočívá v začlenění stříbra do struktury zeolitu a následně při kontaktu s vlhkostí k uvolnění stříbra do bakteriální buňky, kde stříbro blokuje transportní procesy dané buňky. V podstatě dojde k vytvoření chelátového komplexu s DNA. [14, 26] Antibakteriální účinek stříbrem naplněných zeolitů byl potvrzen na bakteriích *Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa* a *Staphylococcus aureus*. Koncentrace stříbra obsaženého v zeolitech byla při testech v rozmezí 0,15–1,0 g.l⁻¹. [27]

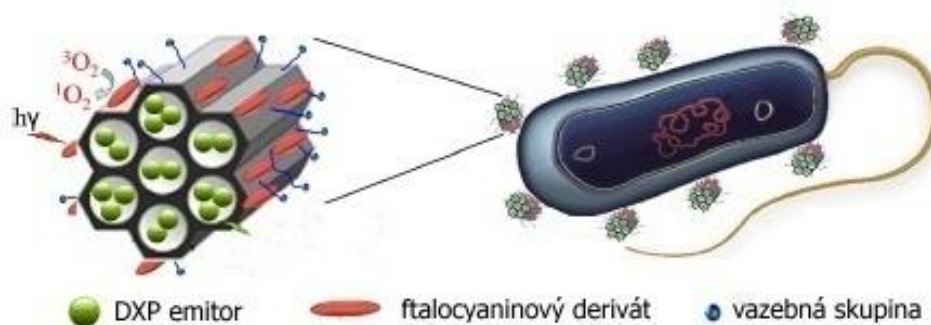
Zeolity vykazují extrémně vysokou dostupnost zeolitových pórů, do nichž lze interkalovat mnohé organické a anorganické látky. Díky své struktuře a mikropórům mohou

být využity pro ukotvení a vázání nejrůznějších molekul léčiv. Například pro ukotvení léčiv jako je ibuprofen, aspirin a sulfamidová antibiotika. Schopnost příjmu a výdeje léků vykazují také mesoporézní materiály, ovšem zeolity prokazují vyšší schopnost navázání a výdeje léčivé látky. Uplatnění nachází při příjmu a řízeném uvolňování účinné látky při léčbě rakovinných buněk. [14]

Aplikace zeolitů v oblasti fotovoltaiky a optických přístrojů jsou podporovány díky jejich výhodným vlastnostem pro tuto oblast. Především díky vysoké tepelné stabilitě, vysoce organizované tuhé zeolitové struktuře a dostupnosti v mnoha nejrůznějších morfologiích. Hlavní předností je přítomnost kationtů, které slouží ke kompenzaci náboje zeolitového rámce a jsou umístěny v prostorách mimo zeolitovou mřížku. Ať už vázaných na povrchu zeolitu nebo v kanálovém systému. Tato skutečnost poskytuje možnost nahrazení kompenzačních kationtů v kanálovém systému nejrůznějšími látkami. [3, 14]

Právě možnost zapouzdření organických barviv v kanálech nanokrystalů umožňuje lehký sběr a přenos energie, čehož bylo využito u původního modelu fotovoltaického článku na zeolitové bázi. [28] Jinou možností je aplikace nanočástic stříbra na krystaly zeolitů. Tato aplikace obecně vede ke zvýšení účinnosti „hybridního“ fotovoltaického článku. [14]

Zavedením luminiscenčních molekul, jakožto komplexů iridia a europia, spolu s organickými barvivami do struktury zeolitu L (strukturní typ zeolitu LTL) bylo docíleno tvorby multifunkčních materiálů, které slouží k cílenému označování a likvidaci bakterií odolných vůči antibiotikům. Bylo také prokázáno, že tyto specifické hybridní materiály mohou efektivně vyrábět singletový kyslík u bakteriálního povrchu, což vedlo k fotoinaktivaci bakterií rezistentních vůči antibiotikům. [14, 29] Schéma multifunkčního porézního materiálu používaného k fotoinaktivaci bakterií odolných vůči antibiotikům je uvedeno na **Obr. 6**. [14]



Obr. 6 Schéma multifunkčního materiálu používaného k fotoinaktivaci bakterií [14]

II. PRAKTICKÁ ČÁST

6 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

6.1 Použité materiály a chemikálie

Kaolín Sedlec Ia – Sedlecký kaolin, a.s.

Kaolinitický jíl Střeleč 2 – Sklopísek Střeleč, a.s.

Kaolinitický jíl Střeleč N – Sklopísek Střeleč, a.s.

Kaolinitický jíl Blaná – LB Minerals, s.r.o.

Vodní sklo sodné (kapalné) – KOMA, s.r.o.

Metakřemičitan sodný (pevný) – KOMA, s.r.o.

Vodní sklo draselné (kapalné) – KOMA, s.r.o.

Hydroxid sodný p.a. – NaOH

Hydroxid draselný p.a. – KOH

6.2 Použité přístroje a pomůcky

Centrifuga – ROTANTA 460 R, HETTICH ZENTRIFUGEN, Německo

Hydraulický lis – TRYSTOM H-62, TRYSTOM, s.r.o., Olomouc, Česká republika

Oscilační kulový mlýn – RETSCH MM 301, Německo

Horkovzdušná trouba – MORA VT 4817. 1000

Konduktometr – WTW Microprocessor conductivity meter LF 3000, Německo

Muflová pec – MP 05. - 0.1, Martínek laboratorní pece, Kladno, Česká republika

Laboratorní předvážky – KERN PCB 1000-2, Kern & Sohn GmbH, Německo

Elektrické vrtulové míchadlo – RZR 2020, Heidolph, Německo

Rentgenový práškový difraktometr – PANalytical, Nizozemí

Technická odlévací forma – zakázková výroba

Autokláv – zakázková výroba

Posuvné měřidlo – Super, Bulharsko

Dále pak běžné vybavení chemické laboratoře: laboratorní sklo, míchadla, atd.

6.3 Charakteristika výchozích surovin

6.3.1 Kaolín a kaolinitické jíly

Kaolín Sedlec Ia je komerčním produktem, který na trh dodává společnost Sedlecký kaolin, a.s. se sídlem v Božičanech v Karlovarském kraji. Společnost se zabývá těžbou a zpracováním kaolínů. Produkt Sedlec Ia představuje nejznámější položku dodávaného sortimentu této společnosti v rámci České republiky. Je mimo jiné hojně využíván pro výrobu porcelánu, užitkové a sanitární keramiky, žáruvzdorných materiálů, glazur a smaltů. Disponuje zemitým vzhledem a bílou barvou. [30]

Kaolinitické jíly, označené jako Střeleč 2 a Střeleč N, vznikají jako odpadní materiál při těžbě slévárenských písků společností Sklopisek Střeleč, a.s. s oficiálním sídlem v obci Hrdoňovice v Královéhradeckém kraji. Tato společnost se zabývá těžbou a úpravou sklářských, slévárenských, technických a stavebních písků. Při těžbě slévárenských písků jsou produkovány odpadní kaolinitické jíly, které jsou již v současnosti distribuovány jako surovinový materiál. [31]

Kaolinitický jíl Blaná je surovina, kterou produkuje společnost LB Minerals, s.r.o. se sídlem v obci Horní Bříza v Plzeňském kraji, která je součástí koncernu Lasselsberger. Tato společnost se zabývá těžbou, úpravou a zpracováním především kaolínů a jílu. Kaolinitický jíl Blaná není v současné době součástí produktového katalogu společnosti. Jedná se o jíl s vysokým a nestabilním obsahem Fe_2O_3 , jehož kvalita bez předchozích úprav není dostatečná pro klasická použití. [32]

Orientační chemické složení kaolínu a kaolinitických jílu včetně ztrát žiháním jsou uvedeny v **Tab. 1**.

Tab. 1 Orientační chemické složení kaolínu a kaolinitických jílu

Chemické složení [% hm.]						
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	K_2O	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

6.3.2 Vodní skla

Pro účely této práce byla použita kapalná vodní skla (sodná a draselná) a pevné vodní sklo sodné (metakřemičitan sodný). Výrobce výše uvedených komerčně dostupných vodních skel je společnost KOMA, s.r.o. Chemická složení vodních skel jsou uvedena v **Tab. 2**.

Tab. 2 Chemická složení použitých vodních skel

Chemické složení [% hm.]			
	SiO ₂	Me ₂ O*	H ₂ O
Vodní sklo sodné	31,00	10,83	58,17
Vodní sklo draselné	26,90	14,60	58,50
Metakřemičitan sodný	33,10	29,66	37,24

* Me představuje sodík nebo draslík v závislosti na konkrétním vodním skle.

6.4 Použité postupy a metody

6.4.1 Příprava kaolínu a kaolinitických jíílů a jejich kalcinace

Kaolinitické jíly, použité pro účel této práce, bylo nutné před samotným kalcinačním procesem pomlít. Jedná se o materiál v podstatě odpadního charakteru, který obsahuje jistá množství hrubých nečistot, které bylo nutné odstranit. Kaolinitické jíly byly pomlety v mlýnu a poté prosévány za pomoci síta s velikostí ok 1 mm, čímž bylo docíleno odstranění hrubých nečistot. Následně byly materiály kalcinovány na porcelánových miskách v Muflové peci při teplotě 750 °C po dobu 6 hodin. Kalcinační teplota byla zvolena v souladu s dostupnými studiemi, které uvádí teplotní rozmezí mezi 450–900 °C. [8, 10, 12]

6.4.2 Úprava vodních skel

Z důvodu úpravy silikátové modulu na hodnotu $M_s = 1$ u komerčně dodávaných vodních skel byla prováděna jejich úprava přidávkem NaOH nebo KOH. Jedinou výjimkou bylo pevné vodní sklo sodné (metakřemičitan sodný), u kterého byl silikátový modul $M_s = 1$ již z výroby, a proto nebyl hydroxid sodný dávkován vůbec. Výchozí chemické složení vodních skel je uvedeno v **Tab. 2**. Takto připravená vodní skla sodná a draselná byla následně použita při přípravě výchozích testovaných směsí.

6.4.3 Příprava testovaných směsí

Molární poměry testovaných směsí a jejich označení jsou uvedeny v **Tab. 3**. Testované směsi byly připraveny odděleně smísením přesného množství kaolínu, nebo kaolinitického jílu vždy s konkrétním typem vodního skla, nebo metakřemičitanem sodným.

Nejprve byla vypočtená navážka kaolínu, nebo kaolinitického jílu smísená s předem stanoveným množstvím konkrétního typu vodního skla, či metakřemičitanu sodného v plastové míse. Poté byl přidán vypočtený objem záměšové vody. Záměšová voda byla přidávána při mísení čerstvé směsi v takovém množství, aby bylo dosaženo vodního součinitele 0,25. Takto připravená testovaná směs byla mísená cca 15 minut pomocí elektrického vrtulového míchadla a následně umístěna do předem připravených technických forem, ve kterých byla ponechána 24 hodin k tuhnutí při pokojové teplotě. Po uplynutí stanovené doby pro tuhnutí směsi byla vytvořena tělesa z forem vyjmuta a následně uchována v neprodyšných polyethylenových sáčcích.

Tab. 3 Molární poměry testovaných směsí a jejich označení

Kaolín / jíl	Typ vodního skla	Teoretické molární poměry		Označení směsi
		SiO ₂ /Al ₂ O ₃	Me ₂ O/Al ₂ O ₃ ^{d)}	
Sedlec Ia	WG – Na ^{a)}	3,600	1,200	IA-Na
	WG – K ^{b)}	3,600	1,200	IA-K
	WG – MKS ^{c)}	3,200	1,200	IA-MKS
Střeleč 2	WG – Na ^{a)}	3,600	1,200	S2-Na
	WG – K ^{b)}	3,600	1,200	S2-K
	WG – MKS ^{c)}	3,200	1,200	S2-MKS
Střeleč N	WG – Na ^{a)}	3,600	1,200	SN-Na
	WG – K ^{b)}	3,600	1,200	SN-K
	WG – MKS ^{c)}	3,200	1,200	SN-MKS
Jíl Blaná	WG – Na ^{a)}	3,600	1,200	JB-Na
	WG – K ^{b)}	3,600	1,200	JB-K
	WG – MKS ^{c)}	3,200	1,200	JB-MKS

^{a)} vodní sklo sodné (kapalné)

^{b)} vodní sklo draselné (kapalné)

^{c)} metakřemičitan sodný (pevný)

^{d)} Me představuje sodík nebo draslík v závislosti na konkrétním vodním skle

6.4.4 Hydrotermální ošetření připravených směsí

Připravená tělesa dle *kapitoly 6.4.3* byla podrobena hydrotermálnímu ošetření za autogenního tlaku v ocelových autoklávech. K vyhřívání směsí na požadovanou teplotu bylo využito předem vyhřáté horkovzdušné trouby MORA.

Všechny připravené směsi byly podrobeny hydrotermálnímu ošetření při teplotě 130 °C v hodinových intervalech: 4; 8; 12; 16; 20; 24; 48; 72 a 168 hodin, vždy v celkovém počtu tří těles v rámci každé směsi a každého intervalu hodinového ošetření. Teplota byla zvolena v souladu s dostupnými studiemi, které uvádí teplotní rozmezí mezi 80–200 °C. [13, 14] Po uplynutí dané doby pro hydrotermální ošetření jednotlivých směsí, byly autoklávy z pece vytaženy a ponechány uzavřené, dokud nebylo dosaženo ochlazení testovaných těles na pokojovou teplotu. Po ochlazení těles na pokojovou teplotu byla tělesa z autoklávů vytažena a umístěna do neprodyšných polyethylenových sáčků.

Současně byla vždy v rámci každé směsi ponechávána tři tělesa bez provedení hydrotermálního ošetření, která sloužila jakožto srovnávací výchozí směs.

6.4.5 Stanovení pevnosti v tlaku testovaných těles

Stanovení pevnosti v tlaku bylo provedeno pro všechna testovaná tělesa, vždy 3x vedle sebe v rámci každé směsi a v rámci každého intervalu HT ošetření. Z naměřených a vypočtených hodnot byly stanoveny průměrné hodnoty pevnosti v tlaku pro jednotlivá tělesa a jednotlivé časy hydrotermálního ošetření.

Technické formy, ve kterých byla jednotlivá tělesa připravena, byly celkem 10x změněny pomocí posuvného měřidla a v závislosti na provedených měřeních byly stanoveny průměrné hodnoty vnitřních rozměrů formy, se kterými bylo nadále počítáno jakožto s průměrnými hodnotami rozměrů testovaných krychlových těles, které byly následující: (18,2 ±0,1) x (17,9 ±0,1) x (18,0 ±0,1) mm. Plocha kolmého průřezu byla vypočítána dle vztahu:

$$A = a \cdot b \quad /1/$$

Vysvětlení symbolů:

A - plocha kolmého průřezu tělesa [mm²]

a - rozměr „a“ [mm]

b - rozměr „b“ [mm]

Výpočtem pomocí výše uvedeného vzorce /1/ byla vypočítána průměrná plocha kolmého průřezu těles, která činila 325,78 mm².

Těleso bylo vždy umístěno mezi hlavice lisu a síla generovaná hlavicemi lisu na něj působila tak dlouho, dokud nedošlo k jeho úplné destrukci. Z maximální hodnoty síly působící na těleso do okamžiku, než došlo k jeho úplné destrukci, byla počítána pevnost v tlaku dle vztahu:

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad /2/$$

Vysvětlení symbolů:

σ - pevnost v tlaku [MPa]

F - maximální síla působí na těleso [N]

A - plocha kolmého průřezu tělesa [mm²]

6.4.6 Úprava materiálů a identifikace mineralogických fází

Po provedení destruktivní zkoušky pevnosti v tlaku byl rozdrčený materiál pomlet v oscilačním kulovém mlýnu MM 301 Retsch po dobu 2 minut při frekvenci 20 s⁻¹. Roze-mletý materiál byl následně promýván destilovanou vodou z důvodu vymytí přítomných přebytečných alkálií.

Jednotlivé vzorky byly promývány odděleně v plastových láhvích s uzávěrem. Vzorek byl vždy vsypán do plastové láhve s odměřeným objemem destilované vody, která se uzavřela a po dobu 5 minut protřepávala. Pak byl obsah láhve odstředován v centrifuze po dobu 15 minut při 4600 ot/min. Po uplynutí nastavené doby odstředění byla změřena hodnota vodivosti vodného výluhu pomocí konduktometru a vodný výluh s rozpuštěnými látkami byl z láhve odstraněn. Celý postup byl několikrát opakován, dokud nebylo docíleno poklesu vodivosti vodného výluhu přibližně na hodnotu vodivosti destilované vody. Promyté vzorky byly vysušeny v horkovzdušné troubě při 130 °C a následně uloženy v polyethylenových sáčcích do provedení dalších analýz.

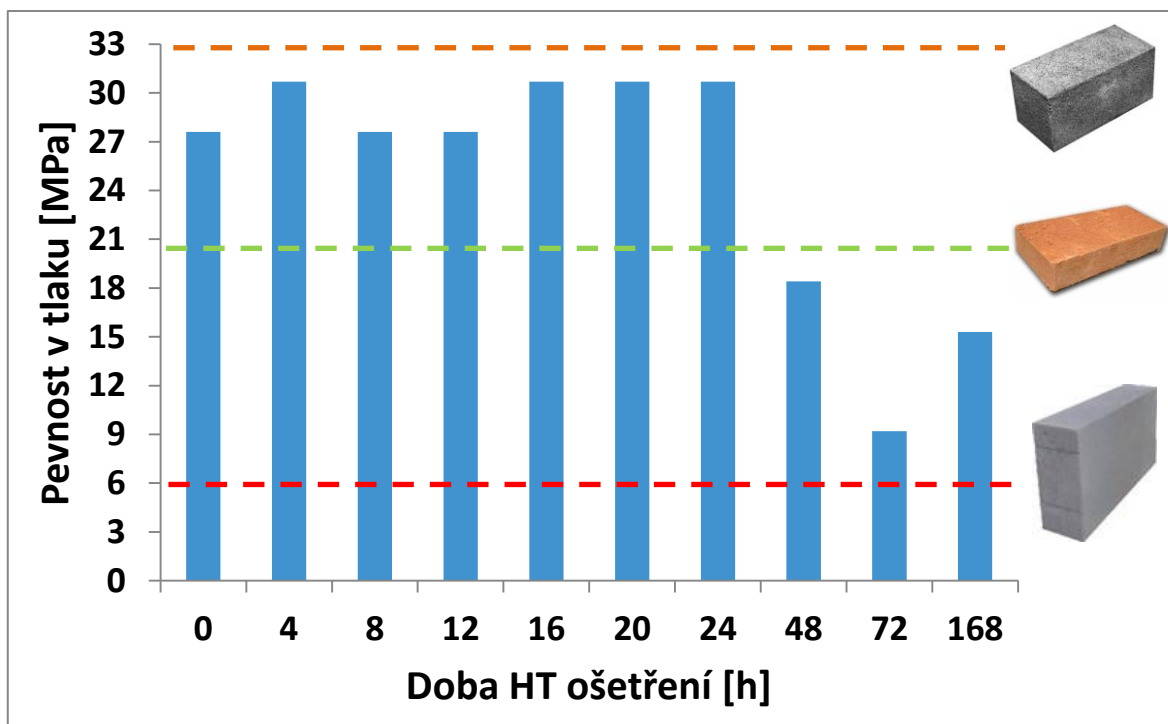
Pro identifikaci přítomných mineralogických fází byla u vysušeného materiálu provedena rentgenová prášková difrakční analýza na přístroji PANalytical a vyhodnocení spekter v softwaru X'Pert High Score (PANalytical, Nizozemí).

7 VÝSLEDKY A DISKUSE

7.1 Sodné zeolitové systémy

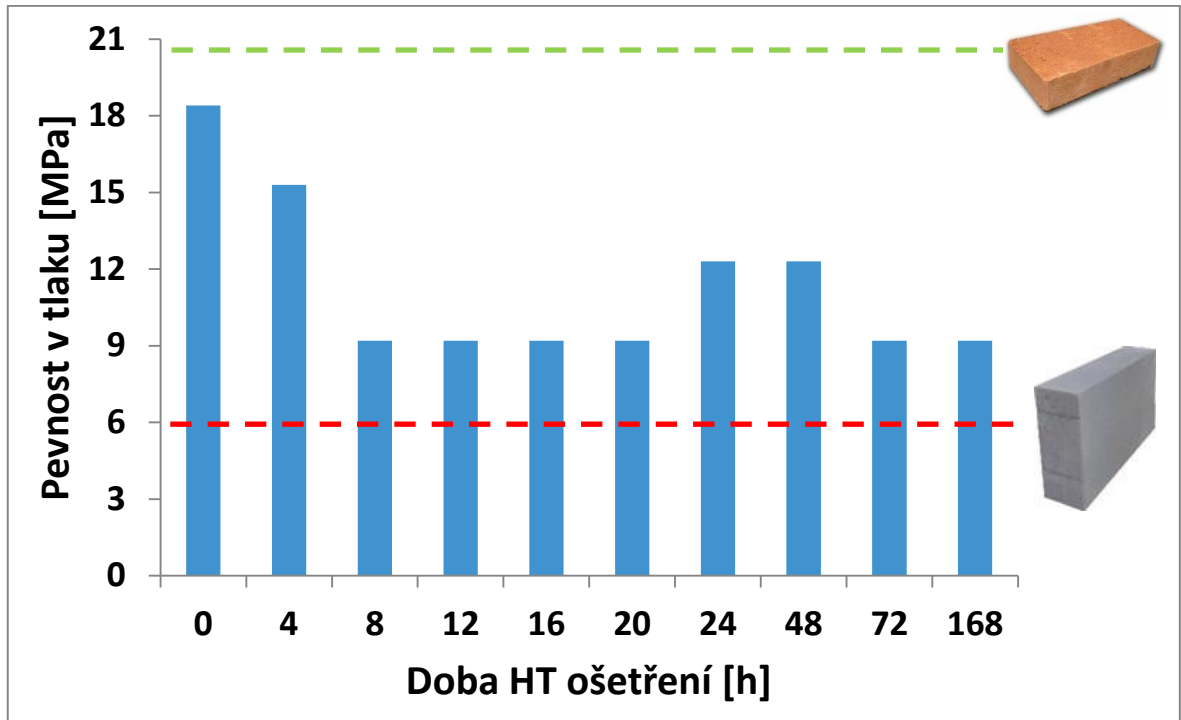
7.1.1 Pevnosti v tlaku u těles s kapalným sodným vodním sklem

Tělesa připravená kombinací kaolínu, nebo kaolinitického jílu a kapalného sodného vodního skla vykazovala ve všech případech měřitelnou pevnost v tlaku. Nejvyšších pevností v tlaku bylo dosaženo u těles připravených kombinací kaolinitického jílu Střeleč N a kapalného sodného vodního skla, jak můžeme vidět na **Obr. 7**.



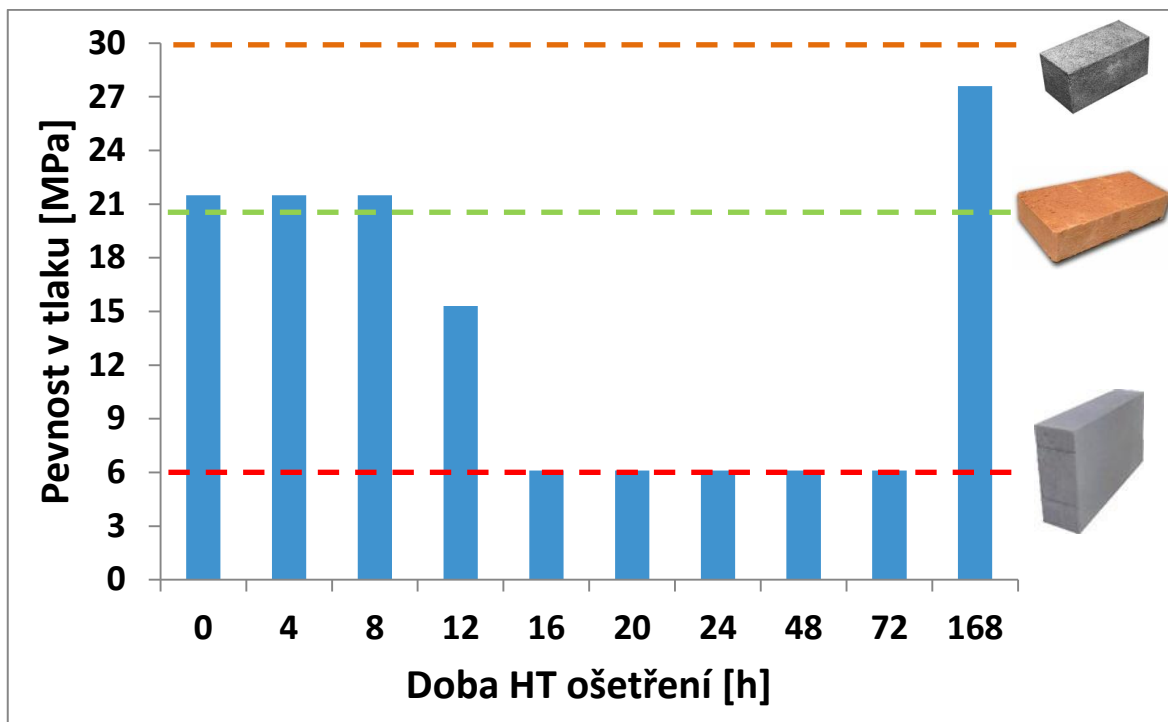
Obr. 7 Pevnosti v tlaku pro testovaná tělesa SN-Na

Z **Obr. 7** je patrné, že nejvyšších hodnot pevnosti v tlaku bylo dosaženo v HT intervalu 0–24 hodin, kde pevnost v tlaku převyšuje průměrnou hodnotu pevnosti pro plně pálené cihly a téměř dosahuje průměrných hodnot pevnosti betonu typu CEM II 32,5 R. V HT intervalu 48–168 hodin pevnost poklesla pod průměrnou pevnost plných pálených cihel, což představuje výraznější pokles oproti hodnotám z předchozího intervalu. Lze však vidět, že i přes výrazný pokles zůstává pevnost v tlaku u těchto těles výrazně vyšší, než je pevnost pórobetonu.



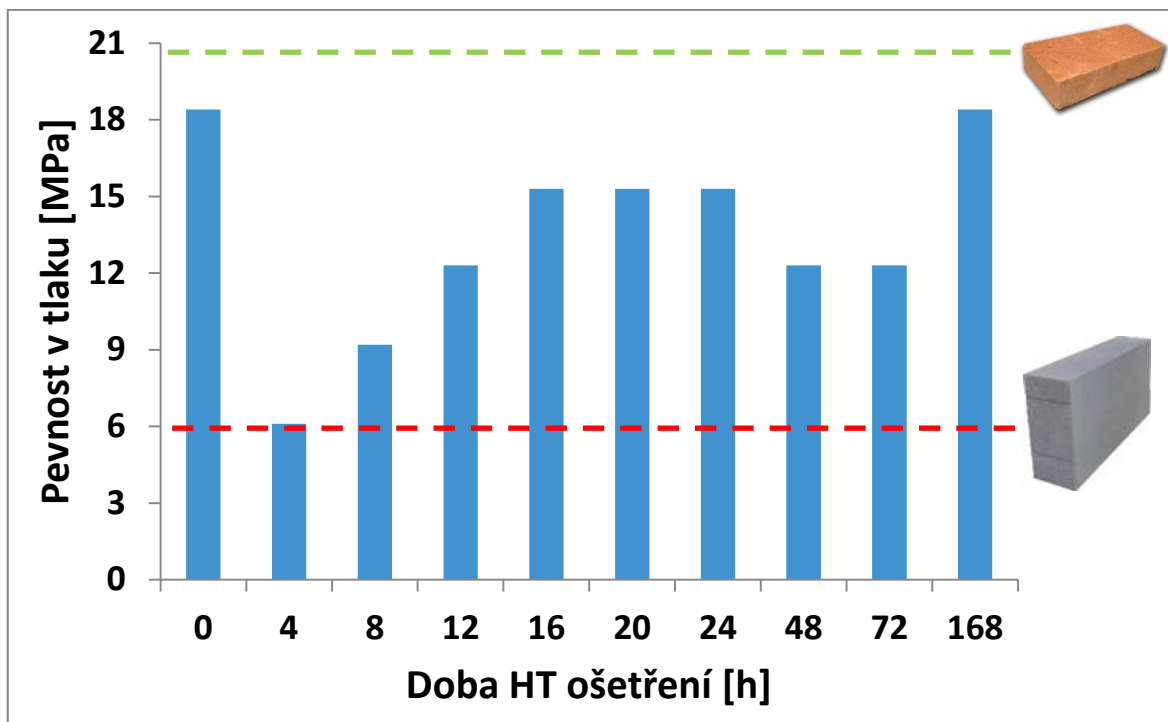
Obr. 8 Pevnosti v tlaku pro testovaná tělesa IA-Na

Na **Obr. 8** jsou zobrazeny pevnosti v tlaku pro testovaná tělesa připravená kombinací kaolínu Sedlec Ia a kapalného sodného vodního skla v jednotlivých HT intervalech. Z výše uvedeného obrázku je zřejmé, že nejvyšších hodnot pevnosti v tlaku bylo dosaženo u těles bez HT ošetření a dále docházelo k postupnému poklesu hodnot až na hodnotu 9,1 MPa. V HT intervalu 24–48 hodin hodnoty pevnosti mírně vzrostly a následně opět poklesly na hodnotu 9,1 MPa. Žádná z hodnot nedosahovala průměrné pevnosti pro plně pálené cihly, ovšem ani neklesla k průměrné hodnotě pevnosti pórobetonu.



Obr. 9 Pevnosti v tlaku pro testovaná tělesa S2-Na

Na **Obr. 9** jsou zobrazeny pevnosti v tlaku pro testovaná tělesa připravená kombinací kaolinitického jílu Střeleč 2 a kapalného sodného vodního skla v jednotlivých HT intervalech. Nejvyšší hodnoty pevnosti v tlaku bylo dosaženo v HT intervalu 168 hodin, kde pevnost v tlaku dosahovala hodnoty 27,6 MPa. Tato hodnota převyšuje průměrnou hodnotu pevnosti pro plnou pálenou cihlu a téměř dosahuje průměrné pevnosti betonu typu CEM II 32,5 R. Pevnost v HT intervalu 0–8 hodin byla přibližně na hodnotě průměrné pevnosti pro plnou pálenou cihlu. V HT intervalu 12 hodin nastal mírný pokles přibližně na hodnotu 15,3 MPa a v HT intervalu 16–72 hodin pevnost klesla přibližně k průměrné hodnotě pevnosti pórobetonu, kde se po celou dobu konstantně udržovala na hodnotě 6,1 MPa.



Obr. 10 Pevnosti v tlaku pro testovaná tělesa JB-Na

Poslední tělesa, která byla připravena kombinací kaolinitického jílu a kapalného sodného vodního skla byla připravena z kaolinitického jílu Blaná. Pevnost v tlaku u jednotlivých těles v daných HT intervalech je zobrazena na **Obr. 10**. Nejvyšších hodnot pevnosti v tlaku bylo dosaženo v HT intervalech 0 a 168 hodin, kde pevnost v tlaku téměř dosahovala průměrných hodnot pevnosti pro plné pálené cihly. V HT intervalech 4 a 8 hodin je znatelný výrazný pokles pevnosti a hodnoty v HT intervalu 12–72 hodin se pohybují přibližně mezi průměrnými hodnotami pevnosti pórobetonu a plné pálené cihly. Celkově žádná z hodnot neklesá pod průměrnou pevnost pórobetonu, ovšem ani nepřesahuje pevnost pro plné pálené cihly.

7.1.2 Pevnosti v tlaku u těles s pevným sodným vodním sklem

U testovaných těles vytvořených kombinací kaolínu, nebo kaolinitického jílu a pevného sodného vodního skla (metakřemičitan sodný) nebylo možné pevnost v tlaku určit. Důvodem byla neměřitelná pevnost u všech těchto těles. Tato skutečnost ovšem neznamená, že by pevnost v tlaku byla nulová, ale pouze ji nebylo možné určit.

Příčinou neměřitelné pevnosti v tlaku mohlo být použité pevné vodní sklo a jeho charakter, protože předchozí směsi byly vždy připraveny za použití kapalného vodního skla.

7.1.3 Identifikace mineralogických fází prostřednictvím XRD analýzy

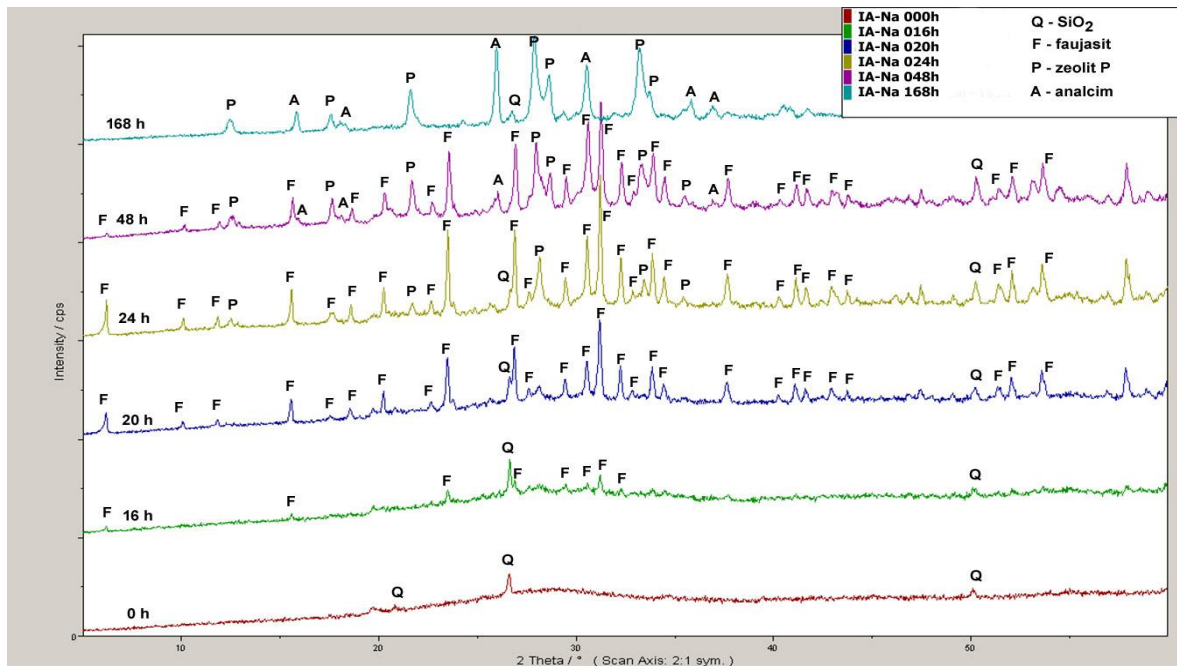
Na základě rentgenové práškové difrakční analýzy byla prokázána přítomnost krystalických mineralogických fází u testovaných materiálů, které byly připraveny za použití sodných vodních skel. Srovnáním difrakčních spekter s knihovnou spekter programu XPert High Score byla většině difrakčních píků přiřazena konkrétní identita krystalické struktury.

U všech testovaných materiálů bez hydrotermálního ošetření byl jedinou identifikovanou krystalickou fází křemen (Q), a to bez ohledu na složení původní reakční směsi. Tato skutečnost naznačuje účinnost provedené kalcinace kaolínu a kaolinitických jílu před vytvořením reakčních směsí. Kalcinace byla provedena za účelem tepelné transformace krystalické struktury kaolinitu za vzniku více reaktivního amorfního hlinitokřemičitanu, což má za následek absenci difrakčních píků kaolinitu a identifikaci pouze křemene, jako jediné krystalické fáze identifikované u materiálu bez hydrotermálního ošetření.

V rámci námi zvoleného pracovního postupu byl použitý kaolín a kaolinitické jíly kalcinovány při 750 °C po dobu 6 hodin. Zvolená teplota kalcinace se ukázala jako dostatečná. Kalcinační teplota byla zvolena v souladu s dostupnými studiemi, které uvádí rozmezí kalcinačních teplot mezi 450–900 °C. [8, 10, 12]

7.1.3.1 XRD analýza materiálů s kapalným sodným vodním sklem

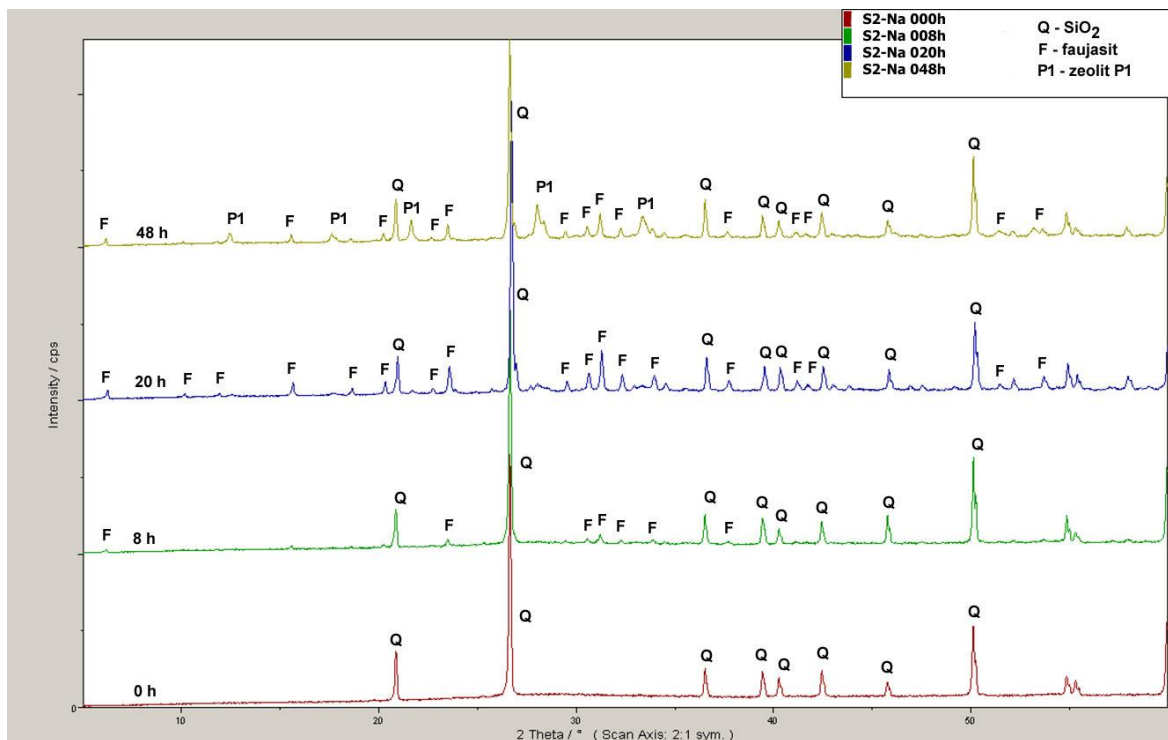
U materiálů vytvořených za použití kapalného sodného vodního skla docházelo s růstem doby hydrotermálního ošetření k postupné transformaci amorfního hlinitokřemičitanu za vzniku krystalické zeolitové fáze, což je patrné z níže uvedených XRD spekter.



Obr. 11 XRD spektra testovaného materiálu IA-Na

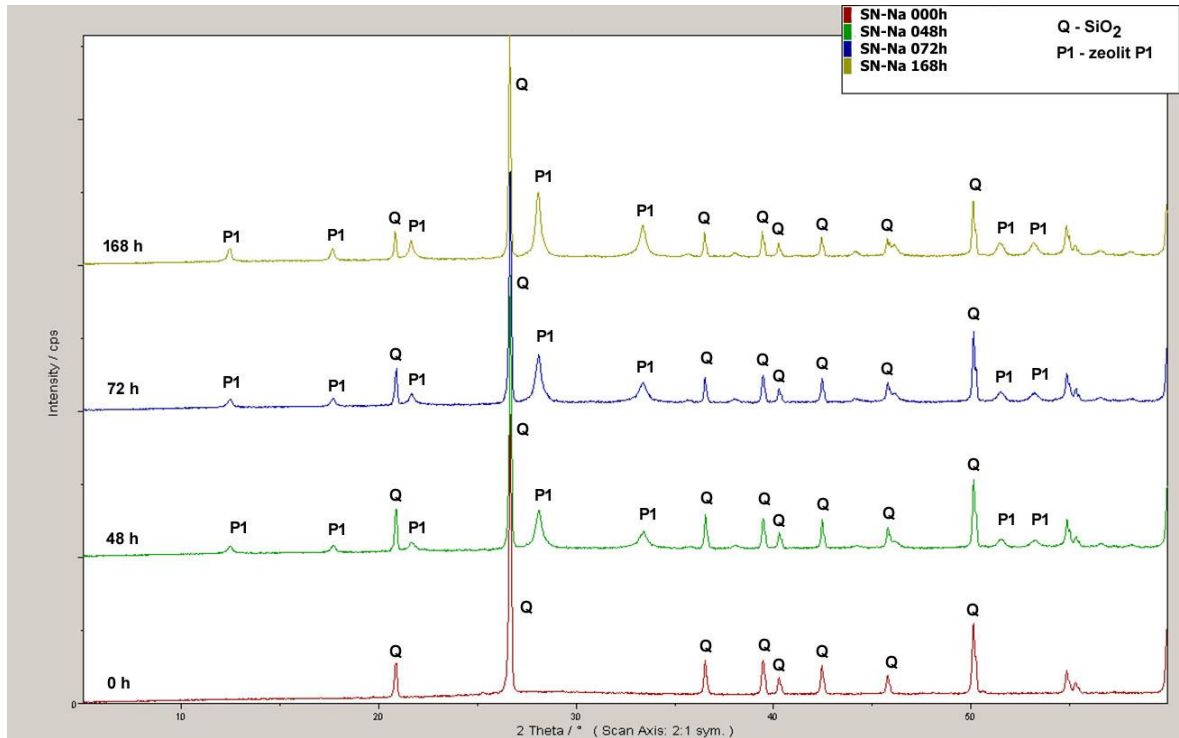
Na **Obr. 11** jsou zobrazeny XRD spektra testovaného materiálu IA-Na bez hydrotermálního ošetření (0 h) a ve zvolených časech hydrotermálního ošetření. Z obrázku je zřejmé, že jedinou identifikovanou krystalickou fází v původním materiálu byl křemen (Q). K částečné transformaci amorfni fáze došlo po 16 hodinách HT ošetření, kdy byla tvořena krystalická zeolitová fáze faujasit (F). Po 24 hodinách byl tvořen faujasit (F), ovšem také byla identifikována tvorba krystalického zeolitu P. Po 48 hodinách termodynamicky méně stabilní faujasit (F) byl částečně transformován na stabilnější zeolitové fáze zeolit P a analcim (A). Po 168 hodinách byly jedinými krystalickými zeolitovými fázemi identifikovanými v testovaném materiálu pouze zeolit P a analcim (A).

Tvorbu zeolitu P po delším čase hydrotermálního ošetření potvrzuje studie TEMUJINA a kol. [5], u které byla tvorba zeolitu P pozorována po 24 hodinách HT ošetření transformací z méně stabilní zeolitové fáze.



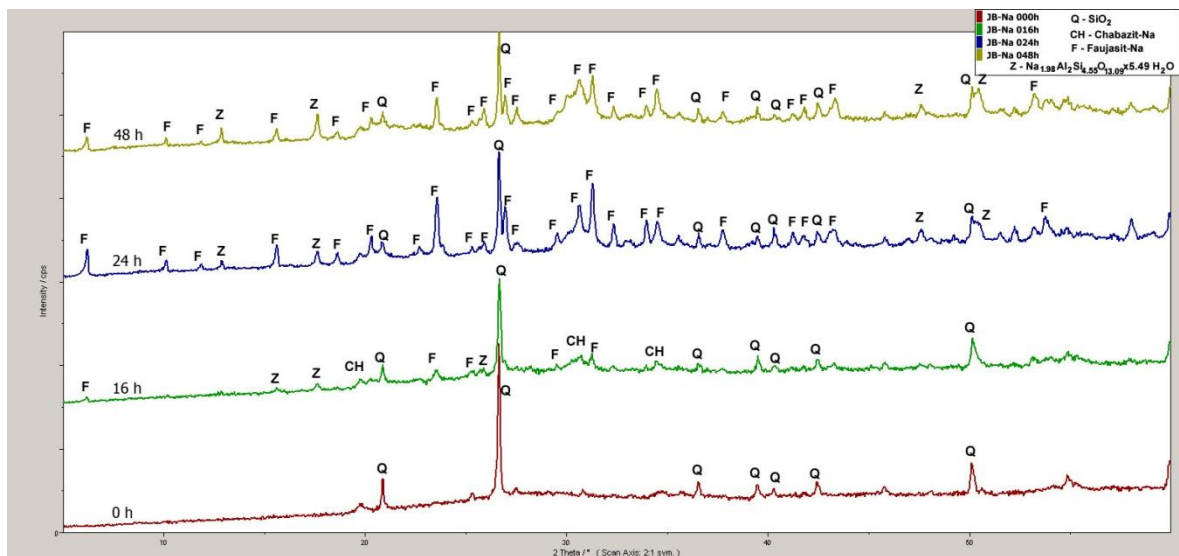
Obr. 12 XRD spektra testovaného materiálu S2-Na

XRD spektra materiálu S2-Na jsou uvedena na **Obr. 12**. K částečné transformaci amorfní fáze došlo již po 8 hodinách HT ošetření za tvorby faujasitu (F). Po 20 hodinách byly identifikovány nové difrakční píky přiřazené faujasitu se znatelným nárůstem předešlých vrcholů difrakčních píků. Po 48 hodinách si můžeme povšimnout mírného poklesu difrakčních vrcholů faujasitu (F) a identifikaci nových difrakčních píků zeolitu P1, což naznačuje transformaci zeolitových struktur. K podobným závěrům dospěla také studie RÍOS a kol. [12] na základě provedené XRD analýzy.



Obr. 13 XRD spektra testovaného materiálu SN-Na

Na **Obr. 13** jsou zobrazena XRD spektra testovaného materiálu SN-Na. Transformace amorfní fáze na krystalickou zeolitovou fází byla pozorována až po 48 hodinách HT ošetření za tvorby zeolitu P1. Jeho tvorba přetrvává i po 72 a 168 hodinách HT ošetření se znatelným nárůstem vrcholů difrakčních píků přiřazených zeolitu P1.



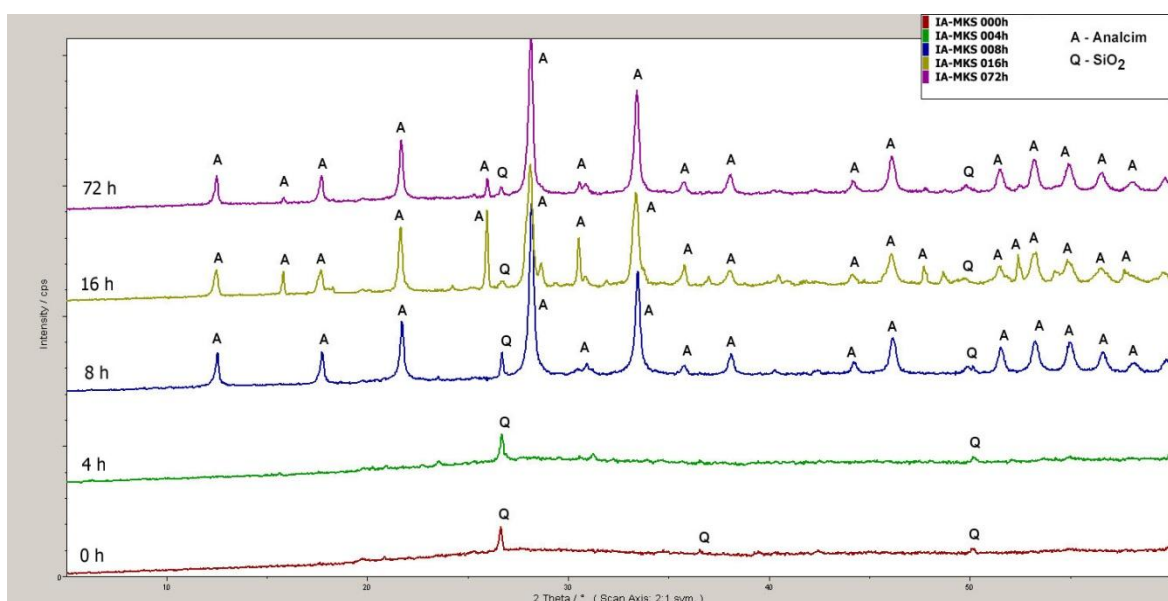
Obr. 14 XRD spektra testovaného materiálu JB-Na

XRD spektra na **Obr. 14** náleží testovanému materiálu JB-Na. Tvorba zeolitových fází byla pozorována po 16 hodinách HT ošetření, kde již byly identifikovány krystalické zeolitové fáze chabazit-Na (CH), faujasit (F) a zeolit pod pracovním označením (Z), který nemá vlastní název a jehož přibližný chemický vzorec je $\text{Na}_{1,98}\text{Al}_2\text{Si}_{4,55}\text{O}_{13,09} \cdot 5,49 \text{H}_2\text{O}$. Po 24 hodinách HT ošetření byl pravděpodobně chabazit-Na (CH) plně transformován na faujasit (F) a zeolit (Z). Po 48 hodinách HT ošetření je znatelný nárůst některých vrcholů difrakčních píků zeolitu (Z) na úkor difrakčních vrcholů faujasitu (F), což naznačuje vzájemnou transformaci uvedených zeolitových struktur.

U materiálů vytvořených s kapalným sodným vodním sklem byla tvorba krystalických zeolitů prokázána po 8–16 hodinách HT ošetření. Výjimkou byl materiál SN-Na (**Obr. 13**), u kterého byla tvorba zeolitové fáze prokázána až po 48 hodinách HT ošetření.

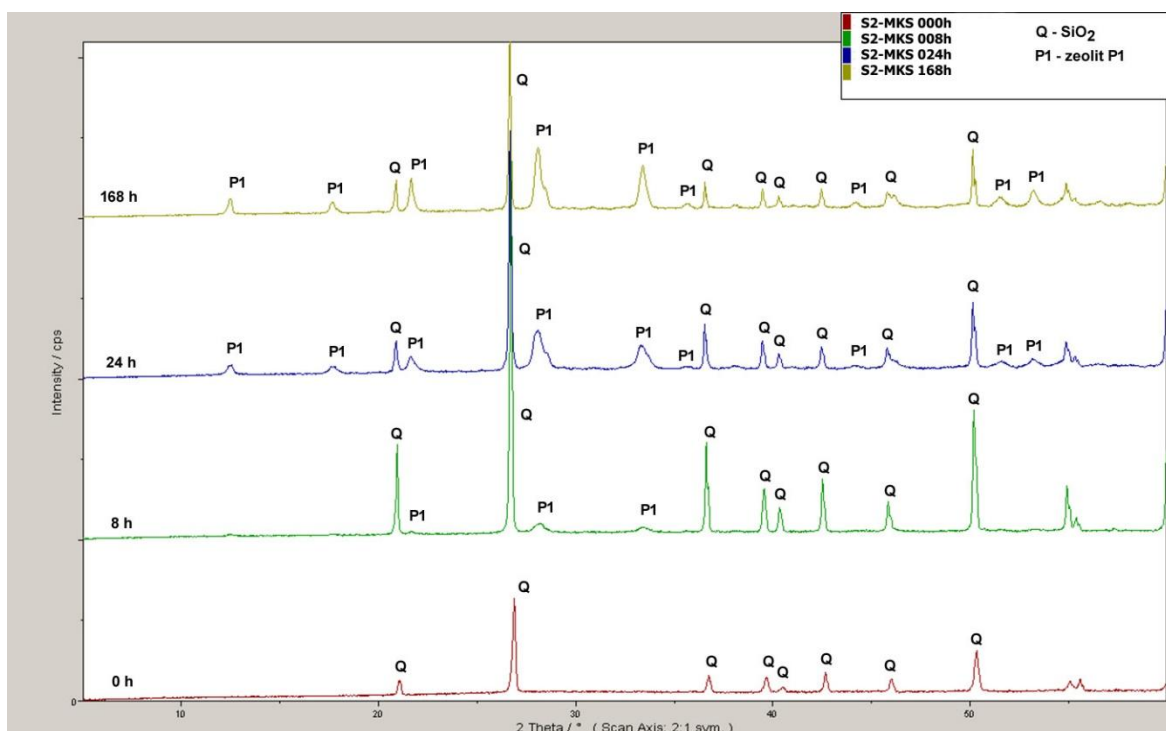
7.1.3.2 XRD analýza materiálů s pevným sodným vodním sklem

U materiálů vytvořených za použití pevného sodného vodního skla (metakřemičitan sodný) docházelo po relativně krátkém čase hydrotermálního ošetření k tvorbě krystalických zeolitových fází podobně, jako u materiálů s kapalným sodným vodním sklem. U těchto materiálů byla tvorba krystalických zeolitových fází identifikována již po 4–8 hodinách HT ošetření.



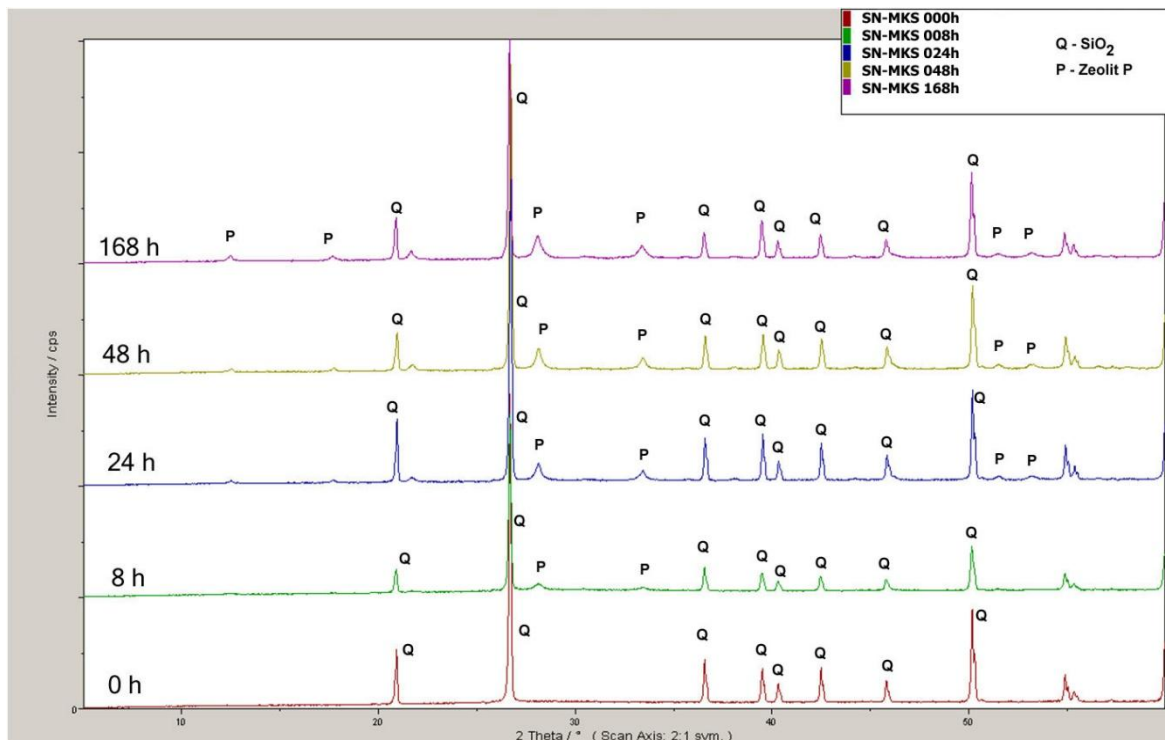
Obr. 15 XRD spektra testovaného materiálu IA-MKS

Na **Obr. 15** jsou zobrazena XRD spektra testovaného materiálu IA-MKS bez hydrotermálního ošetření (0 h) a ve zvolených časech hydrotermálního ošetření. Jedinou krystalickou fází identifikovanou u materiálu bez HT ošetření byl křemen (Q), stejně jako u materiálu po 4 hodinách HT ošetření. Již po 8 hodinách HT ošetření byla identifikována tvorba krystalické zeolitové fáze analcimu (A). U materiálů po 16 a 72 hodinách HT ošetření byl jedinou identifikovanou krystalickou zeolitovou fází pouze analcim (A) a tvorba jiných zeolitových struktur nebyla zaznamenána.



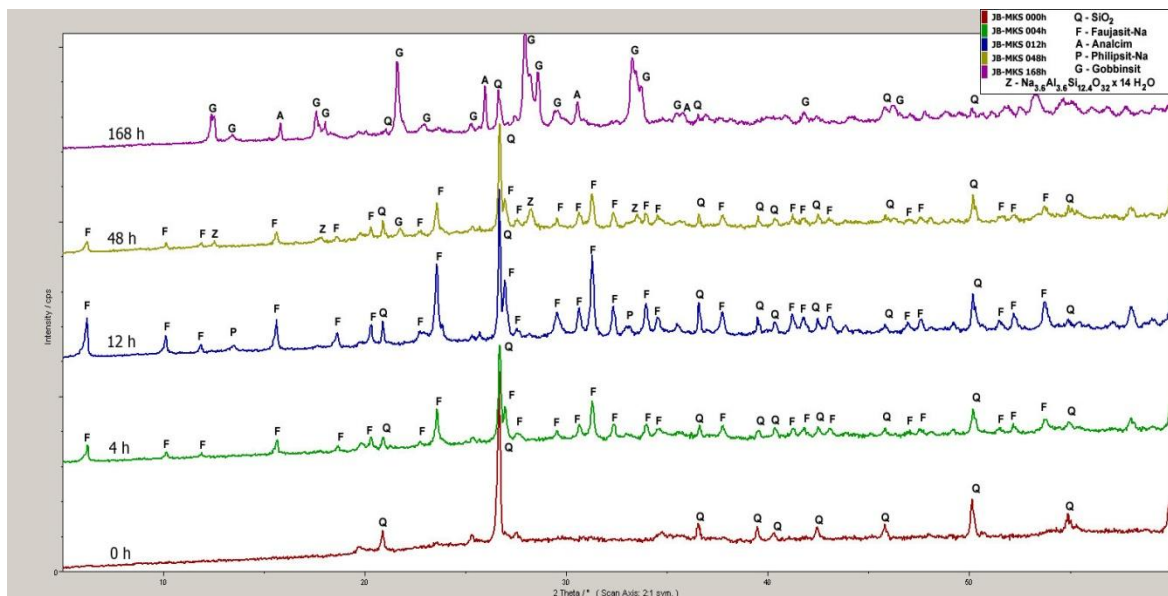
Obr. 16 XRD spektra testovaného materiálu S2-MKS

XRD spektra na **Obr. 16** náleží testovanému materiálu S2-MKS. Vznik krystalické zeolitové fáze byl zaznamenán po 8 hodinách HT ošetření. Nalezené difrakční píky byly identifikovány jako krystalické fáze zeolitu P1. S postupným navyšováním doby HT ošetření bylo zaznamenáno zvyšování vrcholů difrakčních píků identifikované zeolitové fáze (P1), včetně zaznamenání nových difrakčních píků identifikovaných jako fáze zeolitu P1. Současně i po 168 hodinách HT ošetření byl jedinou identifikovanou krystalickou zeolitovou fází zeolit P1.



Obr. 17 XRD spektra testovaného materiálu SN-MKS

Na **Obr. 17** jsou zobrazena XRD spektra testovaného materiálu SN-MKS. Difrakční píky pod označením (Q) byly identifikovány jako krystalické fáze křemene. Tvorba krystalické zeolitové fáze (P) byla zaznamenána po 8 hodinách HT ošetření. S růstem doby HT ošetření byly získány nové difrakční píky. Ty byly identifikovány, jako krystalické fáze zeolitu P. Současně s růstem doby HT ošetření docházelo k postupnému navyšování vrcholů difrakčních píků náležících zeolitu P. I po 168 hodinách HT ošetření byl jedinou identifikovanou krystalickou zeolitovou fází v testovaném materiálu zeolit P a žádná jiná zeolitová fáze nebyla v testovaném materiálu identifikována.



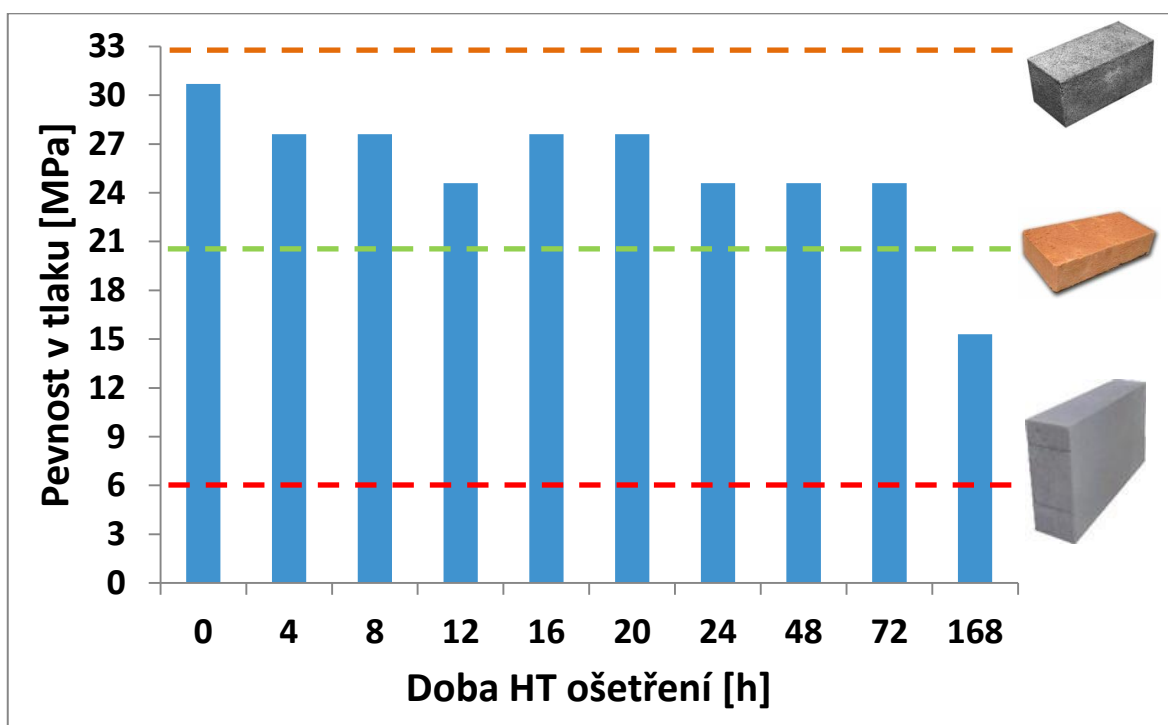
Obr. 18 XRD spektra testovaného materiálu JB-MKS

U materiálů s pevným sodným vodním sklem byla zeolitová mezifázová transformace v rámci zvolených časů HT ošetření identifikována pouze u testovaného materiálu JB-MKS, jehož XRD spektra ve zvolených časech HT ošetření jsou uvedena na **Obr. 18**. U materiálu bez HT ošetření byl identifikován pouze křemen (Q), jakožto jediná identifikovaná krystalická fáze. Tvorba krystalické zeolitové fáze faujasitu (F) byla prokázána již po 4 hodinách HT ošetření. Po 12 hodinách HT ošetření došlo ke značnému nárůstu vrcholů difrakčních píků faujasitu (F) a tvorbě nové zeolitové fáze philipsitu-Na (P). Po 48 hodinách HT ošetření je znatelné snížení vrcholů difrakčních píků faujasitu (F), kdy se termodynamicky méně stabilní faujasit (F) částečně transformoval na termodynamicky stabilnější zeolitové fáze gobbinsit (G) a zeolit pod pracovním označením (Z), jehož přibližný chemický vzorec je $\text{Na}_{3,6}\text{Al}_{3,6}\text{Si}_{12,4}\text{O}_{32} \cdot 14 \text{H}_2\text{O}$. Po 168 hodinách HT ošetření byla veškerá zeolitová fáze faujasit (F) a zeolit (Z) plně transformována na termodynamicky stabilnější zeolitovou fázi gobbinsit (G) a nově vytvořenou zeolitovou fázi analcim (A).

7.2 Draselné zeolitové systémy

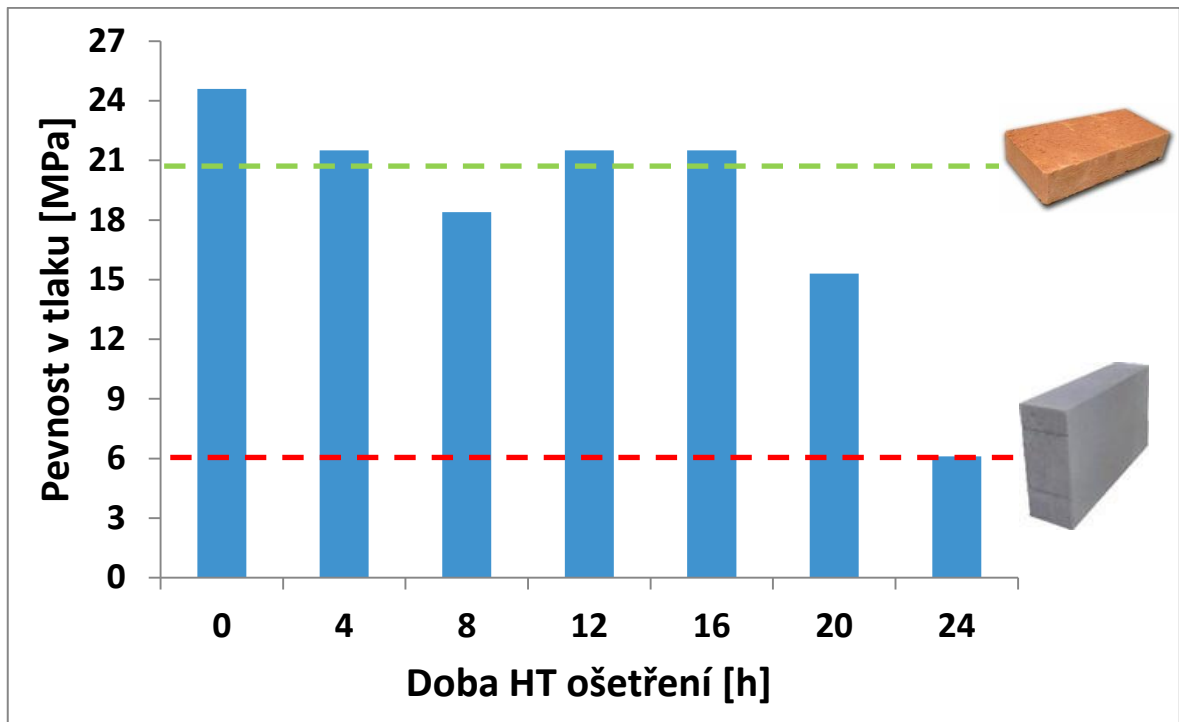
7.2.1 Pevnosti v tlaku u těles s kapalným draselným vodním sklem

Tělesa připravená kombinací kaolínu Sedlec Ia a kapalného draselného vodního skla vykazovala po celou dobu relativně vysoké hodnoty pevnosti v tlaku v rámci testovaných HT intervalů, jak můžeme vidět na **Obr. 19**.



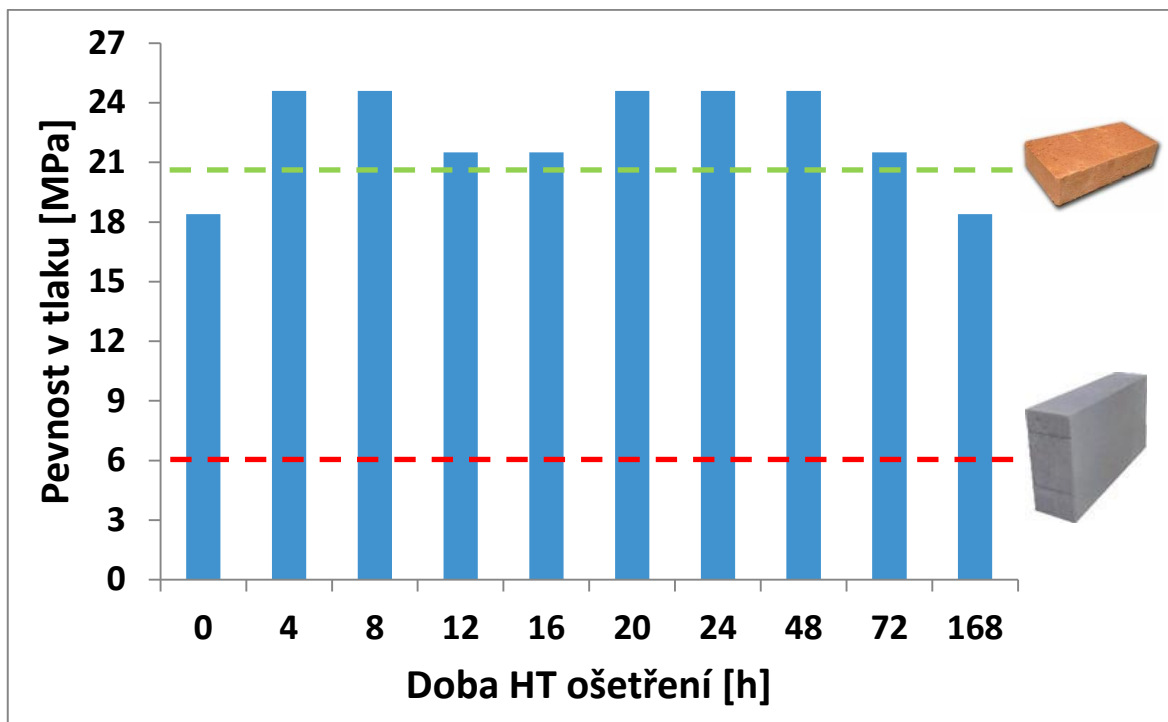
Obr. 19 Pevnosti v tlaku pro testovaná tělesa IA-K

Z **Obr. 19** je patrné, že nejvyšší hodnoty pevnosti v tlaku bylo dosaženo u těles bez HT ošetření, kde se pevnost v tlaku blížila průměrné hodnotě pevnosti pro beton typu CEM II 32,5 R. V intervalu 4–72 hodin nastal mírný pokles pevnosti oproti hodnotě z prvního intervalu, ovšem i přesto se tyto hodnoty stále drží nad hranicí pevnosti pro plně pálené cihly. K výraznému poklesu pevnosti došlo až v HT intervalu 168 hodin, kde pevnost v tlaku klesla pod úroveň průměrné pevnosti pro plně pálené cihly, konkrétně na hodnotu 15,3 MPa.



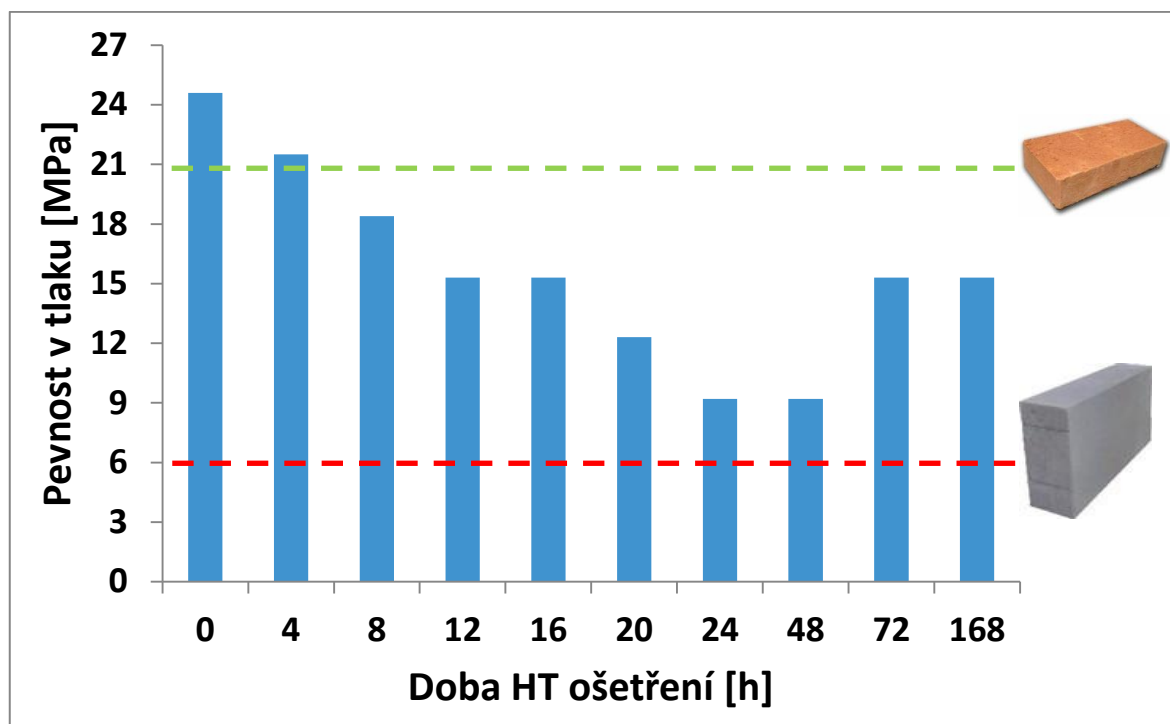
Obr. 20 Pevnosti v tlaku pro testovaná tělesa S2-K

Na **Obr. 20** jsou zobrazeny pevnosti v tlaku pro tělesa připravená kombinací kaolinitického jílu Střeleč 2 a kapalného draselného vodního skla. Tato připravená tělesa se výrazně lišila v rámci směsí připravených za použití kapalného vodního skla. Důvodem byla neměřitelná pevnost v tlaku v HT intervalech 48–168 hodin. Tělesa z tohoto intervalu byla značně křehká a již při pouhé manipulaci s nimi docházelo k ulamování drobných fragmentů. V HT intervalech 0–16 hodin se hodnoty pevnosti v tlaku víceméně udržovaly okolo průměrné hodnoty pevnosti pro plně pálené cihly. V HT intervalu 20 hodin již dochází k relativně výraznějšímu poklesu pevnosti a v HT intervalu 24 hodin pevnost v tlaku klesá k průměrné hodnotě pevnosti pro pórobeton. V dalších HT intervalech již byla pevnost v tlaku neměřitelná.



Obr. 21 Pevnosti v tlaku pro testovaná tělesa SN-K

Pevnosti v tlaku pro tělesa připravená kombinací kaolinitického jílu Střeleč N a kapalného draselného vodního skla v jednotlivých HT intervalech jsou zobrazeny na **Obr. 21**. Na výše uvedeném obrázku si lze povšimnout, že pevnost v tlaku v žádném z testovaných HT intervalů neklesla pod hodnotu 18,4 MPa, čehož nebylo docíleno u žádného z testovaných materiálů. Hodnoty pevnosti v tlaku v jednotlivých HT intervalech více méně oscilují kolem hodnoty pevnosti v tlaku pro plně pálené cihly, což můžeme považovat za relativně konstantní výsledky v rámci sledované veličiny.



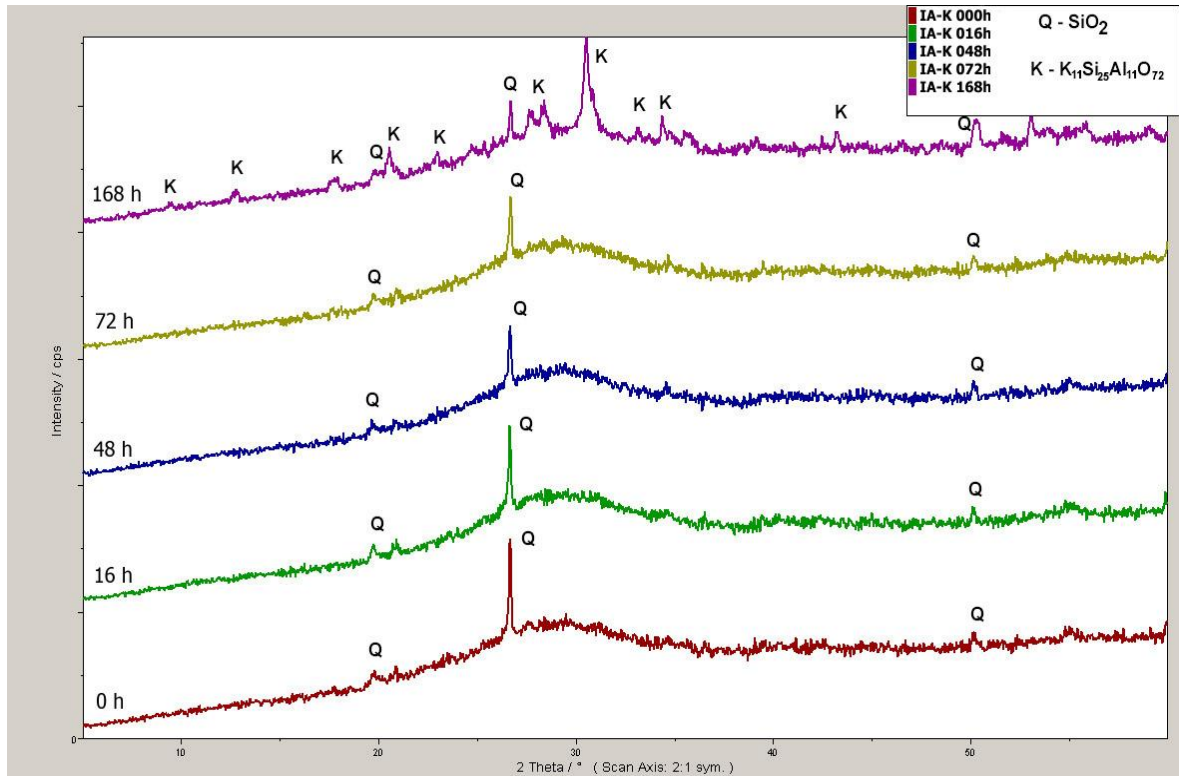
Obr. 22 Pevnosti v tlaku pro testovaná tělesa JB-K

Poslední tělesa, která vznikla v rámci draselných vodních skel, byla připravená z kaolinitického jílu Blaná. Pevnosti v tlaku jsou zobrazeny na **Obr. 22**. Nejvyšší pevnosti bylo dosaženo u těles bez hydrotermálního ošetření, u kterých pevnost v tlaku převyšovala průměrnou pevnost plných pálených cihel. Z výše uvedeného obrázku je patrný trend postupného poklesu hodnot pevnosti s rostoucí dobou HT ošetření. Pokles přetrval až do HT intervalu 24–48 hodin, kde pevnost klesla na hodnotu 9,2 MPa. Zvýšení pevnosti bylo zaznamenáno až v HT intervalu 72–168 hodin, kde pevnost dosáhla hodnoty 15,3 MPa.

7.2.2 XRD analýza materiálů s kapalným draselným vodním sklem

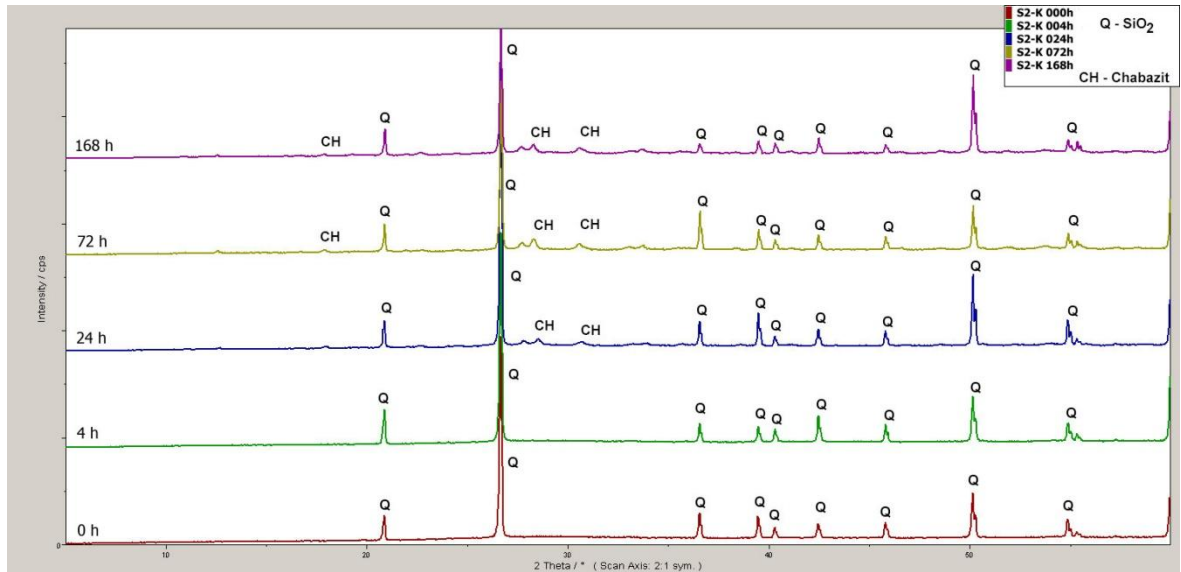
U materiálů vytvořených za použití kapalného draselného vodního skla byla tvorba krystalických zeolitových fází pozorována po delším čase HT ošetření, než tomu bylo u tzv. sodných systémů. U testovaného materiálu SN-K (XRD spektra **Obr. 25**) nebylo ani po 168 hodinách HT ošetření dosaženo tvorby krystalické zeolitové fáze. V rámci veškerých materiálů bez HT ošetření (0 h) byl jedinou identifikovanou krystalickou fází v testovaném materiálu pouze křemen (Q), jak je patrné z níže uvedených XRD spekter pro jednotlivé testované materiály (**Obr. 23 – Obr. 26**).

Na **Obr. 23** jsou zobrazena XRD spektra testovaného materiálu IA-K bez hydrotermálního ošetření (0 h) a v rámci zvolených časů HT ošetření.



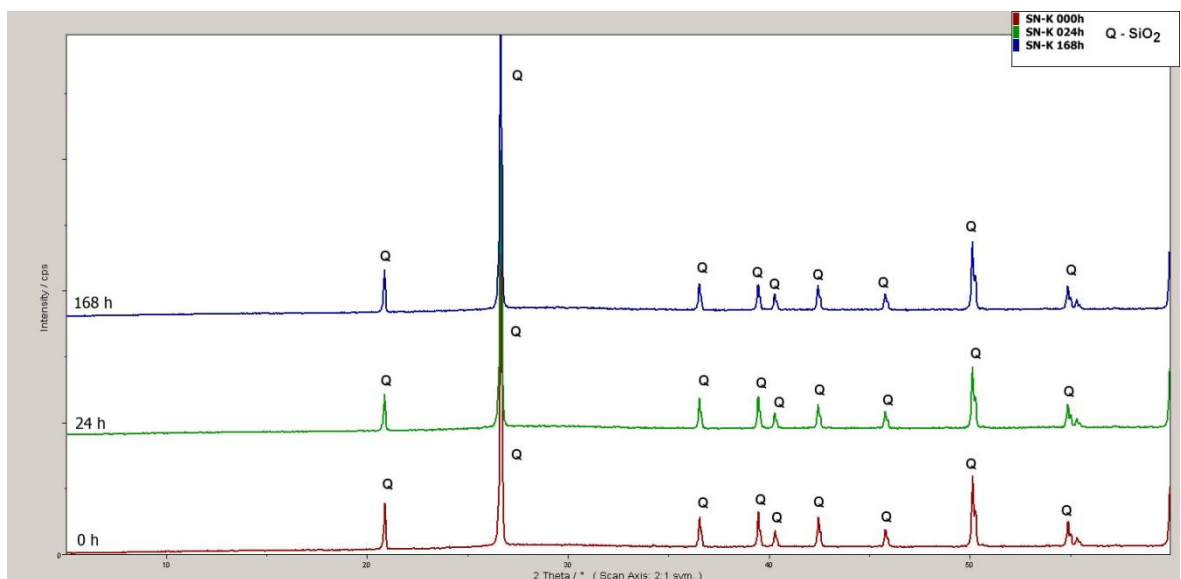
Obr. 23 XRD spektra testovaného materiálu IA-K

Z **Obr. 23** je zřejmé, že tvorba krystalické zeolitové fáze v rámci testovaného materiálu byla zaznamenána až po 168 hodinách HT ošetření. Identifikovanou krystalickou fází byl zeolit s chemickým vzorcem $K_{11}Si_{25}Al_{11}O_{72}$, jehož identifikované difrakční píky jsou označeny písmenem (K). Ještě po 72 hodinách HT ošetření byl identifikován pouze křemen (Q), jako jediná přítomná krystalická fáze v testovaném materiálu.



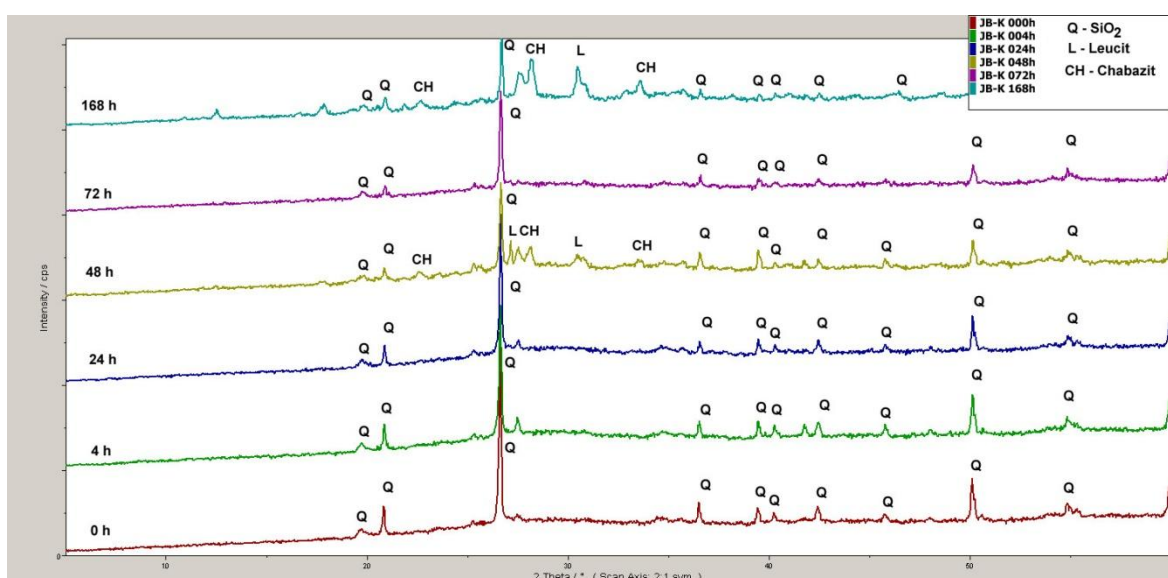
Obr. 24 XRD spektra testovaného materiálu S2-K

Na **Obr. 24** jsou zobrazena XRD spektra testovaného materiálu S2-K bez HT ošetření (0 h) a ve zvolených časech HT ošetření. Tvorba krystalické zeolitové fáze byla zaznamenána po 24 hodinách HT ošetření, kde byly nově nalezené difrakční píky identifikovány jako krystalické zeolitové fáze chabazitu (CH). I po 168 hodinách HT ošetření byl jedinou identifikovanou krystalickou zeolitovou fází pouze chabazit (CH) a žádná jiná zeolitová fáze nebyla v testovaném materiálu nalezena.



Obr. 25 XRD spektra testovaného materiálu SN-K

XRD spektra zobrazená na **Obr. 25** náleží testovanému materiálu SN-K. Z obrázku je zřejmé, že jedinou identifikovanou krystalickou fází, nejen u materiálu bez HT ošetření, ale i u materiálu po 168 hodinách HT ošetření, byl pouze křemen (Q). Jinými slovy ani po 168 hodinách HT ošetření nebyla v testovaném materiálu zaznamenána žádná krystalická zeolitová fáze. Zároveň se jedná o jediný z veškerých testovaných materiálů, u kterého nebyla ani po 168 hodinách HT ošetření nalezena žádná krystalická zeolitová fáze. Je však možné předpokládat, že v případě prodloužení doby HT ošetření nad 168 hodin, by mohlo být vytvoření krystalické zeolitové fáze u tohoto testovaného materiálu reálné.



Obr. 26 XRD spektra testovaného materiálu JB-K

Na **Obr. 26** jsou zobrazena XRD spektra testovaného materiálu JB-K. Tvorba krystalické zeolitové fáze u tohoto testovaného materiálu byla zaznamenána až po 48 hodinách HT ošetření. Identifikovanými krystalickými zeolitovými fázemi byl leucit (L) a chabazit (CH). I po 168 hodinách HT ošetření byly jedinými identifikovanými krystalickými zeolitovými fázemi v testovaném materiálu pouze leucit (L) a chabazit (CH).

U materiálů vytvořených s kapalným draselným vodním sklem byla tvorba krystalických zeolitových fází identifikována nejdříve po 24 hodinách HT ošetření (**Obr. 24**). Výjimkou byl materiál SN-K (**Obr. 25**), u kterého nebyla ani po 168 hodinách HT ošetření identifikována žádná krystalická zeolitová fáze.

Na základě provedené rentgenové práškové difrakční analýzy byla prokázána dřívější tvorba zeolitových fází u tzv. sodných systémů. Naproti tomu u tzv. draselných systémů byla prokázána pozdější tvorba zeolitových fází. K podobným závěrům dospěla také studie LIA a kol. [18], která se zabývá srovnáním účinků alkalických kationtů a jejich vlivu při zeolitové syntéze. Podle této studie přítomnost kationtů Na^+ vede k rychlejší krystalizaci zeolitové struktury a přítomnost kationtů K^+ vede k prodloužení krystalizační doby.

Lze tedy konstatovat, že tvorba zeolitových fází byla identifikována u sodných systémů řádově po několika hodinách HT ošetření a u draselných systémů po jednom či více dnech HT ošetření.

ZÁVĚR

Cílem diplomové práce bylo připravit a charakterizovat zeolity z komerčních a odpadních materiálů obsahujících kaolín. Z ekonomického hlediska je prokázání výhodnosti použití odpadních materiálů namísto „komerčních“ zdrojů velmi důležité. Hlavní výhodou je především zvýšení hodnoty odpadního materiálu a v neposlední řadě přínos k ochraně životního prostředí z důvodu minimalizace odpadů.

Pro přípravu zeolitů byl použit komerční kaolín Sedlec Ia (Sedlecký kaolin, a.s.) a odpadní kaolinitické jíly Střeleč 2, Střeleč N (Sklopísek Střeleč, a.s.) a odpadní kaolinitický jíl Blaná (LB Minerals, s.r.o.). Z orientačního chemického složení (**Tab. 1**) vyplývá, že použité materiály jsou tvořeny především ze zdrojů SiO_2 a Al_2O_3 , což je jeden ze základních předpokladů pro jejich použití k přípravě syntetických zeolitů.

Z důvodu získání více reaktivní amorfnní fáze byly výchozí materiály kalcinovány. Výchozí reakční směsi byly připraveny odděleně smísením kaolínu, nebo kaolinitického jílu vždy s konkrétním typem vodního skla tak, aby bylo dosaženo přibližných molárních poměrů $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 \approx 3,2\text{--}3,6$ a $\text{Me}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 \approx 1,2$ (**Tab. 3**). Hydrotermální ošetření připravených směsí bylo realizováno při 130 °C v reakčních časech 4–168 hodin. U takto připravených materiálů byla stanovena pevnost v tlaku a provedena rentgenová prášková difrakční analýza z důvodu identifikace mineralogických fází.

Materiály připravené s kapalnými vodními skly vykazovaly relativně vysoké hodnoty pevnosti v tlaku srovnatelné s běžnými konstrukčními materiály, jako je pórobeton nebo plně pálené cihly. Na druhou stranu u materiálů připravených s pevným sodným vodním sklem byla pevnost v tlaku natolik nízká, že ji nebylo možné stanovit. Možnou příčinou byl pravděpodobně charakter použitého pevného vodního skla. V principu bylo dosaženo vyšších hodnot pevnosti v tlaku u materiálů bez hydrotermálního ošetření se zaznamenaným poklesem pevnosti po provedeném hydrotermálním ošetření.

Na základě rentgenové práškové difrakční analýzy byla u testovaných materiálů provedena mineralogická analýza přítomných krystalických fází. Bylo zjištěno, že u materiálů bez hydrotermálního ošetření byl jedinou přítomnou krystalickou fází pouze křemen. Tato skutečnost poukazuje na účinnost provedené kalcinace ve smyslu vzniku více reaktivní amorfnní fáze. Zvolená teplota hydrotermálního ošetření vedla k tvorbě krystalických zeolitových fází u většiny testovaných materiálů, ovšem v rozdílných reakčních časech.

U sodných systémů byla prokázána v závislosti na provedeném hydrotermálním ošetření tvorba faujasitu, který byl pravděpodobně po delším čase hydrotermálního ošetření transformován na termodynamicky stabilnější zeolitové fáze, jako zeolit P, zeolit P1, analcim, aj. U jiných materiálů byla naopak prokázána tvorba termodynamicky stabilnějších zeolitových fází přímou transformací bez prokazatelné tvorby faujasitu.

V rámci draselných systémů byla tvorba zeolitových fází podmíněna delším časem hydrotermálního ošetření. Tvořenými zeolitovými fázemi byly většinou leucit a chabazit. U materiálu připraveného kombinací kaolinitického jílu Střeleč N a kapalného draselného vodního skla nebyla ani po 168 hodinách hydrotermálního ošetření identifikována žádná zeolitová fáze. Je však možné předpokládat, že při prodloužení doby hydrotermálního ošetření nad 168 hodin, by vytvoření zeolitové fáze u tohoto materiálu mohlo být reálné.

Obecně můžeme říci, že u sodných systémů byla prokázána tvorba zeolitových fází řádově po několika hodinách hydrotermálního ošetření a u draselných systémů po jednom či více dnech. Ze získaných výsledků vyplývá, že námi testované odpadní kaolinitické jíly představují vhodné surovinové zdroje pro zeolitovou syntézu. Z pohledu tvorby zeolitových fází jsou odpadní kaolinitické jíly srovnatelné s komerčním kaolínem. Zvýšený obsah Fe_2O_3 u kaolinitického jílu Blaná (**Tab. 1**) nepředstavoval při zeolitové syntéze překážku. Dále bylo potvrzeno, že tvorba strukturních typů zeolitů a čas potřebný k jejich formování jsou značně závislé na přítomných alkalických kationtech (Na^+ a K^+). Hlavní výhodou sodných systémů je především nižší energetická náročnost zeolitové syntézy spojená s kratším krystalizačním časem.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] PINKAS, Jiří. Chemistry of silicates and aluminosilicates. *Ceramics - Silikáty*. 2005, roč. 49, č. 4, s. 287-298.
- [2] WEISS, Zdeněk. *Jílové minerály: jejich nanostruktura a využití*. Vyd. 1. Praha: Karolinum, 2005, 281 s. ISBN 80-246-0868-5.
- [3] ČAPEK, L., et al. Využití zeolitů a mesoporezních materiálů v heterogenních katalytických reakcích. *Chemagazín* [online]. Pardubice, 2011, roč. 21, č. 4 [cit. 2014-12-22]. Dostupné z:
http://www.chemagazn.cz/userdata/chemagazin_2010/file/CHEMAGAZIN_XXI_4_cl1.pdf
- [4] 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>
- [5] TEMUJIN, J., OKADA, K., MACKENZIE, J.D. Zeolite formation by hydrothermal treatment of waste solution from selectively leached kaolinite. *Materials Letters* [online]. 2002, vol. 52, 1-2, s. 91-95 [cit. 2014-12-22]. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0167577X0100372X>
- [6] MENEZES, R., PAZ, P., ANGÉLICA R.S., NEVES, R.; PERGHER, S. Color and shade parameters of ultramarine zeolitic pigments synthesized from kaolin waste. *Materials Research* [online]. 2014, vol. 17, s. 23-27 [cit. 2014-12-22]. Dostupné z: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext
- [7] KOPLÍK, J. *Inhibice nebezpečných látek v alumináto-silikátový systémech*. Brno, 2012. 99 s. Doktorská práce. VUT v Brně. [online]. [cit. 2014-12-22]. Dostupné z: http://www.vutbr.cz/studium/zaverecne-prace?zp_id=52511
- [8] YOUSSEF, H., et al. Microwave-assisted versus conventional synthesis of zeolite A from metakaolinite. *Microporous and Mesoporous Materials* [online]. 2008, vol. 115, issue 3, s. 527-534 [cit. 2014-12-22]. Dostupné z:
<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1387181108001212>
- [9] PTÁČEK, Luděk. *Nauka o materiálu*. 2. opr. a rozš. vyd. Brno: CERM, 2002, 392 s. ISBN 80-7204-248-32.

- [10] MAIA, A., et al. Use of ^{29}Si and ^{27}Al MAS NMR to study thermal activation of kaolinites from Brazilian Amazon kaolin wastes. *Applied Clay Science* [online]. 2014, vol. 87, s. 189-196 [cit. 2014-12-22]. DOI: 10.1016/j.clay.2013.10.028. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0169131713003591>
- [11] PAN, F., et al. Organic template-free synthesis of ZSM-5 zeolite from coal-series kaolinite. *Materials Letters*. 2014, vol. 115, 3-4, s. 5-8. DOI: 10.1016/j.matlet.2013.10.007. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0167577X13013840>
- [12] RÍOS, C.A., et al. Nucleation and growth history of zeolite LTA synthesized from kaolinite by two different methods. *Applied Clay Science*. 2009, vol. 42, 3-4, s. 446-454. DOI: 10.1016/j.clay.2008.05.006. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S016913170800118X>
- [13] KOŠOVÁ, G. Úloha anorganických a organických látek při syntéze zeolitů. *Chemické listy*, 2005, vol. 99, s. 411-420, Ústav fyzikální chemie Jaroslava Heyrovského, Akademie věd České republiky. [online]. [cit. 2014-12-23]. Dostupné z http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2005_06_411-420.pdf
- [14] ZAAROUR, M., et al. Progress in zeolite synthesis promotes advanced applications. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2014, vol. 189, 3-4, s. 11-21. DOI: 10.1016/j.micromeso.2013.08.014. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1387181113003909>
- [15] GOUGAZEH, M., BUHL, J. Synthesis and characterization of zeolite A by hydrothermal transformation of natural Jordanian kaolin. *Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences*. 2014, vol. 15, s. 35-42. DOI: 10.1016/j.jaubas.2013.03.007. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1815385213000217>
- [16] SARWAR, Misbah. The rocky road to a greener future. [online]. [cit. 2015-02-07]. Dostupné z: <http://www.bza.org/Bursary04/Sarwar.html>
- [17] BRYCH, Pavel. Zeolity: Vlastnosti. [online]. [cit. 2014-12-26]. Dostupné z: <http://zeolity.brych.cz/vlastnosti.php>

- [18] LIU, Ch., GU, W., KONG, D., GUO, H. The significant effects of the alkali-metal cations on ZSM-5 zeolite synthesis: From mechanism to morphology. *Microporous and Mesoporous Materials* [online]. 2014, vol. 183, issue 10, s. 30-36 [cit. 2014-12-27]. DOI: 10.1016/j.micromeso.2013.08.037. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1387181113004253>
- [19] PALČIČ, A., et al. Nucleation and crystal growth of zeolite A synthesised from hydrogels of different density. *CrystEngComm*. 2013, vol. 15, issue 29, s. 5784-. DOI: 10.1039/c3ce40450a.
- [20] VALTCHEV, P.V, et al. Evidences for Zeolite Nucleation at the Solid–Liquid Interface of Gel Cavities: From mechanism to morphology. *Journal of the American Chemical Society*. 2005, vol. 127, issue 46, s. 16171-16177 DOI: 10.1021/ja0546267.
- [21] KOSANOVIĆ, C., et al. Mechanochemistry of zeolites. Part 4: Influence of cations on the rate of amorphization of zeolite A by ball milling. *Zeolites* [online]. 1995, vol. 15, issue 7, s. 632-636 [cit. 2014-12-28]. DOI: 10.1016/0144-2449(95)00036-6. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0144244995000366>
- [22] MINTOVA, S. Mechanism of Zeolite A Nanocrystal Growth from Colloids at Room Temperature. *Science*. vol. 283, issue 5404, s. 958-960. DOI: 10.1126/science.283.5404.958.
- [23] MARTÍNEZ, C., et al. Inorganic molecular sieves: Preparation, modification and industrial application in catalytic processes. *Coordination Chemistry Reviews* [online]. 2011, vol. 255, 13-14, s. 1558-1580 [cit. 2014-12-28]. DOI: 10.1016/j.ccr.2011.03.014. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0010854511001214>
- [24] LEE, H., et al. A combustion-free methodology for synthesizing zeolites and zeolite-like materials. *Nature*. 2003-9-25, vol. 425, issue 6956, s. 385-388. DOI: 10.1038/nature01980.
- [25] MAHER, Philip, NEALON, Eugene. *Process for the preparation of a crystalline zeolite* [patent]. Spojené státy americké. Užitený vzor, US 3205037 A. Uděleno 7. 9. 1965.

- [26] KIHARA, T., et al. Effect of composition, morphology and size of nanozeolite on its in vitro cytotoxicity. *Journal of Bioscience and Bioengineering* [online]. 2011, vol. 111, issue 6, s. 725-730 [cit. 2014-12-30]. DOI: 10.1016/j.jbiosc.2011.01.017. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1389172311000612>
- [27] KWAKYE-AWUAH, B., et al. Antimicrobial action and efficiency of silver-loaded zeolite X. *Journal of Applied Microbiology*. 2008, vol. 104, issue 5, s. 1516-1524. DOI: 10.1111/j.1365-2672.2007.03673.x.
- [28] CALZAFERRI, G., HUBER, S., MAAS, H., MINKOWSKI, C. Host–Guest Antenna Materials. *Angewandte Chemie International Edition*. 2003-08-18, vol. 42, issue 32, s. 3732-3758. DOI: 10.1002/anie.200300570.
- [29] MAURO, M., et al. Complex Iridium (III) Salts: Luminescent Porous Crystalline Materials. *Angewandte Chemie International Edition*. 2010-02-08, vol. 49, issue 7, s. 1222-1226. DOI: 10.1002/anie.200905713.
- [30] *Oficiální stránky společnosti Sedlecký kaolin, a.s.* [online]. 2008 [cit. 2015-03-11]. Dostupné z: <http://www.sedlecky-kaolin.cz/cz/kaolin-bentonit-kerastuk/>
- [31] *Oficiální stránky společnosti Sklopísek Střeleč, a.s.* [online]. 2010 [cit. 2015-03-11]. Dostupné z: <http://www.glassand.eu/>
- [32] *Oficiální stránky společnosti LB Minerals, s.r.o.* [online]. 2014 [cit. 2015-03-11]. Dostupné z: <http://www.lb-minerals.cz/>

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

UA Uzlové atomy

SDAs Strukturně řídicí látky

ZŽ Ztráta žiháním

XRD Rentgenová difrakční analýza

FTIR Infračervená spektrometrie s Fourierovou transformací

SEM Skenovací elektronová mikroskopie

HT Hydrotermální

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1 Vývoj počtu evidovaných a syntetizovaných zeolitů [3].....	15
Obr. 2 Struktura tetraedru [13]	16
Obr. 3 Druhotné stavební jednotky zeolitu [4]	17
Obr. 4 Postupná tvorba trojrozměrné struktury zeolitu [16].....	17
Obr. 5 Obecné schéma zeolitové syntézy [14]	20
Obr. 6 Schéma multifunkčního materiálu používaného k fotoinaktivaci bakterií [14]	30
Obr. 7 Pevnosti v tlaku pro testovaná tělesa SN-Na.....	38
Obr. 8 Pevnosti v tlaku pro testovaná tělesa IA-Na.....	39
Obr. 9 Pevnosti v tlaku pro testovaná tělesa S2-Na.....	40
Obr. 10 Pevnosti v tlaku pro testovaná tělesa JB-Na.....	41
Obr. 11 XRD spektra testovaného materiálu IA-Na.....	43
Obr. 12 XRD spektra testovaného materiálu S2-Na.....	44
Obr. 13 XRD spektra testovaného materiálu SN-Na.....	45
Obr. 14 XRD spektra testovaného materiálu JB-Na.....	45
Obr. 15 XRD spektra testovaného materiálu IA-MKS.....	46
Obr. 16 XRD spektra testovaného materiálu S2-MKS.....	47
Obr. 17 XRD spektra testovaného materiálu SN-MKS.....	48
Obr. 18 XRD spektra testovaného materiálu JB-MKS.....	49
Obr. 19 Pevnosti v tlaku pro testovaná tělesa IA-K	50
Obr. 20 Pevnosti v tlaku pro testovaná tělesa S2-K	51
Obr. 21 Pevnosti v tlaku pro testovaná tělesa SN-K.....	52
Obr. 22 Pevnosti v tlaku pro testovaná tělesa JB-K	53
Obr. 23 XRD spektra testovaného materiálu IA-K.....	54
Obr. 24 XRD spektra testovaného materiálu S2-K.....	55
Obr. 25 XRD spektra testovaného materiálu SN-K.....	55
Obr. 26 XRD spektra testovaného materiálu JB-K.....	56

SEZNAM TABULEK

Tab. 1 Orientační chemické složení kaolínu a kaolinitických jíílů.....	33
Tab. 2 Chemická složení použitých vodních skel.....	34
Tab. 3 Molární poměry testovaných směsí a jejich označení	35