

Příprava a charakterizace zeolitů z vybraných druhů popílků

Bc. Marie Pospíšilová

Diplomová práce
2016



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

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

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Marie Pospíšilová**
Osobní číslo: **T14813**
Studijní program: **N2808 Chemie a technologie materiálů**
Studijní obor: **Inženýrství ochrany životního prostředí**
Forma studia: **prezenční**

Téma práce: **Příprava a charakterizace zeolitů z vybraných druhů popílků**

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 popílků připravte hydrotermální syntézou zeolity.
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:

2. února 2016

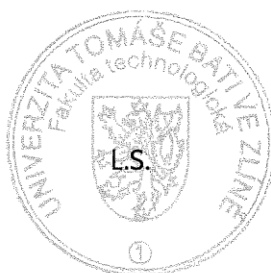
Termín odevzdání diplomové práce:

16. května 2016

Ve Zlíně dne 2. února 2016



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



prof. 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 5.5.2016

Pospíšilová Marie

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

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

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

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

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

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

Předmětem teoretické části diplomové práce jsou zeolity, jejich aplikace a syntéza. V praktické části je to příprava a charakterizace zeolitů z kaolinu a popílků. Zeolity jsou mikroporézní krystalické aluminosilikáty. Jsou hojně využívány v domácnostech, průmyslu i ve zdravotnictví. Hydrotermální syntéza zeolitů, která je v této práci používána, je ovlivnitelná mnoha faktory. V této práci byl zkoumán především vliv složení reakční směsi. U získaných materiálů byla stanovena kationtová výměnná kapacita. Dále byla provedena identifikace mineralogických fází pomocí rentgenové práškové difrakční analýzy

Klíčová slova: Zeolity, hydrotermální syntéza zeolitů, kaolín, popílek

ABSTRACT

The subject of diploma's thesis theoretical part are zeolites, their application and synthesis. In the practical part is preparation and characterization of zeolites from kaolin and fly ash. Zeolites are microporous crystalline aluminosilicates. They are widely used in households, industry and healthcare. Zeolites' hydrothermal synthesis, which is used in this work depends on many factors. Mainly influence of reaction mixture's composition has been studied in this work. Cation exchange capacity was determined at the obtained materials. The mineralogical phases' identification was carried out by radiographic powdered diffraction analysis.

Keywords: Zeolites, hydrothermal synthesis of zeolites, kaolin, fly ash

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

„Netoužíme po věčnosti, ale nechceme se dočkat chvíle, kdy naše činy a věci náhle úplně ztratí smysl. V takové chvíli se ukáže prázdnota, jež nás obklopuje...“

(Antoine de Saint-Exupéry)

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

OBSAH

ÚVOD.....	10
I TEORETICKÁ ČÁST	11
1 ZEOLITY	12
1.1 PŘÍRODNÍ ZEOLITY.....	13
1.2 UMĚLE VYROBENÉ ZEOLITY	13
2 CHARAKTERISTIKA ZEOLITŮ	15
2.1 STRUKTURA.....	15
2.2 VLASTNOSTI.....	16
3 POUŽITÍ ZEOLITŮ	18
4 SYNTÉZA ZEOLITŮ	22
4.1 SUROVINY PRO VÝROBU ZEOLITŮ.....	22
4.1.1 KAOLIN	23
4.1.2 POPÍLKY	23
4.1.3 STRUSKA	24
4.1.4 ODPAD S OBSAHEM SKLA	25
4.2 ZPŮSOBY SYNTÉZY ZEOLITŮ	25
II PRAKTICKÁ ČÁST	28
5 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST.....	29
5.1 POUŽITÉ MATERIÁLY A PŘÍSTROJE.....	29
5.2 POUŽITÉ PŘÍSTROJE A POMŮCKY.....	29
5.3 PŘÍPRAVA TĚLES	30
5.4 CHARAKTERIZACE POUŽITÝCH MATERIÁLŮ A SLOŽENÍ REAKČNÍCH SMĚSÍ.....	30
5.4.1 KAOLIN	30
5.4.2 POPÍLEK	31
5.4.3 FRITA	32
5.4.4 VODNÍ SKLO	33
5.5 HYDROTERMÁLNÍ OŠETŘENÍ TĚLES.....	34
5.6 POSTSYNTÉZNÍ ÚPRAVA PRODUKTŮ	34
5.7 MĚŘENÍ KATIONTOVÉ VÝMĚNNÉ KAPACITY	34
5.8 RENTGENOVÁ DIFRAKČNÍ ANALÝZA	36
6 VÝSLEDKY A DISKUZE	37
6.1 KAOLIN.....	37
6.1.1 KATIONTOVÁ VÝMĚNNÁ KAPACITA.....	37
6.1.2 IDENTIFIKACE MINERALOGICKÝCH FÁZÍ.....	38
6.2 POPÍLEK.....	41
6.2.1 KATIONTOVÁ VÝMĚNNÁ KAPACITA.....	41
6.2.2 IDENTIFIKACE MINERALOGICKÝCH FÁZÍ.....	42
6.3 FRITA S POPÍLKEM.....	43

6.3.1	KATIONTOVÁ VÝMĚNNÁ KAPACITA.....	43
6.3.2	IDENTIFIKACE MINERALOGICKÝCH FÁZÍ.....	44
III	ZÁVĚR.....	46
	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	47
	SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK.....	53
	SEZNAM OBRÁZKŮ.....	54
	SEZNAM TABULEK	55

ÚVOD

Přírodní zeolity byly hojně používány již v počátcích naší civilizace. První kdo zeolity zařadil do samostatné mineralogické skupiny, byl švédský mineralog Cronstedt v roce 1756. (Kogel, 2006) Syntetické zeolity známe od 50. let minulého století. Ale mnohé prameny uvádí syntézu zeolitům podobných látek již dávno před tím. Technologie hydrotermální syntézy má své počátky již ve starověkém Egyptě.

Lidé používali zeolit už od pradávna jako tradiční lék spolu s jílovými minerály. Věděli, že působí blahodárně na mnohé problémy se zažíváním, aniž by znali přesnou příčinu jeho působení. Dnes už víme, že jeho působení je zapříčiněno jeho velkou sorpční kapacitou. Zeolity používali jako sorbent, obdobně jako my dnes užíváme aktivní uhlí.

V počátcích moderní syntézy byly jako suroviny používány čisté chemikálie bez jakýchkoli příměsí. Výhodou bylo snadnější nastavení procesů a čistší produkty. Nevýhodou byla vysoká cena surovin a následně vysoká cena produktů, které tak nemohly konkurovat přírodním zeolitům. Později se vědci snažili hledat výhodnější suroviny. Takovou surovinou se stal například kaolin. Dnes výzkum zeolitů směřuje spíše do oblasti odpadních surovin. Snahou je snížit cenu umělých zeolitů a umožnit tak aplikace s nižší finanční náročností. Další oblastí moderního výzkumu zeolitů je syntéza dle požadavků na aplikace.

V práci se zkoumá, jako v mnoha ostatních, využití odpadního materiálu. Konkrétně popílku či frity pro syntézu zeolitů. Cílem práce je vyzkoušet, zda popílek, který máme k dispozici je schopen působit ve směsi jako surovina pro tvorbu zeolitů nebo pouze jako plnivo. Plnivo v zeolitu je jednou z možností jeho zlevnění, samozřejmě se tím sníží i jeho kationtová výměnná kapacita. Pro některé účely je toto nežádoucí jev například v chemických výroбах a jinde, kde je aplikace malého množství zeolitu bezproblémová. Naopak při řešení úniku kapalin či jiných sanačních zásazích je namísto jednodušší použít větší množství sanačního materiálu s nižší kapacitou a nižší cenou.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 ZEOLITY

Zeolity nazýváme rozsáhlou krystalovým tvarem rozmanitou skupinu minerálů přírodního i umělého původu s mikroporézní strukturou. Dnes známe více než 235 strukturních typů. Zeolity jsou krystalické aluminosilikáty s trojrozměrnou vazbou tetraedrů $(\text{SiO}_4)^{4-}$ a $(\text{AlO}_4)^{5-}$, které jsou propojeny kyslíkovými můstky. Jejich uspořádání atomů vytváří kanálky a dutiny konstantních rozměrů. (Čapek, 2011; Čejka, Žilková, 2000; Košová, 2005; Pan, 2014; Vávra, 2013)

Zeolity mají záporný náboj pocházející z $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$, který kompenzují anorganické i organické kationty nebo protony v mřížových dutinách. Kompenzační ionty jsou většinou jednomocné až dvojmocné. (Čejka, Žilková, 2000; Gougazeh, Buhl, 2014)

Zeolity patří do skupiny tektosilikátů. Oproti jiným minerálům z této skupiny mají větší dutiny v mřížce, které jsou propojeny kanálky. Přirozeně se zde vyskytuje Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Mg^{2+} , NH_4^+ a H_3O^+ . Některé kationty ve struktuře umožňují výměnu kationtů, zeolity jsou schopny vratné adsorpce polárních molekul. Vodu můžeme ohřevem snadno odstranit. Obsahují katalyticky aktivní centra. (Čejka, 2007; Pacheco-Torgal, Castro-Gomes, Jalali, 2008). Název zeolit pochází z řeckých slov "zein" - vřít, vařit a "lithos" - kámen, při tavení se totiž nadýmají a vypadají, jakoby vřely. To je způsobeno prudkým únikem vody a současným tavením na sklo. (Čejka, Žilková, 2000; Vávra, 2013)

Pro zeolity je charakteristický poměr Si/Al, který udává poměr atomů křemíku a hliníku. Díky tomuto poměru můžeme zeolity rozdělit na vysoce-silikátové a nízko-silikátové. Vysoce-silikátové mají tento poměr větší než deset a nízko-silikátové menší. (Čapek, 2011; Čejka, Žilková, 2000; Gougazeh, Buhl, 2014; Košová, 2005)

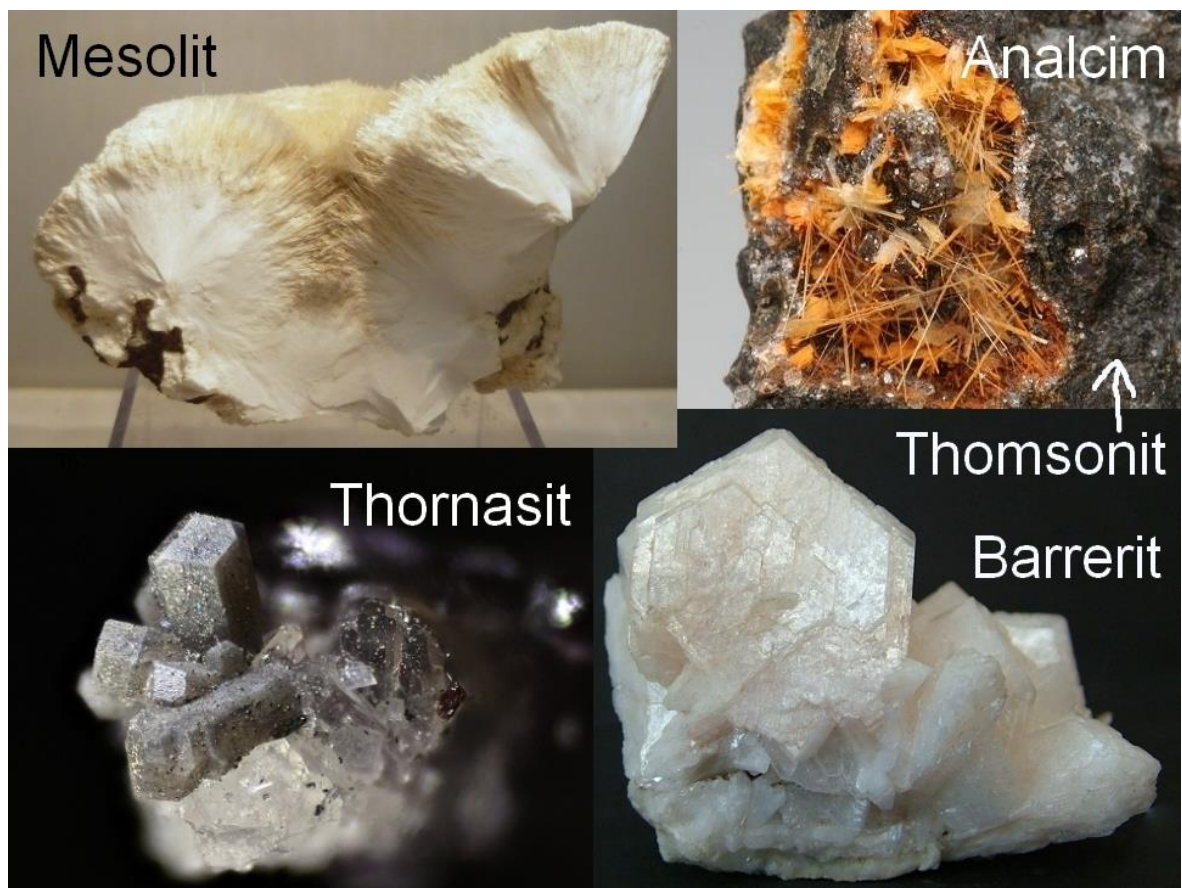
Zastoupení křemíku a hliníku v zeolitové struktuře není dán jen jejich poměrem ve směsi prekurzorů, ale je ovlivněn i Löwensteinovým pravidlem. Löwensteinovo pravidlo říká, že není možné spojení Al-O-Al. Z čehož vyplývá, že poměr Si/Al nabývá hodnotu minimálně 1, protože hliníku ve struktuře může být maximálně 50 %. (Čejka, Žilková, 2000; Gougazeh, Buhl, 2014)

Hliník a křemík se nazývají uzlové atomy. Dva uzlové atomy mohou sdílet maximálně jeden kyslíkový atom. (Čejka, Žilková, 2000) Názorně řečeno tetraedry se mohou spojovat pouze vrcholem, ne stranou.

1.1 Přírodní zeolity

Přírodní zeolity vznikaly působením vysokých teplot a tlaku na usazené vrstvy sopečného popela. Přírodních zeolitů známe pouze kolem 50 typů, což je malá část z dnes známých 235 strukturních typů zeolitů. (IZA structure, 2016)

Těží se v mnoha lokalitách po celém světě. Největšími producenty přírodního zeolitu jsou USA, Japonsko, Kanada, Čína, Kuba a Turecko. Dále se k nim řadí například i Slovensko. Jejich výhodou je nízká cena a poměrně snadná dostupnost. Nevýhodou je omezené množství strukturních typů. Po vytěžení se hornina drtí a síťovou analýzou dělí na jednotlivé frakce. Na různé aplikace se používá jiná zrnitost zeolitu. (IZA structure, 2016)



Obrázek 1: Přírodní zeolity (E-rock, 2016)

1.2 Uměle vyrobené zeolity

Počátky syntézy minerálů zeolitového typu se datují k 30. až 50. letům minulého století. Kdy vědci jako Kühl a Purdon poprvé připravovali a zkoumali alkalicky aktivované

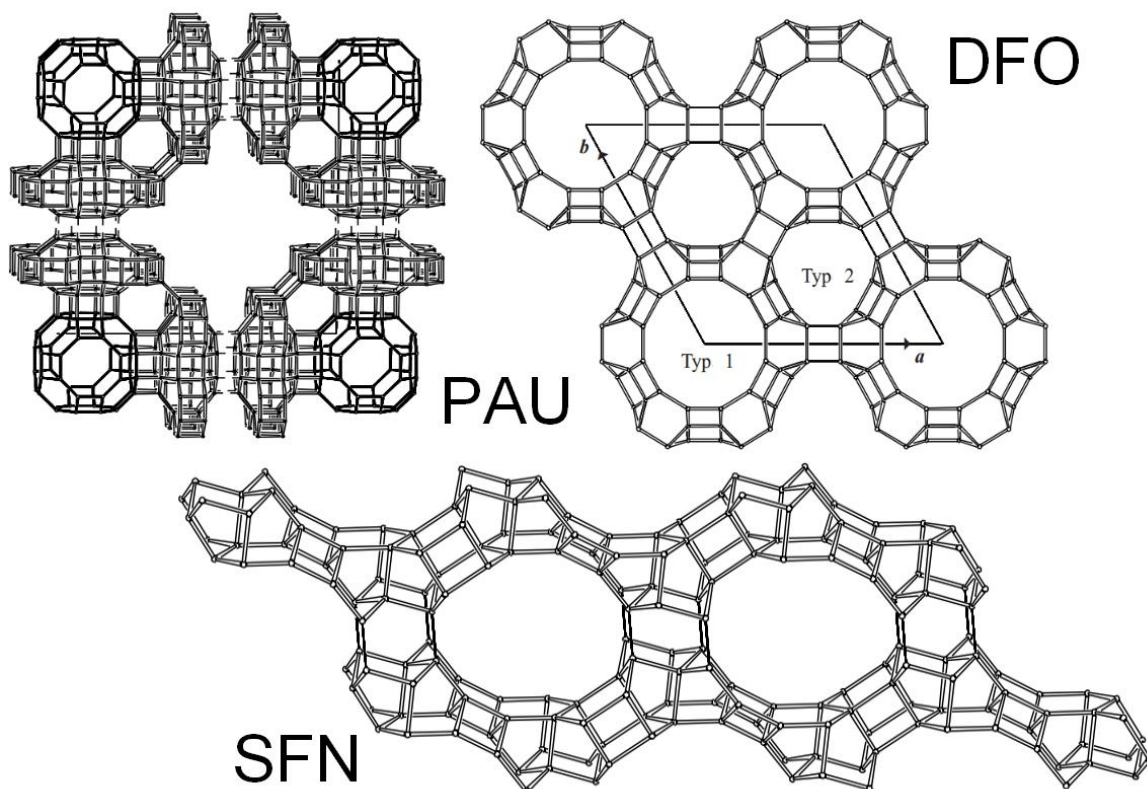
materiály – vysokopecní strusku. (Purdon,1940; Shi, Krivenko, Roy, 2006) První úspěšné laboratorní syntézy zeolitů typu X a Y proběhly také v padesátých letech a našly své uplatnění v krakelovacích technologiích. První zeolity s vysokým obsahem silikátů byly syntetizovány koncem šedesátých let. Tyto zeolity umožnily další rozvoj vysoce selektivních procesů v chemii aromatických uhlovodíků. (Čejka, Žilková, 2000) Oproti přírodním zeolitům mají uměle vyrobené zeolity širokou variabilitu.

2 CHARAKTERISTIKA ZEOLITŮ

2.1 Struktura

Z hlediska morfologie můžeme zeolity rozdělit do tří skupin: vláknité, plošné (lístkovité) a kubické zeolity. Zeolity můžeme také rozdělovat dle velikosti pórů na úzko porézní (< 0,4 nm), středně porézní (0,4 – 0,6 nm) a široko porézní (0,6 – 0,8 nm).

Vedle charakterizace zeolitů poměrem Si/Al, máme další důležité údaje o struktuře zeolitu, které vypovídají o vlastnostech daného zeolitu a tím i o jeho možném použití. Jsou to velikost a tvar kanálové struktury a jejich vzájemné propojení, přítomnost a tvar kanálových oken a také možná přítomnost dutin. (Čejka, Žilková, 2000; Gougazeh, Buhl, 2014; Košová, 2005)



Obrázek 2: Rozmanitost struktury zeolitů – zeolity PAU, DFO a SFN
(IZA structure, 2016)

Velikost vstupního okna je vymezena počtem uzlových atomů a ty také předurčují rozměry a tvar kanálů. Tyto rozměry pak určují velikost a částečně i tvar molekul, difundujících do struktury i z ní. Každý zeolit má přesně definovanou strukturu s konstantní velikostí

kanálků i oken s jedním nebo dvěma přesně danými rozměry, na rozdíl od jiných sorpčních materiálů, které mají různou velikost pórů vyjádřenou distribuční křivkou. (Čapek, 2011)

Lze modifikovat aktivní centra, jejich lokaci i jejich okolí na atomární úrovni. Můžeme nahradit některý z prvků v mřížce zeolitu nebo zavádět funkční skupiny. Strukturní i chemické vlastnosti lze cíleně modifikovat po jejich syntéze. (Čapek, 2011; Čejka, Žilková, 2000; Košová, 2005; Zaarour, 2014)

Uzlové atomy hliník a křemík spolu sdílí kyslíkový atom. Jejich tetraedry se spojují špičkou, ne stranou. (Čejka, Žilková, 2000)

Podle struktury a tím i složení zeolitu jsou nově vyrobeným strukturám připisovány třípísmenné zkratky, podle nichž jsou dohledatelné v databázi zeolitů. Tuto zkratku danému zeolitu připisuje Mezinárodní asociace zeolitů, která zároveň vede jejich databázi. Dle této databáze je dnes známo 235 strukturních typů zeolitů. (IZA structure, 2016). Novými syntézami se zabývá řada univerzit i výzkumných center a tak každý rok přibývají nové struktury. Pro srovnání v roce 2011 bylo známo 197 typů zeolitů. (Čapek, 2011)

2.2 Vlastnosti

Zeolity jsou světlé nebo jen mírně zbarvené minerály. Zbarvení způsobují příměsi. Typicky to může být hořčík, železo a další. Mají malou tvrdost způsobenou pórovitou strukturou a s tím související nízkou hustotu ve srovnání s jinými horninami. Mají vysokou iontovou výměnu kationtů a mohou mít i vysokou selektivitu, což je způsobeno záporným nábojem mřížky, jeho možnou modifikací a různorodostí struktur. Jejich měrný povrch se pohybuje od 200 do 900 m².g⁻¹, pro srovnání měrný povrch aktivního uhlí je 400 - 1500 m².g⁻¹. Zeolity jsou schopny hydratace i následné dehydratace. Přírodní zeolity jsou většinou ve formě hydratované, vodu mohou částečně přijímat i z ovzduší. Po dehydrataci je většina zeolitových struktur stabilní. Dehydratovaný zeolit velmi snadno rehydratuje v ovzduší naplněného vodními párami. Voda vázaná v pórech může dosahovat až 30 % hmotnosti zeolitu. Velmi dobře absorbují některé plyny (amoniak, sirovodík...), tuto vlastnost využíváme k průmyslovému přečištění plynů. Zeolity mají vysokou termostabilitu a jsou většinou odolné vůči agresivním médiím. Mají katalytické vlastnosti, tyto lze dále zvyšovat a upravovat jejich modifikací a syntézou nových struktur. Sorpce může probíhat také ve vodním prostředí. K sorpci a desorpci dochází bez poškození kostry

zeolitu, to umožňuje opakované použití zeolitu jako sorbentu i katalyzátoru. Některé zeolity mají pucolánovou aktivitu, proto nalézají své uplatnění v chemii stavebních hmot jako součást malt, cementů i keramických produktů. (Čejka, Žilková, 2000; Grela, 2016)

Zeolity mohou mít kyselý charakter díky sorbovaným H_3O^+ kationtům, to umožňuje jeho použití místo kyselin jako katalyzátorů. Acidobazické vlastnosti samozřejmě ovlivňuje poměr Si/Al. Čím menší je tento poměr (čím více je hliníku), tím kyselější může být charakter zeolitu. (Čapek, 2011)

Z dosud známých výzkumů plyne, že jsou nezávadné pro životní prostředí a většina je nezávadná také pro zdraví zvířat i člověka. Ovšem zeolity s vláknitou strukturou jsou silné karcinogeny a jejich účinek zhoršuje přítomnost kationtů kovu např. železa. Účinek této skupiny zeolitů je obdobný jako u azbestových vláken, pronikají hluboko do dýchacího ústrojí, tam se zapichují do tkání a tím způsobují zejména při delší expozici vážné zdravotní komplikace. Těžké kovy ve struktuře jsou takto dopraveny do plic, kde dlouhodobě působí na organismus. (Fach, 2003)

Dutiny a kanálky zeolitů mají tvarovou stálost a konstantní velikost u daného typu zeolitu. Je možné provádět syntézní i post syntézní modifikace aktivních center a tím rozsah jeho vlastností ještě zvětšit. Modifikace syntézní se provádí změnou složení reakční směsi. (Čapek, 2011)

3 POUŽITÍ ZEOLITŮ

Z přírodních zeolitů má největší uplatnění dnes chabazit, clinoptilolit, erionit, mordenit a phillipsit. Nejčastěji jsou tyto používány jako adsorbenty, molekulová síta a iontoměniče. Velký potenciál do budoucna mají ferrierit a faujasit. (Kogel, 2006) Zejména v kosmetice a léčivech jsou zeolity obecně nazývány jako minerály, což je čistě obchodní tah. Mnoho lidí zeolity nezná vůbec anebo si je spojuje čistě s průmyslovými aplikacemi, kde se skutečně zejména co do objemu používá zeolitů více.

Jsou nezávadné pro životní prostředí a to je předurčuje k mnoha aplikacím. Prací prostředky, ropné rafinerie, petrochemický průmysl, adsorbenty plynové separace i zemědělství (Čejka, 2007)

Z environmentálních aplikací můžeme jmenovat jejich uplatnění při čištění odpadních vod s obsahem amoniakálního dusíku, toxických látek, těžkých kovů i radioaktivních nuklidů. (British Zeolite Association, 2001) V jaderných elektrárnách se používá zeolit pro fixaci radionuklidů v odpadních vodách. Fixuje zejména Cs, Sr, Co a Cr.

Zeolity se také používají jako sorbent při ekologických a průmyslových haváriích. Jedná se o jemnou drť, která se nasype na uniklé provozní kapaliny a po úplném nasycení zeolitu kapalinou se jednoduše smete. V kombinaci s perlitem se používá na likvidaci ropných havárií.

V domácnosti můžeme zeolity najít v nejrůznějších pohlcovačích pachu, mnohdy ve směsi s nosičem vonných látek nebo přímo s vonnými bylinami. Také se používají jako podestýlka pro kočky a jiná zvířata. Můžeme zeolit najít i v kosmetických přípravcích proti akné a ekzémům. Někteří distributoři zeolitů mají v prodeji tzv. mikronizovaný zeolit, který doporučují používat jako pudr, zásyp i zásyp na rány. Používá se jako lešticí složka v čistících prostředcích a zubních pastách.

Zeolity jsou dnes běžně přítomny v pracích prášcích jako náhrada za dříve používané fosforečnany. Zeolit je schopen z vody vychytávat Ca^{2+} a Mg^{2+} a tím změkčuje vodu při praní. Fosforečnany zatěžovaly čistírny odpadních vod, velká část fosforu odcházela do recipientu a to mělo za následek eutrofizaci vod. Při použití zeolitu k tomu nedochází. Čistírny odpadních vod odstraní zeolity z odpadní vody v mechanickém stupni čištění.

V průmyslu se zeolity používají jako sorbent, molekulové síto i katalyzátor. Katalýza probíhá jako heterogenní, často jde o tvarově selektivní katalyzátory. Zeolit může

obsahovat velké množství protonů ve své struktuře, díky nimž získá vysokou kyselost. Používá se jako kyseliny, ale protože je v pevném stavu, je méně korozivní a snadněji obnovitelný pro danou technologii. Jeho kyselý charakter je pak využíván v mnoha organických reakcích, jako je krakování ropy, izomerace a nejrůznější syntézy. V Indii vědci Narkhede a Patel vytvořili zeolitový katalyzátor s ukotvenou kyselinou. Použili kyselinu tohoto vzorce $H_4[W_{12}SiO_{40}]$, strukturně se jedná o kyselinu wolframovou obklopenou tetraedry SiO_4 . Tímto katalyzátorem se jim povedlo úspěšně katalyzovat transesterifikaci sojového oleje. (Narkhede, Patel, 2013) Zeolity mohou po modifikaci kovem fungovat jako oxidační nebo redukční katalyzátory, při správném výběru jako selektivní katalyzátory. Zeolity mohou být použity k ekologičtější výrobě kaprolaktamu nebo k redukci NO_x v odpadních plynech. (British Zeolite Association, 2001; Čapek, 2011; Košová, 2005)

Dále se zkoumá použití zeolitu jako mikronosiče pro stříbrné klastry a vytvoření tak opticky aktivní látky. Stříbrné klastry, seskupení 10 a více atomů navzájem propojených, jsou schopny reagovat na UV světlo jeho přeměnou na světlo viditelné. Stříbrné klastry se snadno shlukují a jejich nanášení jako opticky aktivní vrstvy je komplikované. Použití takovýchto mikronosičů se stříbrem je zejména v optickém značení bankovek, které jsou tak obtížněji padělatelné. V budoucnosti by tato technologie mohla sloužit k aplikaci QR kódů na nejrůznější povrchy. (De Cremer, 2010)

Zeolity tvoří jednu ze skupin molekulových sít. Jako molekulová síta se často používají pro čištění produktů syntéz. Mnohdy využíváme tvarovou selektivitu danou velikostí a tvarem oken zeolitu. (Čejka, Žilková, 2000; Košová, 2005) Příkladem může být syntéza xylenu, kdy vzniká orto-, meta- i para-xylen. Při použití správného zeolitu nám do struktury zeolitu může difundovat jen para-xylen, který následně desorbujeme. (British Zeolite Association, 2001) Používá se také k sušení technických plynů. K čištění zemního a jiných plynů od CO_2 , H_2S , SO_2 , NH_3 .

V neposlední řadě se používá jako plnivo. Mikronizovaný přírodní zeolit se používá pro plnění polymerních hmot.

Zeolity je možné přidávat do půdy, výrazně zlepšují její vlastnosti. U písčitých půd zlepšují jejich úrodnost, lépe zadržují vodu a postupně ji uvolňují podle potřeb rostlin. Zlepšují hospodaření půdy s hnojivy. Obohacuje půdu o biogenní a stopové prvky. Neutralizuje kyselé půdy. Kypří půdu, zvyšuje kationtovou výměnnou kapacitu půdy

a stabilitu půdních agregátů. Používá se na zimní uskladnění zeleniny. Aby se zvýšil výnos pěstovaných plodin, je nutné použít alespoň 5 t/ha. Používá se jako aditivum do hnojiv, které postupně uvolňuje, umožňuje tak snížení dávek hnojiva. Až o 25 % snižuje množství látek z půdy vyplavených. (British Zeolite Association, 2001; Čapek, 2011; Košová, 2005)

Díky velkému povrchu se na bázi zeolitu vyrábí přípravky a pomůcky i pro moderní zdravotnictví. Většinou jsou to prostředky na zástavu krvácení, méně často pak prostředky na úpravu činnosti zažívacího traktu. Krvácení zastavují vychytávání molekul vody při kontaktu s krví, urychlují zasychání a hojení rány. Nová generace tohoto sterilního krytí je obohacena o léčebný účinek. Antibakteriální léčebný účinek je zeolitu propůjčen modifikací s obsahem jódu. V lékařské praxi je tento typ produktu nazýván biokeramickým zeolitem.

Moderní výzkumy zeolitů směřují také do oblasti nanomateriálů. Vědecké týmy si pohrávají s myšlenkou použití nanozeolitů zejména ve zdravotnictví a katalýze. Oproti zeolitům mají velikost menší než 100 nm a mají větší měrný povrch. Velkou výhodou je, že v rozpouštědle tvoří jasné disperze, proto je možné je použít při fotochemických reakcích. (Del-Pilar, Wang, Dutta, 2015)

Nanozeolity se jeví jako materiál vhodný k zakoncentrování těchto specifických proteinů nádorových buněk, díky kterým je můžeme odhalit a lokalizovat. Výzkum z roku 2006 vedený vědcem Cao ukázal, že proteiny lze zachytit a následně uvolnit pro potřeby separace jednotlivých proteinů na gelové elektroforéze. Separované proteiny byly stanoveny plynovou chromatografií s hmotnostním detektorem. (Cao, 2006)

Na trhu se také objevují přípravky, které jsou pouhou směsí koloidního stříbra a zeolitu jako antibakteriální přípravky. Zatím není jejich účinek objektivně lékařsky potvrzen a nejsou prozkoumány jejich možné vedlejší účinky. Proto tyto přípravky nejsou schváleny lékařskou komorou. K nám jsou dováženy většinou z USA a mnohdy je jejich distribuce za hranicí legálnosti. Nové výzkumy se však snaží o začlenění stříbra do struktury zeolitu. Žádoucí je zejména cílené uvolňování stříbra v organismu a tvorba antimikrobiálního povrchu na zdravotnických pomůckách jako jsou kanyly a plastové vývody. Tuto metodu zkoumají britští vědci z University of Wolverhampton, kteří postsyntézni úpravou (sorpcí) zeolit nasatili stříbrnými ionty, za pomoci dusičnanu stříbrného. Připravený zeolit podrobili zkouškám s mikroorganismy. Konkrétně s *E. coli*, *S. aureus* a *P. aeruginosa* v tekutém médiu. Nasycený zeolit v průběhu pokusů postupně uvolňoval stříbrné ionty

a měl prokazatelně antibakteriální účinek na všechny zkoumané kultury. (Kwakye-Awuah, 2008)

Zeolity se v akvaristice používají jako filtrační materiál pro akvária, rybníky i jezírka. Jejich povrch umožňuje kolonizaci užitečnými mikroorganismy.

Při chovu zvířat se zeolity přidávají do podestýlky. Sníží se tak zápach i vlhkost podestýlky. Tím se zlepšuje nejen prostředí zvířat, ale i zpracovatelnost tohoto odpadu. Přidává se také do krmných směsí zvířat v množství 3-5 %. Zeolit zahušťuje střevní obsah, prodlužuje dobu zdržení potravy v zažívacím traktu a umožňuje efektivnější využití potravy. Při použití přírodního zeolitu jsou také drůbeži takto zvyšovány dávky minerálů nezbytných pro jejich růst, jako je vápník a fosfor. Při použití 5 % zeolitu v krmné směsi byl pozorován úbytek amoniaku ve vzduchu a to o 33 %. Při skladování krmných směsí redukuje vývoj plísní. (Burmańczuk, 2015; Macháček, 2010)

Ve stavebnictví se používá jako přísada do některých stavebních hmot. Jako aktivní příměs do cementu zlepšuje mikrostrukturu cementového kamene, zvyšuje trvanlivost odolnost proti korozi a nepropustnost betonu. Zeolit značně stabilizuje cementové suspenze, které jsou vhodné pro injektáž. Použitím 15 % zeolitu náhradou za portlandský cement dosáhneme odolnosti v agresivním síranovém prostředí.

Dnes, když má hodně bytů i domů problém s vlhkostí a plísněmi, přidávají mnohé firmy do omítek i barev na stěny jako přísadu právě zeolit. Množství takto přidaného zeolitu se pohybuje kolem 5 %. Přidává se jako přísada do lepidel na dřevo.

Protože je ukládání vysoce aktivního radioaktivního odpadu palčivým tématem moderní doby, mají vědci zájem, kromě jeho zpětného využití, o co nejbezpečnější zapouzdření a uložení. Tým vědců Elkamash, Elnaggar a Eldessouky zpracovali výzkum, kde k odpadu kromě cementu přidávaly navíc i zeolit A. Zjistili, že zeolit A je schopen sorbovat Cs^{137} a Sr^{90} z radioaktivních odpadů. Díky této sorpci se tak jeho zapouzdření stalo bezpečnější, zvýšila se pevnost tohoto odpadu a prosáknutí jeho kontaminace méně pravděpodobné. Tito vědci se domnívají, že mechanismus jeho účinku tkví v jeho extrémní jemnosti a velkém vnitřním povrchu. Díky extrémní jemnosti se póry přirozeně vyskytující se v cementových tělesech zredukovaly. (Elkamash, Elnaggar, Eldessouky, 2006)

4 SYNTÉZA ZEOLITŮ

Zeolity v posledních letech našly své uplatnění ve velké části průmyslových odvětví a jsou téměř všudypřítomné. Od průmyslových syntéz, přes sorpční materiály, až ke každodennímu domácímu použití v čistících prostředcích a kosmetice. Každoročně se na světě syntetizuje více než 3 milióny tun zeolitů, z toho na iontoměniče (sem se řadí i použití v pracích prášcích) se použije asi 70-80 %, 10-22 % jako katalyzátory a 8-10 % jako sorbenty. (Čapek, 2011; Čejka, Žilková; 2000, Maia, 2014)

Vzhledem k rozsáhlým aplikacím ve velkých objemech a potřebě cílené modifikace se chemie zeolitů už řadu let ubírá směrem cílené syntézy. V posledních letech je stále frekventovanější otázka odpadového hospodářství, ke kterému neodmyslitelně patří odpady z těžby, hutnictví a energetiky. Právě tyto odpady mohou poskytovat vhodný materiál pro syntézu tolik oblíbených zeolitů.

Na syntézu hlinitokřemičitanů, tedy zeolitů, je zapotřebí dodat do reakčního systému matrici obsahující křemík i hliník. Takovou matricí může být například kaolin. Kaolin je jílová hornina ve velké míře obsahující minerál kaolinit. Kvalitní kaolin se používá na výrobu keramiky, šamotu, porcelánu a také jako plnivo do papíru i barev. Při jeho těžbě je méně kvalitní část horniny odpadem. Jeho kvalitu zhoršují pro průmysl nežádoucí příměsi anebo jeho hrubozrný charakter. Takový materiál je možné využít právě pro syntézu zeolitů. (Maia, 2014; Ptáček, 2002) Nejčastěji se syntéza provádí hydrotermálním způsobem za autogenního tlaku. Prostředí pro syntézu může být neutrální, kyselé či zásadité. Nejčastěji se pro průmyslovou syntézu používá zásadité prostředí. (Čejka, Žilková, 2000; IZA structure, 2016)

4.1 Suroviny pro výrobu zeolitů

Matrice pro výrobu zeolitů musí poskytovat dostatečné množství křemíku a hliníku v dosažitelné formě. Zdrojem křemíku mohou být křemičitany (například sodný), oxid křemičitý a jiné. Zdrojem hliníku mohou být hlinitany (sodný), oxid hlinitý, síran hlinitý, hydroxid hlinitý a další. Dále musí být dodána voda a alkalický hydroxid (NaOH, KOH). V dřívějších letech se zeolity syntetizovaly z čistých chemikálií. Pracovat s čistými chemikáliemi bylo velmi nákladné, proto se hledají vhodné materiály. Pátrá se mezi materiály, kterých je dostatek a jsou levné, nebo dokonce odpadní. Mezi takovéto materiály patří: méně kvalitní kaolin, průmyslový odpad s obsahem skelné fáze, jílové

minerály, sopečné materiály (pemza a perlit), červený kal z výroby hliníku, rýžové plevy či popílek. (Gougazeh, Buhl, 2014; IZA structure, 2016)

4.1.1 Kaolin

Kaolin je jílovitá hornina světlé barvy, vznikající zvětráváním živcových hornin. Převládající složkou je minerál kaolinit, který můžeme obecným vzorcem napsat jako $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Kaolin může také obsahovat slídu, křemen, zbytky matečné horniny tedy živce, jílové minerály. Dalšími složkami jsou v malém množství oxidy hořčíku, manganu, draslíku, železa aj.

Velká část světových zásob se nachází v USA, další jsou v Brazílii, Indii a na Ukrajině. V České republice se kaolin těží v okolí Kadaně, Karlových Varů, Plzně, Znojma a dalších.

Kaolin je možné před syntézou tepelně či mechanicky aktivovat. Tepelná aktivace probíhá ohřevem na teplotu 450-900 °C, při které dochází k tepelné transformaci kaolinitu. Vzniká tak reaktivnější amorfni metakaolinit, který snadněji krystalizuje na zeolit. (Maia, 2014; Ríos, 2009; Youssef, 2008)

4.1.2 Popílký

Popílký jsou malé částice, o velikosti zrna do 1mm, vznikající při spalovacích procesech a unášené spalinami mimo spalovací prostor, kde jsou zachytávány na filtrech či elektrostatických odlučovačích. Zejména v posledních letech je snaha tento materiál využívat, a skládkovat jen omezené množství, které se nehodí pro další použití. Jejich využitím snížit zátěž pro životní prostředí a to jak jejich skládkování, tak těžbu nových nerostných surovin, jako jsou například právě zeolity. (Drochytka, 2011)

Popílek je materiál, který je směsí převážně oxidů. Popílek může obsahovat oxidy vápníku, křemíku hliníku i těžkých kovů a dalších. Tyto příměsi mohou technologii výroby zeolitů z popílků komplikovat. Problémem je i nestálé složení popílků závislé na spalovaném materiálu a také na podmínkách spalování. Popílký sice mají částečně své uplatnění například jako přísada do stavebních hmot, ale kvůli svému vyššímu obsahu těžkých kovů jsou mnohdy označeny za nebezpečný materiál a pro účely stavebnictví nevhodný. Proto výroba zeolitů jeví jako jejich možné uplatnění. (Franus, Wdowin a Franus, 2014)

Vysokoteplotní elektrárenský popílek z klasického spalování je vhodnou surovinou pro výrobu zeolitů. Spalování probíhá při teplotě 1400-1600 °C. Nejvíce je zde zastoupen roztavený oxid křemičitý ve formě kulových skelných částic, obsah bývá kolem 50 %.

Jedná se o velmi jemný popílek. Má pucolánovou aktivitu. (Franus, Wdowin a Franus, 2014)

Fluidní popílký vznikají při fluidním spalování, teplota spalování je 850 °C. Obsahují nezreagovaný CaO (15-35 %), který je reaktivní, mají poměrně vysoký obsah SO₃ a to 7 až 13 %. Kvůli jejich složení nejsou v dnešní době vhodné pro syntézu zeolitů. (Drochytka, 2011)

Popílký ze spalování odpadů mají často vyšší podíl nebezpečných látek než u popílků z uhlí. Mají velmi nestálé složení, závisující na druhu a množství spalovaného odpadu. Mají většinou nízké množství křemíku a tak nejsou moc vhodné pro syntézu zeolitů.

Terzano a kolektiv použili popílek aktivovaný hydroxidem sodným k syntéze zeolitu v půdě. Tuto práci prováděli ex-situ. Z jejich závěrů vyplývá, že množství zeolitu vznikajícího při 30 °C bylo 5 %, zatímco při teplotě 60 °C již to bylo 12 % po 6 měsících. Zeolity v menším množství vznikaly i v půdě bez popílku. Takto syntetizovaný zeolit by mohl být nápomocen při stabilizaci kontaminantů v půdě. (Terzano, 2005)

Querol a kolektiv vytvářeli ve svém výzkumu zeolity z různých druhů popílků, syntézu uskutečňovali v poloprovozním měřítku. Syntéza probíhala v roztoku NaOH, za teploty 150 °C po dobu 24 hodin. Vzniklý materiál měl kationtovou výměnnou kapacitu až 38 mg NH₄⁺/g. (Querol, 2001)

4.1.3 Struska

Tímto materiálem je myšlena struska ze spalovacích procesů. Ta má v závislosti na spalovaném materiálu a spalovací technologii rozdílné složení i fyzikální vlastnosti. Stejně jako u popílku jde o materiál, který je směsí převážně oxidů. Na rozdíl od popílku má zpravidla hrubší zrnitost a menší reaktivitu – nižší pucolánovou aktivitu. Struska se používá převážně na terénní úpravy, na násypy pro liniové stavby a jako ostřivo do cihlářských výrobků. (Franus, Wdowin a Franus, 2014)

Syntézu ze strusky úspěšně provedli Dan Chen a kolektiv. Strusku s obsahem lithia zahřívají společně s hydroxidem sodným při 600 °C 4 hodiny, ponechali při pokojové teplotě 12 hodin a následně 8 hodin při 95 °C. (Chen, 2012)

4.1.4 Odpad s obsahem skla

Dnes vzniká velké množství skleněného odpadu, který není možné recyklovat, proto je snaha tento materiál nějakým způsobem uplatnit. Mohou to být autoskla, obrazovky z televizorů, monitory z počítačů a jiná speciální skla. U skel z televizorů a monitorů jsou již na trhu technologie, které je přetváří na tzv. pěnosclo. Pěnosclo je pak možné použít jako izolační materiál či jako dekorační drť například na skalky. Je většinou jen zdrojem oxidu křemičitého a musí se tak míchat s jinými materiály pro optimální složení.

Terzano a kolektiv použili pro syntézu zeolitů hliníkové plechovky a odpadní lahve z čirého skla. Hliníkové plechovky nastříhali na kousky a dali do hydroxidu sodného (2,5 mol/l) na 24 hodin při laboratorní teplotě rozpustit. Do roztoku hliníku přidali skleněný prach (< 2 mm) a v reakční nádobě ponechali reagovat při 60 °C po dobu jednoho týdne. Obdobně připravili i pokus při laboratorní teplotě, reakční dobu prodloužili na 6 měsíců. Pro přípravu zeolitu draselného použili hydroxid draselný (5 mol/l), syntéza probíhala při 90 °C po dobu jednoho týdne. Po uplynutí reakční doby obsah nádoby zcentrifugovali a pevný produkt promyli. Tímto postupem získali směs sodných zeolitů A, P, X a sodalitu. A draselný zeolit Edingtonit. Celkový obsah zeolitů byl maximálně 30 % v produktu. (Terzano, 2015)

4.2 Způsoby syntézy zeolitů

Velmi častou metodou přípravy zeolitů je hydrotermální syntéza. Probíhá v ocelových reaktorech za zvýšené teploty a tlaku.

Hydrotermální syntéza zeolitů probíhá ve 3 fázích. Nejprve se vytvoří reakční směs obsahující zdroj křemíku i hliníku, alkalický hydroxid a vodu, vzniká gel. Ve druhé fázi při hydrotermálním ošetření vznikají nukleační centra. Třetí fází je krystalizace, čímž se vytvoří samotný zeolit. (Čejka, Žilková, 2000)

Zvolená koncentrace hydroxidu výrazně ovlivňuje vznikající zeolit. Vědci Wang a kolektiv zjišťovali vliv koncentrace NaOH na vznikající typ zeolitu za použití elektrárenských popílků. (2015) Jejich výsledky jsou v následující tabulce:

Tabulka 1: Vliv použité koncentrace NaOH na typ vznikajícího zeolitu (Wang, 2015)

Koncentrace NaOH [mol.l ⁻¹]	Zeolitový typ
0,1	Mullit, Křemen
0,5	Kankrinit, Mullit
1	Kankrinit, Mullit
2	Kankrinit
4	Kankrinit
6	Kankrinit
8	Sodalit, Kankrinit

Kromě konvenční metody hydrotermálního ošetřování existuje metoda ošetřování pomocí mikrovln. Jedná se o vysokofrekvenční elektromagnetické záření s frekvencí v intervalu 30-0,3 GHz a vlnovou délkou 0,01-1 m. Mikrovlny působí na polární látky (vodu) a rozkmitávají jejich molekuly, čímž vzniká teplo. (Lišková, 2008)

Tato metoda je o poznání rychlejší. Pro srovnání, dobře vyvinuté krystalky zeolitu A z aktivovaného kaolinu se při hydrotermálním ošetřování vyskytnou asi po 48 hodinách, oproti tomu při ošetřování pomocí mikrovln se vyskytnou za pouhé 3 hodiny. (Youssef, 2008)

Dalším způsobem je hydrotermální syntéza za použití superkritického rozpouštědla (vody). Takto se syntetizují například křemenné krystaly do mobilních telefonů. Superkritická sloučenina je definována jako sloučenina ve stavu nad kritickou teplotou i tlakem. Pro vodu je to 374 °C a 22,1 MPa. Superkritické kapaliny mají viskozitu blízkou plynům a hustotu blízkou kapalinám – mohou difundovat skrz pevné látky jako plyny a rozpouštět je jako kapaliny. (Lišková, 2008; Wang, 2015)

Do reakční směsi se také může přidat takzvaný templát. Může to být organická molekula, anorganický kationt atd. Tento templát funguje jako „forma“, řídí vznik struktury zeolitu, která by bez jeho přítomnosti nevznikla. Neznamena to však, že podle jednoho templátu vzniká pouze jeden daný zeolit. Naopak může vznikat hned několik typů, stále není přesně jasné z jakého důvodu. Také není úplně znám vztah mezi velikostí a tvarem templátu a rozměrech a tvarech kanálků. Zároveň templát kompenzuje negativní náboj částic

v reakční směsi a zvyšuje termodynamickou stabilitu zeolitu. (Čejka, Žilková, 2000) Dříve běžně používané templáty mají jednu velkou nevýhodu, přestože jsou mnohdy nejdražší surovinou při syntéze daných zeolitů, musíme je ze struktury zeolitu odstranit jejich rozložením za pomoci vysoké teploty. Novější metoda dle Davise a spol. umožňuje jejich recyklaci. (IZA structure, 2016; Robson, 2001)

II. PRAKTICKÁ ČÁST

5 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

5.1 Použité materiály a přístroje

Chemikálie použité k přípravě zeolitů:

Kaolin Sedlec Ia - Sedlecký kaolin, a.s.

Vodní sklo sodné (kapalné) - Vodní sklo Brno, a.s.

Hydroxid sodný p.a. - NaOH - PENTA s.r.o.

Popílek Vřesová 2001 - Sokolovská uhelná a.s.

Frita - Dodavatel nechce být uveden

Ostatní chemikálie:

Chlorid sodný - NaCl - Erba Lachema s.r.o.

Chlorid amonný - NH₄Cl - Erba Lachema s.r.o.

Vinan draselno-sodný tetrahydrát- C₄H₄KNaO₆.4H₂O- PENTA s.r.o.

Nesslerovo činidlo - roztok K₂[HgI₄) v KOH - PENTA s.r.o.

5.2 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

UV-VIS Spektrometr SPEKOL 11 – Carl Zeiss, Jena, Německo

Rentgenový práškový difraktometr – PANalytical, Nizozemí

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

Laboratorní předvážky – KERN PCB 440-47, Kern & Sohn GmbH, Německo

Elektrické vrtulové míchadlo – RZR 2020, Heidolph, Německo

Technická odlévací forma – zakázková výroba

Reaktor pro hydrotermální ošetření (Autokláv) – CEBES, a.s.

Posuvné měřítko

Vybavení chemické laboratoře: laboratorní sklo, polypropylenové kelímky atd.

5.3 Příprava těles

Příprava těles probíhala za pomoci forem, k dispozici jsem měla na tři formy zakázkové výroby. Každá forma obsahuje prostor na výrobu 6 krychlových těles se stranou 18 mm. Na základě vlastních zkušeností z bakalářské práce jsem každé směsi připravovala mezi 150 až 200 g. O složení jednotlivých směsí je pojednáno v kapitole 5.4. Pevné jemně mleté materiály byly nejprve důkladně promíchány třepáním v uzavřené skleněné prachovnici, následně byly přidány kapalné materiály a celá směs byla v misce míchána do homogenní kašovitě podoby. Touto směsí byly naplněny formy. Pomocí špachtle byla směs ve formě zbavena případných vzduchových bublin. Vrchní strana byla uhlazena. Tělesa byla ponechána při laboratorní teplotě minimálně 7 dní. Po ztuhnutí těles byly formy rozmontovány a tělesa z nich byla opatrně vyjmuta. Po očištění forem a namazání závitů ložiskovým olejem byly tyto formy připraveny k plnění další směsí. Ložiskový olej sloužil jako ochrana před agresivním účinkem směsi na formu. Tělesa byla následně uskladněna v polyethylenových otevřených sáčkách při laboratorní teplotě a postupně hydrotermálně ošetřována.

5.4 Charakterizace použitých materiálů a složení reakčních směsí

5.4.1 Kaolin

Pro tuto práci byl použit Sedlecký kaolin Ia, který produkuje společnost Sedlecký kaolin, a.s. Jedná se o nejznámější a nejstarší produkt této firmy. Sedlecký kaolin Ia obsahuje až 90 % kaolinitu, má vysoký obsah Al_2O_3 při nízkém obsahu alkálií. Jedná se o jeden z nejkvalitnějších kaolinů těžený v České republice. Sedlecký kaolin, který je používán v této práci má sníženou jakost z důvodu své žluté barvy. Tato vlastnost omezuje jeho použití při výrobě papíru i porcelánu, kde je požadována bílá surovina. (Sedlecký kaolin, 2008)

Tabulka 2: Přibližné složení Sedleckého kaolinu Ia (Sedlecký kaolin, 2008):

Komponenta	Zastoupení [%]
SiO ₂	47
Al ₂ O ₃	37
Fe ₂ O ₃	0,85
TiO ₂	0,2
K ₂ O	1,1
LOI ₅₅₀	12,3

Tabulka 3: Molární poměr připravované směsi

Poměr komponent	Teoretické molární poměry
Si/Al	1,8
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	3,6
Na ₂ O/Al ₂ O ₃	1,2
Na/Al	1,2
Na ₂ O/SiO ₂	0,75

Na tělesech z kaolinu bylo provedeno hydrotermální ošetření po dobu 1, 2, 3 a 7 dnů. Odtud označení 150416BK0-7. Pro další typy směsí bylo na základě porovnání kationtové výměnné kapacity těchto těles a provedené literární rešerše zvoleno hydrotermální ošetřování po dobu 7 dní.

5.4.2 Popílek

Z popílků, které jsme měli k dispozici, jsme vybrali popílek Vřesová 2001. Popílek Vřesová 2001 pochází z elektrárny Vřesová, která je součástí Sokolovské uhelné a.s. Jedná se o paroplynovou elektrárnu, primárním palivem je energoplyn získávaný tlakovým zplyňováním hnědého uhlí, sekundárním palivem je zemní plyn. Sekundární palivo slouží k navýšení výkonu elektrárny ve chvíli vyšší poptávky energie, používá se ke spoluspalování s primárním palivem. Složení použité frity upřesňuje tabulka č. 4.

Jako první jsme vyzkoušeli připravit těleso z čistého popílku smísením s vodním sklem a to v poměru 1:1. Takto připravená směs neměla tendenci tuhnout a ke ztuhnutí směsi

nedošlo ani po měsíci. Z tohoto pohledu se jednalo o nereaktivní materiál, který mohl sloužit pouze jako plnivo.

V závislosti na tomto testu jsme se rozhodli připravit tělesa spolu s kaolinem. Postupně byla připravena tělesa stejně jako u kaolinu, ale část kaolinu byla nahrazena za popílek Vřesová 2001. Pro dokonalé promíchání tuhých reaktantů byla jejich navážka nadávkována do prachovnice, kde byla celá směs pečlivě protřepána. Následně bylo přidáno vodní sklo. Náhrada kaolinu za popílek byla v rozsahu 5, 15, 25 a 50 hm%. Při přídávku 55 % a více již nedocházelo k tuhnutí těles a proto nebyla dále použita. Směsi byly označeny 150416BP-5-50%

Tabulka 4: Složení popílku Vřesová 2001 dle XRF analýzy od dodavatele:

Komponenta	Zastoupení [%]
SiO ₂	51,23
Al ₂ O ₃	25,29
CaO	4,42
MgO	0,84
TiO ₂	1,33
Fe ₂ O ₃	7,26
S-(SO ₄) ²⁻	0,87
Na ₂ O	1,13
K ₂ O	1,02
LOI ₅₅₀	6,61

5.4.3 Frita

Jedná se o hrubozrnný odpadní sklovitý popelový materiál s vyšším obsahem SiO₂ (77,24 hm%), jehož původce si nepřeje být uveden. Složení použité frity upřesňuje tabulka č. 5. Frita byla pro přípravu reakčních směsí jemně umleta na kulovém mlýně a celé množství bylo pečlivě homogenizováno. Velikost částic byla menší než 100 μm.

Nejprve bylo testováno vytvoření tělesa z čisté frity. Bylo zjištěno, že tělesa netuhla, a proto je nebylo možné hydrotermálně ošetřit v použitém typu reaktoru. Obdobně jako v předchozím případě, i zde bylo předpokládáno na základě předběžných experimentů, že se jedná o nereaktivní plnivo. V důsledku toho, byla navržena modifikace reakční směsi

využitím kaolinu pro přípravu pojivové směsi, do které bylo přidáno plnivo ze směsi frity společně s popílkem (obsah plniva byl konstantní 75 hm%). V použitém plnivu se měnilo množství frity v rozsahu 5, 15, 30, 50, 65 a 75 hm%, zbytek tvořil přídatek popílku Vřesová. Odtud označení jednotlivých směsí 201014A-5-75%.

Tabulka 5: Složení frity dle XRF analýzy od dodavatele:

Komponenta	Zastoupení [%]
SiO ₂	77,84
Al ₂ O ₃	8,46
CaO	6,17
MgO	1,28
TiO ₂	1,01
Fe ₂ O ₃	0,72
S-(SO ₄) ²⁻	0,04
Na ₂ O	1,89
K ₂ O	2,47
LOI ₅₅₀	0,12

5.4.4 Vodní sklo

V této práci bylo použito kapalné sodné vodní sklo od firmy Vodní sklo Brno, a.s. Z důvodu úpravy silikátového modulu bylo nutné přidat NaOH. Navážka hydroxidu sodného činila 14,50 %. Hydroxid se postupně rozpouštěl přímo ve vodním skle za stálého míchání. Jelikož docházelo k uvolňování velkého reakčního tepla, bylo nutné nádobu chladit studenou vodou. Takto upravené vodní sklo bylo používáno při přípravě všech směsí.

Tabulka 6: Složení vodního skla dle Vodní sklo Brno, a.s.:

Komponenta	Zastoupení [%]
SiO ₂	31,00
Na ₂ O	10,83
H ₂ O	58,17

5.5 Hydrotermální ošetření těles

Připravená tělesa byla namočena do destilované vody na 30 minut pro nasáknutí vody. Po vyjmutí z vody byla vložena do teflonového pouzdra a uzavřena do ocelového reaktoru. Reaktory byly umístěny do pece nastavené na 150 °C. Po hydrotermálním ošetření byla tělesa z reaktoru vyjmuta a ponechána volně v laboratoři vysychat.

5.6 Postsyntézní úprava produktů

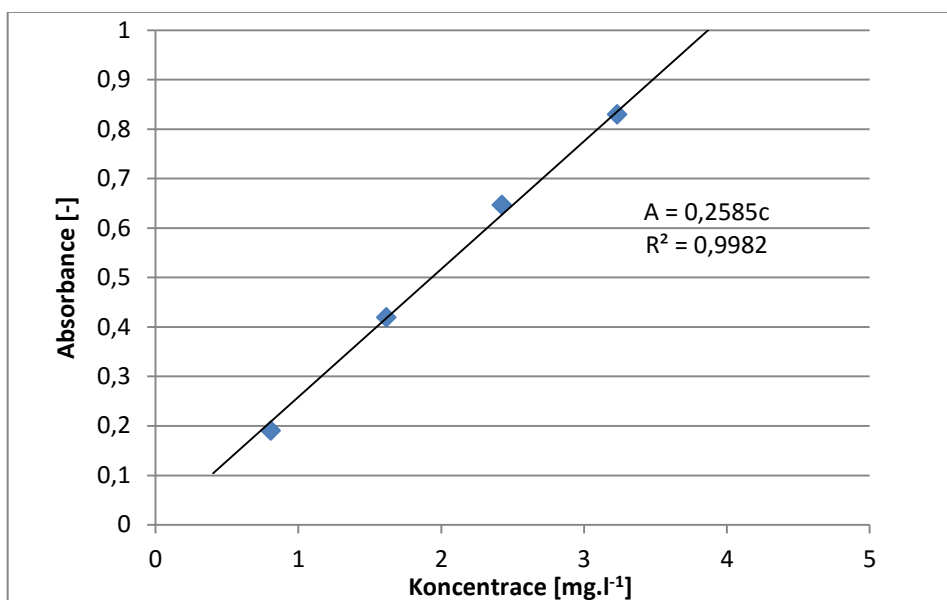
Hydrotermálně ošetřená tělesa byla rozdracena v lisu a následně podrcena v kulovém oscilačním mlýně. Nadrcený materiál z 3 krychliček byl pro promývání rozdělen do dvou centrifugačních nádob a do každé byla přidána destilovaná voda o objemu přibližně 500 ml. Centrifugační nádoby byly vyváženy pomocí destilované vody, tak aby hmotnost všech nádob byla shodná $\pm 0,09$ g. Obsah nádob byl důkladně promícháván po dobu 5 minut. Poté byly nádoby vloženy do centrifugy a odstředovány po dobu 15 minut na 4600 otáček/min. Vodná fáze byla z nádob opatrně odlita a k pevnému zbytku bylo přidáno opět 500 ml destilované vody, nádoby byly vyváženy a obsah centrifugován. Centrifugace byla prováděna 6–10 krát v závislosti na vodivosti odebírané vodné fáze, promývání bylo ukončeno při dosažení vodivosti pod 100 μS což je vodivost blízká destilované vodě. Promytý materiál byl destilovanou vodou vypláchnut do kádinky a vysušen při 125 – 135 °C po dobu dvou až tří dnů. Takto upravený materiál byl použit pro měření kationtové výměnné kapacity.

5.7 Měření kationtové výměnné kapacity

Principem měření je nasycení volných míst na zeolitu ionty z roztoku o známé koncentrace a následné zjištění úbytku těchto iontů v roztoku. Nejprve bylo nutné vzorek předupravit. Vzorek o hmotnosti 10 g byl navážen do děliček o objemu 500 ml a byl k němu přidán roztok NaCl o koncentraci 2 mol/l. Tato suspenze byla protřepávána na třepačce po dobu 2 hodin. Tekutina byla z děličky odlita a nahrazena 300 ml destilované vody. Dělička byla umístěna na 30 minut na třepačku. Toto vymytí přebytečné soli bylo provedeno ještě 2x. Materiál nasycený sodíkovými kationty byl vysušen při teplotě 125–135 °C. Do děliček se navážilo 0,5 g vzorku nasyceného sodíkovými kationty a bylo přidáno 250 ml roztoku NH_4Cl ($c = 216,46 \text{ mg.l}^{-1}$). Děličky byly umístěny na 2 h na třepačku. Mezitím byla připravena sada kalibračních roztoků. Po uplynutí 2 h byl odebrán z děliček jeden mililitr roztoku a napipetován do odměrné baňky o objemu 50 ml, také byl odebrán 1 ml

z původního roztoku a ten byl napipetován do odměrné baňky o objemu 100 ml. Do všech baněk včetně kalibračních bylo přidáno asi 20 ml destilované vody, 2 ml Nesslerova činidla, přibližně 0,15 g vlnanu draselno-sodného a po rozpuštění byly doplněny po rysku destilovanou vodou. Pro dokonalé vybarvení reakce byly roztoky ponechány 20 minut při laboratorní teplotě stát. Roztoky byly změřeny na absorpčním spektrometru při 425 nm. Koncentrace NH_4^+ v původním roztoku a v roztoku po kationtové výměně byly vypočítány z kalibrační křivky. Z těchto koncentrací byla vypočítána kationtová výměnná kapacita.

Při každém měření kationtové výměnné kapacity byla připravena nová sada kalibračních roztoků a tyto byly změřeny společně se vzorky. Na ukázkou uvádím jednu kalibrační křivku a postup výpočtu dle její přímky, u ostatních bylo postupováno obdobně.



Obrázek 3: Graf kalibrační závislosti absorbance na koncentraci NH_4^+

Z kalibrační křivky na obrázku č. 3 určíme rovnici této přímky, podle níž počítáme koncentrace NH_4^+ na počátku stanovení i na jeho konci.

Příklad výpočtu konečné koncentrace pro přírodní zeolit:

$$A = 0,2585c$$

$$c = \frac{A}{0,2585}$$

$$c = \frac{0,608}{0,2585} = 117,6 \text{ mg.l}^{-1}$$

Výpočet kationtové výměnné kapacity (CEC):

$$CEC = V \frac{c_0 - c_1}{m}$$

CEC...kationtová výměnná kapacita

V ... objem použitého roztoku NH_4^+ [l]

c_0 ... koncentrace iontu v původním roztoku [mg.l^{-1}]

c_1 ... koncentrace iontu zbývající po nasycení zeolitu [mg.l^{-1}]

m ... navážka zeolitu [g]

Příklad výpočtu pro přírodní zeolit:

Počáteční koncentrace byla $183,8 \text{ mg.l}^{-1}$ a konečná koncentrace $117,6 \text{ mg.l}^{-1}$ navážka zeolitu byla 0,5 g.

$$CEC = 0,25l \frac{183,8 \text{ mg.l}^{-1} - 117,6 \text{ mg.l}^{-1}}{0,5 \text{ g}} = 33,08 \text{ mg.g}^{-1}$$

5.8 Rentgenová difrakční analýza

Rentgenová prášková difrakční analýza je metoda vhodná pro studium struktury pevných látek v práškové formě. Touto metodou lze vytvořit difraktogram, na základě kterého jsme schopni určit zastoupení jednotlivých krystalických struktur v materiálu. Každá krystalická látka má jedinečný difraktogram.

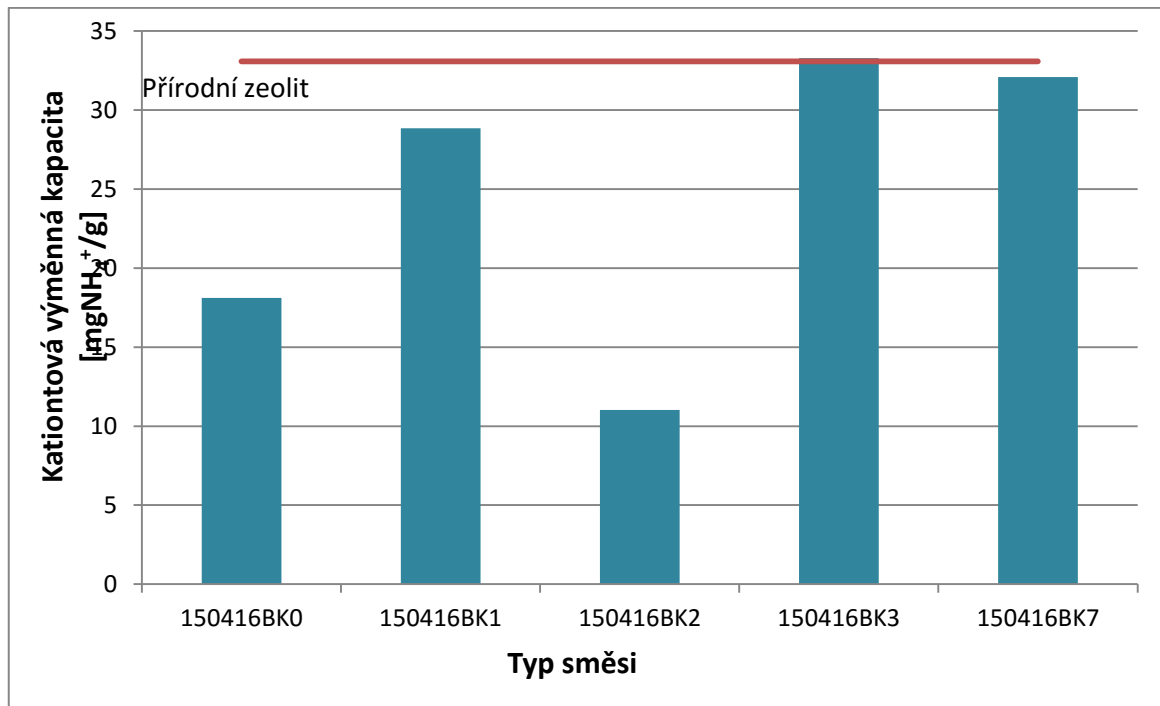
Vyhodnocení spekter probíhalo za pomoci softwaru X'Pert High Score (PANalytical, Nizozemí).

6 VÝSLEDKY A DISKUZE

6.1 Kaolin

6.1.1 Kationtová výměnná kapacita

Na obrázku č. 4 můžeme názorně vidět vliv délky hydrotermálního ošetřování těles z kaolinu na jejich kationtovou výměnnou kapacitu (CEC). Materiál 150416BK0 vykazuje kapacitu $18,11 \text{ mgNH}_4^+/\text{g}$, tato je způsobena nekystalickými strukturami což vyplývá z difraktogramu na obr. č. 9. Po 24 hodinách ošetřování je zaznamenán nárůst kapacity již na $28,84 \text{ mgNH}_4^+/\text{g}$ což je vidět na sloupci s označením 150416BK1. Oproti tomu materiál 150416BK2 ošetřovaný 48 hodin vykazuje snížení CEC na $11,02 \text{ mgNH}_4^+/\text{g}$. Může to být způsobeno prostorovým přeuspořádáním krystalických struktur v materiálu anebo zánikem amorfní struktury, která měla kladný vliv na CEC. Materiál 150416BK3 má kapacitu $33,28 \text{ mgNH}_4^+/\text{g}$ což o málo převyšuje CEC přírodní zeolitu těženého na Slovensku ($33,08 \text{ mgNH}_4^+/\text{g}$). Materiál 150416BK7 má CEC $32,09 \text{ mgNH}_4^+/\text{g}$, tedy zaznamenáváme mírný pokles. Tento pokles může být způsoben přeměnou zeolitů na jiné typy, což nám potvrzuje difraktogram na obr. č. 8. Z grafu je patrné, že čím je delší doba hydrotermálního ošetřování, tím je, až na výjimky, i vyšší kationtová výměnná kapacita. Optimální délka hydrotermálního ošetřování je dle těchto výsledků delší než 3 dny, na základě předchozích zkušeností jsme délku hydrotermálního ošetřování u ostatních těles zvolili 7 dní.

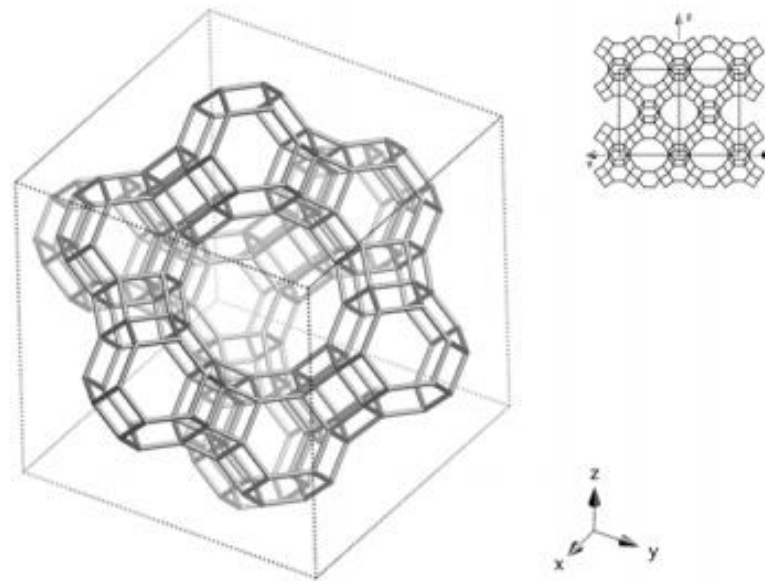


Obrázek 4: Graf závislosti kationtové výměnné kapacity na typu směsi materiálu 150416BK

6.1.2 Identifikace mineralogických fází

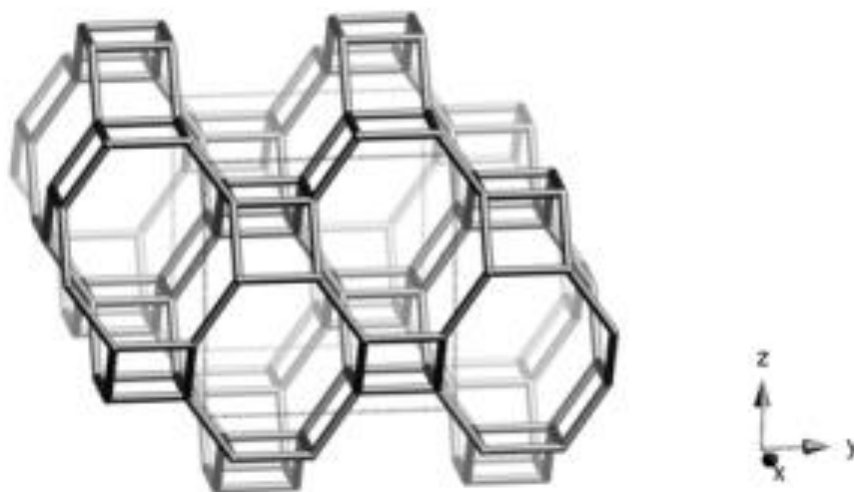
Při vyhodnocení difraktogramů jsme našli celkem 4 krystalografické struktury.

Faujasit byl poprvé popsán v roce 1842 jako přírodní zeolit. Faujasit může existovat ve 3 podobách a to jako Faujasit -Na, -Ca a -Mg. Označení plyne z převládající složky. Tento zeolit má velikost pórů 0,74 nm. (IZA structure, 2016)



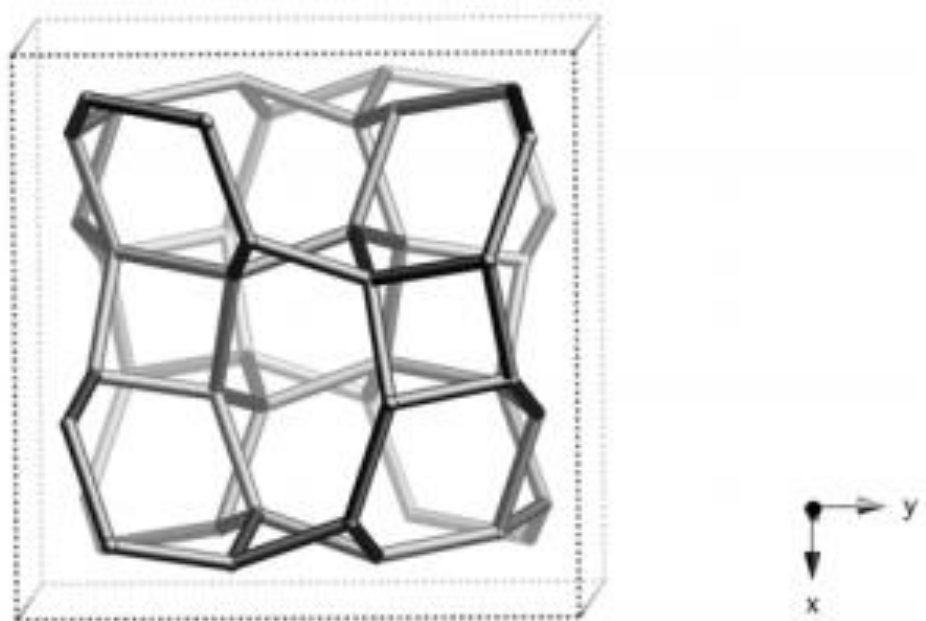
Obrázek 5: Struktura faujasitu (IZA structure, 2016)

Zeolit P je označení pro poměrně rozsáhlou skupinu zeolitů, které mají variabilní složení. Jsou schopny krystalizovat v rozmezí teplot 60–250 °C při tlaku nasycené vodní páry minimálně 2000 MPa. V našem případě se bude jednat pravděpodobně o strukturu zeolitu P-Na, tedy s převahou sodíkových iontů ve struktuře oproti například Ca, Mg či K. Zeolit P poprvé syntetizovali Breck a kolektiv v roce 1956. Zeolity P mohou mít krychlovou, tetragonální i orthorombickou symetrii. Jedná se o syntetický analog gismondinu. Velikost pórů je u tohoto zeolitu 0,31 – 0,45 nm. (IZA structure, 2016)



Obrázek 6: Struktura gismondinu (IZA structure, 2016)

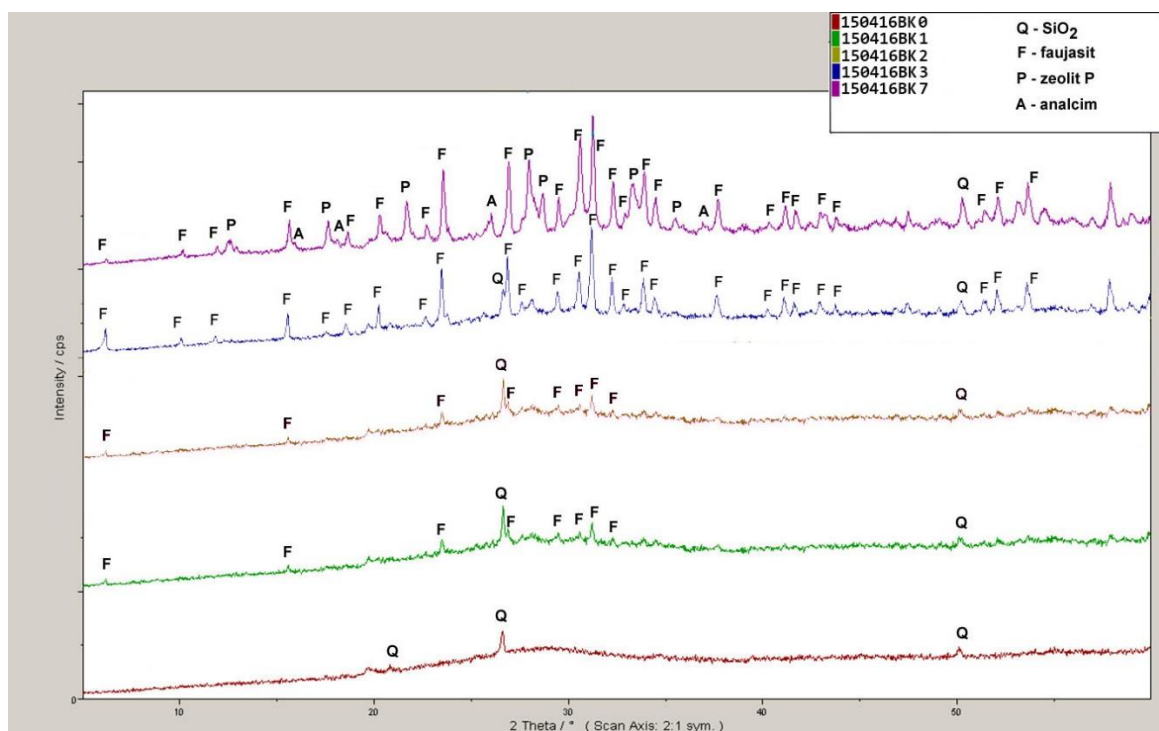
Analcim je přírodní zeolit, můžeme jej nalézt i v České republice, velké krystaly se vyskytují v italských Dolomitech. Jeho složení se vyjadřuje vzorcem $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Má tricyklickou či rombickou symetrii, jeho zbarvení může být od bílé přes žlutou až k sytě hnědé. Ve své struktuře může obsahovat i Fe_2O_3 kterému vděčí za své zbarvení. Kromě sodných iontů obsahuje nejčastěji Ca a K. Analcim má poměrně kompaktní strukturu, která brání difuzi většiny molekul i kationtů. Proto se analcim nepoužívá jako mikroporézní materiál, ale jako běžné kamenivo. (IZA structure, 2016)



Obrázek 7: Struktura analcimu (IZA structure, 2016)

Na základě práškové difrakční analýzy jsme určili u materiálů vytvořeného z kaolinu přítomnost krystalických struktur. Na obrázku č. 8 je difraktogram těchto materiálů. U materiálu 150416BK0, který nebyl hydrotermálně ošetřen, vidíme pouze píky příslušející oxidu křemičitému. Tudíž u tohoto materiálu nedošlo k tvorbě žádné nové krystalické struktury během tvrdnutí tělesa. Zelená křivka přísluší materiálu 150416BK1. Po hydrotermálním ošetření trvajícím 24 hodin vykazuje tento materiál tvorbu malého množství faujasitu. Žlutá křivka vyjadřuje krystalickou strukturu materiálu 150416BK2, hydrotermálně ošetřovaného 48 hodin, která je téměř totožná s krystalickou strukturou materiálu 150416BK1. Z toho vyplývá, že mezi 24 a 48 hodinami od započetí hydrotermálního ošetřování nedochází ke změnám v krystalické struktuře, rychlost jejich syntézy stagnuje a je možné, že v této době dochází ke změnám v amorfní fázi těles.

Modrou křivkou je vyjádřen materiál 150416BK3, ošetřovaný 72 hodin. Mezi 48 a 72 hodinami od začátku hydrotermálního ošetřování dochází k výraznému nárůstu krystalických struktur. Konkrétně se jedná o faujasit. Velký nárůst rychlosti krystalizace si můžeme vysvětlit předchozím přeuspořádáním v amorfni fázi, které bylo příhodné pro růst krystalů faujasitu. Poslední křivka fialové barvy vyjadřuje krystalickou strukturu materiálu s označením 150416BK7, ošetřovaného 168 hodin. Je zde dobře viditelný nárůst množství faujasitu a vznik nových krystalických struktur. Objevuje se tu analcim a blíže nspecifikovaný zeolit P, tyto struktury jsou termodynamicky stabilnější než faujasit. Tyto struktury vznikly zřejmě přeměnou z faujasitu. Z celého difraktogramu vyplývá, že delší doba hydrotermálního ošetřování vede k nárůstu množství syntetizovaného zeolitu. Při hydrotermálním ošetření po dobu 168 hodin vznikají termodynamicky stabilnější typy zeolitů.



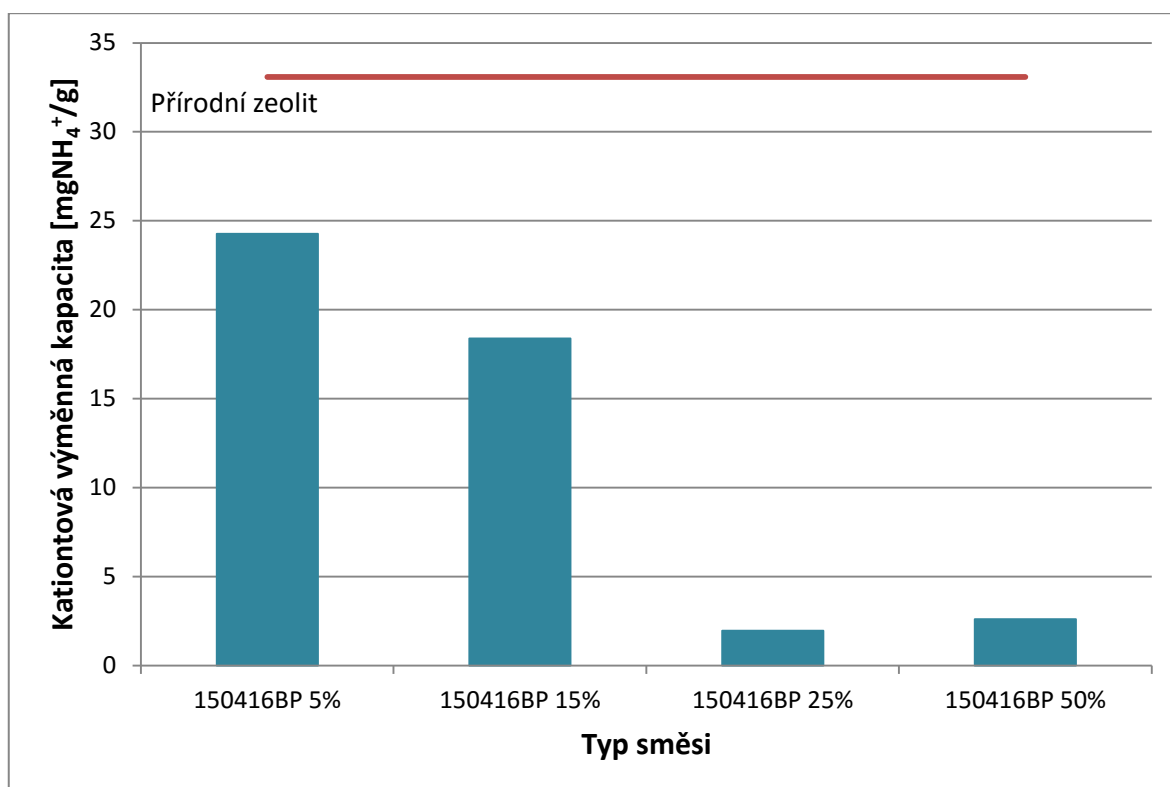
Obrázek 8: XRD spektra testovaných směsí (150416BK) s kaolínem

6.2 Popílek

6.2.1 Kationtová výměnná kapacita

Materiály vytvořené příměsí popílku vykazují nižší CEC než materiál z kaolinu po 7 denním ošetření. Grafické znázornění je na obrázku č. 9. Materiál 150416BP-5%

obsahující jen 5 % popílku vykazuje oproti přírodnímu zeolitu CEC nižší o téměř 9 mgNH_4^+/g a to 24,26 mgNH_4^+/g . Další přidavek popílku CEC snížil ještě více, jak můžeme vidět u materiálu 150416BP-15% jehož CEC je 18,39 mgNH_4^+/g Pro materiál 150416BP-25% je stanovená CEC 1,958 mgNH_4^+/g a pro 150416BP-50% je to 2,611 mgNH_4^+/g . Obě tyto hodnoty jsou pro praxi téměř zanedbatelné. Popílek v reakční směsi snižuje CEC vzniklého materiálu.

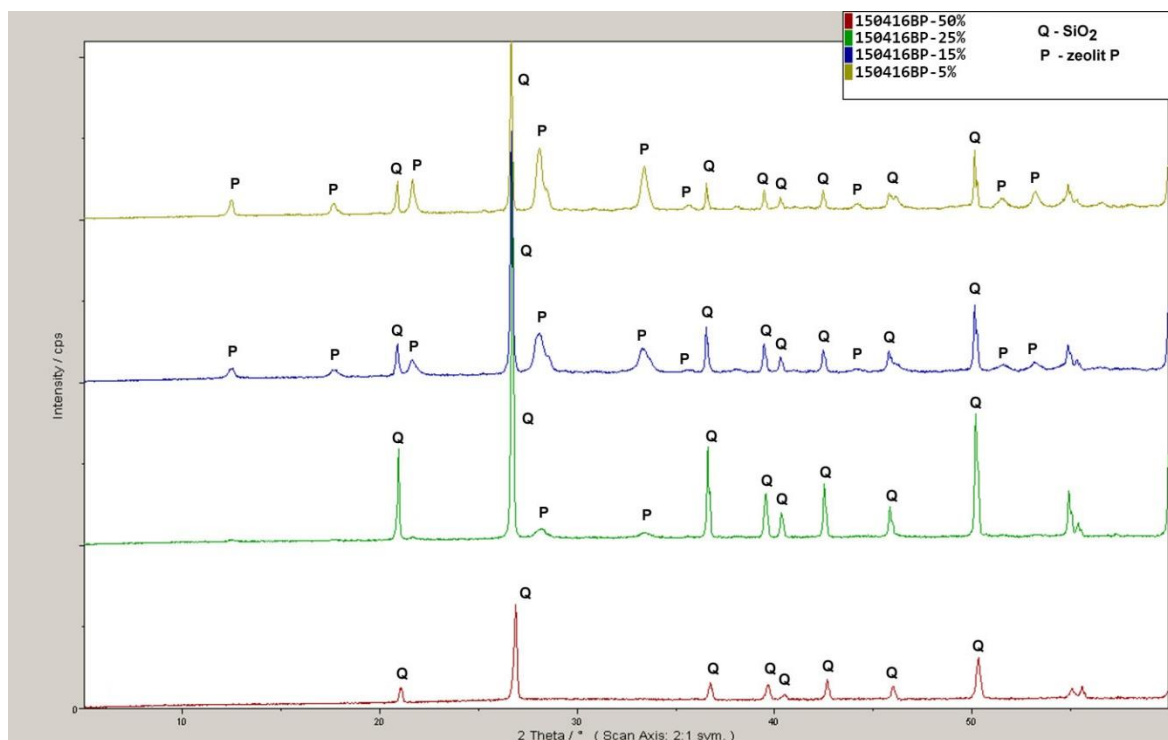


Obrázek 9: Graf závislosti kationtové výměnné kapacity na typu směsi materiálu 150416BP

6.2.2 Identifikace mineralogických fází

Materiál vytvořený z kaolínu s příměsí popílku Vřesová 2001 nedosahoval tak vysokých kationtových kapacit, proto byl náš předpoklad, že se u těchto materiálů tvoří menší množství zeolitu než u předcházející skupiny materiálů z kaolínu. Pomocí práškové difrakční analýzy jsme si tento předpoklad potvrdili. U materiálu s příměsí popílku se již netvořily různé typy zeolitů, ale jen jeden a to zeolit P. To může být zapříčiněno nedostatkem surovin pro tvorbu jiných zeolitů anebo prostorovými zábranami způsobenými přítomností částic popílku. Nejvíce zeolitu vzniklo u materiálu s označením

150416BP-5%. Obsahuje nejméně popílku z celé této testované skupiny materiálů a to 5 %. Na žlutě znázorněném grafu můžeme pozorovat také snížení množství SiO_2 , což bude způsobeno jeho spotřebováním na stavbu zeolitu P. Materiál s označením 150416BP-15%, obsahuje popílku již 15 %. Na grafu je patrné snížení množství vzniklého zeolitu P, v závislosti na tom je zde vidět větší množství SiO_2 . U materiálu s 25 % popílku 150416BP-15% je vidět jen dva velmi malé píky patřící zeolitu P, vzniklé množství zeolitu P je velmi malé, pro technologickou praxi zanedbatelné. Z grafu je patrné, že materiál obsahuje poměrně velké množství krystalů SiO_2 . U materiálu s 50 % popílku difrakční prášková analýza nezaznamenala vznik zeolitů. Z obrázku č. 10 je tudíž patrné, že přídavek popílku do reakční směsi umožňuje tvorbu pouze zeolitu P a to v omezeném množství. Pro vytvoření zeolitu je do směsi možné přidat maximálně 15 % tohoto popílku. Popílek ve směsi má funkci plniva a nenapomáhá tvorbě většího množství zeolitu. Výsledky z difrakční analýzy korespondují s výsledky ze stanovení CEC.



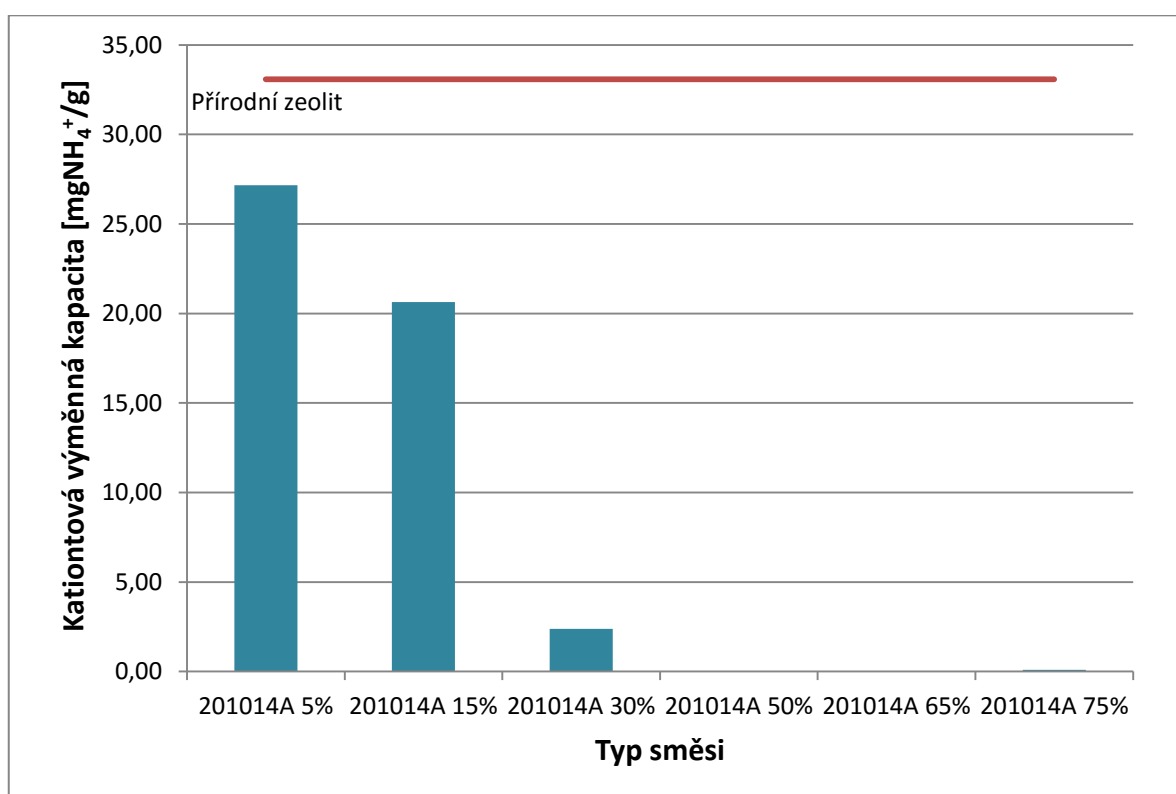
Obrázek 10: XRD spektra testovaného materiálu 150416BP

6.3 Frita s popílkem

6.3.1 Kationtová výměnná kapacita

U materiálů obsahujících v reakční směsi skleněnou fritu můžeme pozorovat vyšší CEC ve srovnání s tělesy s popílkem, přestože bylo použito více plniva a to 75 %

(obrázek č. 11). Materiál s obsahem 5 % frity v plnivu 201014A-5% má CEC 27,17 mgNH_4^+/g což je jen o 5 mgNH_4^+/g méně než u přírodního zeolitu. Při použití 15 % frity v plnivu (201014A-15%) je kapacita nižší a to 20,63 mgNH_4^+/g . Pro 201014A-30% bylo stanoveno CEC na 2,39 mgNH_4^+/g a u 201014A-50%, 201014A-65% a 201014A-75% na 0 mgNH_4^+/g . Z toho vyplývá, že fritu v malém přídávku kolem 5 % může pozitivně ovlivňovat CEC vzniklého materiálu, ale vyšší přídavek než 15 % se na CEC materiálu podepisuje negativně.

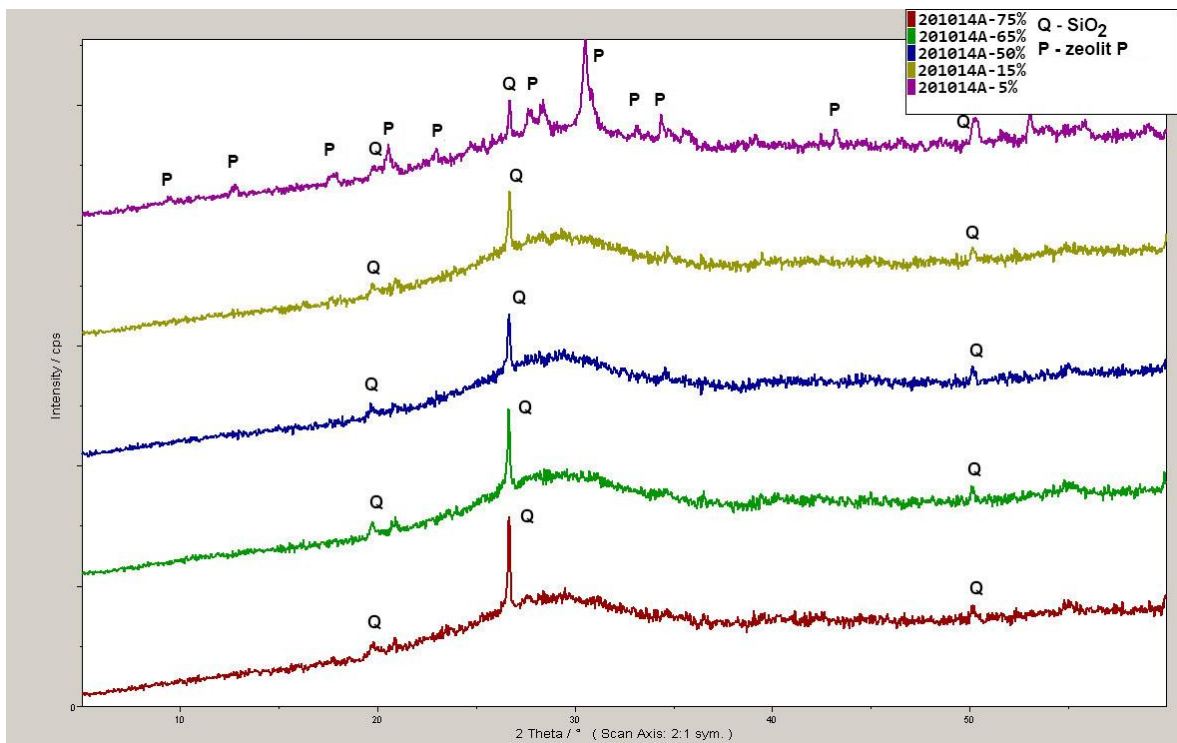


Obrázek 11: Graf závislosti kationtové výměnné kapacity na typu směsi materiálu 201014A

6.3.2 Identifikace mineralogických fází

Materiál vytvořený z kaolínu, popílku a frity vykazuje na difraktogramu (obrázek č. 12) stejně jako předchozí materiál s obsahem popílku tvorbu jediného zeolitu a to zeolitu P. Krystaly zeolitu P byly na difraktogramu zaznamenány pouze u tělesa 201014A-5%, který obsahuje 5 % frity. U ostatních těles s vyšším obsahem frity a s tím souvisejícím nižším obsahem popílku v reakční směsi nebyl zaznamenán žádný krystal zeolitu. Z této skutečnosti vyplývá, že fritu stejně jako popílek brání růstu krystalů zeolitů anebo neposkytuje dostatečné množství dostupných surovin, při daných reakčních podmínkách,

pro tvorbu zeolitů. Do reakční směsi bylo asi přidáno velké množství plniva, které zabránilo krystalizaci zeolitů.



Obrázek 12: XRD spektra testovaného materiálu 201014A

ZÁVĚR

Cílem mé diplomové práce bylo z vybraných popílků připravit zeolity pomocí hydrotermální syntézy. Bylo zjištěno, že oba materiály se v reakčních směsích chovají spíše jako nereaktivní plniva, pokud nebyl přidán zdroj snadno uvolňující křemičitanové a hlinitanové ionty (kaolín) při hydrotermální syntéze. Na tělesech z kaolinu byla testována optimální délka hydrotermálního ošetření, která byla následně aplikována na ostatní tělesa. Jako hlavní krystalické fáze v materiálech byly identifikovány pomocí XRD - faujasit, zeolit P a analcim. Dále byl porovnáván vliv přídatku odpadního materiálu na kationtovou výměnnou kapacitu připravených materiálů.

Při použití popílku Vřesová bylo zjištěno, že s jeho zvyšujícím se obsahem v reakční směsi dochází ke snížení kationtové výměnné kapacity (CEC). I při poměrně malém obsahu 5 % bylo naměřeno snížení CEC o $9 \text{ mgNH}_4^+/\text{g}$, tedy o celou jednu třetinu. Popílek nijak nepřispívá k vytvoření většího množství zeolitu, naopak se zdá že jeho tvorbě brání. V reakční směsi vystupuje jen jako plnivo.

Druhým studovaným materiálem byla fritta, která se chovala obdobně jako popílek. V reakčních směsích obsahujících přídatku kaolín, při použití 5 % frity došlo ke snížení CEC jen o $5 \text{ mgNH}_4^+/\text{g}$ oproti materiálu z kaolinu. Snížení kapacity je tedy daleko nižší při použití materiálu s 5 % popílku s kaolinem. Podobně tomu je u materiálu s 15 % frity v reakční směsi. U vyššího přídatku frity do reakční směsi k tomuto jevu nedochází. Z toho vyplývá, že fritta v malém přídatku kolem 5 % může pozitivně ovlivňovat CEC vzniklého materiálu, ale vyšší přídatku než 15 % se na CEC materiálu podepisuje negativně.

Lze proto předpokládat, že přídatku popílku Vřesová 2001 snižuje množství zeolitů vznikajících při hydrotermální syntéze. Naopak při použití plniva tvořeného směsí popílku a frity (do 15 %) s kaolinem v reakční směsi, může tato kombinace podpořit vznik zeolitů. Na základě naměřených výsledků lze předpokládat, že popílek i fritta fungovaly, nebo jejich kombinace v reakční směsi plní funkci plniva a tudíž výsledný materiál zlevňují.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- British Zeolite Association: zeolites* [online]. BELL R.G., 2001, [cit. 2016-01-4]. Dostupné z: <http://www.bza.org/zeolites/>
- BURMAŇCZUK, A., MARKIEWICZ, W., KOWALSKI, C., ROLIŃSKI, Z. a BURMAŇCZUK, N. Possible use of natural zeolites in animal production and environment protection. *Journal of Elemntology* [online]. (4/2015), - [cit. 2016-02-5]. DOI: 10.5601/jelem.2014.19.4.759. ISSN 16442296. Dostupné z: <http://jsite.uwm.edu.pl/articles/view/759/>
- CAO, Jing, Yuanyuan HU, Chengpin SHEN, et al. Nanozeolite-driven approach for enrichment of secretory proteins in human hepatocellular carcinoma cells. *PROTEOMICS* [online]. 2009, **9**(21), 4881-4888 [cit. 2016-01-23]. DOI: 10.1002/pmic.200800877. ISSN 16159853. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/pmic.200800877>
- CHEN, Dan, Xin HU, Lu SHI, Qun CUI, Haiyan WANG a Huqing YAO. Synthesis and characterization of zeolite X from lithium slag. *Applied Clay Science* [online]. 2012, **59-60**, 148-151 [cit. 2016-04-28]. DOI: 10.1016/j.clay.2012.02.017. ISSN 01691317. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0169131712000671>
- ČAPEK, L., et al. Využití zeolitů a mesoporezních materiálů v heterogenních katalytických reakcích. *Chemagazín* [online]. Pardubice, 2011, roč. 21, č. 4 [cit. 2016-1-2]. Dostupné z: http://www.chemagazin.cz/userdata/chemagazin_2010/file/CHEMAGAZIN_XXI_4_cl1.pdf
- ČEJKA, J., BEKKUM, H., CORMA, A., SCHUETH, F., *Introduction to zeolite science and practice*. 3rd rev. ed. Boston: Elsevier, 2007, 1058 p., [26] p. of plates. ISBN 0444530630.
- 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. 2016-1-10]. Dostupné z: <http://www.chemickelisty.cz/docs/full/archiv/2000-PDF/05-PDF/278-287.pdf>
- DE CREMER, Gert, Bert F. SELS, Jun-ichi HOTTA, et al. Optical Encoding of Silver Zeolite Microcarriers. *Advanced Materials* [online]. 2010, **22**(9), 957-960 [cit.

- 2016-01-12]. DOI: 10.1002/adma.200902937. ISSN 09359648. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/adma.200902937>
- DEL-PILAR, Joselyn, Bo WANG a Prabir K. DUTTA. Anchoring of cobalt hydroxide catalysts on nanozeolite crystals for photocatalytic water oxidation. *Microporous and Mesoporous Materials* [online]. 2015, **217**, 125-132 [cit. 2016-01-23]. DOI: 10.1016/j.micromeso.2015.06.014. ISSN 13871811. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1387181115003418>
- DROCHYTKA, Rostislav a Vít ČERNÝ. Popílky jako kvalitní surovina pro stavební hmoty. *Odpadové fórum*. 2011, **12**(10), 15.
- ELKAMASH, A, M ELNAGGAR a M ELDESSOUKY. Immobilization of cesium and strontium radionuclides in zeolite-cement blends. *Journal of Hazardous Materials* [online]. 2006, **136**(2), 310-316 [cit. 2016-01-23]. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2005.12.020. ISSN 03043894. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304389405008253>
- E-ROCKS: Moving mountains for you [online]. [cit. 2016-02-04]. Dostupné z: <https://e-rocks.com/>
- FACH, Estelle, Robert KRISTOVICH, John F LONG, W.James WALDMAN, Prabir K DUTTA a Marshall V WILLIAMS. The effect of iron on the biological activities of erionite and mordenite. *Environment International* [online]. 2003, **29**(4), 451-458 [cit. 2016-01-21]. DOI: 10.1016/S0160-4120(02)00193-9. ISSN 01604120. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0160412002001939>
- FRANUS, Wojciech, Magdalena WDOWN a Małgorzata FRANUS. Synthesis and characterization of zeolites prepared from industrial fly ash. *Environmental Monitoring and Assessment* [online]. 2014, **186**(9), 5721-5729 [cit. 2016-02-25]. DOI: 10.1007/s10661-014-3815-5. ISSN 0167-6369. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s10661-014-3815-5>
- 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>

- IZA structure, Database of Zeolite Structures [online]. [cit. 2016-02-04]. Dostupné z: <http://www.izastructure.org/databases/>.
- KOGEL, Jessica Elzea. *Industrial minerals & rocks: commodities, markets, and uses*. 7th ed. /. Littleton, Colo.: Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, 2006. ISBN 9780873352338.
- KONG, Xiangke, Zhantao HAN, Wei ZHANG, Le SONG a Hui LI. Synthesis of zeolite-supported microscale zero-valent iron for the removal of Cr⁶⁺ and Cd²⁺ from aqueous solution. *Journal of Environmental Management* [online]. 2016, **169**, 84-90 [cit. 2016-02-25]. DOI: 10.1016/j.jenvman.2015.12.022. ISSN 03014797. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0301479715304370>
- 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. 2016-1-2]. Dostupné z http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2005_06_411-420.pdf
- KWAKYE-AWUAH, B., et al. Antimicrobial action and efficiency of silverloaded zeolite X. *Journal of Applied Microbiology*. 2008, vol. 104, issue 5, s. 1516- 1524. DOI: 10.1111/j.1365-2672.2007.03673.x. [online]. [cit. 2016-1-2]. Dostupné z: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/j.1365-2672.2007.03673.x/pdf>
- LIŠKOVÁ, Marcela. *Syntézy za neklasických podmínek - E-Learningový kurs* [online]. Brno, 2008 [cit. 2016-02-26]. Diplomová práce. Masarykova univerzita, Přírodovědecká fakulta. Dostupné z: http://is.muni.cz/th/77987/prif_m/.
- MACHÁČEK, Miroslav, Vladimír VEČEREK, Nora MAS, Pavel SUCHÝ, Eva STRAKOVÁ, Vlasta ŠERMAN a Ivan HERZIG. Effect of the Feed Additive Clinoptilolite (ZeoFeed) on Nutrient Metabolism and Production Performance of Laying Hens. *Acta Veterinaria Brno* [online]. 2010, **79**(9), S29-S34 [cit. 2016-02-5]. DOI: 10.2754/avb201079S9S029. ISSN 0001-7213. Dostupné z: <http://actavet.vfu.cz/79/9/0029/>
- MAIA, A., et al. Use of ²⁹Si and ²⁷Al MAS NMR to study thermal activation of kaolinites from Brazilian Amazon kaolin wastes. *Applied Clay Science* [online]. 2014, vol. 87, s. 189-196 [cit. 2015-11-2]. DOI: 10.1016/j.clay.2013.10.028. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0169131713003591>

- NARKHEDE, N., PATEL, A. Biodiesel Production by Esterification of Oleic Acid and Transesterification of Soybean Oil Using a New Solid Acid Catalyst Comprising 12-Tungstosilicic Acid and Zeolite H β . *Industrial & Engineering Chemistry Research* [online]. 2013, **52**(38), 13637-13644 [cit. 2016-01-22]. DOI: 10.1021/ie402230v. ISSN 0888-5885. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ie402230v>
- PACHECO-TORGAL, F., CASTRO-GOMES, J., JALALI, S.: Alkali-activated binders: A review part 1. Historical background, terminology, reaction mechanism and hydration products. *Construction and Building Materials* 22. 2008. pp. 1305-1314
- 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>
- PTÁČEK, Luděk. *Nauka o materiálu*. 2. opr. a rozš. vyd. Brno: CERM, 2002, 392 s. ISBN 80-7204-248-32
- PURDON, A. O.: The action of alkalis on blast-furnace slag. *J. Soc. chem. ind.* 59. 1940. pp. 191-202
- QUEROL, X, J.C UMAÑA, F PLANA, et al. Synthesis of zeolites from fly ash at pilot plant scale. Examples of potential applications. *Fuel*[online]. 2001, **80**(6), 857-865 [cit. 2016-04-28]. DOI: 10.1016/S0016-2361(00)00156-3. ISSN 00162361. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0016236100001563>
- 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>
- ROBSON, Harry E. *Verified syntheses of zeolitic materials*. 2nd rev. ed. New York: Elsevier, 2001. ISBN 0444507035.
- SCOTT, Jason, Deyan GUANG, Kornrat NAERAMITMARN SUK, Mallika THABUOT a Rose AMAL. Zeolite synthesis from coal fly ash for the removal of lead ions from aqueous solution. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* [online]. 2002, **77**(1), 63-69 [cit. 2016-02-25]. DOI: 10.1002/jctb.521. ISSN 0268-2575. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/jctb.521>

- Sedlecký kaolin, a.s. – oficiální stránky [online]. 2008 [cit. 2016-03-17]. Dostupné z: <http://www.sedlecky-kaolin.cz/cz/kaolin-bentonit-kerastuk/>
- SHAH, Bhavna, Ritesh TAILOR a and Ajay SHAH. Adaptation of bagasse fly ash, a sugar industry solid waste into zeolitic material for the uptake of phenol. *Environmental Progress & Sustainable Energy*[online]. 2011, **30**(3), 358-367 [cit. 2016-02-25]. DOI: 10.1002/ep.10492. ISSN 19447442. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/ep.10492>
- SHI, C., KRIVENKO, P. V., ROY, D.: Alkali-Activated Cements and Concretes. Taylor & Francis. New York. 2006. pp. 376. ISBN 0-415-70004-3
- TERZANO, Roberto, Caterina D'ALESSANDRO, Matteo SPAGNUOLO, Marcello ROMAGNOLI a Luca MEDICI. Facile Zeolite Synthesis from Municipal Glass and Aluminum Solid Wastes. *CLEAN - Soil, Air, Water*[online]. 2015, **43**(1), 133-140 [cit. 2016-02-25]. DOI: 10.1002/clen.201400091. ISSN 18630650. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/clen.201400091>
- TERZANO, R., M. SPAGNUOLO, L. MEDICI, W. DORRINÉ, K. JANSSENS a P. RUGGIERO. Microscopic single particle characterization of zeolites synthesized in a soil polluted by copper or cadmium and treated with coal fly ash. *Applied Clay Science* [online]. 2007, **35**(1-2), 128-138 [cit. 2016-04-27]. DOI: 10.1016/j.clay.2006.07.005. ISSN 01691317. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0169131706001359>
- YAO, ZHITONG, YING YE A MEISHENG XIA. Synthesis and characterization of lithium zeolites with ABW type from coal fly ash. *Environmental Progress & Sustainable Energy* [online]. 2013, **32**(3), 790-796 [cit. 2016-02-25]. DOI: 10.1002/ep.11689. ISSN 19447442. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/ep.11689>
- 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. 2015-12-11]. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1387181108001212>
- VÁVRA, V. Učebnice mineralogie. [online]. 2013 [cit. 2016-01-05]. Dostupné z: http://mineralogie.sci.muni.cz/kap_7_14_tektosil/kap7_14_tektosil.htm#7.14.3.

- WANG, JIANCHENG, DEKUI LI, FENGLONG JU, LINA HAN, LIPING CHANG A WEIREN BAO. Supercritical hydrothermal synthesis of zeolites from coal fly ash for mercury removal from coal derived gas. *Fuel Processing Technology* [online]. 2015, **136**, 96-105 [cit. 2016-02-25]. DOI: 10.1016/j.fuproc.2014.10.020. ISSN 03783820. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0378382014004354>
- WU, DEYI, YIKAI LU, HAINAN KONG, CHUN YE A XIANGCAN JIN. Synthesis of Zeolite From Thermally Treated Sediment. *Industrial & Engineering Chemistry Research* [online]. 2008, **47**(2), 295-302 [cit. 2016-02-25]. DOI: 10.1021/ie071063u. ISSN 0888-5885. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ie071063u>
- 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>

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

LOI₅₅₀ Ztráta žiháním při 550 °C.

XRD Rentgenová difrakční analýza

CEC Kationtová výměnná kapacita.

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1: Přírodní zeolity (E-rock, 2016)	13
Obrázek 2: Rozmanitost struktury zeolitů – zeolity PAU, DFO a SFN (IZA structure, 2016).....	15
Obrázek 3: Graf kalibrační závislosti absorpance na koncentraci NH ₄ ⁺	35
Obrázek 4: Graf závislosti kationtové výměnné kapacity na typu směsi materiálu 150416BK	38
Obrázek 5: Struktura faujasitu (IZA structure, 2016).....	39
Obrázek 6: Struktura gismondinu (IZA structure, 2016).....	39
Obrázek 7: Struktura analcimu (IZA structure, 2016).....	40
Obrázek 8: XRD spektra testovaných směsí (150416BK) s kaolínem.....	41
Obrázek 9: Graf závislosti kationtové výměnné kapacity na typu směsi materiálu 150416BP	42
Obrázek 10: XRD spektra testovaného materiálu 150416BP.....	43
Obrázek 11: Graf závislosti kationtové výměnné kapacity na typu směsi materiálu 201014A	44
Obrázek 12: XRD spektra testovaného materiálu 201014A.....	45

SEZNAM TABULEK

Tabulka 1: Vliv použité koncentrace NaOH na typ vznikajícího zeolitu (Wang, 2015).....	26
Tabulka 2: Přibližné složení Sedleckého kaolinu Ia (Sedlecký kaolin, 2008):	31
Tabulka 3: Molární poměr připravované směsi	31
Tabulka 4: Složení popílku Vřesová 2001 dle XRF analýzy od dodavatele:	32
Tabulka 5: Složení frity dle XRF analýzy od dodavatele:	33
Tabulka 6: Složení vodního skla dle Vodní sklo Brno, a.s.:	33