



Konference SUROVINY 2023
Sborník abstraktů a plných textů

17. – 18. května 2023

Novotného lávka 200/5, Praha 1



Konference Suroviny 2021

Sborník abstraktů a článků

Autoři: Ing. Anna-Marie Lauermannová

1. vydání

Rok vydání: 2023



PROGRAM KONFERENCE

Středa 17. května 2023

9⁰⁰-10⁰⁰ **Registrace** (Novotného Lávka 5, Praha, sál č. 319)
10²⁰-10³⁰ **Michal Příbyl (Silikátová společnost ČR)**
Úvodní slovo a přivítání

Sekce 1 **Předsedající:** *Hana Ovčačíková, Michal Příbyl*

10³⁰-11⁰⁰ **Přemysl Šťastný, Daniel Drdlík, Michaela Ravasová, Eliška Virágová, Pavlína Šárfa, Martin Trunec, Klára Částková (VUT v Brně)**
Vliv typu akrylátových pojiv na kvalitu keramických materiálů připravených pomocí 3D tisku
11⁰⁰-11³⁰ **Jaromír Starý (Česká geologická služba)**
Nerostná surovinová základna ČR
11³⁰-12⁰⁰ **Radek Černý (LB Minerals)**
Historie, současnost a budoucnost žárovzdorných jíílů ze Skalné u Chebu

12³⁰-14⁰⁰ **Oběd**

Sekce 2 **Předsedající:** *Alexandra Kloužková, Lukáš Tvrdlík*

14⁰⁰-14³⁰ **Hana Ovčačíková, Jeffrey Miller, Jozef Vlček, Michaela Topinková (VŠB TU Ostrava, University of Arts London)**
Potenciál prachu z londýnského metra
14³⁰-15⁰⁰ **Pavel Raschman, Gabriel Sučík, Ľuboš Popovič (TU Košice)**
Ako získat kalcinovaný magnezit s požadovanou reaktivitou pre priemyselné a environmentálne aplikácie?
15⁰⁰-15³⁰ **Gabriel Sučík, Pavel Raschman, Ľuboš Popovič, Alena Fedoročková, Beatrice Plešingerová, Radka Bakajsová, Pavol Vadász (TU Košice)**
Vplyv kalcinácie serpentinitu na jeho fyzikálne a chemické vlastnosti

15³⁰-16⁰⁰ **Přestávka**

Sekce 3 **Předsedající:** *Karel Lang, Anna-Marie Lauermannová*

16⁰⁰-16³⁰ **Lukáš Tvrdlík, Lucie Keršnerová, Karel Lang (P-D Refractories CZ)**
Zkušenosti s modernizací šachtových pecí pro výrobu žárovzdorných ostřív
16³⁰-17⁰⁰ **František Ptíčen, František Laufek, Karel Lang, Petr Bohdál (Česká geologická služba Praha, P-D Refractories CZ)**
Topaz jako potenciálně využitelná surovina získávaná při úpravě lithných slíd
17⁰⁰-17³⁰ **Pavel Kovář, Tomáš Strouhal, Jozef Nemčok (P-D Refractories CZ, MINERVIT)**
První zkušenosti s recyklovanými surovinami pro výrobu pálených akumulčních výplní
18³⁰-22⁰⁰ **Společenský večer** (Klub Techniků, Novotného lávka 5, Praha)



Čtvrtek 18. května 2023

Sekce 4 **Předsedající:** *Hana Ovčáčíková, Gabriel Sučík*

- 9⁰⁰-9³⁰ **Dalibor Všíanský (PřF Masarykovy univerzity)**
Automatizace zpracování rtg-difrakčních dat – možnosti a úskalí kvantitativní
fázové analýzy v průmyslových podmínkách
- 9³⁰-10⁰⁰ **František Šoukal, Eva Bartoníčková, Jiří Švec, Radoslav Novotný, Lucie Keršnerová, Karel Lang (VUT v Brně, P-D Refractories)**
Suroviny pro výrobu lehčených tepelně izolačních žáromateriálů
- 10⁰⁰-10³⁰ **Lucie Keršnerová, David Zemánek, Eva Bartoníčková, František Šoukal, Jiří Švec (P-D Refractories CZ, VUT v Brně)**
Suroviny používané při výrobě žárobetonů sol gel technologií
- 10³⁰-11⁰⁰ **Alexandra Kloužková, Pavla Dvořáková, Mária Kolářová, Václav Kulas (VŠCHT v Praze, Preciosa Ornela)**
Keramik z odpadního skla

10³⁰-11⁰⁰ **Přestávka**

Sekce 5 **Předsedající:** *Lucie Keršnerová, František Šoukal*

- 11³⁰-12⁰⁰ **Jan Urbánek, Petr Antoš (Technopark Kralupy VŠCHT v Praze)**
Využití úletového prachu vznikajícího při výrobě pálených lupků
- 12⁰⁰-12³⁰ **Jiří Sedláček, Jan Ondrášek (LANIK)**
Keramická jádra
- 12³⁰-13⁰⁰ **Jozef Vlček, Vlastimil Matějka, Kryštof Foniok, Petra Maierová, Petra Matějková (VŠB TU Ostrava)**
Separace železa z metalurgických strusek
- 13⁰⁰-13³⁰ **Jan Kočí, Martin Havlík Míka, Jiří Hamáček, Jaroslav Kutzendörfer (VŠCHT v Praze)**
Nový pohled na polymorfní přeměny křemene
- 13³⁰-13⁴⁵ **Hana Ovčáčíková (Silikátová společnost ČR)**
Závěr



Vliv typu akrylátových pojiv na kvalitu keramických materiálů připravených pomocí 3D tisku

PŘEMYSL ŠŤASTNÝ^{1)*}, DANIEL DRDLÍK¹⁾, MICHAELA RAVASOVÁ²⁾, ELIŠKA
VIRÁGOVÁ¹⁾, PAVLÍNA ŠÁRFY¹⁾, MARTIN TRUNEC^{1, 2)}, KLÁRA ČÁSTKOVÁ^{1, 2)}

¹⁾CEITEC BUT, Vysoké učení technické v Brně, Brno, Česká republika

²⁾Ústav materiálových věd a inženýrství, Vysoké učení technické v Brně, Brno, Česká
republika

*Premysl.Stastny@ceitec.vutbr.cz

Metody 3D tisku založené na strategii vytváření součástí vrstvy po vrstvě přinášejí do keramické technologie dříve nepředstavitelné možnosti tvarování keramických součástí. Nové možnosti přípravy tvarově složitých keramických dílů umožňují přípravu keramických materiálů pro „High-End“ aplikace v oblasti laserové techniky, biotechnologií a polovodičových senzorů.

Vhodným kompromisem mezi kvalitou vytvářené součásti a rychlostí přípravy součásti se zdají být metody založené na stereolitografii. Jednotlivé vrstvy jsou v tomto případě vytvářeny vytvrzováním fotocitlivých monomerů, ve kterých jsou dispergovány keramické částice. Právě typ použitých monomerů a jejich kombinace s vhodným fotoiniciátorem zaručuje přípravu bezdefektního keramicko-polymerního dílce. Z takto připravené kompozitní součásti je v dalších etapách tepelného zpracování polymerní pojivo odstraněno a připravená součást je dále spečena do finální podoby. Pro přípravu keramických suspenzí vhodných pro 3D tisk se nejčastěji používají monomery obsahující jednu či více vinylových skupin. Při polymeraci dochází ke štěpení dvojné vazby a vzniku polymerních řetězců a tím k přechodu keramické suspenze ze stavu kapalného do stavu pevného. Tento přechod je spojen s nežádoucím polymerním smrštěním, které vede ke vzniku vnitřních napětí v součásti. Tato vnitřní napětí se v dalších krocích zpracování keramického dílce mohou projevit tvorbou prasklin. V rámci příspěvku bude diskutován vliv akrylátových monomerů na kvalitu keramických těles vyrobených metodou Digital light processing (DLP). Bude nastíněna problematika odstraňování pojiva ze součástí připravených metodou DLP a pozitivní vliv inertní atmosféry při odstraňování pojiva na výslednou mikrostrukturu.



Surovinová základna ČR

JAROMÍR STARÝ^{1)*}

¹⁾*Česká geologická služba, Klárov 3, 118 21 Praha 1*

**jaromir.stary@geology.cz*

Historie těžby nerostů v ČR sahá daleko do minulosti a surovinové zdroje tak byly využívány po řadu století. Velká část bohatých a dostupných nerostných zdrojů, zejména pak rud, byla sice vyčerpána již v minulosti, avšak poměrně rozsáhlá těžba některých rud, uhlí, tradičních domácích průmyslových nerostů (nerud) a stavebních surovin pokračovala i ve druhé polovině 20. století. V poslední dekádě 20. století, v souvislosti s rozvíjející se těžbou na ložiskách tzv. třetího světa, začal poměrně dlouhodobý a razantní pokles světových cen některých nerostných komodit, zejména pak většiny rud, některých nerud a uhlí. Během poměrně krátké doby přestala velká část zbylých činných evropských dolů na tyto suroviny být konkurenceschopná a docházelo k jejich postupnému uzavírání. Do počátku roku 1994 byla na území ČR ukončena těžba všech rud (vyjma jediného ložiska uranu Rožná, kde skončila těžba koncem roku 2016), fluoritu a barytu. O něco později byl zahájen útlum i v uhelném hornictví a postupně byla jeho těžba ukončena v nejméně rentabilních oblastech. Současné celkové zásoby (ve světovém pojetí se však jedná o zdroje – total resources) výhradních ložisek nerostů v ČR dosahují téměř 48 mld. t., toho připadá 54 % na paliva – především uhlí, téměř 25 % na stavební suroviny, přes 19 % na nerudní suroviny a jen necelá 2 % na rudy. Co se týká těžby, tak celkově se ročně vydobude přes 117 mil. t nerostných surovin, z toho přes 58 % připadá na stavební suroviny, přes 46 % na paliva a více než 15 % na nerudní suroviny. Podíl stavebních surovin, ze kterých připadá 78 % na výhradní ložiska, neustále roste a to na úkor paliv.

Česká část hornoslezské pánve (provozně ostravsko-karvinský revír – OKR) zůstala od roku 2002 jedinou oblastí, kde bylo v ČR dobýváno černé uhlí a v současnosti je to již v jediném posledním dole ČSM s roční produkcí do 2 mil. t, z toho zhruba polovina připadá na uhlí koksovatelné. Celková těžba hnědého uhlí, jako stále hlavní domácí energetické suroviny, se v poslední době pohybuje kolem 30 mil. t je soustředěna v mostecké a chomutovské části severočeské pánve s 80–90 % podílem a zbytkem ve východní části sokolovské pánve. Zásoby obou surovin jsou sice značné, jejich těžba i využívání jsou však postupně omezovány.

Trvale významná je těžba některých tradičních domácích nerudních surovin (průmyslových nerostů). Objemově největší je u karbonátů (především vápenců) a cementářských surovin, kde se dlouhodobě pohybuje kolem 11–12 mil. t ročně. Velkou důležitost mají z domácích nerud keramické a sklářské suroviny. Zejména v těžbě surového kaolinu (3–3,5 mil. t), ale i produkci upravené suroviny (kolem 0,6 mil. t) patří k ČR k nejvýznamnějším v EU i na světě. Podobné je tomu u sklářských a slévárenských písků, živcových surovin, bentonitu, jílu a diatomitu, kde ČR zůstává mezi předními evropskými producenty s podíly v jednotkách procent. Životnost zásob kaolinu, živců, diatomitu a sklářských písků se pohybuje v řádech desítek let, i když u nejkvalitnějších a nejdostupnějších surovin je výrazně menší. V případě jílu, bentonitů, slévárenských písků a křemenných surovin jsou životnosti zásob ještě mnohem vyšší a pohybují se v řádech stovek let.

Ze stavebních surovin má v ČR dlouhodobě největší význam těžba kameniva – tedy stavebního kamene (drcené kamenivo) a štěrkopísků (těžené kamenivo). Po propadu těžby stavebních surovin po roce 1989, se produkce postupně obou hlavních stavebních surovin zvyšuje. Těžba stavebního kamene představuje asi 65 % těžby všech stavebních surovin, přičemž vysoce převažuje (kolem 90 %) produkce z výhradních ložisek. V současnosti se pohybuje mezi 42–45 mil. t ročně, což dosahuje zhruba 85 % produkce v roce 1988. Těžba štěrkopísků činí asi 30–31 % těžby všech stavebních surovin, přičemž mírně převažuje (kolem 57 %) produkce z výhradních ložisek. V současnosti se pohybuje na úrovni 20–21 mil. t ročně, což však stále představuje jen necelých 40 % produkce v roce 1988. Využitelné (vytěžitelné) zásoby jsou u obou surovin zdánlivě značné, ale teoreticky při současné výši těžby vystačí jen 20–50 let.



Historie, současnost a budoucnost žárovzdorných jíílů z oblasti Skalné u Chebu

RADEK ČERNÝ^{1)*}

¹⁾LB MINERALS, s.r.o. – VJ Chebsko

*radek.cerny@lb-minerals.cz

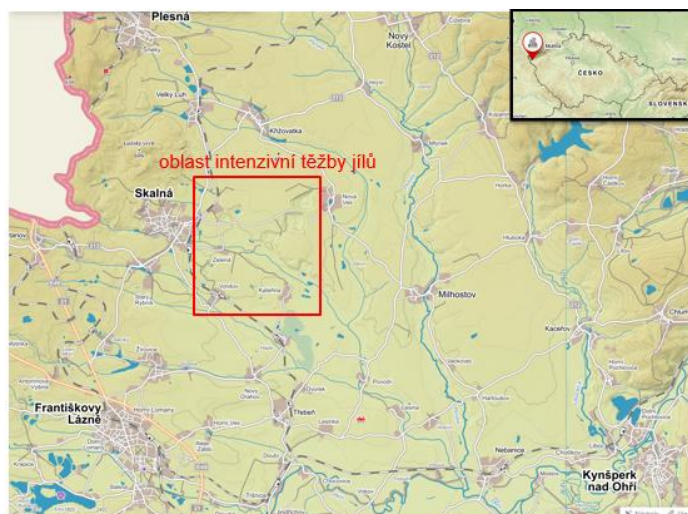
V přednášce je popsána základní geneze vzniku ložisek žárovzdorných jíílů, historie prvního využití, začátek průmyslového dobývání žárovzdorných jíílů a jejich úprav, popis těžebních lokalit a historických obchodních značek jíílů.

Dále současná situace těžby a úpravy jíílů pro výrobu žárovzdorných materiálů, popis základních obchodních značek a jejich chování při zpracování a výpalu. Porovnání historických obchodních značek se současnými. Popis středoevropsky unikátního ložiska NV II s tzv. blautony a jejich využití v současném průmyslu keramiky

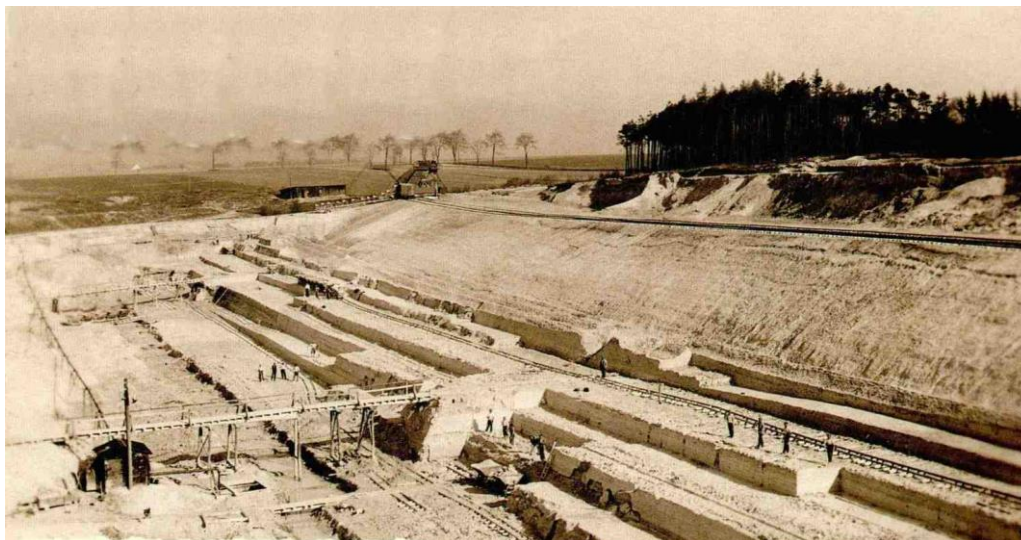
Nakonec seznámení s nově otevíraným ložiskem Karel Předpolí, které bude zdrojem, jak typických blautonů, tak pórovinových jíílů na minimálně dalších 25 let.

1. Lokalizace a stručná historie

Město Skalná /dříve Wildstein i Vildštejn/ - centrum dobývání jíílů v Chebské pánvi leží cca 12 km severně od města Cheb a cca 4 km od lázeňského města Františkovy Lázně. Skalná již ve 14. století zmiňována jako centrum hrnčířství a surovin z místních ložisek vycházejících až pod „drn“. Dobývání vazných jíílů u Vonšova je zde zmiňováno již od roku 1759 /Prohl/. Jíily se používaly pro výrobu kameninových lahví na expedici minerálních vod z Františkových Lázní, Mariánských Lázní a Kyselky /Mattoni/ u Karlových Varů. Od 1873 zpracování jíílů ve Skalné z blízkých těžeben ve 4 pecích ve Skalné a výroba keramiky + cihelna vyrábějící jak kameninové, tak žárovzdorné cihly. Vrchol těžby nastal v roce 1929 s produkcí 450 000 tun jíílů. V roce 1977 vyrobeno v šachtových pecích 19500 tun ostřiv, provoz do 1984. Výroba porošamotu (cihly, drť) z jíílů CH, NO a pilin do roku 1989.



Obrázek 1. Lokalizace oblasti těžby žárovzdorných jíílů u Skalné



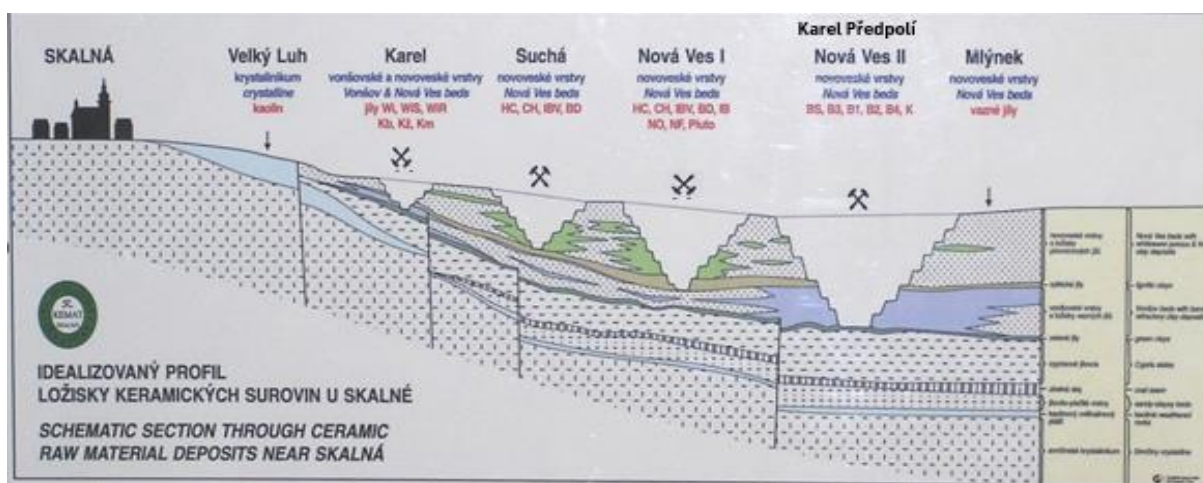
Obrázek 2. Těžebna „blautonů“ - lomu Vonšov 319 - firma Adolf Gottfried v 1925

2. Geologie oblasti

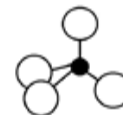
Ložiska jílu jsou vázána na třetihorní /terciérní/ sedimenty Chebské pánve. Produktivní vrstvy v tzv. vildštejnském souvrství začaly sedimentovat na konci období neogénu (konec třetihor) = cca 2,5-1,8 mil. Let. Produktivní jílové vrstvy vytvořeny sedimenty ze dvou rozdílných geologických zdrojů a to smrčinských granitů (jíly novoveských vrstev) a metamorfit Krušných Hor (jíly vonšovských vrstev), část jílu vonšovských vrstev je tvořena kombinací sedimentů z obou zdrojů.

Vildštejnské jílovitopísčité souvrství se rozděluje:

- **starší vonšovské vrstvy** s ložisky **vazných jílu** nasedající na zelené jíly /jíl GE / vzniklé degradací povrchu cyprisového souvrství
- **mladší novoveské vrstvy** s ložisky **pórovinových a bělninových jílu**, které jsou od vonšovských vrstev **odděleny** polohou lignitických jílu **NERO**



Obrázek 3. Řez oblastí s vyznačením geologických vrstev a ložisek-lomů



3. Mineralogické složení jílu

- **Vonšovské** vrstvy s „blautony“ – nejkvalitnější nepísčité polohy jílu jsou tvořeny neuspořádaným kaolinitem typu pM (pseudomonoklinický) v podobě velmi jemných, tenkých a ostře omezených lupínek o vysokém stupni vytrřídění s jílovými slídkami /silně degradovaná dioktaedrická draselná slída/ a několik procent smíšených struktur illitu s montmorillonitem
- **Novoveské** vrstvy s „pórovinami“ – nejkvalitnější polohy jílu jsou tvořeny hrubými částečně omezenými lupínky kaolinitu typu T (triklinický), lupínky muskovitu a hydromuskovitu v širokém granulometrickém spektru a velmi malou příměsí smíšených struktur illitu s **montmorillonitem**

3.1 Porovnání mineralogického složení typických zástupců obou vrstev:

Vonšovské vrstvy

Jíl B1

55 % kaolinit pM

25 % illit – hydromuskovit

3 % illit – montmorillonit

5% volný křemen

Novoveské vrstvy

Jíl IBV

62 % kaolinit T

24 % hydromuskovit

2 % muskovit

2% volný křemen

= hydroslídkovo-kaolinitový jíl s naprosto rozdílnými keramickými vlastnostmi
viz. tabulka charakteristických parametrů
dále

Jíl HC

50 % kaolinit T

13 % hydromuskovit

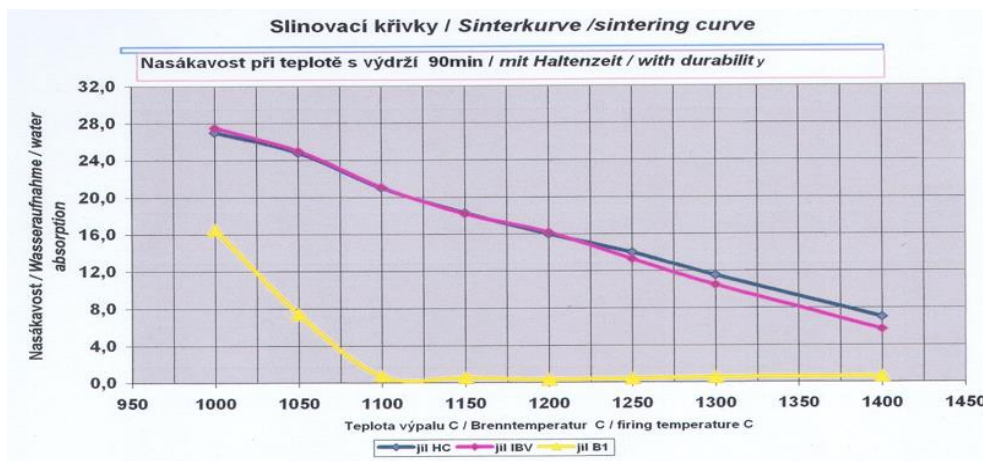
9 % muskovit

20 % volný křemen

Tabulka 1. Charakteristické parametry zástupců obou vrstev

jíl	Ztráta žhánění 1100°C	CHA analýza – RFA Obsah v % /vysuš.stav/					DTA Exo- efekt °C	Granulometrie - v mikronech					
		Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	K ₂ O		< 63	< 10	< 5	< 2	< 1	<0,5
	%	%	%	%	%	%		%	%	%	%	%	%
B 1	11,4	33,5	2,45	0,37	0,12	2,13	956	99	97	96	92	88	79
IBV	11,5	35,1	1,25	0,21	0,08	2,15	990	96	77	56	38	30	27
HC	9,1	29,2	1,51	0,28	0,13	2,7	993	83	60	43	29	23	21

Na první pohled při porovnání chemické analýzy jílu B1 a IBV se zdá, že se jíly hodně podobají a budou se i podobně chovat – to ale vůbec není pravda – viz tabulka níže:



Obrázek 4. Slinovací křivky jílu B1, IBV a HC



Jíly B1 a IBV cca stejného chemického složení jsou mineralogicky odlišné, což se viditelně potvrdilo v části tabulky granulometrie < 2 mikrony (množství jílových částic menších než 2 mikrony) a v **tabulce 2** výrazně odlišnou teplotou zhutňování až slinování, což je způsobeno především rozdílným mineralogickým složením, kdy hraje roli velikost jílových minerálů a jejich aktivita při výpalu.

Výše uvedené se také projevuje i v technologických vlastnostech jednotlivých jíků, a to především v plasticitě, pevnosti, vaznosti, žárovzdornosti, nasákavosti po výpalu a tyto vlastnosti předurčují použitelnost pro různé aplikace výrob žáromateriálů.

Po předchozím vyhodnocení vlastností typických zástupců vonšovských a novoveských vrstev stejně mineralogicky pojmenovaných jako **hydroslídovo-kaolinitový jíl = illito – kaolinitový jíl**.

Je zřetelná diametrálně rozdílná použitelnost v keramické praxi a to:

3.1.1 Jíly vonšovských vrstev

- dříve produkované jíly značek Plastika, Bm, Dm, Wi, Wi II z vytěžených ložisek Zelená, Vonšov a Karel
- nyní produkované jíly značek B1, B10, B2, B4 a B14 z ložiska Nová Ves II

Jsou používány především jako plastická složka žárovzdorných hmot, elektroporcelánu, technické keramiky, dlaždicových, obkladačkových a kameninových hmot zajišťující pevnost výrobku po vytváření a podporují zhutnění při výpalu bez deformací.

Vysoká pevnost v ohybu, vaznost a slínavost díky obsahu illitu a pM kaolinitu.

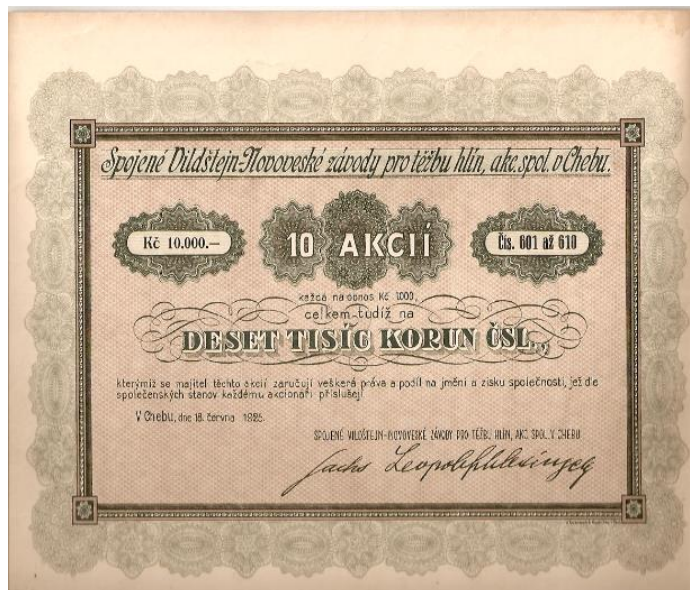
3.1.2 Jíly novoveských vrstev

- dříve produkované značky: HC, HC/R, CH, CHFe, IBV, IB, BD, NF, Pluto, No z ložisek Nová Ves I, Suchá
- nyní produkované značky: HC, HC/R, CH a IBV z ložisek Nová Ves II, Karel Předpolí a Suchá

Jsou používány především jako „slabě“ až „středně“ plastická složka žárovzdorných hmot, lehčených izolačních šamotů a kamnářských šamotů zajišťující pevnost výrobku po vytváření a podporující zhutnění při výpalu bez deformací. V minulosti i přísady do porcelánových hmot na zvýšení pevnosti a zlepšení viskozity licích hmot. Podporují vznik mikroporézního střeptu s odolností proti změnám teploty a světlou barvu po výpalu.

Příkladem může být použití jíků CH a HC pro výrobu ochranných pouzder na výpal porcelánu do teplot 1400 °C v první porcelánce v Čechách Haas a Czizek v Horním Slavkově.

Začátkem 20. století se pak používala na pouzdra „skalenská“ kombinace = pórovinový CH (mikropóry) + vazným Bm (pojivo) + šamotové ostřívo (poškozená vypálená šamotová pouzdra).



Obrázek 5. Akcie jednoho z největších těžařů jílu na Skalensku

4. Výroba pálených ostrův a keramiky ve Skalné

Výrobní závod se 4 pecemi založil v „dolní“ Skalné v 1873 Karl Ritter von Wilhelm (majitel panství) **pod názvem** *Wilhelm'sche Thon- und Chamott-Waaren-Fabrik in Wildstein bei Eger.*

Několikrát došlo ke změně majitelů a názvu. V roce 1928 výrobní závod potřeť vyhořel, kdy byl v rukou firmy *Wildsteiner Thon-und Chamottewaarenfabrik A.G./Vildštejnská továrna hliněného a šamotového zboží akc.spol.* od 1927-1939. Po roce 1928 už nebyla obnovena keramické výroba, pouze těžba a zpracování jílu a písků

V místě dnes areál firmy LB MINERALS, s.r.o.



Obrázek 6. Výrobní závod s dvorem plným kanalizační kameniny a komínových nástavců, vpravo ochranná značka pro zde vyráběnou kameninu od roku 1900



Obrázek 7. Zleva: logo na kameninové trubce, kameninová cihla, žárovzdorná cihla, zelák s logem

4.1 Kontinuita těžby blautonů trvá již několik století – základní milníky

- 1873 – založení závodu na těžbu jílu a výrobu keramiky – fa **Wilhelm'sche Thon – und Chamott-Waaren-Fabrik in Wildstein bei Eger** v místě současného závodu
- 1909 – zahájen provoz železnice Tršnice – Luby se zastávkami a nakládkami ve Skalné, Vonšově a Novém Drahově. Zvýšení poptávky dalo podnět k zakládání těžařských spolků od cca 1909 např.: Spojené skalensko-novoveské hlinné závody, firma Reichel, Eberle atd.
- 1920 – založení firmy Gottfried ve Vonšově provozující těžebny, sušárnu a mlýn jílu
- 1945 – znárodněny těžebny a úpravny výše uvedených firem
- 1992 – první těžba jílu „blautonů“ na lomu Nová Ves II
- 2001 – zprovoznění granulačního a míchacího centra na deponii Karel
- 2018 – dotěžení lomu Nová Ves I
- 2022 – první pokusné těžby na lomu Karel Předpolí
- 2023 – začátek těžby na lomu Karel Předpolí

4.2 Značení blautonů od minulosti do současnosti

- **Ložiska v okolí Vonšova**
jáma Zelená 1908–1978, Vonšov č. 319 do 1949, Vonšov 320 do 1965
jíl Plastika, Bm, Dm, Gm, Sm – zanikly postupně 1970–78
- **Ložiska v okolí Skalné**
jámy Jan, Jan I, Jan II, Karel Pánvová od 1913
jáma Karel od 50. let – ukončení těžby **2003**
jíl Wi speciál /později Wi/, **Wi II** /později WiS/, **Km**
jáma Hlinný vrch – **jíl Bl** (někde značeno **BL**)
- **Ložiska v okolí Nové Vsi**
jáma NV II s těžbou blautonů od 1992
základní řada – jíl **B1, B2, B3, B4**
rozšířená řada – jíl **B10, B20, B14**



píscitá řada – jíl BS, BN, BP

Tabulka 2. Vlastnosti nejdůležitějších značek blautonů

Parametry jílu ložiska Zelená a Vonšov - geolog.zpráva 542111 z 1956-1957

	zbytek >0,05mm	CHA ve vysuš.stavu v % hm.								smrštění		smrštění		nasákavost 1300°C	silnutí v °C
		ztráta žih.	Al2O3	Fe2O3	SiO2	TiO2	CaO	MgO	alkálie	sušením	žárovzdor.	pál.1300°C			
Sm /Bs/	8,0	11,3	30,9	1,9	52,9	1,00	1,00	0,12	0,62	3,5	1710	10,5	2,8	1350	
Plastika	0,3	13,9	36,1	1,9	46,3	0,74	0,25	0,16	0,50	6,0	1730	14,0	1,0	1200	
Bm	0,8	13,9	35,2	1,8	47,3	0,60	0,26	0,14	0,62	6,0	1730	13,0	1,8	1230	
Dm	1,0	12,2	34,0	2,4	49,2	0,67	0,68	0,12	0,44	6,5	1690	13,0	1,0	1230	
Gm*	0,8	13,0	35,1	2,5	46,5	0,93	0,65	0,40	0,56	6,0	1710	13,0	2,0	1230	
Ge	0,1	8,0	19,8	9,2	54,3	0,95	1,45	2,89	neměřeno	neměřeno	neměřeno	neměřeno	neměřeno	neměřeno	

V tabulce jsou dle mého názoru navýšeny obsahy Al o cca 1 - 1,5 % Al₂O₃ na úkor alkálií, které bych očekával cca 2 %+ nezvykle vysoká ztráta.

Navýšení obsahu Al signalizují i hodnoty Wi = 35,2 a iB s 37,5 % Al, tyto jily byly těženy v nedávné době a těchto hodnot nikdy nedosahovaly.

* G modrá - spodní velmi plastický jíl z ložiska Vonšov

značky seřazeny dle vrstevního sledu od píscité nadožní Sm k podložnímu jílu Ge v keramice v té době nepoužívaném

Nejkvalitnějším jilem pro speciální žárovzdorné výrobky je jíl **Plastika** selektivně rýči těžený s minimalizací znečištění a míchání s jinou značkou.

Směrem k podložnímu jílu Ge s vysokým obsahem Fe stoupá i obsah Fe, snižuje se obsah Al zvyšuje Ti a Ca, snižuje žárovzdornost a hrděně výpalek nad 1200 a sítěp po výpalu přechází z šedých až šedozelených barev do světle hnědé až hnědé.

Parametry jílu z ložiska Hlinný vrch /geolog.zpráva 542111 z 1956-1957/

	zbytek	CHA ve vysuš.stavu v % hm.								smrštění		nasákavost		
		>0,09mm	ztráta žih.	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	TiO ₂	CaO	MgO	alkálie	sušením	žárovzdor.	pál.1300°C	1300°C
BL	6,0	9,5	27,8	1,16*	60,4	0,31	0,18	0,35	neudáno	6,0	1700	13,6	2,0	1200

* obsah Fe₂O₃ je nehodnotitelný

Těžba ukončena 1956 Kvalitou se nevyrovnal jílu z Vonšova a Zelené a byl minimálně používán v keramice.

Parametry udané normou TPH 13761 - asi z roku 1962-1965 - v této době je již dotěžováno ložisko Vonšov 320 a perspektivní je pouze jáma Zelená

	zbytek	CHA ve vysuš.stavu v % hm.										smrštění	nasákavost	slinutí v °C
		>0,09mm	ztráta žih.	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	TiO ₂	CaO	MgO	alkálie	sušením			
Plastika	0,7	11,9	35,6	2,5	47,9	0,9	0,5	0,1	neudáno	8	1720	12	neudáno	1250
Bm	1,5	11,5	33,8	2,5	49,3	0,7	0,5	0,1	neudáno	5	1720	11	neudáno	1250
Dm	1	11,5	30,7	3,6	50,4	1,1	0,9	0,1	neudáno	7,5	1680	neudáno	neudáno	< 1250
Dm-1969*	1,8	11,8	30,1	4,1	49,6	1,4	1,2	0,6	1,2	8	1650	neudáno	neudáno	1250

*Dm-1969 z katalogu výrobků KSNP

V tabulce jsou již realnější hodnoty pro Al a vyšší hodnoty obsahu Fe, důvodem může být i snížení mezi kvality při dotěžování ložisek

Tabulka 3. Parametry značek lomu Karel a Nová Ves II

Dobývání "světlych" blautonů severně od Skalně- počátek 1913 na ložisku Pánvová až Karel do 2003

Parametry udané normou TPH 13761 - asi z roku 1962-1965 -

	zbytek	CHA ve vysuš.stavu v % hm.								smrštění			smrštění	nasákavost	
	>0,09mm	ztráta žih.	Al2O3	Fe2O3	SiO2	TiO2	CaO	MgO	alkálie	sušením	žárovzdor.	pál.1250°C	1250°C	slinutí v °C	
Wi speciál	0,5	10,39	35,17	1,75	48,4	0,94	0,66	0,29	2,09	6	1730	11		1	1250
Km	2,5	10,14	32,10	1,30	52,00	0,70	0,50	0,30	neudáno	6	1710	12	8,5		>1410

Rozdělení značky Wi na detailní kvality od roku 1995, těžba ukončena 2003-seřazeno dle uložení

ROZLIŠNĚNÍ ENKRYTŮ NA DŮMĚNĚNÍ ČÍSLO 1000 (ROZLIŠNĚNÍ ENKRYTŮ 2000 SROVNÁVÁNÍ DŮMĚNÍ)															
	zbytek	CHA ve vysuš.stavu v % hm.								smrštění		smrštění		nasákavost	
	>0,09mm	ztráta žih.	Al2O3	Fe2O3	SiO2	TiO2	CaO	MgO	alkálie	sušením	žárovzdor.	pál.1250°C	1250°C	slinutí v °C	
WiR	13	8,5	26,3	2,01	59,3	0,89	0,1	0,3	2,56	4,6	1640	7,5	3,6	1280	
WiS	7,4	9,1	29,7	2,07	29,1	0,91	0,1	0,32	2,70	5,2	1690	9,1	1,7	1240	
Wi	3,8	9,9	31,9	2,18	51,8	0,91	0,1	0,34	2,84	5,8	1700	10,2	0,6	1210	
Km	4,3	10,2	30,2	2,47	53,4	1,06	0,18	0,34	2,07	5,8	1650	11,3	0,8	1150	

Dobývání blautonů východně od Skalně- počátek 1992 na ložisku Nová Ves II až do současnosti

Rozdělení značek na nové otevřeném ložisku Nová Ves II - seřazeno dle uložení

ROZLIČNÍ ZNAČKY NA NOVÉ OLETOVSKÉ ROZLIŠKOVÉ VOSKY VOS 11 - SROVNÁNÍ DÍLEŽNOSTÍ															
	zbytek		CHA ve vysuš.stavu v % hm.							smrštění		smrštění		nasákavost	
	>0,09mm	ztráta žih.	Al2O3	Fe2O3	SiO2	TiO2	CaO	MgO	alkálie	sušením	žárovzdor.	pál.1250°C	1250°C	silnutí v °C	
B2	5,76	9,58	30,44	2,14	53,16	0,99	0,24	0,27	2,68	6,4	1710	9,0	0,3	1110	
B10	0,45	10,98	33,9	2,44	48,60	0,82	0,28	0,34	2,51	5,9	1720	9,9	0,4	1080	
B1 extra*	0,23	11,25	34,42	2,46	47,91	0,81	0,28	0,38	2,40	neměřeno	neměřeno	neměřeno	neměřeno	neměřeno	
B1	0,46	11,22	33,66	2,50	48,60	0,82	0,30	0,37	2,25	7	1720	11,3	0,3	1080	
B14	0,35	11,46	32,16	2,97	50,04	0,88	0,40	0,38	1,56	8,1	1680	12,4	0,3	1070	
B4	0,29	11,23	30,44	3,55	51,37	0,9	0,46	0,43	1,48	8,6	1640	12,5	0,3	1060	

*Nejkvalitnější polohy v ložisku, které nejsou opticky identifikovatelné a tím pádem sel. těžitelné. Tato surovina by mohla být kvalitativně nejbližší jílu Plastika.



Tabulka 4. Porovnání parametrů historických a současných značek jílu

Výběr nej kvalitnějších jílu z různých ložisek a analyzovaných v různé době - použito hodnot předchozích tabulek

	zbytek	CHA ve vysuš.stavu v % hm.								smrštění		smrštění	nasákavost	
	>0,09mm	ztráta žih.	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	TiO ₂	CaO	MgO	alkálie	sušením	žárovzdor.	pál.1250°C	1250°C	slinutí v °C
B10	0,5	10,98	33,9	2,44	48,6	0,82	0,28	0,34	2,51	5,9	1720	9,9	0,4	1080
Plastika	0,3	13,9	36,1	1,9	46,3	0,74	0,25	0,16	0,50	6,0	1730	neudáno	neudáno	1200
Wi speciál	0,5	10,38	35,2	1,75	48,4	0,94	0,66	0,28	2,09	6,0	1730	11	1	1250

Porovnání technologicky podobných jílu z různých ložisek a analyzovaných v různé době

	zbytek	CHA ve vysuš.stavu v % hm.								smrštění		smrštění	nasákavost	
	>0,09mm	ztráta žih.	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	TiO ₂	CaO	MgO	alkálie	sušením	žárovzdor.	pál.1250°C	1250°C	slinutí v °C
B10	0,45	10,98	33,7	2,44	48,6	0,82	0,28	0,34	2,51	5,9	1720	9,9	0,4	1080
B1	0,46	11,22	33,7	2,50	48,6	0,82	0,30	0,37	2,25	7,0	1720	11,3	0,3	1080
Bm-1956	0,80	13,9	35,2	1,80	47,3	0,60	0,26	0,14	0,62	6,0	1730	neudáno	neudáno	1230
Bm-1962	1,50	11,5	33,8	2,50	48,3	0,70	0,50	0,10		5,0	1720	11,0	neudáno	1250

Jíly B10 a B1 jsou podobné kvalitě jílu Bm 1962 udávané normou TPH 13761.

	zbytek	CHA ve vysuš.stavu v % hm.								smrštění		smrštění	nasákavost	
	>0,09mm	ztráta žih.	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	TiO ₂	CaO	MgO	alkálie	sušením	žárovzdor.	pál.1250°C	1250°C	slinutí v °C
B14	0,35	11,46	32,2	2,97	50,04	0,88	0,40	0,38	1,56	8,1	1680	12,4	0,3	1070
B4	0,28	11,23	30,4	3,55	51,37	0,90	0,46	0,43	1,48	8,6	1640	12,5	0,3	1060
Dm - 1956	1,00	12,2	34,0	2,4	49,2	0,67	0,68	0,12	0,44	6,5	1690	neudáno	1,0	1230
Dm- 1962	1,00	11,5	30,7	3,6	50,4	1,10	0,90	0,10	neudáno	7,5	1680	neudáno	neudáno	< 1250
Dm-1969*	1,80	11,8	30,1	4,1	49,6	1,40	1,20	0,60	1,2	8,0	1650	neudáno	neudáno	1250

Jíl B4 je podobný kvalitě Dm 1962 udávané normou TPH 13761 a kvalitě z roku 1969

	zbytek	CHA ve vysuš.stavu v % hm.								smrštění		smrštění	nasákavost	
	>0,09mm	ztráta žih.	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	TiO ₂	CaO	MgO	alkálie	sušením	žárovzdor.	pál.1250°C	1250°C	slinutí v °C
B2	5,76	9,58	30,4	2,14	53,16	0,99	0,24	0,27	2,68	6,4	1710	9	0,3	1110
Sm /Bs/	8,00	11,3	30,9	1,9	52,9	1,00	1,00	0,12	0,62	3,5	1710	10,5*	2,8*	1350

* hodnoty pro teplotu 1300 °C

Jíl B2 je podobný kvalitě jílu Sm /dříve Bs = blauton sandig/

5. Použití „blautonů“ v minulosti a dnes

- Plastika**

nejkvalitnější blauton minulosti, ruční těžbou a tříděním dosahováno max.kvality
nejjakostnější šamoty např.šamotové zátky a výlevky

Této kvalitě je nejbližší jíl **B10** využívaný nyní pro elektroporcelán

- Wi, Wi II**

šamotové výrobky pro sklárny, pouzdra pro výpal porcelánu

Tyto kvality jsou dnes nahrazeny směsnými jíly **WEI a WES** pro výrobu speciálních žárovzdorných hmot a kachlí

- Bm**

výroba pouzder pro výpal porcelánu, elektrokeramika, formovací šamotové směsi
např.pro sklárny /vanové bloky, zátky,krycí desky/

Tato kvalita byla nahrazena jílem **B1**, který se používá ve většině žárovzdorných hmot jako plastický materiál pro keramickou vazbu a lze ho považovat za standard plastického žárovzdorného jílu konstantní kvality

- Dm,Gm**

pojivo pro nejnižší známky šamotů,kyselinovzdorná kamenina



Tyto kvality byly nahrazeny jíly **B14 a B4**, dnes nepoužívané pro žárovýrobu



Obrázek 8. Ložisko Nová Ves II se všemi 4 skupinami jílu



Obrázek 9. Ložisko Nová Ves II – v popředí vnitřní výsypka, v pozadí těžené lávky jílu (šedé dole)



Obrázek 10. Ložisko Nová Ves I – těžebna pórovinových jílu



Obrázek 11. Výrobna granulovaných a granulovalých směsných jílů Karel se skladovacími boxy



Obrázek 12. Sušení, mletí, třídění a mikromletí jílů ve Skalné





Obrázek 13. Sušení a mletí jílu ve Vonšově

6. Současné možnosti úpravy jílu pro použití v žáromateriálech

- Čerstvé homogenizované s kusovitostí do 300 mm
- Granulované do 80 mm
- Granulované směsné do 80 mm
- Sušené do 30 mm pap.pytle, big bag, silokamiony
- Mleté do 3 mm pap.pytle, big bag, silokamiony
- Mleté tříděné za sucha do 0,3 mm
- do 0,5 mm
- do 2 mm pap.pytle, big bag
- Mikromleté do 0,05 mm pap.pytle, big bag

7. Současná situace žárovzdorných jílu ve Skalné

Jíly vonšovských i novoveských vrstev jsou v současné době těženy a upravovány pouze firmou LB MINERALS, s.r.o.- výrobní jednotka Chebsko ve Skalné. V současné době jsme schopni vytvářet i směsné jíly dle požadavku zákazníka i s přídavkem cizích surovin a následně je upravit do požadovaného expedičního stavu. Mimo těžby a úpravy žárovzdorných jílu jsou produkovány směsné jíly pro výrobu dlažeb a obkladaček se značkou RAKO naší sesterské společnosti Lasselsberger. Dále produkujeme i kameninové a bento-nitické jíly pro keramické i nekeramické aplikace. Další pokračování po desítky let je zajištěno otvírkou nového lomu Karel Předpolí.

8. Světlá budoucnost – otvírka lomu Karel Předpolí

Lom Karel Předpolí se nachází mezi současnou těžebnou NV II a historickým lomem Karel.



Obrázek 14. Vrtná souprava – Karel Předpolí



Vrtné práce v minulých letech v několika liniích objasnily a potvrdily jak genezi ložiska, předchozí výpočty zásob, tak kvalitu vyhodnocenou dle současných postupů pro srovnání se stávajícími produkoványými značkami.



Obrázek 15. Vrtné jádro z jednoho vrtu pro vyhodnocování kvality



Obrázek 16. První těžba nejkvalitnějšího „blautonu“ značky B1 na lomu Karel Předpolí v 2022



Obrázek 17. Pohled na současnou otvírku lomu Karel Předpolí v březnu 2023



Obrázek 18. Těžba písčitých nadložních jíílů 7. 3. 2023



Obrázek 19. Těžba pórovinového jíilu HC z čoček v nadloží písčitých jíílů

9. Budoucnost žárovzdorných jíílů ve Skalné

Další pokračování těžby a úpravy je zajištěno otvirkou nového lomu Karel Předpolí se zásobami na několik desítek let při současném objemu těžby. Úpravárenské procesy budou v rámci možností zdokonalovány, největší změny plánovány v oblasti mletí, kde se uvažuje nasazení mlýnu s větrným třídícím, který umožní nastavování jemnosti mletí dle požadavku zákazníků od 0,04 do 0,5 mm a tím výrobu celé škály granulometricky odlišných produktů dle potřeb zákazníků. Jíly žárovzdorné vazné používané dnes pro žárovýrobu budou v dnes produkovaných základních značkách B1, B2, B14, B4+K a jíly žárovzdorné pórovinové v základních značkách HC, CH a IBV v charakteristické kvalitě produkované i nadále několik dalších desetiletí. To se předpokládá i pro dnes vytvářené žárovzdorné směsné jíly.

Literatura

- [1] Konta J., Keramické a sklářské suroviny
- [2] Vtělenský J., Šantrůček P., Hartmann V., Jíly západních Čech – Sbor. geol. Věd, Technolog. Geochem., 25, 1990
- [3] Skokov J. Dobývání jíílů na Skalensku, 1978



Potenciál prachu z londýnského metra

HANA OVČAČÍKOVÁ^{1)*}, JEFFREY STEPHEN MILLER²⁾, JOZEF VLČEK¹⁾,
VLASTIMIL MATĚJKA³⁾

¹⁾*Department of thermal engineering, Faculty of Materials Science and Technology, VSB-Technical University of Ostrava, 17. listopadu 15/2172, 738 01, Czech Republic,*

²⁾*UAL, University Arts of the London, Central Saint Martin, King's Cross, 1 Granary Square, N1C4AA*

³⁾*Department of Chemistry, Faculty of Materials Science and Technology, VSB - Technical University of Ostrava, 17. listopadu 15/2172, 738 01, Czech Republic*

**hana.ovcacikova@vsb.cz*

Londýnské metro má svá jedinečná specifika všudy přítomné keramické obklady a neviditelný prach. Studie se zaměřila na využití prachu z metra jako pigmentu. Ten je poměrově míchán s transparentní nebo bílou glazurou. Celý koncept vyházeje z projektu „From the Underground“, kde myšlenka pochází od Jeffreyho Stephena Millera z University of Arts London, studijního oboru Material Futures, který pracuje s udržitelnými postupy v keramickém průmyslu a navazujících řemeslných oborech. Tento projekt si klade za cíl využít odpad vzniklý při výstavbě a provozu londýnského metra k přípravě nových dlaždic a navrhnout „odpadní glazuru“ pro samotný obklad, a to co nejjednodušeji. Použité materiály byly analyzovány XRD, XRF, SEM analýzou.

1. Úvod

Londýnské metro má 272 stanic a více než 408 km tratí. Denně přepraví kolem 5 milionů lidí. Mnoho stanic je pro Londýn ikonických díky použití jedinečných a historických obkladových systémů. Vzhledem ke stáří těchto stanic, jejich úrovni technického zázemí a hustotě provozu je však přítomna vysoká koncentrace prachu, který vzniká z kol vlaků a brzd obrušujících kolejnice. Naměřené množství prachu je 197 mg/m³. Evropské strategie pro „Green Deal a Safe and Sustainable by Design“ podporují všechna opatření zaměřená na klimatickou neutralitu, cirkulaci, nulové znečištění, transparentnost sledovatelnosti a prostředí bez toxických látek. Keramické dlaždice jsou jedinečným prvkem londýnského metra, nejstaršího systému metra na světě, ale jejich materiální původ je často neznámý. Při výrobě se obvykle používají přírodní zdroje z UK. Jedna z cest, která je řešena je vyrobit dlaždice z odpadu produkovaného při výstavbě samotného londýnského metra. Mezi tyto materiály patří přirozeně se tvořící jílová, hliněná, ložiska vytěžená při ražbách tunelů. Dlaždice jsou odlévány do forem od H&E Smith, výrobce dlaždic, který je renovuje pro londýnské metro a původně byly navržené Leslie Greenem, architektem mnoha ikonických stanic londýnského metra na počátku 20. století.

2. Experiment

Podzemní prach (označený jako UDO) byl získán ze stanice londýnského metra, britský místní londýnský jíl (označený jako CUC) byl odebrán ze vzorků vrtu z projektu „Tideway super sewer“.



Z tohoto materiálu pak byly vyrobeny dlaždice pro nanášení připravených glazur. Dále byl použita komerčně transparentní glazura (TG) a bílá glazura (WG) od společnosti Glazura s.r.o. (Dobřín, Česká republika). Další různé typy glazur byly připraveny mokrou homogenizací po dobu 15 minut v laboratorním hliníkovém kulovém mlýnu (Brio Hranice s.r.o., Hranice, Česká republika). Prach londýnského metra byl analyzován pomocí rentgenové difrakce (MiniFlex600, Rigaku, Japonsko) a pro chemické složení byla použita rentgenová fluorescenční spektrometrie (Supermini200, Rigaku, Japonsko). Z výsledků chemického složení u prachu je hlavním oxidem SiO_2 dále pak Fe_2O_3 , CaO a Na_2O . Vysoká je zde ztráta žíháním. V případě použitého jílu jsou zde zastoupeny hlavní oxidy SiO_2 a Al_2O_3 , Fe_2O_3 a K_2O .

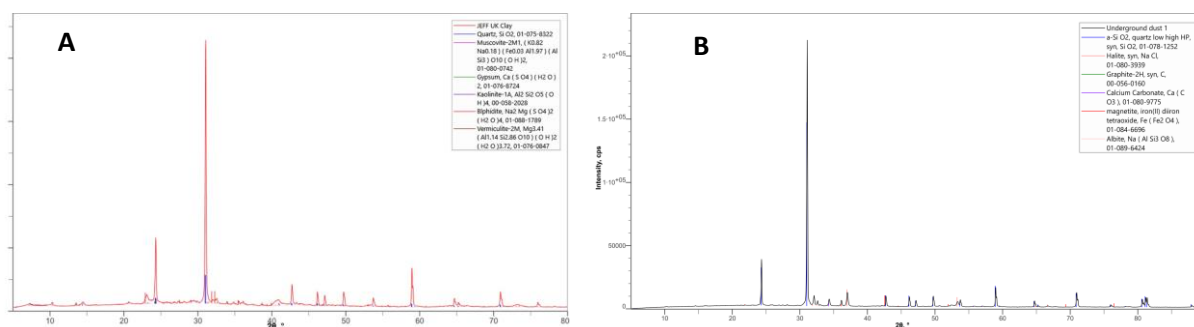
Tabulka 1. Chemické složení použitých surovin

Oxidy	Materiály		
	Prach z metra (UDO)	Transparentní glazura (TG)	Jíl UK (CUC)
Na_2O	5,04	5,5	0,25
MgO	0,78	<0,3	2,35
Al_2O_3	2,97	9,1	16,3
SiO_2	47,72	80,1	59,5
P_2O_5	0,30	<0,01	0,257
SO_3	0,91	0,12	1,65
K_2O	0,98	0,88	3,76
CaO	7,41	0,30	1,29
TiO_2	0,28	0,13	1,12
MnO	0,10	0,006	0,102
Fe_2O_3	10,49	0,22	7,81
BaO	-	0,054	-
Cl	6,70	-	-
Loss on ignition	15,96	1,40	5,37

Analyzovaný prach je vysáván z nástupiště stanice Piccadilly Line a Bakerloo Line, protože tyto stanice mají nejvyšší koncentrace prachu. Tento prach (**obr. 1**) je velmi heterogenní směs obsahující části plastu, dřeva, anorganických materiálů, kamenů, vlasy, textil aj. V první fázi byl prach prosíváný, aby se odstranily velké kusy materiálů. Konečný prášek je černý a tvoří podsítnou frakci <0,063 mm. Tento odseparovaný prach – pigment byl použit na cihličky: pigment + voda, pigment + transparentní glazura, pigment + bílá glazura. Druhým krokem byla úprava granulometrie tohoto prachu (**obr. 2**) za použití vibračního mlýnu (VM) mletím 10, 30, 120 a 240 minut. Tento krok byl proveden za účelem případných barevných změn v konečné glazuře.

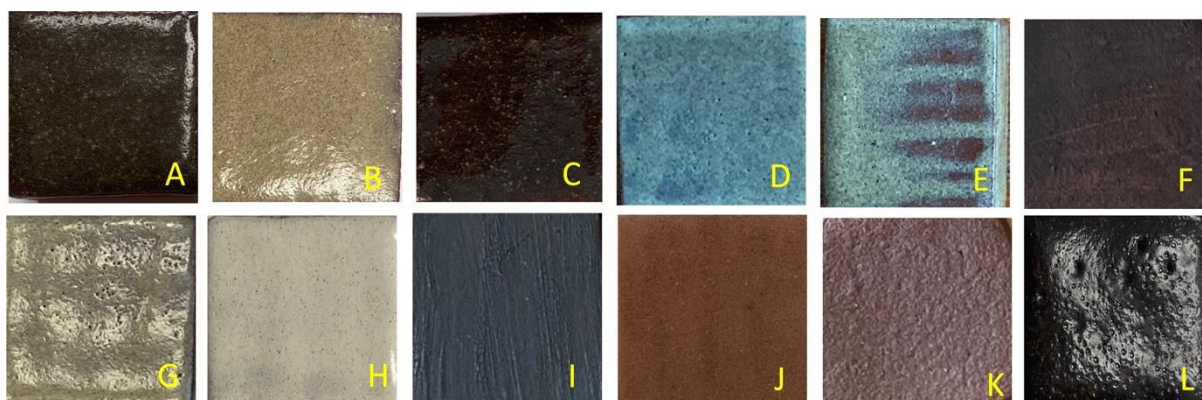


Obrázek 1. Originální a prosiváný prach



Obrázek 2. XRD fázová analýza jílu (A) a prachu z metra (B)

Obrázek 3 již prezentuje výsledné glazury s použitím prachu jako pigmentu. V některých případech byl prach použit ve své původní formě smíchaný pouze s vodou. V tomto případě se tedy nejedná o glazuru, ale spíše o engobu. Povrch těchto dlaždic byl matný. Většina vzorků však byla smíchána s transparentní nebo bílou glazurou. Poměr glazury a prachu byl variabilní. Na některých površích byly přítomny póry a drobné defekty. Jedna dlaždice nemá dostačnou souvislou vrstvu. Například vzorek A obsahuje 100 % TG + 30 % UDO, vzorek B 100 % WG + 20% UDO, vzorek G 100 % TG + 50 % mletý 120 min UDO, vzorek I 100 % UDO + voda. V první fázi se glazura nanášela štětcem, ale tato metoda není vhodná, proto byla později změněna na stříkání. Pro získání stejnoměrných vrstev na povrchu vzorků byla nejvhodnější metoda nástřiku. Dlaždice byly vypáleny na 1060 °C a 1160 °C v elektrické odporové peci.



Obrázek 3. Ukázky připravených glazur z prachu londýnského metra



3. Závěr

Prozatím připravené glazury, a kachle splnily, z pohledu designu, očekávání. V další části řešení bude potřebné testovat různé typy jílu, stanovit jejich vlastnosti a použít na ně výše uvedený typ glazury. Zároveň by se měly připravit žlutá glazura podobná původním dlažbě, která je specifická pro určitý typ použitých obkladů v současném metru. Všechna navrhovaná řešení mají být technologicky co nejjednodušší např. ideálně pouze všechno na jednožárový výpal. Problém je v tuto chvíli Brexit, je potřebné najít co nejjednodušší cestu spolupráce.



Obrázek 4. Výstava prvních vzorků projektu „from Underground“ Londýn 2022 a Milano Design Week/materials Future 2023

Poděkování

Autoři děkují za financování z projektu SP2023/034 - Research and development of composite multifunctional materials for sustainable progress.



Ako získať kalcinovaný magnezit s požadovanou reaktivitou pre priemyselné a environmentálne aplikácie?

How to obtain a tailor-made reactive calcined magnesite for industrial and environmental applications?

PAVEL RASCHMAN^{1)*}, GABRIEL SUČIK¹⁾, A. FEDOROČKOVÁ¹⁾, ĽUBOŠ POPOVIČ¹⁾,

¹⁾*Technická univerzita v Košiciach, Fakulta materiálov, metalurgie a recyklácie.*

**pavel.raschman@tuke.sk*

Termický rozklad uhličitanov je metóda, ktorá umožňuje získať aktívne oxidy. Rozkladom magnezitu pri nízkych teplotách (kalcinácii) sa vyrába reaktívny oxid horečnatý vo forme kaustickej kalcinovanej magnézie (CCM), ktorá sa používa v priemysle, poľnohospodárstve, živočíšnej výrobe a ochrane životného prostredia. Požiadavky na reaktivitu CCM pre jednotlivé aplikácie sa vo všeobecnosti líšia. Pre zistenie optimálnych podmienok kalcinácie určitého typu magnezitu je dôležité poznať vzťah medzi podmienkami kalcinácie (najmä zrnitosťou suroviny, teplotou výpalu a výdržou v kalcinačnom zariadení) a reaktivitou získanej CCM. V príspevku sú analyzované možnosti využitia výsledkov laboratórneho merania reaktivity CCM pre určenie vhodných podmienok kalcinácie prírodného magnezitu.

1. Magnezit – význam, výskyt a využitie

Horčík sa nachádza v prírode vo vyše 60 mineráloch, ale len *magnezit* a ďalších päť nerastných surovín (dolomit, karnalit, serpentín, brucit a olivín), morská voda a soľanky predstavujú komerčne významné prírodné zdroje tohto prvku (Roskill 2013, USGS 2017-2023). Magnezit je nenahradiiteľnou surovinou pre výrobu *horečnatých zlúčenín* a *kovového horčíka*. Oxid horečnatý sa využíva hlavne ako žiaruvzdorný materiál pre výmurovky v technologických agregátoch na výrobu ocele, neželezných kovov, skla a cementu. Okrem tohto tradičného použitia nachádzajú výrobky z magnezitu čoraz širšie uplatnenie aj v iných odvetviach priemyslu (chemický: výroba celulózy, polyesterových živíc a plastov (plnivá); stavebný: cementy a retardéry horenia; farmaceutický: výroba zubných pást a kozmetiky; elektrotechnický: izolátory; spracovanie kože), v doprave (rozmrazovacie roztoky pre údržbu diaľnic a letísk), poľnohospodárstve (krmné zmesi, hnojivá a prídavky do pôdy) a ochrane životného prostredia (čistenie odpadových vôd, odsírenie spalín, aditíva do palív) (Roskill 2013).

Magnezit (uhličitan horečnatý, $MgCO_3$) sa vyskytuje v prírode v dvoch formách, ako: (a) *kryštalický* (makrokryštalický) magnezit, ktorého ložiská vznikajú prínosom Mg do karbonátových hornín; a (b) *kryptokryštalický* (celistvý, amorfný) magnezit, ktorý vznikol prínosom CO_2 do serpentinitu alebo môže mať aj sedimentárny pôvod (Roskill 2013, EC CRMP 2015, Nasedkin et al 2001). Ložiská magnezitu na Slovensku sú hydrotermálne metasomatické (genetický typ Veitsch).

Najväčší ekonomický význam má kryštalický magnezit, ktorý predstavuje asi 80 % celosvetovej produkcie magnezitu. Hlavné komerčné ložiská kryštalického magnezitu sa nachádzajú a využívajú v Brazílii, Číne, Kanade, Rakúsku, Rusku, Severnej Kórei, na Slovensku a v Španielsku (Roskill 2013,



EC CRMP 2015). Najviac kryptokryštalického magnezitu sa ťaží v Austrálii, Grécku, Indii, Srbsku a Turecku (Roskill 2013, EC CRMP 2015). Kryštalický magnezit je zvyčajne znečistený sprievodnými minerálmi obsahujúcimi hlavne vápnik, kremík a železo. Kryptokryštalický magnezit je vo všeobecnosti čistejší, ale náklady na jeho ťažbu a úpravu bývajú vyššie (Roskill 2013).

Celkové svetové zásoby magnezitu (a brucitu) sa odhadujú na 13 Gt a celkový objem súčasnej celosvetovej produkcie surového magnezitu sa blíži k 30 Mt/r, z čoho sa viac ako 60 % vyprodukuje v Číne, nasleduje Austrália, Turecko, Brazília, Rusko, Rakúsko, Španielsko, Grécko a Slovensko (s podielom 1,7 %) (USGS 2023). Slovensko v priebehu posledných troch dekád zostúpilo zo 4.-5. miesta na 8.-9. priečku v celosvetovom rebríčku. Prehľad o výrobe magnezitu vo svete, v Číne a v SR za roky 2012 až 2021 je uvedený v **Tabuľke 1**.

Tabuľka 1. Produkcia magnezitu – svet, Čína, Slovensko (USGS 2017-2023).

	Ťažba magnezitu v Mt										Zásoby v Mt ²⁾
	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018	2019	2020	2021	
Svet ¹⁾	28,9 ³⁾			27,7	27,9	29,1	27,1	27,1	27,0	29,0	6 800
Slovensko	0,62	0,58	0,56	0,65	0,56	0,45	0,48	0,48	0,48	0,50	370
Čína	16,0	17,0	16,0	19,0	18,6	19,0	18,5	19,0	19,0	18,0	580

¹⁾ bez USA; ²⁾ podľa (USGS 2023); ³⁾ podľa (Roskill 2013).

Viac ako 99 % vytiaženého a upraveného magnezitu sa tepelne spracúva na *magnéziu* (oxid horečnatý, MgO) – postup sa podobá výrobe nehaseného vápna z vápenca. Na trhu sú dostupné tri druhy magnézie: *tavená magnézia* (FM), *pálená magnézia* (DBM) a *kaustická kalcinovaná magnézia* (CCM). Zatiaľ čo DBM a FM sa spotrebúvajú pri výrobe žiaruvzdorných materiálov, CCM je určená pre nové perspektívne aplikácie (Merchant 2019, Roskill 2013). Spotrebu CCM poháňa najmä priemyselný sektor, poľnohospodárstvo a environmentálne aplikácie. Prehľad aplikácií CCM, ktoré sú predmetom dlhodobého záujmu výskumu a vývoja, je uvedený v **Tabuľke 2**.

Pri výrobe CCM je cieľom získať produkt s požadovanou reaktivitou. Reaktivita sa chápe ako schopnosť CCM chemicky reagovať za definovaných reakčných podmienok požadovanou rýchlosťou a v požadovanom rozsahu (t.j., s požadovaným stupňom konverzie MgO).



Tabuľka 2. Príklady použitia CCM v priemysle, poľnohospodárstve a ochrane životného prostredia.

Oblasť použitia CCM	Príklady použitia CCM
<i>Priemysel - výroba chemikálií a materiálov</i>	Východiskový materiál (polotovary) pre výrobu: • MPC cementov na báze fosforečnanu horečnatého (Yu et al. 2020); • MKPC cementu na báze fosforečnanu horečnato-draselného (Ismailov et al. 2020); • MOC a BMSC cementov (Tan et al. 2021); • cementov na báze CCM pre 3D tlač (Peng and Unluer 2023); • CRMC cementov (Grünhäuser Soares and Castro-Gomes 2021); • expanzných prísad (MEA) pre výrobu špeciálnych betónov (Mo et al. 2014, Zhang 2022); • pórovitých keramických materiálov pre nosiče katalyzátorov v organickej technológii, adsorbenty, filtre, elektrické izolátory (Lipińska-Chwałek et al. 2014, Qi et al. 2017, Ramachandran et al. 2016, Jindapon and Ngamcharussrivichai 2018); • dielektrických materiálov a spevňovacích prísad na báze $Mg_2B_2O_5$ whiskerov (Liu et al. 2021); • materiálov pre (cyklické termochemické) uskladnenie energie (Amghar et al. 2023, Knoll et al. 2019); • spojivových a taviacich prísad pre výrobu peliet (Gao et al. 2014); • čistých horečnatých zlúčenín – MgO, $Mg(OH)_2$ a solí anorganických a organických kyselín (Pilarska et al. 2017, Demir and Dönmez 2019, Bayrak et al. 2010, Dönmez et al. 2009).
<i>Poľnohospodárstvo a živočíšna výroba</i>	• východiskový materiál (polotovary) pre výrobu hnojív (struvit) (Krähenbühl et al. 2016); • výživový doplnok pre prežúvavce (Tsiplakou et al. 2017).
<i>Environmentálne technológie</i>	• reaktívny materiál pre odstraňovanie ťažkých kovov z podzemných vôd metódou PRB (Fedoročková et al., 2021); • sorbent pre odstraňovanie organických farbív z odpadových vôd (Ngulube et al. 2018); • sorbent pre odstraňovanie bóru z odpadových vôd (Kıpçak and Özdemir 2012); • sorbent pre odstraňovanie SO_2 (Zhang et al. 2017); • sorbent pre zníženie emisií CO_2 (Ruhaimi et al. 2021).

Z prehľadu uvedeného v **Tabuľke 2** je zrejmé, že požiadavky na reaktivitu CCM pre rôzne aplikácie sú špecifické a môžu sa líšiť: napr., kým v hydrometalurgii alebo v prevádzke priepustných reaktívnych



bariér pre čistenie kontaminovaných podzemných vôd sa požaduje vysoká reaktivita CCM, t.j., aby MgO reagoval rýchlo, pri aplikáciách v poľnohospodárstve alebo živočíšnej výrobe sa očakáva, že hnojivá a krmné zmesi sa budú rozpúšťať skôr pomalšie a rovnomerne v čase.

Dosiahnutie optimálnej reaktivity je podmienkou nielen pre úspešnú aplikáciu CCM, ale aj pre dosiahnutie efektívnosti jej vlastnej výroby. Fyzikálno-chemické vlastnosti CCM, ktoré určujú jej reaktivitu, sú dané typom použitého magnezitu a podmienkami jeho termického rozkladu (najmä veľkosťou častíc magnezitu a kalcinačnou teplotou). Ak chceme nastaviť optimálne podmienky pri výrobe CCM, musíme poznať najmä vzťah medzi jej reaktivitou a podmienkami kalinácie. Vo výrobnej praxi sa zvyčajne kalcinácia riadi na základe výsledkov merania reaktivity CCM nejakou vhodnou metódou, ako je napríklad meranie rýchlosti hydratácie, rýchlosti rozpúšťania v roztoku kyseliny citrónovej, sorpcie jódu z roztoku, prípadne sorpcie iných látok z roztokov alebo plynov, schopnosti zrážať ťažké kovy z roztokov alebo reagovať s CO_2 alebo SO_2 .

Cieľom tejto práce je analyzovať vzťah medzi reaktivitou CCM, jej fyzikálno-chemickými vlastnosťami po výpale a podmienkami kalinácie, aby sme boli schopní podľa potreby nastaviť reaktivitu CCM v požadovaných medziach – pripraviť CCM „na mieru“, t.j., s optimálnou reaktivitou pre určitú aplikáciu.

2. Teoretické východiská pre riadenie reaktivity CCM

Moderná chémia tuhých látok čoraz častejšie využíva postupy, ktoré vychádzajú z metastabilných, reaktívnych látok. Pre prípravu reaktívnych tuhých oxidov sa osvedčil termický rozklad (TR) uhličitanov, hydroxidov a šľaveľanov. Napríklad pri nízkoteplotnom rozklade uhličitanu horečnatého vzniká amorfný reaktívny oxid horečnatý.

Štúdium prípravy reaktívnych oxidov pomocou TR vhodných prekursorov sa datuje od 30. rokov 20. storočia. V rámci globálneho výskumu sa (na Baníckom ústave SAV v Košiciach, pod vedením prof. Kláry Tkáčovej) študoval aj mechanizmus TR slovenských prírodných magnezitov a premeny magnezitu na kryštalický MgO (periklas). Boli navrhnuté a overené aj špeciálne postupy merania reaktivity produktov TR pre technológie výroby čistých horečnatých zlúčenín a pre poľnohospodárske účely. K objasneniu vzťahov medzi podmienkami TR a fyzikálno-chemickými vlastnosťami produktov prispeli najmä výsledky, ktoré ukázali, že (Tkáčová et al. 1997):

- (i) Pri nízkych teplotách TR vzniká MgO prevažne v röntgenamorfnnej forme a ani po dosiahnutí úplnej konverzie MgCO_3 na MgO obsah periklasu neprevyšuje 20 %. Dochádza pravdepodobne k pseudomorfóze, t.j., zárodky RTG amorfného MgO sa nachádzajú vo voľnom priestore po uniknuvšom CO_2 ; túto hypotézu potvrdzuje skutočnosť, že pri nízkych teplotách nedochádza k merateľnej objemovej zmene CCM, hoci objem po CO_2 predstavuje cca 50 % pôvodného objemu magnezitu.
- (ii) Vysoká reaktivita CCM získanej termickým rozkladom slovenského magnezitu vápenatého aj kremičitého typu je podmienená vysokou hodnotou špecifického povrchu a nízkym obsahom



kryštalického MgO (do 20 %). Maximum špecifického povrchu CCM sa dosahuje pri cca 80 %-nej konverzii MgCO_3 na MgO.

3. Príklad prípravy CCM s riadenou reaktivitou

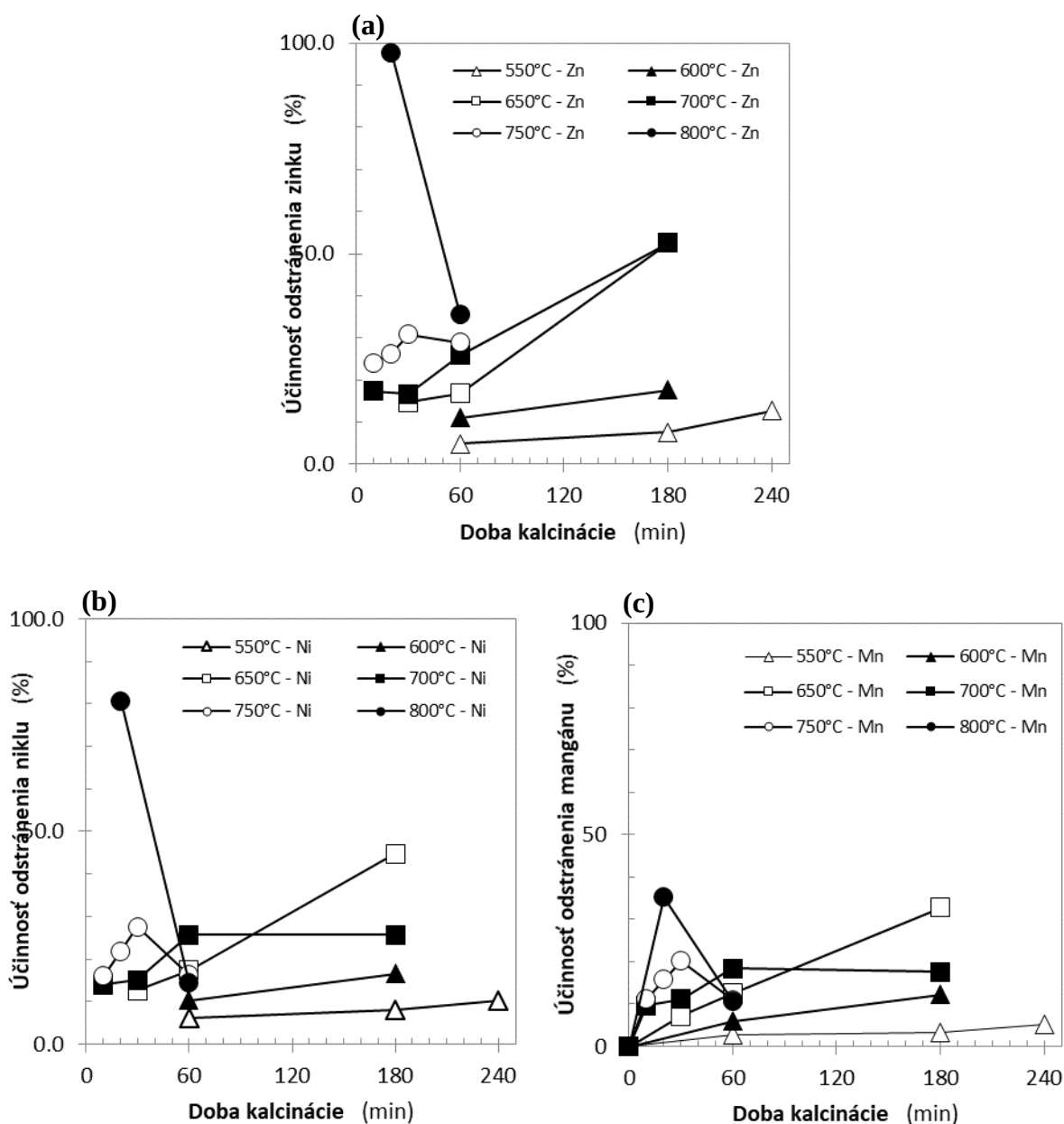
Experimentálne sa študovala aj príprava CCM ako reaktívneho materiálu pre odstraňovanie katiónov ťažkých kovov z kontaminovaných podzemných vôd metódou priepustných reaktívnych bariér (PRB). Ako surovina pre prípravu CCM sa použil magnezitový koncentrát zo spoločnosti SMZ Jelšava (SR) s veľkosťou častíc 80-250 μm a chemickým zložením uvedeným v **Tabuľke 3**.

Tabuľka 3. Chemické zloženie surového (nekalcinovaného) magnezitového koncentráту (S.Ž. = *strata žíhaním*).

prvok	Mg	Fe	Ca	Si	Al	S.Ž
hmot. %	25.1	3.0	2.3	0.14	0.10	50.2

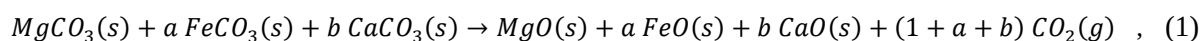
Najprv sa pripravila sada rôznych vzoriek CCM žíhaním magnezitového koncentrátu v laboratórnej elektrickej odporovej peci pri teplotách 550-1000°C s výdržou medzi 10 min až 4 h, v závislosti od teploty kalcinácie. Následne sa testovala reaktivita pripravených vzoriek CCM špecifickým testom: vypočítané množstvo CCM sa pridalo k určitému objemu vodného roztoku obsahujúceho katióny Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} a Mn^{2+} (pri testoch sa menila len vzorka CCM, ostatné parametre boli pri všetkých testoch rovnaké; detailný popis metodiky a výsledkov je uvedený v práci (Fedoročková et al. 2021)) a po stanovenej dobe reakcie sa určila účinnosť odstránenia jednotlivých kovov z roztoku – výsledky pre zinok, nikel a mangán sú prezentované na **obrázkoch 1a,b,c**. Z obrázkov vyplývajú tieto hlavné závery:

- Najvyššiu účinnosť odstránenia zinku (98 %) vykázala CCM získaná žíhaním pri 800°C/20 min, nasledujú vzorky žíhané pri 650°C/3h a 700°C/3 h, ktoré vykázali účinnosť 53 % – **Obr. 1a**.
- Najvyššia účinnosť odstránenia niklu (81 %) sa dosiahla so vzorkou získanou žíhaním pri 800°C/20 min, nasledovala vzorka žíhaná pri 650°C/3h (účinnosť 45 %) – **Obr. 1b**.
- Najvyššia účinnosť odstránenia mangánu (35 %) bola nameraná pre vzorky CCM získané žíhaním pri 800°C/20 min a 650°C/3h (účinnosť 32 %) – **Obr. 1c**.

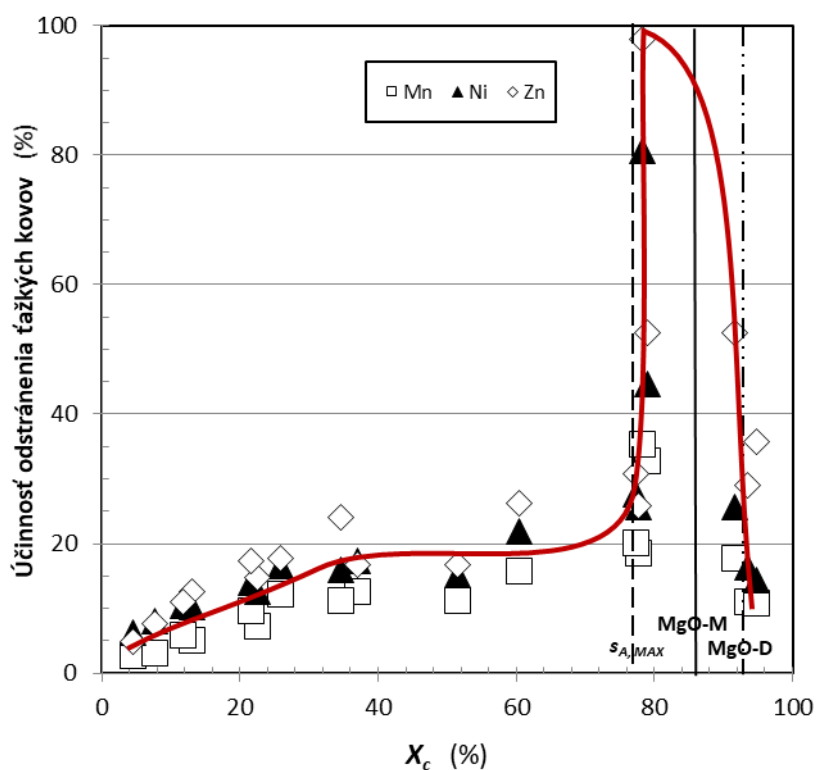


Obrázok 1. Účinnosť odstránenia jednotlivých kovov prídavkom CCM k vodnému roztoku obsahujúcemu Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} a Mn^{2+} ako funkcia doby kalcinácie: (a) pre zinok; (b) pre nikel; (c) pre mangán.

Uvedené výsledky síce ukazujú, že najvhodnejšie podmienky pre kalcináciu CCM boli $800^\circ\text{C}/20\text{ min}$, prípadne $650^\circ\text{C}/3\text{h}$, ich priamy prenos z laboratórnej pece na prevádzkové kalcinačné zariadenie však nie je spoľahlivý, pretože v rôznych kalcinačných zariadeniach sa môžu uplatňovať rôzne riadiace mechanizmy a optimálna teplota aj doba kalcinácie sú tak pre každú pec iné. Riadiacim dejom procesu kalcinácie môže byť buď rozkladná chemická reakcia uhličitanov podľa rovnice (1),



Podrobná analýza vlastných výsledkov aj publikovaných výsledkov iných autorov ukázala, že vplyv technologických faktorov – typu použitého magnezitu, typu kalcinačného zariadenia, veľkosti častíc magnezitu, kalcinačnej teploty, doby výdrže na kalcinačnej teplote a atmosféry v kalcinačnom zariadení – je možné zahrnúť do jediného riadiaceho parametra, *stupňa termického rozkladu uhličitanov* v použitej magnezitovej surovine (alebo *stupňa dekarbonatácie* magnezitu), X_c – **Obrázok 2.**



----- hodnota X_c , pri ktorej CCM vykazovala maximálny špecifický povrch;
 ————— hodnota X_c , pri ktorej bol ukončený termický rozklad magnezitu ($MgCO_3$);
 - - - - - hodnota X_c , pri ktorej bol ukončený termický rozklad $MgCO_3$ z dolomitu.

$$X_c = \frac{m_0 - m_c}{w_0 m_0} \quad , \quad (2)$$



kde m_0 = hmotnosť magnezitového koncentráту pred kalcináciou, m_c = hmotnosť získanej CCM a w_0 = hmotnostný zlomok CO_2 viazaného vo forme uhličitanov v pôvodnom (nekalcinovanom) magnezitovom koncentráte ($w_0 = 0,502$; strata žíhaním bola 50,2 hmot. %).

Z grafu na **obrázku 2** vyplýva, že závislosť medzi účinnosťou odstránenia jednotlivých kovov (a teda aj všetkých kovov spolu) a stupňom termického rozkladu uhličitanov, X_c , môžeme popísať jedinou funkčnou závislosťou, ktorú reprezentuje červená krivka. CCM dosahuje maximálnu reaktivitu pri $X_c \cong 78$ %, resp. v intervale od hodnoty $X_c = X_c^{SA,max.}$, pri ktorej špecifický povrch pripravenej CCM dosahuje maximum, po hodnotu $X_c = X_c^{MgO-M}$, pri ktorej je v koncentráte ukončený termický rozklad MgCO_3 prítomného vo forme magnezitu (t.j., pred začiatkom termického rozkladu dolomitu). Výhodou je, že vzťah medzi X_c a reaktivitou CCM závisí len od použitého typu magnezitu a nie od použitej kalcinačnej pece, preto ho možno priamo využiť pre medzioperačnú kontrolu: v prevádzke stačí nastaviť podmienky kalcinácie tak, aby sa vyrábala CCM s predpísanou zvyškovou stratou žíhaním.

Rovnicu (2) ešte môžeme upraviť a vypočítať podiel $\frac{m_0}{m_c}$, ktorý udáva *špecifickú spotrebu magnezitu*, t.j., tony magnezitovej suroviny potrebné na výrobu 1 tony CCM:

$$\frac{m_0}{m_c} = \frac{1}{1 - X_c w_0} \quad (3)$$

Ak vezmeme do úvahy, že špecifická spotreba magnezitu a tým aj výrobné náklady (hlavne spotreba energie) sa zvyšujú s rastúcou hodnotou X_c , je zrejmé, že ekonomicky výhodné je použiť CCM s vyhovujúcou reaktivitou a minimálnym stupňom dekarbonatácie. Výsledky ukazujú, že toto optimum leží medzi hodnotami $X_c = 78$ % a $X_c = 84$ %.

4. Záver

Výsledky analýzy vlastných výsledkov aj publikovaných výsledkov iných autorov, ukázali, že vplyv procesných parametrov kalcinácie magnezitu (veľkosti častíc, typu kalcinačnej pece, kalcinačnej teploty, doby výdrže na kalcinačnej teplote a atmosféry v kalcinačnom zariadení) na reaktivitu CCM je účelné zahrnúť do vplyvu jediného parametra – stupňa termického rozkladu uhličitanov, X_c . Ekonomicky je výhodné použiť CCM, ktorá je dostatočne reaktívna a má čo najnižšiu hodnotu X_c . Pre kalcináciu magnezitového koncentrátu zo SMZ Jelšava ležalo optimum v intervale $78 \% \leq X_c \leq 84 \%$.

PodĎakovanie

Túto prácu podporila Vedecká grantová agentúra MŠVVaŠ SR a SAV (projekt č. 1/0503/23: *Matematické modelovanie procesov v hydrometalurgii, chemickom spracovaní nerudných surovín a korózii nekovových materiálov*).

Literatúra

[1] Amghar N., Sánchez Jiménez P.E., Pérez Maqueda L.A., Perejón A., 2023. Thermochemical energy storage using calcium magnesium acetates under low CO_2 pressure conditions. *Journal of Energy Storage* 63, 106958.



- [2] Bayrak B., Laçin O., Sarac H., 2010. Kinetic study on the leaching of calcined magnesite in gluconic acid solutions. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 16, 479–484.
- [3] Demir F., Dönmez B., 2019. The determination of the optimum conditions upon the leaching performance of calcined magnesite. *Heliyon* 5, e02830.
- [4] Dönmez B., Demir F., Laçin O., 2009. Leaching kinetics of calcined magnesite in acetic acid solutions. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 15, 865–869.
- [5] European Commission, 2015. Critical Raw Materials Profiles, Report on critical raw materials for the EU. European Commission, Ref. Ares(2015)3396873 - 14/08/2015.
- [6] Fedoročková A., Raschman P., Sučík G., Švandová M., Doráková A., 2021. Reactive, sparingly soluble calcined magnesia, tailor-made as the reactive material for heavy metal removal from contaminated groundwater using permeable reactive barrier. *Minerals* 11, 1153. <https://doi.org/10.3390/min11111153>.
- [7] Gao Q., Wei G., Jiang X., Zheng H., Shen F., 2014. Characteristics of calcined magnesite and its application in oxidized pellet production. *Journal of Iron and Steel Research, International* 21 (4) 408–412.
- [8] Grünhäuser Soares E., Castro-Gomes J., 2021. Carbonation curing influencing factors of carbonated reactive magnesia cements (CRMC) – a review. *Journal of Cleaner Production* 305, 127210.
- [9] Ismailov A., Merilaita N., Solismaa S., Karhu M., Levänen E., 2020. Utilizing mixed-mineralogy ferroan magnesite tailings as the source of magnesium oxide in magnesium potassium phosphate cement. *Construction and Building Materials* 231, 117098.
- [10] Jindapon W., Ngamcharussrivichai Ch., 2018. Heterogeneously catalyzed transesterification of palm oil with methanol to produce biodiesel over calcined dolomite: The role of magnesium oxide. *Energy Conversion and Management* 171, 1311–1321.
- [11] Kıpçak İ., Özdemir M., 2012. Removal of boron from aqueous solution using calcined magnesite tailing. *Chemical Engineering Journal* 189–190, 68–74.
- [12] Knoll Ch., Müller D., Artner W., Welch J.M., Eitenberger E., Friedbacher G., Werner A., Weinberger P., Harasek M., 2019. Magnesium oxide from natural magnesite samples as thermochemical energy storage material. *Energy Procedia* 158, 4861–4869.
- [13] Krähenbühl M., Etter B., Udert K.M., 2016. Pretreated magnesite as a source of low-cost magnesium for producing struvite from urine in Nepal. *Science of the Total Environment* 542, 1155–1161.
- [14] Lipińska-Chwałek M., Kiesel L., Malzbender J., 2014. Mechanical properties of porous MgO substrates for membrane applications. *J. Eur. Ceram. Soc.* 34 (10) 2519–2524.
- [15] Liu Zh., Yu J., Wang X., Zhang L., Wang J., Jin E., Jia D., Wen T., Yan Zh., Yuan L., Ma B., 2021. Activated treatment of magnesite for preparing size-controlled Mg₂B₂O₅ whiskers and their microwave dielectric properties. *Ceramics International* 47, 30471–30482.
- [16] Merchant Research and Consulting Ltd., 2019. Magnesium and Compounds: 2019 World Market Review and Forecast to 2028.
- [17] Mo L., Deng M., Tang M., Al-Tabbaa A., 2014. MgO expansive cement and concrete in China: Past, present and future. *Cement and Concrete Research* 57, 1–12.
- [18] Nasedkin, V.V., Krupenin, M.T., Safonov, Yu.G., Boeva, N., Efremova, S.V., Shevelev, A. I., 2001. The comparison of amorphous (cryptocrystalline) and crystalline magnesites. *Mineralia Slovaca* 33 (6) 567 – 574.
- [19] Ngulube T., Gumbo J.R., Masindi V., Maity A., 2018. Calcined magnesite as an adsorbent for cationic and anionic dyes: characterization, adsorption parameters, isotherms and kinetics study. *Heliyon* 4, e00838. doi: 10.1016/j.heliyon.2018.e00838.
- [20] Peng Y., Unluer C., 2023. Development of alternative cementitious binders for 3D printing applications: A critical review of progress, advantages and challenges. *Composites Part B* 252, 110492.
- [21] Pilarska A.A., Klapiszewski Ł., Jesionowski T., 2017. Recent development in the synthesis, modification and application of Mg(OH)₂ and MgO: A review. *Powder Technology* 319, 373–407.
- [22] Qi L., Liu L., Feng S., Sun H., Han R., 2017. Synthesis and magnetic properties of ceramic MgO porous film. *J. Eur. Ceram. Soc.* 37 (15) 4727–4731.
- [23] Ramachandran D.K., Søgaard M., Clemens F., Sudireddy B.R., Kaiser A., 2016. Low cost porous MgO substrates for oxygen transport membranes. *Mater. Lett.* 169, 254–256.



- [24] Roskill Information Services Ltd., 2013. Magnesium Compounds and Chemicals: Global Industry Markets and Outlook (12th ed.).
- [25] Ruhaimi A.H., Aziz M.A.A., Jalil A.A., 2021. Magnesium oxide-based adsorbents for carbon dioxide capture: Current progress and future opportunities. *Journal of CO₂ Utilization* 43, 101357.
- [26] Sohn H.Y and Turkdogan E.T., 1979. Pyrometallurgical Processes, Section 4.3 Calcination. In: *Rate Processes of Extractive Metallurgy* (Sohn H.Y. and Wadsworth M.E., Editors), Plenum Press, New York and London.
- [27] Tan Y., Wu Ch., Yu H., Li Y., Wen J., 2021. Review of reactive magnesia-based cementitious materials: Current developments and potential applicability. *Journal of Building Engineering* 40, 102342.
- [28] Tkáčová K., Števulová N., Turčániová Ľ., Plešingerová B., 1997. Kaustický magnezit – príprava a vlastnosti. *Acta Montanistica Slovaca* 2 (3) 235-239.
- [29] Tsiplakou E., Pappas A.C., Mitsiopolou C., Georgiadou M., Georgiou C.A., Zervas G., 2017. Evaluation of different types of calcined magnesites as feedsupplement in small ruminant. *Small Ruminant Research* 149, 188–195.
- [30] U.S. Geological Survey (USGS), Mineral Commodity Summaries – Magnesium Compounds, U. S. Department of the Interior and U. S. Geological Survey, 2017-2023.
- [31] Yu J., Qian J., Wang F., Qin J., Dai X., You Ch., Jia X., 2020. Study of using dolomite ores as raw materials to produce magnesium phosphate cement. *Construction and Building Materials* 253, 119147.
- [32] Zhang J., 2022. Recent advance of MgO expansive agent in cement and concrete. *Journal of Building Engineering* 45, 103633.
- [33] Zhang Q., Tao Q., He H., Liu H., Komarneni S., 2017. An efficient SO₂-adsorbent from calcination of natural magnesite. *Ceramics International* 43, 12557–12562.



Vplyv kalcinácie serpentinitu na jeho fyzikálne a chemické vlastnosti

Effect of Serpentine Calcination on its Physical and Chemical Properties

GABRIEL SUČIK^{1)*}, PAVEL RASCHMAN¹⁾, ĽUBOŠ POPOVIČ¹⁾, ALENA FEDOROČKOVÁ¹⁾, BEATRICE PLEŠINGEROVÁ¹⁾, RADKA BAKAJSOVÁ¹⁾, PAVOL VADÁSZ¹⁾

¹⁾*Fakulta materiálov, metalurgie a recyklácie, Technická univerzita v Košiciach,*

Letná 1/9, 04200 Košice

**gabriel.sucik@tuke.sk*

Príspevok ponúka pohľad na vplyv podmienok kalcinácie surového serpentinitu chryzotilového typu na jeho reaktivitu, resp. rýchlosť rozpúšťania v 0,25 M HCl. Hodnotil sa vplyv teploty a doby kalcinácie na zmenu špecifického povrchu, zdanlivú pórovitosť, stupeň dehydroxylácie a ich vzťah ku koncentrácii Mg^{2+} v roztoku. Merania sa uskutočňovali na vzorkách frakcie 3–5 mm s hmotnosťou 5 g odobratých z haldy. Vzorky sa kalcinovali na vzduchu pri teplotách od 500 do 1100 °C v intervaloch 50 °C po dobu 90 min. Špecifický povrch kalcinovaných vzoriek bol meraný pomocou viacbodovej sorpčnej analýzy metódou B.E.T. a otvorená pórovitosť metódou depresie ortuti vysokotlakovým porozimetrom. Kalcináty boli mleté vo vibračnom mlyne a následne z nich bola sitovaním odobraná frakcia 0–315 μm. Vzorky s návažkom 1 g sa lúhovali v 250 ml 0,25 M HCl pri 25 °C v temperovanom reaktore s turbínovým miešaním 500 min⁻¹, vzorky výluhu na chemickú analýzu v objeme 1 ml sa odoberali z reaktora cez filtračnú fritu v 10, 20 a 60 minútových intervaloch. Očakávaný priaznivý vplyv vhodne nastavených podmienok termickej úpravy bol potvrdený. Pri teplote kalcinácie 600 °C bol nameraný špecifický povrch vzorky 16,2 m²·g⁻¹ a rástol do dosiahnutia maximálnej hodnoty 45,2 m²·g⁻¹ pri teplote kalcinácie 700 °C. Pri tejto teplote bol stupeň dehydroxylácie 82 % a zároveň bola sledovaná aj maximálna rýchlosť rozpúšťania Mg^{2+} . Nad touto teplotou sa špecifický povrch znižoval a pri teplote 1100 °C klesol na hodnotu 2 m²·g⁻¹, čo sprevádzalo aj zníženie rýchlosti prechodu Mg^{2+} do roztoku.

1. Úvod

V minulosti bol chryzotilový serpentinit hlavnou surovinou a zdrojom anorganických nanovláken (azbestu) a ešte v 70-tych rokoch bol považovaný za strategickú surovinu. Na Slovensku v Dobšinej sa serpentinit prerastaný chryzotilom požíval na výrobu azbesto-cementových krytín (eternit), azbestového cementu, na výrobu žiaruvzdorných tkanín, azbestového kartónu, izolačných dosiek, tlakových a odpadových rúr, azbestového papiera, tesniacich vložiek a filtrov. S úrovňou technológie úpravy a selektívnej ťažby chryzotilového serpentinitu súvisela aj tvorba veľkého množstva hlušiny, ktorá je v súčasnosti skladovaná na haldách a predstavuje objem cca $1,5 \times 10^6$ m³ materiálu - druhotnej serpentinitovej suroviny. V posledných desaťročiach, po tom, ako sa zverejnili karcinogénne účinky prírodných nanovláken, predstavuje tento odpad environmentálnu záťaž dobšinského údolia. Pre zníženie nepriaznivého dopadu tejto odpadovej haldy na životné prostredie boli realizované štúdie



zamerané na jej opätovné spracovanie chemickými postupmi na chemický čistý kremičitý a horečnaté zlúčeniny. Štúdiá možností získania amorfného SiO_2 a čistých horečnatých zlúčenín [1] (obsah týchto zložiek v hlušine sa pohybuje okolo 35—37 % MgO a 36—40 % SiO_2) bishofitu ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), oxidu kremičitého (SiO_2) [2-4] a goethitu (FeOOH) [5] sa zameriavajú najmä na lúhovanie serpentinitu v rôznych anorganických a organických kyselinách, zásadách a v roztokoch hydrolyzujúcich solí a následným selektívnym zrážaním vybraných zložiek. Sledoval sa vplyv koncentrácie a teploty lúhovacieho činidla na kinetiku lúhovania surového serpentinitu [6-8]. Účinnosť lúhovania vzhľadom na výťažnosť sledovaných produktov je ovplyvnená okrem iného aj kryštalickou štruktúrou lúhovanej látky. V prípade termicky nestabilných zlúčenín (napr. uhličitanov a hydratovaných fylosilikátov) je to proces kalcinácie. Význam kalcinácie, kde sledovanými parametrami boli stupeň konverzie a teplota počiatku dehydroxylácie serpentinitu, bol skúmaný v prácach [9-14]. Podľa týchto prác 80 %-tná konverzia pri kalcinácii serpentinitu 30 násobne zrýchlila prenos Mg^{2+} do roztoku v porovnaní s lúhovaním surového serpentinitu. Rýchlosť sa pripisuje deštrukcii vrstiev brucitických oktaédrov $[\text{Mg}-\text{O}_2-(\text{OH})_4]^{6-}$ a uvoľneniu vnútorných väzieb za vzniku tzv. topotaktickej štruktúry [15]. Okrem toho dochádza k zmenám merného povrchu S_A a objemovej hmotnosti, resp. zdanlivej pórovitosti π_a [16]. Tieto parametre sú priamo merateľné a na rozdiel od kvalitatívnej zmeny parametrov v kryštalinite môžu súvisieť s kinetickými parametrami chemických reakcií typu solidus-liquidus, kde riadiacim procesom je reakcia na fázovom rozhraní.

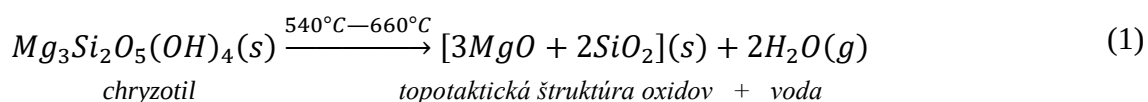
2. Experimentálna časť

Merania špecifického povrchu a hustoty boli realizované na frakcii 3 - 5 mm. Zdanlivá/otvorená pórovitosť bola meraná na kusových vzorkách v tvare kocky s objemom 0,2 - 0,5 cm^3 . Na chemickú a termickú analýzu boli vzorky rozomleté v Mn-ocelovej sférickej vibračnej komore. Chemické zloženie serpentinitu bolo analyzované pomocou ICP OES iCAP6200 a výsledky sú zhrnuté v **tabuľke 1**.

Tabuľka 1. Chemické zloženie vzorky SEDraw v %.

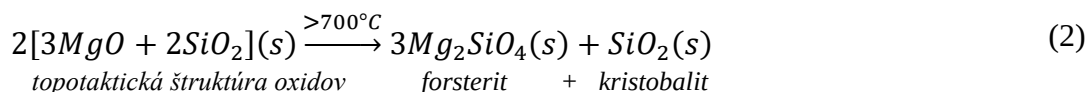
MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	NiO	L.O.I.
47.8	28.6	2.4	0.9	5.9	0.3	12.57

Ako bolo spomenuté vyššie, zahrievaním surového serpentinitu dochádza v teplotnom intervale od 540°C do 660°C k odštepovaniu OH^- skupín v Mg—trioktaédrických vrstvách podľa chemickej rovnice (1) pri zachovaní pôvodných polôh v štruktúre, zatiaľ čo sieť $[\text{Si}_2\text{O}_5]^{2-}$ zostáva bez zmien. Dehydroxylovaná vrstva sa vyznačuje nízkou chemickou stabilitou a je sprevádzaná nárastom špecifického povrchu a zdanlivej pórovitosti.

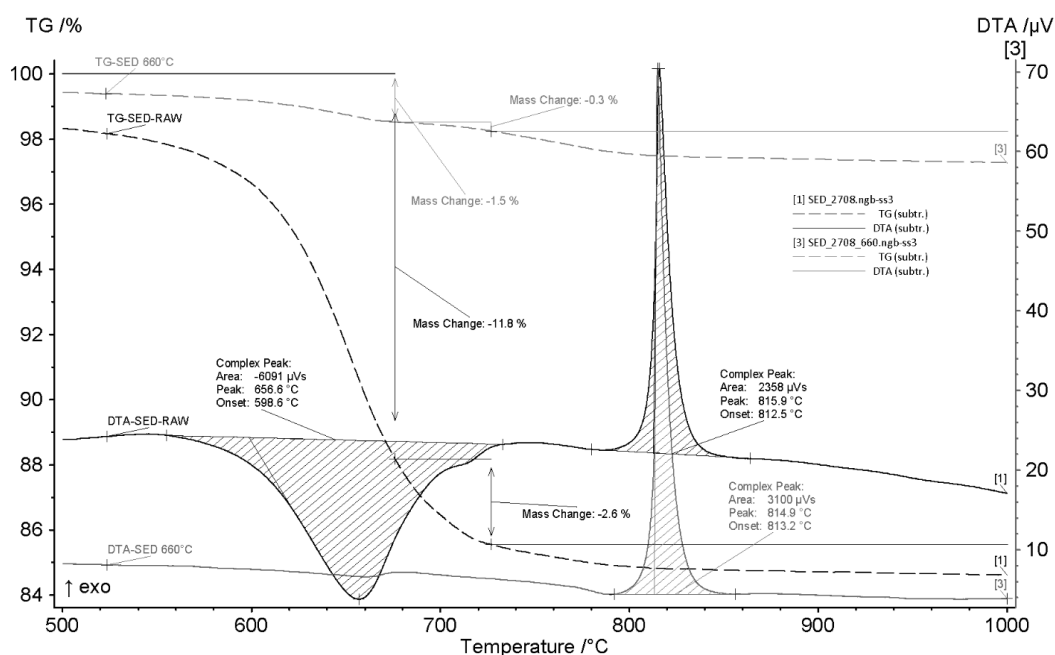




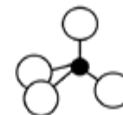
Zvýšením teploty nad 700°C oxidy MgO a SiO₂ navzájom reagujú za tvorby forsteritu a zvyškového kváziamorfného SiO₂ prechádzajúceho na kristobalit. Forsterit stabilizuje štruktúru a zvyšuje odolnosť voči kyselinám. Chemická reakcia je vyjadrená rovnicou (2).



Termochemické procesy boli identifikované termogravimetrickou a diferenčnou termickou analýzou prístrojom NETZSCH STA 449F3 Jupiter a vyhodnocované v programe NETZSCH Proteus. Grafický záznam TGA-DTA surového serpentinitu SEDraw a serpentinitu žihaného pri 660 °C/90 min. s charakteristickými parametrami je znázornený na **obr. 1** a slúžil na nastavenie experimentálnych podmienok kalcinácie. Záznam ukazuje, že žihaná vzorka SED660 sa už neprejavuje endotermickou reakciou s počiatkom pri 600 °C, ale s obsahom reaktívnych oxidov, o čom svedčí exotermický efekt s počiatkom pri 812 °C. Kalcinácia 5 g vzoriek hrubej frakcie 3 – 5 mm bola robená na vzduchu v elektrickej muflovej peci pri 500 °C – 1100 °C s krokom 50 °C a udržiavaním na teplote 90 minút. Vzorky boli vložené do studenej pece a zahrievané rýchlosťou 15 °C za minútu. Týmto postupom sa pripravilo 13 vzoriek (SED500 — SED1100). Po žíhaní sa overovala zvyšková strata žíhaním (stupeň konverzie). V prvom kroku analýzy sa stanovila hmotnosť a obsah vlhkosti každej vzorky na sušiacich váhach KERN MLB 50-3N a geometrický objem kusovej vzorky pre stanovenie objemovej hmotnosti na objemovom merači Amsler 9/593.



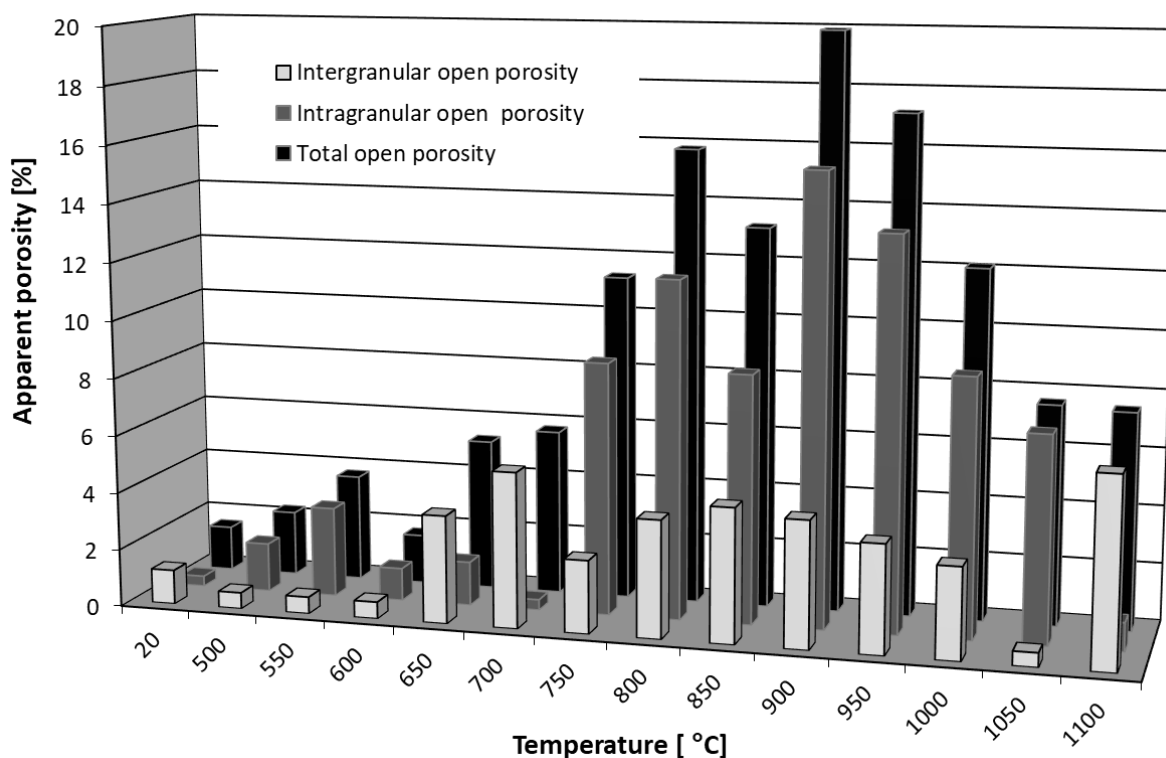
Obrázok 1. Diferenčná termická analýza SEDraw a SED660 žihaného pri 660 °C/90 min.



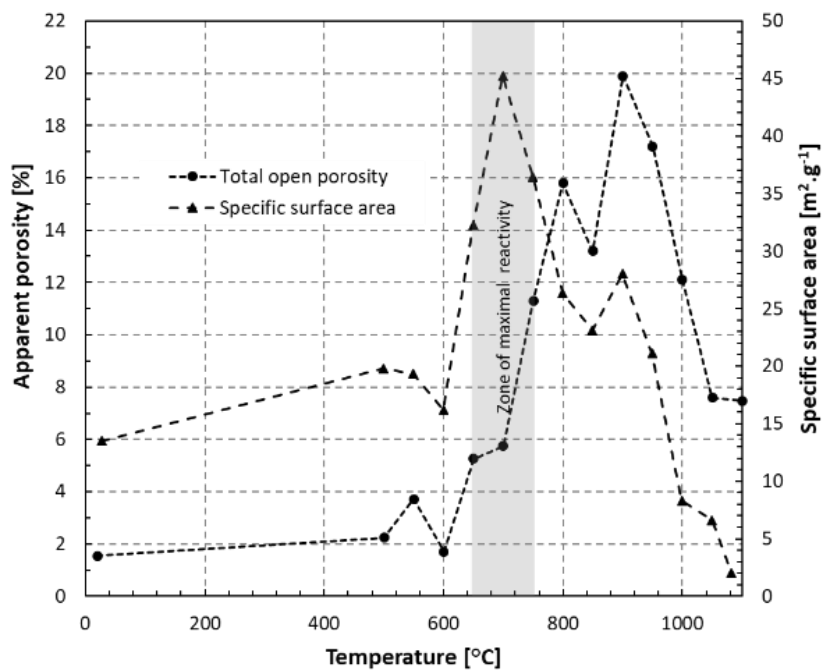
Distribúcia veľkosti pórov a otvorená pórovitosť kusových vzoriek boli merané metódou vysokotlakovej ortuťovej porozimetrie automatickým porozimetrom Quantachrome Poremaster 33. Špecifický povrch S_A vzoriek bol meraný metódou B.E.T. analyzátorom Quantachrome Nova1200e. Výsledky boli porovnané s parametrami referenčnej vzorky nežiháneho serpentinitu (SEDdraw).

3. Diskusia výsledkov

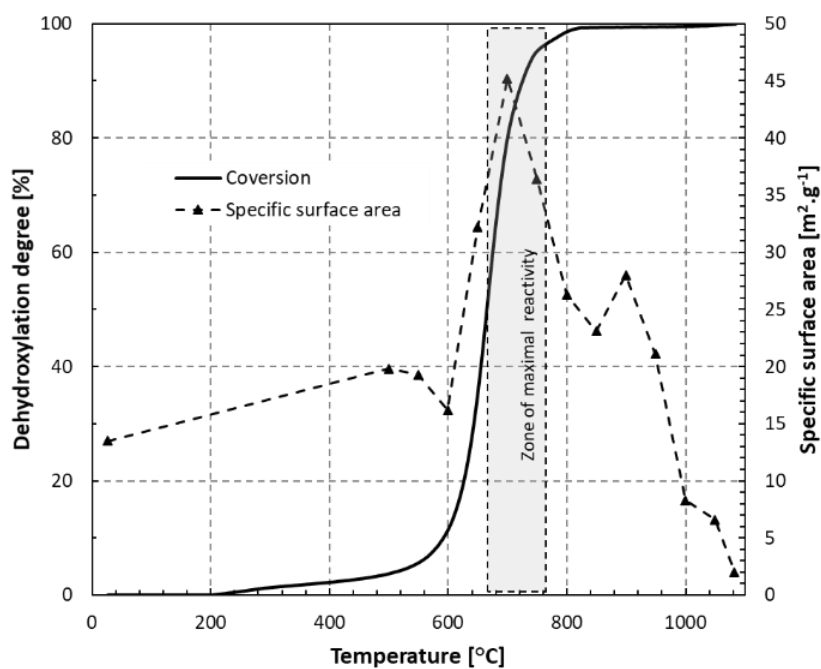
Meranie otvorenej pórovitosti π_a kalcinovaných vzoriek SED500 až SED1100 nepotvrdilo očakávanú koreláciu medzi chemickou reaktivitou a π_a . Možno tvrdiť, že maximum π_a takmer 20 % bolo nameraných na vzorkách vystavených teplotám tvorby forsteritu okolo 900 °C s nárastom od teploty 700 °C [17]. Pri teplotách v oblasti dehydroxylácie bolo naopak nameraných $\pi_a = 1,5$ % na úrovni surového SED. Intragranulárne póry mali hlavný podiel, až $2/3$ π_a , ako je znázornené na **obr. 2**. Jedinou pozorovateľnou koreláciou medzi π_a a S_A na **obr. 3** je lokálne minimum 1,5 % a $16 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ pri 600 °C, čo možno vysvetliť uzavretím pórov vplyvom oxidačných reakcií $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ pri spustení disociačnej reakcie (dehydroxylácii), ale aj pri teplote reakcie vzniku forsteritu v teplotnom intervale 800–820 °C. Dobrú koreláciu možno nájsť medzi stupňom konverzie α a S_A (**obr. 4**). Vo vzorke SED700 bolo namerané maximum $S_A = 45,2 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ pri konverzii $\alpha = 82$ %. Zvýšenie teploty nad teplotu rekryštalizácie spôsobilo spekanie, čo sa prejavilo poklesom π_a aj S_A nad hodnotu $2 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.



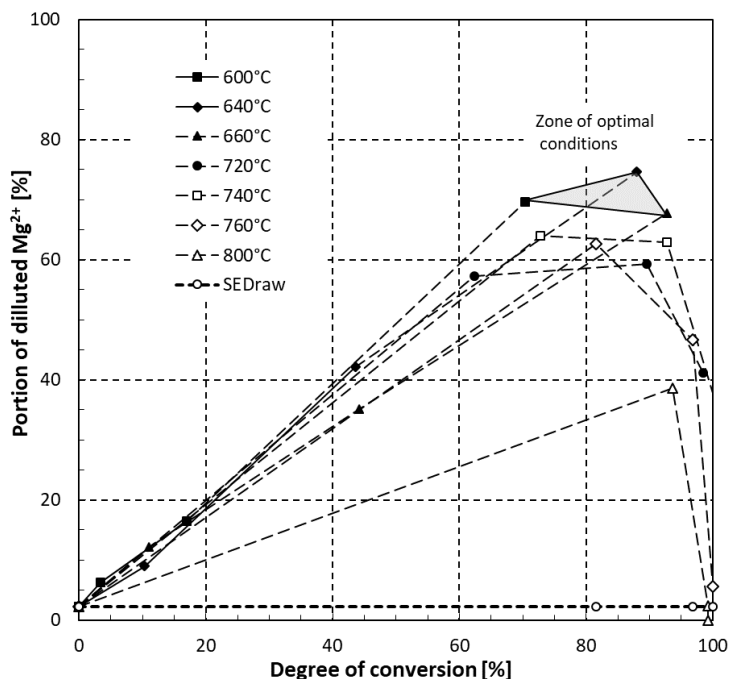
Obrázok 2. Podiel intergranulárnej a intragranulárnej pórovitosti na otvorenej pórovitosti π_a .



Obrázok 3. Porovnanie otvorenej pórovitosti a špecifického povrchu vo vzťahu k teplote kalcinácie



Obrázok 4. Zmena špecifického povrchu vzorky SED v závislosti od teploty kalcinácie.



Obrázok 5. Závislosť účinnosti lúhovania Mg²⁺ v 0,25 M HCl zo vzorky SED na miere dehydroxylácie

Chemická reaktivita kalcinovaných vzoriek frakcie 0-315 μm bola nakoniec testovaná v teplotne regulovanom miešanom reaktore v 250 ml 0,25 M HCl pri teplote 25 °C. Sledoval sa stupeň konverzie (koncentrácia Mg²⁺) v roztoku $\alpha\text{Mg}^{2+} = f(\alpha, T)$. Zhrnutie výsledkov je graficky znázornené na **obr. 5**, kde je označená oblasť optimálnych podmienok kalcinácie. V tomto príspevku nie sú uvedené výsledky testov reaktivity kalcinovaných vzoriek pri vyšších teplotách lúhovacieho činidla.

5. Záver

Chemická reaktivita kalcinovaného serpentinitu závisí predovšetkým od miery usporiadania jeho štruktúry. Rýchlosť lúhovania forsteritovej fázy je podobná rýchlosti lúhovania surového serpentinitu. V tomto prípade kalcinácia nemá opodstatnenie. Ako je zrejmé z **obr.5**, najvyššiu reaktivitu hodnotenú ako množstvo Mg²⁺, ktoré prejde za určitý čas do roztoku mali vzorky kalcinované pri teplotách od 600—700 °C. Tvorba reaktívnej topotaktickej štruktúry pri týchto teplotách len málo závisí od doby výdrže na teplote, na rozdiel od kalcinácie pri vyšších teplotách. Pri teplotách nad 700 °C už dochádza k čiastočnej tvorbe forsteritu, pričom sa zdanlivá pórovitosť zvyšuje, ale špecifický povrch klesá. Tento jav súvisí s rekryštalizáciou, celkovou kontrakciou objemu a spekaním.

PodĎakovanie

Táto práca bola podporená Vedeckou grantovou agentúrou MŠVVaŠ SR a SAV v rámci projektov VEGA 1/0060/22 a VEGA 1/0503/23.

Literatúra

- [1] L. Haurie, A. I. Fernández, J. I. Velasco, J. M. Chimenos, J. M. L. Cuesta, F. Espinel: Polymer Degradation and Stability, 91 (2006) 9, 989–994, doi:10.1016/j.polymdegradstab.2005.08.009



- [2] V. V. Velinskii, G. M. Gusev: J. of Mining Science, 38 (2002) 4, 402–404, doi:10.1023/A:1023324206554
- [3] A. Pietriková, M. Búgel, M. Golja, Metalurgija, 43 (2004) 4, 299–304
- [4] A. Fedoročková, B. Plešingerová, G. Sučík, P. Raschman, A. Doráková: Int. J. of Mineral Processing, 130 (2014), 42–47, doi:10.1016/j.minpro.2014.05.005
- [5] R. A. Silva, C. D. Castro, C. O. Petter, I. A. H. Schneider: Mine Water – Managing the Challenges, IMWA 2011, Aachen, 2011, 469–473
- [6] A. Fedoročková, M. Hreus, P. Raschman, G. Sučík: Minerals Engineering, 32 (2012), 1–4, doi:10.1016/j.mineng.2012.03.006
- [7] A. Fedoročková, P. Raschman: Chemical Papers, 100 (2006) 5, 337–347
- [8] W. Gao, J. Wen, Z. Li: Industrial and Engineering Chemistry Research, 53 (2014) 19, 7947–7955, doi:10.1021/ie4043533
- [9] J. N. Weber, R. T. Greer: American Mineralogist, 50 (1965), 450–464
- [10] A. F. Gualtieri, A. Tartaglia: Journal of the European Ceramic Society, 20 (2000) 9, 1409–1418, doi:10.1016/S0955-2219(99) 00290-3
- [11] D. Hršák, J. Malina, A. B. Hadžipašić: Mater. Tehnol., 39 (2009) 6, 225–227
- [12] C. Viti, American Mineralogist, 95 (2010) 4, 631–638, doi:10.2138/am.2010.3366
- [13] A. F. Gualtieri, C. Giacobbe, C. Viti: American Mineralogist, 97 (2012) 4, 666–680, doi:10.2138/am.2012.3952
- [14] P. Raschman, A. Fedoročková, G. Sučík: Hydrometallurgy, 139 (2013), 149–153, doi:10.1016/j.hydromet.2013.08.010
- [15] J. R. Günter, H. R. Oswald: Bulletin of the Institute for Chemical Research, Kyoto University, 53 (1975) 2, 249–255, [cited 2014-08-22], available from World Wide Web: <http://hdl.handle.net/2433/76601>
- [16] B. Plešingerová, K. K. Tkáčová, E. Turčániová: Transactions of the Technical University of Kosice, 4 (1994) 1, 79
- [17] G. W. Brindley, R. Hayami: Mineral Magazine, Pennsylvania, 35 (1965), 189–195



Zkušenosti s modernizací šachtových pecí pro výrobu žárovzdorných ostřív

LUKÁŠ TVRDÍK^{1)*}, LUCIE KERŠNEROVÁ¹⁾, KAREL LANG²⁾,

¹⁾*P-D Refractories CZ a.s., Nádražní 218, 57963 Velké Opatovice*

²⁾*Nám. Míru 660, 57963 Velké Opatovice*

**lukas.tvrdik@pd-group.com*

Pálené lupky z produkce P-D Refractories CZ a.s. mají dlouholetou tradici výroby a používání na středoevropském trhu se žáromateriály. Společnost P-D Refractories CZ a.s. si proto plně uvědomuje, že jejich zajištění zejména pro potřeby vlastní produkce jsou životně důležité stejně jako dodávky zákazníkům. V minulých letech došlo k zásadnímu technologickému posunu, plynofikaci agregátů.

Příspěvek popisuje transformaci otopného systému pecí na zemní plyn a diskutuje zkušenosti se změnou pálicího media. Zabývá se vlivem na technologii výpalu i charakteristické vlastnosti pálených lupků a jejich vývoj v posledních čtyřech letech.

Diskutována je problematika jemných podílů těženého lupku, který není vhodný pro výpal v šachtové peci, a maximalizace využití těchto dříve „nechtěných“ hald kvalitních jílovců. Příspěvek se zabývá také otevřením možností výroby ostřív se zvýšeným obsahem Al_2O_3 z podsítných podílů jílovce W super. Krátká diskuse je věnována také celkovému pohledu na trh žárovzdornými ostřív a jeho aktuální vývoj.

1. Úvod - jílovec, lupky, šamot

P-D Refractories CZ a.s. využívá dnes svého jediného ložiska v lokalitě Březinka, kde se těží zejména žárovzdorné jílovce kvality BVP a také využívá vrstvy které tento materiál doprovází v nadloží (s vyšším obsahem Fe_2O_3 a vyšší ztrátou žíháním) a podloží (s vyšším obsahem TiO_2 , tento však není dnes většinou dostupný).

V lokalitě Březinka těžba žárovzdorných jílovců započala kolem roku 1917 vyhloubením několika šachtic. Po provedení geologického průzkumu v letech 1956–1960 bylo ložisko roku 1961 otevřeno štolami a povrchovou těžbou. Povrchová těžba byla v roce 2000 přerušena a do roku 2009 byla prováděna pouze těžba důlní, kdy byla z důvodu vytěžení dobývacího prostoru ukončena (jako poslední hlubinná těžba těchto materiálů v ČR). V roce 2008 byly provedeny průzkumné vrty pro rozšíření dobývacích prostorů povrchové těžby a od roku 2009 je již jílovec těžen pouze povrchovým způsobem.

Povrchová těžba si vyžádala dobudování rotační sušárny s výkonem cca 3 t/hod situované v lomu Březinka, která využívá spaliny z kogeneračních jednotek vyrábějících elektrickou energii spalováním plynu ze skládky komunálního odpadu Březinka. Rotační sušárna slouží pro předsušení jílovců se zrnitostí do 30 mm, protože povrchová těžba má větší vlhkost (až 15 %) než dříve důlně těžený jílovec s 9 % vlhkosti. Rozšíření prostoru povrchové těžby bylo spojeno s výstavbou skládky komunálního odpadu Březinka II.



Mocnost kvalitního jílovce je 4-7 m, přičemž k zefektivnění využití ložiska a skrývkových poměrů byly z průzkumných vrtů vytvářeny oblasti nadložních a podložních jílovců s mírně kolísavým chemickým složením, které byly provozně odzkoušeny pro výrobu lupků a kamenů pro nižší teplotní aplikace.

V letech 1954 – 1960 bylo v lokalitě Březina (která je od dnešního ložiska Březinka vzdálena vzdušnou čarou cca. 2 km) vybudováno 8 šachtových pecí (později dobudovány další 4), které tvořily navazující provoz pro ložiska Anna a Nová jáma v Březině (tato ložiska byla vytěžena a uzavřena v 80. letech 20. století). Šachtové pece jsou dodnes využívány pro výpal kvalitních žárovzdorných ostrův. Hlavními produkty jsou dnes lupky kvality A111VS (dnes vyráběn z jílovců z Vyšehořovic) a B253BS. Tyto lupky jsou produkovány primárně k výrobě šamotových tvarovek v závodech P-D Refractories CZ.

Obsah Al_2O_3		Žárovzdornost		Obsah Fe_2O_3		Zdánlivá pórovitost	
%	písenná značka	min.	číselná značka	% max.	číselná značka	%	číselná značka
41	A	175	1	1,5	1	max.4	1
39	B	173	2	1,8	2	5-9	2
37	C	171	3	2	3	10-14	3
35	D	169	4	2,2	4	15-20	4
30	E	165	5	2,5	5	21-27	5
		158	6	3	6		
				3,5	7		

Tabulka 1. Pálené žárovzdorné jílové suroviny – Základní technické požadavky ČSN 72

2. Způsoby výpalu jílovců

Technologie výroby ostrův obecně (především výpalu) mohou být velmi rozdílné. V minulosti byly hojně využívány milíře (v kombinaci s palivem do vsázky), výpaly na roštu a další.

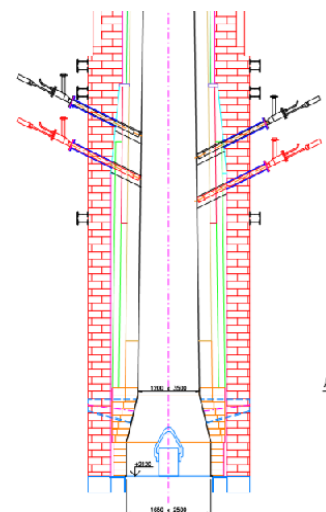
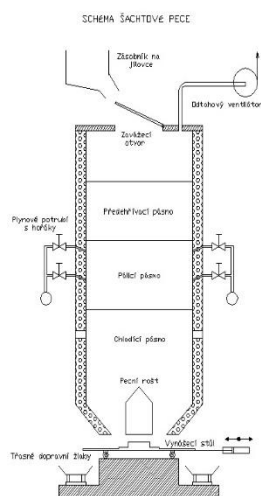
Ve většině případů jsou využívány stávající technologie a zkušenosti vycházející z výpalu vlastních surovin, které mohly být velmi specifické.

Nejrozšířenějším způsobem je výpal v rotačních pecích, tento dovoluje bezpečně dosáhnout velmi vysokých teplot, vysokých produkčních objemů, relativně vysoké stability produktu a především je možno dobře řídit vlastní výpal, včetně jednoduché automatizace. Nevýhodou (s přihlédnutím k vývoji cen energií v posledním období velmi závažnou) je relativně nízká tepelná účinnost a tím i vysoká měrná spotřeba energie oproti ostatním agregátům.

3. Technologie výpalu jílovců v P-D

3.1 Výhody a nevýhody výpalu v šachtových pecích

Divize 06 Pálení Anna je závod, který zajišťuje výpal a zpracování žárovzdorných jílovců a jeho roční produkce se pohybuje na úrovni cca 40 000 t. Mediem pro výpal vždy historicky byl generátorový plyn vyráběný na generátorech IGNIS zplyňováním hnědého uhlí. Hlavním cílem posledního období je změna paliva na zemní plyn z důvodu dosažení vyšších vypalovacích teplot, homogenizace výpalu a ekologické aspekty provozu hnědouhelného generátoru.



Obrázek 1. Schéma šachtové pece, pohled na výrobní závod a řez šachtovou pecí

Celkem je na D06 v Březině plně v provozu 6 šachtových pecí. Rekonstrukce a „přerod“ pecí, jejichž původní tělesa byla při rekonstrukci zachována byla zastřešena společností TVARCOM Brno a TPP Olomouc (Teplotechna průmyslové pece). Hořákové systémy pak dodávala rakouská společnost Unitherm Cemcon Feuerungsanlagen GmbH.

Roku 2019 byla do areálu přivedena plynová přípojka, která nahradila mazutovou kotelnu. První 3 pece byly plynofikovány v letech 2020 až 2022. Cílem vedení provozu je plynofikovat v budoucnu i zbývající 3 pece a zabezpečit úplný přechod na výpal zemním plynem.

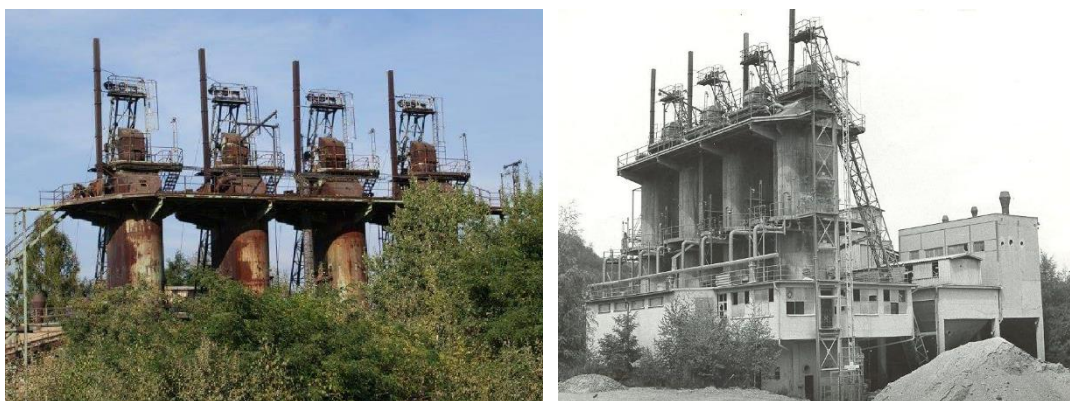
Velkou výhodou šachtových pecí pro výpal lupků je relativně nízká měrná spotřeba paliva (obzvláště ve srovnání s rotační pecí). Další výhodou je dlouhé zdržení materiálu v žárovém pásmu a tím pozitivní vliv na jeho mineralogické složení. Nespornou výhodou šachtových pecí je i možnost produkovat na výrobním závodě několik jakostních známek současně. Nevýhodu lze spatřovat v nutnosti zajištění prodyšnosti vsázky, což je zabezpečeno odříděním jemných podílů jílovce (tyto jsou však dnes s úspěchem kompaktovány za pomoci briketovacího lisu a následně vypalovány).

4. Výpal generátorovým plynem

Výpal generátorovým plynem je ve společnosti P-D Refractories CZ používán pro výpal žárovzdorných ostřiv již cca 70 let, jedná se tedy o lety prověřený, ale z hlediska dnešní doby již přežitý způsob výpalu. Nevýhodou generátorového plynu je značný obsah nečistot a vznik nebezpečných odpadů, které je třeba nákladně likvidovat. Proces zplyňování hnědého uhlí zabráňuje použití jakýchkoli bezpečnostních nebo řídicích prvků, které se po instalaci ihned zanesou dehetem. Systém řízení pecí je tak plně v rukou zkušených topičů bez možnosti analýzy procesu na základě jakýchkoli relevantních dat. Dalším negativem je nutnost provozovat a udržívat generátorovou stanici, jakožto přežitou technologii „muzeálního“ charakteru.



Nespornou výhodou výpalu generátorovým plynem však je způsob hoření, které probíhá na dlouhé dráze a, i díky obsahu nečistot, dochází k jeho postupnému vyhořívání uvnitř materiálové vsázky. Tato výhoda generátorového plynu se zdála v 70. a 80. letech minulého století zásadní, jelikož v jedné z divizí tehdejšího MŠLZ v závodě Mladějov na Moravě byly provozovány šachtové pece poměrně moderního designu, které byly postupně přebudovány z generátorového plynu na svítiplyn a později zemní plyn. Po posledním přechodu již byly tyto agregáty provozovány jen krátce, ale zkušenosti s výpalem byly veskrze negativní (výpal zemním plynem se zde nepodařilo tehdejšími technickými prostředky zvládnout). Tato situace vedla i k odsouzení, nebo zavržení přechodu na zemní plyn v závodě Březina.

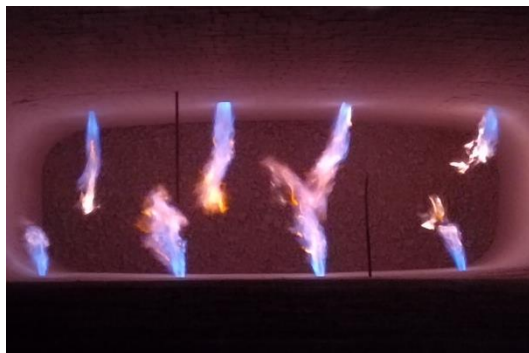
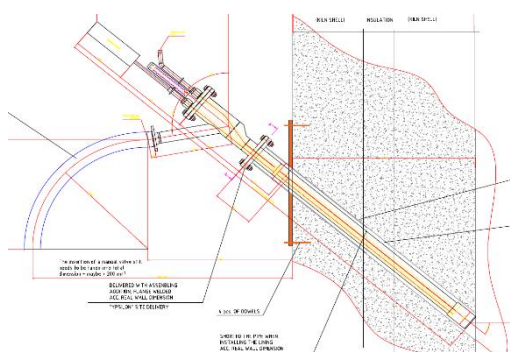


Obrázek 2. Šachtové pece v závodě Mladějov na Moravě dnes a v době provozu (dnes Muzeum)

5. Výpal zemním plynem

Mezi největší výhody zemního plynu patří jeho čistota, vysoká výhřevnost, možnost dosažení vyšších vypalovacích teplot a výrazné snížení měrné spotřeby paliva dodávaného do systému. V závislosti na vypalované surovině tak může dojít k nárůstu maximálního výkonu pece až o 50 % a výraznému snížení zmetkovitosti (procenta nedopalu). Zkušenosti z přechodu k výpalu zemním plynem potvrzují předpoklady, které byly zamýšleny při plánování přechodu na výpal tímto palivem.

Šachtové pece i přesto, že se jedná o důkladnou rekonstrukci, zůstávají v principu stejným zařízením. Tělesa rekonstruovaných pecí jsou zachována v původním designu z 50. let 20. století. Došlo však ke kompletní výměně izolačních a pracovních vyzdívek, které jsou koncipovány pro teploty výpalu až 1600°C, tak aby umožňovaly úspěšný a bezpečný výpal jakostí s obsahem Al_2O_3 až 48%, při dosažení nízké nasákavosti. Pece byly doplněny kompletním monitorováním rozložení teplot ve vertikální a dvou horizontálních řadách. Dále bylo doplněno automatické zavážení pecí včetně sledování hladiny pece a vážení dávkovaného materiálu.



Obrázek 3. Schematické zobrazení instalovaných hořáků Unitherm Cemcon a pohled na do pece v průběhu prvního zapálení (bez materiálu)

Pece jsou osazeny hořákovým systémem Unitherm Cemcon, který je navržen tak, aby byl schopen pracovat v podstechiometrickém (cca 50%) množství primárního spalovacího vzduchu, přičemž zbytek vzduchu potřebný pro spalování je přisáván spalinovým ventilátorem přes vsázku a slouží tak i jako vzduch chladicí. Tímto způsobem je simulováno „nedokonalé spalování“ a plamen je roztažen do vsázky tak, aby nedocházelo k lokálnímu přehřívání v místě hořáků a nedopálení materiálu uvnitř vsázky. Topný systém je v souladu s dnešní dobou vybaven řídicím systémem, který umožňuje plnou kontrolu nad procesem výpalu, včetně archivace a potenciální automatizace.



Obrázek 4. pohled na automatické zavážení pece (vlevo) Hořákový systém (vpravo)

U poslední z doposud rekonstruovaných pecí již došlo na základě předchozích zkušeností k mírným modifikacím (např. hořákový systém byl rozdělen do dvou sekcí, které umožňují samostatné řízení příkonu).

Ze zkušeností s provozem plynofikovaných pecí vyplývá, že v důsledku modernizace došlo ke:

- zvýšení maximálních vypalovacích teplot
- zvýšení homogenity žárového pásma
- významnému snížení zmetkovitosti
- významnému snížení měrné spotřeby paliva



6. Výroba nových jakostních známek - potenciál pro budoucnost

V současnosti je ve světě řada výrobců žárovzdorných ostřiv, jejichž produkty jsou velmi zajímavé z technologického i ekonomického hlediska. P-D Refractories CZ a.s. se řadí mezi významné producenty těchto materiálů v regionu střední Evropy. V současné době produkuje přibližně 40 tis. tun žárovzdorných ostřiv ročně, z čehož přibližně 50% sama zpracovává a vyváží v podobě tvarových i netvarových staviv do celého světa.

Výroba ostřiv je soustředěna především na hutná, „jednosložková“ ostřiva, ale pro budoucnost se jeví jako mimořádně perspektivní „kombinovaná“ ostřiva s proměnlivou mikrostrukturou (především mineralogickým složením). V minulých letech prošla tato ostřiva důkladným vývojem a byla připravena v podobě užitných vzorů vhodných k produkci. Jedná se o velmi zajímavý moment na současném trhu z žárovzdornými ostřivy. Možnost přípravy ostřiv s obsahem Al_2O_3 na úrovni 45–50% se ukazuje poměrně perspektivní prostor pro přípravu materiálů s velmi dobrým poměrem tzv. „value for money“. Tomuto směru nahrává také současná problematická situace na trhu s ostřivy (především bauxit a korundy) je ovlivňována situací v Číně. Nedostatek magnezie se projevuje substitucí vysocehlinitých materiálů, kterých se potom na trhu nedostává. Přísnější čínská opatření na ochranu životního prostředí, včetně nového zákona o ochraně životního prostředí a zvýšených nákladů na dopravu, ovlivnila ceny. Zvýšení bylo způsobeno převážně klasickou kombinací růstu poptávky a nedostatku nabídky v životně důležitých surovinách.

Tyto produkty však vyžadují investiční náklady, cílem společnosti P-D Refractories CZ a.s. je proto také doplnění linky přípravy pracovních hmot pro jejich přípravu a homogenizaci. Stále aktuální je také vývoj izolačních ostřiv, protože izolační ostřiva jsou vyráběna v poměrně úzkém sortimentu.

Izolační ostřiva jsou proto dalším ze směrů, kterými se snažíme vydat. Problematika výroby izolačních ostřiv v šachtových pecích je však velmi náročná a jak ukázaly testy v posledních obdobích, je při využití šachtových pecí jako pálicích agregátů vyloučeno používání vyhořívajících přísad. V případě jejich použití, je totiž téměř nemožné kontrolovat žárové pásmo a dochází k neřízenému vyhořívání v celém průřezu pece.

Proto se v P-D Refractories CZ a.s. plně soustředíme na vývoj právě těchto materiálů, které by vycházeli zejména z dostupných surovin a byly páleny na šachtových pecích Divize 06.

Jedním z hmatatelných úspěchů modernizace šachtových pecí je úspěšné zavedení nové jakostní známky A111VSSP, která se vyznačuje hodnotou zdánlivé pórovitosti do 2,5 % s nulovou objemovou změnou stanovenou při 1400 °C.



Obrázek 5. Podélné řezy briket funkčních vzorků materiálů s obsahem Al_2O_3 nad 45%

7. Závěr

Zkušenosti, které společnost P-D Refractories CZ a.s. získala v průběhu desítek let výroby žárovzdorných ostřiv se podařilo plně přenést do modernizace šachtových pecí. Vzhledem k tomu, že není mnoho společností, které jsou schopny dodavatelským způsobem řešit výstavbu šachtových pecí pro námi vyžadované vysoké vypalovací teploty, bylo nutné dosáhnout výsledku významnou technologickou kooperací mezi dodavatelem a zákazníkem.

Lze konstatovat, že přes technické nejistoty a některé nutné kompromisy vynucené použitím původních pecních těles, bylo dosaženo velmi dobrých výsledků a celá technologie je zcela funkční a odpovídá požadavkům na kvalitu produktu, možnosti řízení i potenciální budoucí rozvoj výrobního portfolia. Výroba páleného lupku je lety prověřená technologie a dalo by se říci, že už není nutné se záležitostmi okolo výpalu zabývat, ale opak je pravdou.

7.1 Současné trendy rozvoje surovinové základny lze shrnout do následujících bodů:

- maximální využití zásob → briketizace a aditivace podsítných jílovců
- příprava směsných ostřiv → s vyšší užitnou hodnotou
- příprava lehčených ostřiv
- další etapy modernizace pálicích agregátů

Literatura

- [1] KONTA, Jiří. Keramické a sklářské suroviny. Praha: Univerzita Karlova, 1982, 364 s.
- [2] TOMÁNEK, Vladimír. Žárovzdorné lupky a technologie jejich úpravy. Praha: Sdružení kamenouhelných dolů Kladno, 1959, 248 s.
- [3] L. Tvrdík, K. Lang, L. Keršnerová, P. Kovář, L. Nevřivová: Nové lupky z produkce P-D Refractories CZ a.s.; Suroviny 2018 Praha, 9.-10. 10. 2018 Praha, Sborník abstraktů SUROVINY 2018 - Silikátová společnost ČR, ISBN 978-80-02-02812-3
- [4] D. Všianský, K. Lang, L. Nevřivová: Problematika stanovení obsahu a složení amorfní fáze v mullitických ostřivech; Suroviny 2018 Praha, 9.-10. 10. 2018 Praha, Sborník abstraktů SUROVINY 2018 - Silikátová společnost ČR, ISBN 978-80-02-02812-3



Topaz jako potenciálně využitelná surovina získávaná při úpravě lithných slíd

FRANTIŠEK PTICEN^{1)*}, FRANTIŠEK LAUFEK¹⁾, KAREL LANG²⁾, PETR BOHDÁLEK¹⁾

¹⁾Česká geologická služba Praha st.p., prac. Praha-Barrandov, Geologická 6

²⁾nám. Míru 660, 57963 Velké Opatovice

*frantisek.pticen@geology.cz

V předloženém příspěvku je prezentováno zastoupení topazu v nemagnetickém podílu po oddělení semikoncentrátu lithné slídy zinnwaldit, jeho gravitační získávání a vlastnosti minerálu topazu při zahřívání, důležitých pro jeho rozklad a uvolňování fluóru, jako jedné z doprovodných surovin potenciálně využitelných z lithných hornin a možnosti jeho použití v žáruvzdorném průmyslu. V práci jsou uvedeny směsi koncentráту topazu a topazového písku s nízkoalkalickým, vysoce hlinitým kaolinem po jejich kalcinaci na teplotu 1370°C při výrobě žároostřiva s vysokým obsahem mullitu.

1. Úvod

Je všeobecně známo, že **lithium**, nezbytné nejen pro výrobu autobaterií, ale s prudkým uplatněním i v dalších moderních, čistých technologiích a výrobcích zaměřených na získávání energie se nachází v naší krásné zemi na Cínovci v Krušných horách na velkém ložisku položeném asi ze 2/3 v ČR a 1/3 v Německu. V podobě **lithné slídy** zinnwaldit tvoří asi 1/3 greisenové horniny, přitom průměrná kovnatost se zpravidla uvádí 0,25 hmot. % Li v tuně horniny. Nachází se ve velkých hloubkách a mělo by se tak dobývat hlubinným způsobem. Kromě hlubinných zásob na Cínovci jsou dalším, ale výrazně menším zdrojem Li i odkaliště po výrobě Sn a W, kde však je výtěžnost koncentráту zinnwaldidu nižší než v primární hornině. Dosud málo diskutovaným zdrojem Li jsou i různé granity a silikátové horniny získávané povrchovým způsobem (např. živce, kaoliny atd.) a také Li obsažené v desítkách ppm v solankách a minerálních vodách.

O tom jak a kolik se získá koncentráту lithné slídy, maximálně však v množství asi 25-33 hmot.% původní horniny Cínovec, jaké bude mít Li-slída vlastnosti (např. jak se bude ultra jemně mlít, kolik bude mít fluóru nejen ve své mřížce, ale i z doprovodných minerálů jako je topaz a fluorit, které se na slídu nalepí anebo s ní tvoří srostlice), jak bude ovlivňovat i metalurgický proces konverze Li-slídy na Li₂CO₃ v Česku či LiOH nebo LiF v Německu a dokonce jak bude či nebude výroba lithného produktu zatěžovat životní prostředí emisními plyny rozhoduje už technologická úpravy suroviny, tj. **způsob získávání koncentráту lithné slídy** s obsahem Li alespoň 1 hmot.%, resp. až max. asi 1,6 hmot.% a jeho užité vlastnosti (např. reaktivita, elasticita atd.). Zároveň výroba dobře upraveného koncentráту Li-slídy by měla být levná či alespoň ekonomicky únosná a také ekologicky nezávadná, včetně bezpečného uložení doprovodných a nevyužitých surovin a produktů.



Dosud známé a prosazované technologie úpravy primární suroviny Cínovec nebo sekundární suroviny z odkališťev Německu a Česku však tuto základní tezi však nesplňují. Alternativní patentovaná metoda ČGS jak pro primární horninu, tak i pro sekundární využitelný produkt z odkaliště přináší kromě výrazných ekonomických výhod i bezemisní možnost konverze vytěkaného LiCl na Li_2CO_3 v případě kombinace úpravy podle ČGS a finální produkce podle firmy TVAR COM Brno, kdy výhodně před upravený semikoncentrát Li-slídy v zrnitostní frakci například cca 0,1-2 mm (nebo až 4 mm) s obsahem Li kolem 1 hmot.% se bez nutnosti jejího ultra jemného mletí zahřívá s malým přídavkem CaCl_2 , pro výtěžnost Li ve výhodném poměru 80 hmot.% koncentrátu Li-slídy a 20 hmot.% CaCl_2 , za vzniku při teplotě cca 1400-1450°C pěnového skla jako hlavního průmyslově využitelného produktu (výborný izolační materiál) a vedlejšího produktu po vytěknání LiCl a rafinaci jako Li_2CO_3 . V podstatě bezodpadová technologie nezatíží okolní přírodu emisními plyny typu CO_2 a SO_2 , ale i Hg, As apod. z aditiv (vápenec, energosádrovec) jako je tomu v případě oficiálně navržených technologií. Nebezpečné může být i ukládání odvodněných bezlithných kalů nebo kousků placek po filtraci a sušení na výsypky v jemném, semletém stavu, které ve styku s kyselými vodami a dešti Krušných hor mohou být časovaná bomba.

Základem efektivní výroby semikoncentrátu Li-slídy zinnwaldit je opakovaná suchá kaskádová magnetická separace se vznikem až 2/3 **nemagnetického podílu** bohatého na další doprovodné a využitelné minerály typu **topazu**, fluoritu, kasiteritu, wolframitu a scheelitu, columbitu apod. Tento sekundární zdroj využitelných silikátů, sloučenin fluóru, minerálů cínu a wolframu a vzácných prvků si můžeme představit jako **sekundární ložisko surovin** se všemi zákonitostmi a podmínkami pro těžbu a úpravu zcela chemicko-mineralogicky odlišných typů surovin. Základem pro jejich rozdělení (separaci) je většinou jejich rozdílná specifická hmotnost (hustota) a různá síla zmagnetizování. Minerály zastoupené v nemagnetickém podílu po 1. suché magnetické separaci lze rozdělit buď klasickým tříděním v suspenzi na vibračním splavu, nebo progresivně, za sucha, vzduchem, na lehký podíl obsahující po suchém gravitačním třídění minerály s hustotou pod cca 2,8-3,5 g/cm³ (například křemen a živce s hustotou kolem 2,60, ale podle rychlosti proudění třídícího vzduchu například fluorit (hustota 3,1–3,2 g/cm³), a topaz (h. 3,5–3,6 g/cm³) a těžký podíl obsahující těžké minerály cca nad 3,5 g/cm³, například scheelit (h. 6,1 g/cm³), kasiterit (h. 6,8–7,1 g/cm³), srostlice wolframitu (h. 7,1–7,5 g/cm³) případně i další těžké vzácné minerály. Důležité je v tomto technologickém kroku úpravy oddělit silikátové produkty od minerálů fluóru (zinnwaldit (až 5 % F), topaz (10-17 % F, CaF_2 (nad 42 % F))), které jsou nepřipustné pro všechny vypalovací procesy v keramickém a sklářském průmyslu bez zabezpečení odlučovače fluóru. V lehkém podílu se Li-slída zinnwaldit a těžký minerál wolframit nalepený na tabulkách slídyse dají oddělit v proměnlivém magnetickém poli v magnetickém podílu a topaz a fluorit v nemagnetickém podílu při jiné rychlosti proudění vzduchu od křemene a živce



opakovaným vzduchovým tříděním nebo v suspenzi na vibračním splavu. Současně lze v těžkém podílu separovat i vzácné minerály.

2. Nemagnetický podíl lithné horniny jako zdroj topazu

Velké množství doprovodných a potenciálně průmyslově využitelných surovin, vznikajících z původní lithné primární horniny Cínovec v **Krušných horách**, v zrnitostní frakci například 0,1–2 mm, resp. i až cca 3–4 mm **v nemagnetickém podílu** po opakované suché magnetické separaci, představuje potenciálně významný zdroj pro technologickou úpravu a výrobu vysoce hlinitého, žáruvzdorného a abrazivního aluminosilikátu **topazu** $\text{Al}_2\{\text{SiO}_4(\text{F},\text{OH})_2\}$ se zvýšeným podílem fluóru a **fluoritu** (CaF_2) pro výrobu HF. Počítá se také s využitím rudy cínu – kasiteritu, wolframu (scheelitu (CaWO_4)) popř. i srostlic s wolframitem ($(\text{Fe},\text{Mn})\text{WO}_4$) zastoupeným hlavně v magnetickém podílu (slídkě) a také vzácných minerálů tantalitu, columbitu, molybdenitu, galenitu, sfaleritu, chalkopyritu apod.. Využití uvedených minerálů, kromě stavebních křemenných písků a draselno-sodného živce, v nemagnetickém podílu lithné greisenizované horniny Cínovec představuje perspektivní zdroj zajímavých surovin a také možnost celkového snížení nákladů na výrobu lithia, resp. Li_2CO_3 .



Obrázek 1. Granit Cínovec, frakce 0,2-3,0 mm(foto T.Sidorinová)

Podobně jako v Krušných horách je možné získat koncentrát **topazu** (při uvažované roční těžbě suroviny Cínovec nad 2 milióny tun/rok to představuje 100–200 tis. tun koncentrátu topazu) i z **jihomočeských granitů** (např. ložisko Homolka), které mohou mít sice podobné chemické složení, zkráceně a zjednodušeně $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ s určitým množstvím fluóru F v mřížce, ale i s odlišnými fyzikálně-technologickými vlastnostmi /viz dále/, které však mohou mít zásadní vliv na jeho využitelnost v průmyslu. Jeho získávání je opět založeno na gravitačním suchém či vibračním splavu v suspenzi podle rozdílné hustoty topazu a ostatních balastních silikátových minerálů, včetně fluoritu CaF_2 . V naší práci v kapitole o zahřívání topazu, které je důležité pro uvolnění fluóru a jeho získávání, včetně návrhu využití topazu $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ pro výrobu sloučenin hliníku, žáruvzdorného mullitického ostřiva s obsahem cristobalitu kolem cca 15 hmot.% anebo s minimálním obsahem cristobalitu, pro výrobu abraziva,



s využitím rozloženého SiO_2 k průmyslovým aplikacím apod. uvádíme určité fyzikálně-technologické a zřejmě i chemické rozdíly obou typů topazu.

Na obrázku 1 je uveden mikrosnímek z optického mikroskopu granitové horniny Cínovec, v tabulce 1 pak příklad mineralogického složení primární horniny Cínovec a sekundárního produktu z odkaliště Cínovec. V tabulce 2 je mineralogické složení nemagnetického podílu s obsahem topazu ze strukturního vrtu CS-1 Cínovec podle metráží, vzorku CNJ z jižní části ložiska a dalších archivních vzorků greisenové horniny.

Tabulka 1. Příklad mineralogického složení primární horniny greisen Cínovec a sekundárního odpadního produktu z odkaliště po výrobě Sna W

Označení vzorku metráž	křemen %	plagiokla s %	K-živec %	zinnwaldit %	topaz %	fluorit %	muskovit %	kaolin. %
Cínovec hornina greisen	67,0	0,5	0,5	25,5	5,5	0,5	0,5	
Cínovec sekundár.odkal.	65,0	4	4	19,0	3	1	4	

Tabulka 2. Difrakční mineralogická analýza v hmot. % nemagnetického podílu Cínovec po první SMS (F. Laufek et al.)

Označení vzorku metráž	křemen %	plagioklas %	K-živec %	zinnwaldit %	topaz %	fluorit %	kaolinit %	kasiteri t %
vrt CS-1 35,3 m NEM S	93,5	1,0		1,0	3,5	0,5		0,5
vrt CS-1 42,8 m NEM S	76,5	2,0		12,0	5,5	3,0	1,0	
vrt CS-1 137,4 m NEM S	90,0	1,0		3,0	5,5	0,5		
vrt CS-1 149,2 m NEM S	93,0	1,5		1,0	4,0			0,5
vrt CS-1 160,5 m NEM S	77,0			1,0	20,5	0,5	1,0	
vrt CS-1 193,5 m NEM S	44,5			1,0	48,5	1,0	5,0	
CNJ-1 NEM S	75,0	10,0	2,5	2,0	9,5	0,5	0,5	
CNJ-2 NEM S	76,0	2,0	3,0	5,0	8,0	3,0	1,0	2,0
C 84 NEM S 2x	86,0	1,0	1,0	1,0	9,5	0,5	0,5	0,5
Cínovec drť NEM S	88,0	0,5	0,5	2,0	8,5	0,5		
Cín.drť 0,1-0,5 mm	84,0		2,0	1,0	12,0	0,5	0,5	
C 85 č.10 NEM S 1x	69,0	13,0	9,0	4,0	4,0	1,0		
C 85 č.10 NEM S 2x	69,0	13,5	8,5	4,0	4,0	1,0		
C 85 č.8 NEM S 1x	77,0		1,0	9,0	10,0	1,0	0,5	1,5
C 85 č.8 NEM S 2x	88,5			2,0	8,0	1,0		0,5

Průměr.hod. cca 10 hmot. %

S – suchá, pasová magnetická separace při 0,8–1 Tesla, NEM – nemagnetický podíl, plagioklas (použit strukturní model albitu), K-živec (použit strukturní vzorek mikroklinu).



Na obrázku 2 je koncentrát topazu získaný po separaci v těžké kapalině o hustotě nad $3,3 \text{ g/cm}^3$ s obsahem až 92 hmot.% minerálu topazu. Na obrázku 3 je těžký podíl (TP) z gravitačního vibračního splavu a na obrázku 4 pak jeho nemagnetický podíl (NEMAG) s koncentrací topazu asi 39 hmot.% po první separaci. Je na nich vidět i fialový fluorit. Na obrázku 5 je opticky znázorněn topazový písek v lehkém podílu (LP) splavu s koncentrací topazu, resp. se ztrátami asi 11 hmot.%. Jeho opakovaná gravitační úprava by tak mohla celkově přinést z nemagnetického podílu Cínovec téměř 50 hmot.% topazu. Na obrázcích 6 a 7 je již jihočeský granit Homolka. Tvoří ho především sodný živec.



Obrázek 2. Topaz koncentrát Cínovec, TP nad $3,3 \text{ g/cm}^3$, 98 hmot.% topazu, frakce 0,1-0,5 mm



Obrázek 3. Granit Cínovec, splav TP, frakce 0,1-0,5 mm



Obrázek 4. Topaz Cínovec splav TP, NEMAG, 39 hmot.% topazu, frakce 0,1-0,5 mm



Obrázek 5. Topaz+křemen, Cínovec splav, LP, NEMAG, 11 hmot.% topazu, frakce 0,1-0,5 mm



Obrázek 6. Granit Homolka, frakce 0,1-0,5 mm



Obrázek 7. Granit Homolka, frakce 0,1-3,0 mm

3. Úprava nemagnetického podílu a získávání koncentráту topazu

Surovina Cínovec obsahující lithnou slídu byla po nadrcení a hrubém mletí nejčastěji ve frakci 0,1-2 mm nejprve podrobena suché magnetické separaci (SMA) na bubnu pasového kontinuálního magnetu Sollau při indukci magnetického pole 0,8–1,0 Tesla a oddělen tak první **semikoncentrát lithné slídy** jako magnetický podíl a balastní silikátové minerály, včetně fluoritu a kasiteritu jako nemagnetický podíl. Nový navržený způsob oddělování těžkých minerálů z lithné horniny a koncentráту lithné slídy lze aplikovat i na suchou vzduchovou **separaci nemagnetického podílu**, bohatého na velmi těžký kasiterit. V tabulce 3 jsou uvedeny názorné příklady vytváření koncentrátů, včetně topazu postupným, kaskádovým suchým tříděním na zařízení ZIC-ZAG, kdy se například při rychlosti proudění vzduchu, resp. objemu vzduchu 12 m³/hod. se koncentruje topaz v lehkém podílu (FG) a kasiterit v těžkém podílu



(GG). Po získání zinnwalditové lithné slídy v LP i TP v magnetickém poli se topaz při jiné rychlosti proudění vzduchu získává z nemagnetické směsi křemen, fluorit a topaz zase v těžkém podílu (GG). Postupně lze získat 20 až 90 hmot.% topazu v koncentrátu podle počtu stupňů třídění a samozřejmě vstupním obsahu topazu.

Tabulka 3. Příklad gravitačního vzduchového třídění suroviny greisen Cínovec C 19 č. B 58205 na zařízení ZIC-ZAG (ALPINE-HOSOKAWA) v zrnitostní frakci 0-2 mm

vzorek	Si	Al	Ca	Fe	Mn	Zn	Rb	Sn	W
	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
B 58 205	269 084,91	64 926,08	8 906,76	32796,97	2 824,00	407,63	3 338,58	4 711,00	579,92
B1 FG	272 718,54	74 610,39	10 627,30	37905,31	3 272,00	517,17	4 082,46	1 742,00	185,82
B1 GG	329 859,13	27 308,85	1 017,74	11658,09	944	120,7	934,07	4 839,00	885,39
B2 FG	265 999,52	70 637,36	10 425,11	33191,32	3 003,00	428,57	3 507,85	1 467,00	105,82
B2 GG	362 617,50	13 376,52	<LOD	3 627,69	241	30,76	420,33	4 628,00	914,81

Vzorek	Rychlost vzduchu	Zinnwaldit	Křemen	K-živec	Albit	Kassiterit	Wolframit	Topaz	Fluorit	Kaolinit
B 58205		23	61		1	3		10,5	1	0,5
B1 FG	12 m ³ /hod	30	52		1	2,5		13	1	0,5
B1 GG		6	79		1	7		7		
B2 FG	20 m ³ /hod	26,5	58		1	2		11	1	0,5
B2 GG		2	73,5		1	19	0,5	4		

Zároveň tabulka 3 uvádí chemické složení tříděných zrnitostních frakcí greisenové suroviny Cínovec, kde je například vidět výrazný rozdíl v obsahu Al₂O₃ s koncentrovaným topazem Al₂O₃.SiO₂ v FG, včetně lithné slídy indikované obsahem měřeného Rb a naopak v těžkém podílu GG pak zvýšenou koncentrací sloučenin Sn a W.

4. Vlastnosti topazu po zahřívání

V práci je studován **topaz** Al₂{SiO₄(F,OH)₂} s obsahem 10-17 hmot.% fluóru F získaný z nemagnetického podílu granitů z Krušných Hor (Cínovec) a jihočeských granitů (Homolka). Jde o velmi rezistentní minerál, tepelně velmi odolný. Na rozdíl od bohatých zdrojů topazu jako doprovodné suroviny při úpravě a získávání koncentrátu lithné slídy v Krušných horách (Cínovec) je ten jihočeský méně tepelně odolný, což může být technologicky výhodné pro jeho rozklad, zpracování a využití.

Výzkum topazu jako abraziva, zdroje pro výrobu hlinitých a křemičitých sloučenin a vysoce žáruvzdorného materiálu (ostriva) s obsahem chemicky, tepelně i mechanicky rezistentního minerálu mullitu nad 70 hm. % v naší technologii je teprve na začátku.

V tabulce 4 je uvedeno mineralogické složení těžkého podílu za sucha získaných nemagnetických podílů v zrnitostní frakci 0,1-2 mm granitu Cínovec z vrtu CS-1, metráž 160,5 metru a Homolka TBH 220 po separaci v těžké kapalině o hustotě 2,96 g/cm³ a 3,3 g/cm³. Z tabulky je zřejmé, že řada lehkých minerálů



(např. křemen, živec, a dokonce i muskovitická slída) tvoří s topazem srostlice anebo jde o stržený podíl. Topaz je ve srostlicích stržen i do lehčího podílu 2,96–3,3 g/cm³ (až 30 hm. %).

Tabulka 4. Chemické a mineralogické složení těžkých minerálů nemagnetického podílu Cínovce vrtu CS-1, 160,5 m

Označení vzorku a metráž	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	K ₂ O	F
vrt CS-1 160,5 m NEM S nad 3,3	36,3	51,6	0,15	0,0	2,0	0,0	10,0

Označení vzorku metráž	křemen %	plagioklas %	K-živec %	zinnwaldit %	topaz %	fluorit %	kaolinit %
vrt CS-1 160,5 m NEM S, TP nad 3,3 g/cm ³	6,0				92,0	1,5	0,5

Vzorek směs křemen+topaz(topazový písek)(0,1-0,5 mm) LP 2,96-3,3 g/cm³

Označení vzorku a metráž	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	K ₂ O
vrt CS-1 160,5 m NEM S 2,96-3,3 g/cm ³	87,11	11,69	0,17			0,20

Označení vzorku metráž	křemen %	plagioklas %	K-živec %	zinnwaldit %	topaz %	fluorit %	kaolinit %
vrt CS-1 160,5 m NEM S,	77,0			1,0	20,5	0,5	1,0

Tabulka 5. Difrakční mineralogická analýza koncentráту jihočeského topazu Homolka o hustotě nad 3,3 g/cm³ a 2,96-3,3 g/cm³

Vzorek	křemen	topaz hm.%	apatit	kassiterit	Na-Ca živec	muskovit
J TBH 220, TM nad 3,3 g/cm ³	7,5*	92	cca 0,2	cca 0,3		
J TBH 220, TM 2,96–3,3 g/cm ³	11*	30*	37,5		5*	16,5*

*srostlice nebo stržený podíl (?)

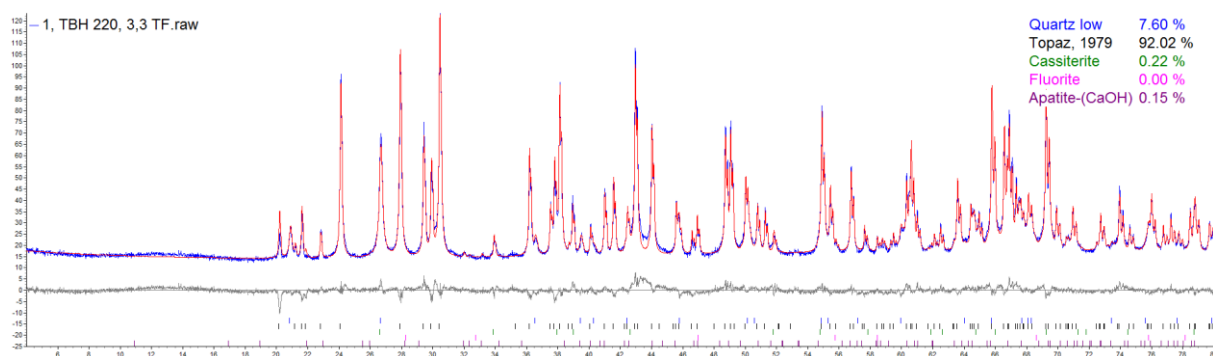
Hlavní koncentrát o hustotě minerálů nad 3,3 g/cm³ vzorku TBH 220 obsahuje až 92 hm. % topazu. Koncentrát se zvýšeným obsahem apatitu (37,5 hm. %) o hustotě minerálů 2,96–3,3 g/cm³ obsahuje ve srostlicích až 30 hm. % topazu. Z výsledků je zřejmé, že je třeba před separací těžkých minerálů vzorky nemagnetického podílu získaného z jihočeských granitů vhodně delaminovat k rozbití srostlic topazu s balastními minerály a jeho uvolnění.

V další části technologické práce jsou uvedeny XRD difraktogramy původních a zahříváných vzorků koncentrátů topazu z jižních Čech a z Cínovce v Krušných horách. Byla provedena semikvantitativní fázová analýza, nebyl stanoven podíl amorfní komponenty. Z nich je patrný rozdíl mezi oběma typy koncentrátů s přibližně stejným obsahem topazu (cca 92 hm. %). Topaz z Homolky (TBH 220) se rozkládá (reaguje při zahřívání) při nižších teplotách než topaz z Cínovce (označen C). Rovněž obsah fluóru v jihočeském topazu se z prvních analýz se zdá nižší než v případě topazu z Cínovce (cca o 2-4 hmot.%).

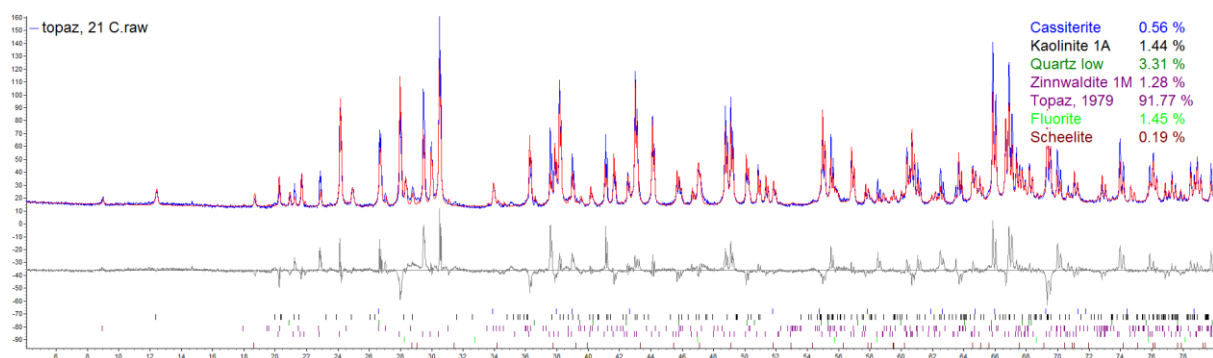
Například po zahřátí na 1000 °C po dobu 1 hodiny zbývá u vzorku z Homolky TBH 220 asi 82,4 hm. % nezreagovaného topazu, v případě vzorku koncentráту topazu z Cínovce to je cca 92,9 hm. %. Při



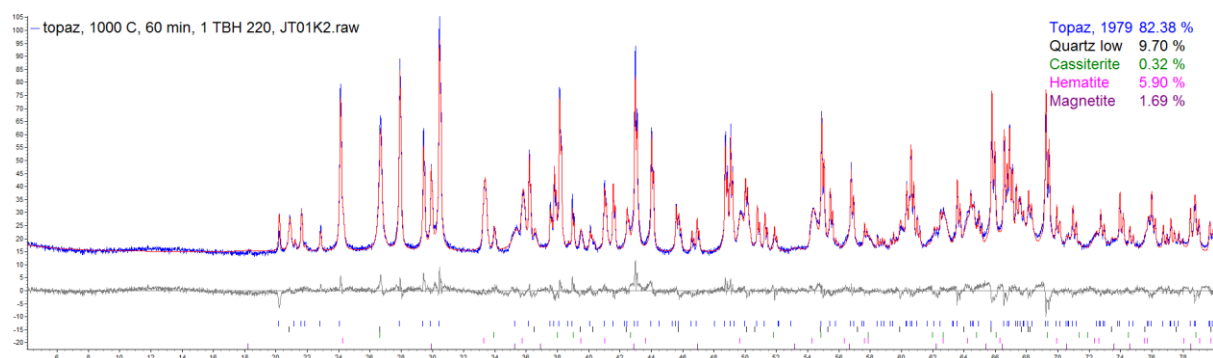
zahřívání na ještě vyšší teplotu 1100 °C po dobu 1 hodiny obsahuje koncentrát z Homolky jen asi 12,9 hm. % topazu, kdežto koncentrát z Cínovce při stejných podmínkách ještě 29,1 hm. % topazu. Rovněž množství vytvořeného mullitu při teplotě 1100 °C je vyšší u vzorku koncentráту topazu z Cínovce. Pro tyto dynamické zkoušky zahřívání topazu s cílem zjišťování průběhu uvolňování fluóru by bylo vhodné doplnit laboratoře v ČGS v oddělení difrakční mineralogické analýzy o vysoko teplotní XRD komůrku.



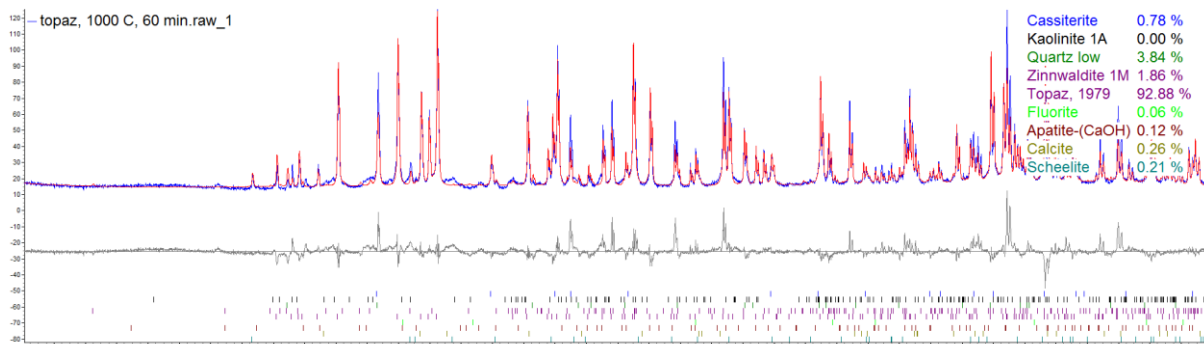
Obrázek 12. Difraktogram těžkého podílu nad 3,3 g/cm³ koncentráту topazu z Homolky.



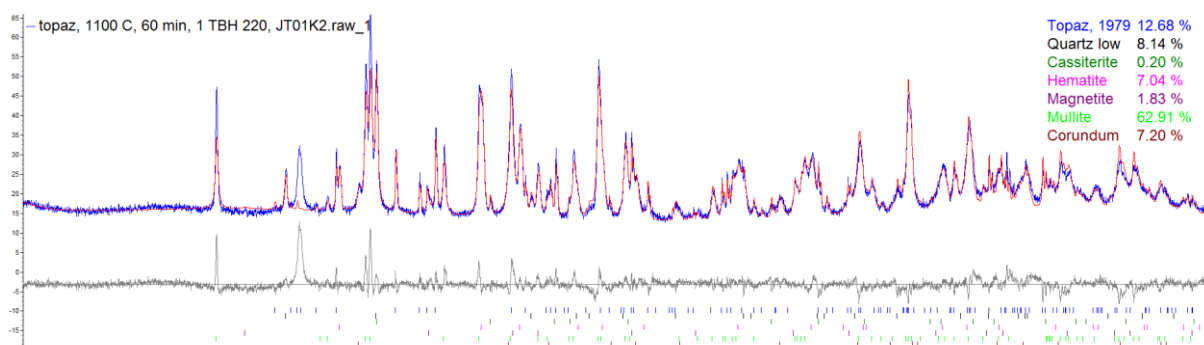
Obrázek 13. Difraktogram těžkého podílu nad 3,3 g/cm³ koncentráту topazu z Cínovce.



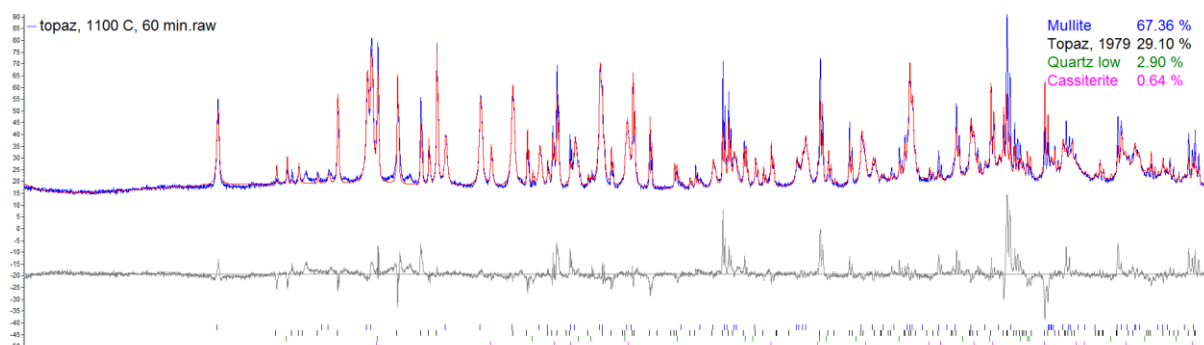
Obrázek 14. Difraktogram těžkého podílu nad 3,3 g/cm³ koncentráту topazu z Homolky po zahřátí na 1000 °C/hod.



Obrázek 15. Difraktogram těžkého podílu nad 3,3 g/cm³ koncentráту topazu z Činovce po zahřátí na 1000 °C/hod.



Obrázek 16. Difraktogram těžkého podílu nad 3,3 g/cm³ koncentráту topazu z Homolky po zahřátí na 1100 °C/hod.



Obrázek 17. Difraktogram těžkého podílu nad 3,3 g/cm³ koncentráту topazu z Činovce po zahřátí na 1100 °C/hod.

5. Příklad využití topazu v žáruvzdorném průmyslu

Příkladem potenciálního využití koncentráту topazu nebo směsi křemene a topazu (nemagnetický podíl Činovec s asi 20 hmot. % topazu jako topazový písek) ve vysoce žáruvzdorném mullitickém nebo kyselém šamotu je kalcinovaná směs s nízkoalkalickým kaolinem s vysokým obsahem Al₂O₃. Topaz zjednodušeně Al₂O₃.SiO₂ je nositelem vysokého obsahu Al₂O₃, což je žádaný oxid v žáruvzdorných směsích. V tabulce VI jsou uvedeny tyto směsi vždy v poměru 50:50 s kaolinem ve srovnání se samotným kaolinem KN 83 a v tabulce VII je pak kalcinovaný produkt se žádaným vysokým obsahem



vytvořeného chemicky i mechanicky rezistentního, žáruvzdorného sekundárního mullitu (77,2 hmot. %), včetně kalcinovaného kyselého šamotu.

Tabulka 6. Vlastnosti žáruvzdorných směsí před výpalem.

Obsah (hmot. %) po přežahu	Kaolin KN83	Topaz+kaolin	Křemen+topaz+kaolin
SiO ₂	53,72	45,36	69,31
Al ₂ O ₃	44,00	52,30	29,07
Fe ₂ O ₃	0,43	0,41	0,35
TiO ₂	1,12	0,59	0,56
CaO	0,10	0,78	0,23
MgO	0,03	0,03	0,01
K ₂ O	0,33	0,25	0,21
Na ₂ O	0,08	0,08	0,05

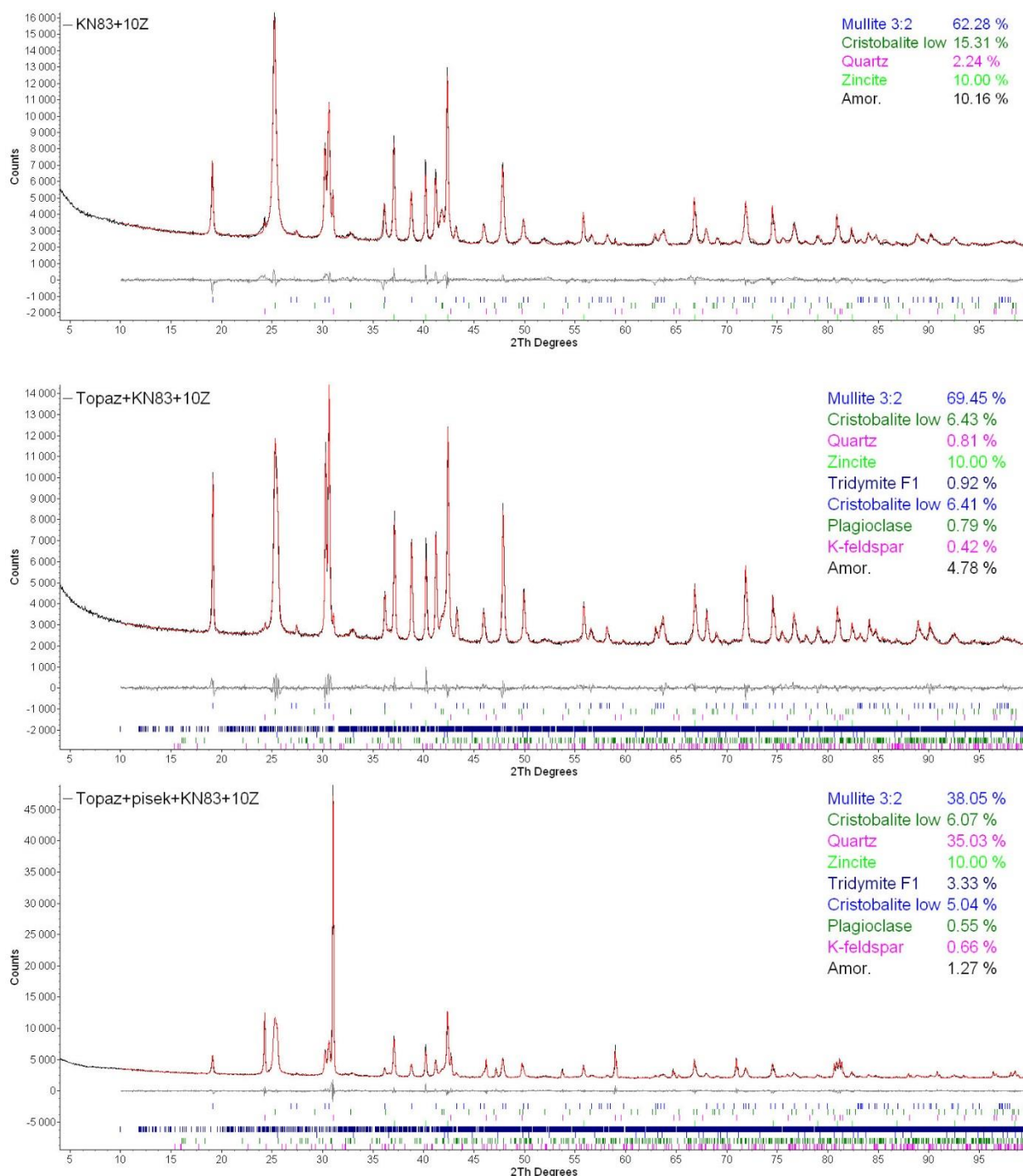
Tabulka 7. Mullitická šamotová ostřiva z kaolinu a jeho směsi s topazem a kyselý šamot po výpalu.

Kalcinace 1370 °C	Mullit.šamot K	Mullit.šamot T+K	Kyselý šamot K+T+K
Mullit (hmot. %)	69,2	77,2	42,3
Cristobalit	17	14,3	12,3
Křemen	2,5	0,9	38,9
Tridymit	-	1	3,7
plagioklas (Na-Ca živec)	-	0,9	0,6
K-živec	-	0,5	0,7
Amorfní fáze	11,3	5,3	1,4
Suma	100	100,1	94,3
Nasákavost	5,0	14,2	17,1

Z výsledků uvedených v tabulkách 6 a 7 je zřejmé, že zvláště po gravitační separaci nemagnetického podílu a izolaci topazu, resp. s využitím nečištěného nemagnetického podílu se zvýšeným obsahem topazového písku (směs křemene+topazu) může jít o velmi žádanou surovinu (produkt) pro žáruvzdorný průmysl. Jak je vidět po namíchání 50 hmot. % koncentrovaného topazu bylo možné vyrobit vysoce jakostní žáruvzdorný šamot s příznivě velmi vysokým množstvím mullitu. Nasákavost je třeba hodnotit s rezervou, neboť použitý koncentrát topazu i topazový písek měly zrnitost 0,1-0,5 mm v porovnání s velmi jemným ukrajinským kaolinitem.

Zdá se, že právě využití nemagnetického podílu po 1. SMS, po oddělení magnetického semikoncentrátu lithné slídy, pro získávání topazu jako zdroje Al₂O₃ a podobně jako u získávaného CaF₂ i jako zdroje fluóru může být velmi perspektivní.

Na dalším textu této práce jsou uvedeny difraktogramy kalcinovaných žáruvzdorných produktů s kvantitativním vyhodnocením zastoupení přítomných minerálů.



Obrázek 18. Difraktogramy kalcinovaných žáruvzdorných produktů s kvantitativním vyhodnocením zastoupení přítomných minerálů

6. Diskuze výsledků

Bylo prokázáno, že po oddělení magnetického podílu semikoncentrátu lithné slídy zinnwaldit z Li-horniny Cínovec v Krušných horách je možno získat další produkty použitelné např. ve výrobě keramiky. Praktickým výsledkem je příprava vysoce kvalitního mullitického ostřiva z odpadního, ale koncentrovaného topazu Cínovec, s obsahem až 77 hmot.% mullitu.



Otázek však zůstává stále mnoho. Zkoncentrováním topazu v nemagnetickém podílu po úpravě Li-slíd suchou magnetickou separací v rozmezí 20-90 hmot.% lze tak získat vysoce hodnotný hlinitý minerál pro výrobu žáruvzdorného tvarového i netvarového ostříva v kombinaci s vysoce hlinitým, nízko alkalickým kaolinem teplotní kalcinací v rozmezí asi 1350–1450 °C.

Potenciálním použitím tzv. topazového písku jako nemagnetického podílu z lithné horniny Cínovec s obsahem alespoň 20 hmot.% minerálu topazu při získávání kyselého šamotu.

Jako další možnost lze teoreticky využívat topazový koncentrát jako součást dusacích hmot, malt nebo také tmelů.

Jedním ze zásadních problémů však zůstává otázka běžná v České republice - "Cui bono". Pokud se vypíše dotační program na zpracování topazových koncentrátů, bude, jak tomu často bývá, vše jinak. Rozhodujícím parametrem pro využití takových materiálů (zdánlivě odpadních) zůstává jejich stabilní kvalita, dostupnost a cena.

6. Závěr

V práci jsou uvedeny perspektivní zdroje topazu jako vysoce hlinitého aluminosilikátu získaného z nemagnetického podílu po oddělení magnetického podílu semikoncentrátu lithné slídy zinnwaldit z Li-horniny Cínovec v Krušných horách a naznačen způsob jeho získávání klasiky ze suspenze na vibračním gravitačním splavu anebo za sucha kaskádovým vzduchovým tříděním s koncentrováním i dalších minerálů jako například kasiteritu SnO_2 , scheelitu CaWO_4 , wolframitu, columbitu a dalších. Pomocí difrakční mineralogické analýzy jsou porovnávány topazy z Krušných Hor a z jihočeských granitů po jejich zahřívání v teplotním pásmu od cca 800 °C do 1100 °C. To je velmi důležité pro rozklad topazu a uvolňování v jeho mřížce přítomného fluóru.

Praktickým výsledkem předložené práce je příprava vysoce kvalitního mullitického ostříva z odpadního, ale koncentrovaného topazu Cínovec, s obsahem až 77 hmot.% mullitu. Zajímavým použitím tzv. topazového písku jako nemagnetického podílu z lithné horniny Cínovec s obsahem alespoň 20 hmot.% minerálu topazu při získávání kyselého šamotu s obsahem mullitu asi 42 hmot.%. Zkoncentrováním topazu v nemagnetickém podílu po úpravě Li-slíd suchou magnetickou separací v rozmezí 20-90 hmot.% lze tak získat vysoce hodnotný hlinitý minerál pro výrobu žáruvzdorného tvarového i netvarového ostříva v kombinaci s vysoce hlinitým, nízko alkalickým kaolinem teplotní kalcinací v rozmezí asi 1350 °C až 1450 °C a nejčastěji rychlovypalem.

7. Literatura

- [1] Ptíčen, F. et al. (2021): „Doprovodné suroviny získané z jihočeských granitů“, zpráva ČGS
- [2] Ptíčen, F., Rambousek, P., Magna, T., Bohdálék, P. : patent č. 309506 Způsob úpravy rudné horniny pro získávání aktivovaného koncentrátu lithné slídy, 2023
- [3] Ptíčen, F., Venera, Zd., Bohdálék, P., Pašava, J. : patent č. 309508 Způsob úpravy primární rudné horniny s obsahem lithia pro získávání koncentrátu lithné slídy a dále aktivního koncentrátu lithné slídy, 2023



- [4] Ptíčen, F., Věra, Z., Bohdál, P., Pašava, J. : patent č. 309507 Způsob úpravy sekundární lithné suroviny z odkaliště po výrobě cínu a wolframu pro získávání koncentráту lithné slídy, 2023
[5] Ptíčen, F., Bohdál, P., Dvořák, K., Pašava, J., Věra, Z. : patent č.309557, „Způsob úpravy lithné suroviny“, 2023



První zkušenosti s recyklovanými surovinami pro výrobu pálených akumulčních výplní

PAVEL KOVÁŘ^{1)*}, TOMÁŠ STROUHAL¹⁾, JOZEF NĚMČOK²⁾

¹⁾*P-D Refractories CZ a.s., Velké Opatovice, Česká republika*

²⁾*MINERVIT, s.r.o., Havířov, Česká republika*

* pavel.kovar@pd-group.com

Výroba akumulčních výplní v P-D Refractories CZ a.s. je za použití magnetitové železné rudy s keramickou vazbou. Hlavní využití je pro akumulaci tepla nejen v elektrických kamnech využívající nízký tarif elektřiny, který je cenově výhodnější, ale také do domácích topenišť. Z důvodů nejen snížení surovinových nákladů, ale také zajištění alternativních zdrojů surovin, byly zkoušeny recyklované suroviny nejen z použitých elektrických akumulčních kamen, ale také vedlejší produkty při zpracování železa. V příspěvku je popsána metodika prvního odzkoušení surovin a vhodnosti použití pro výrobu akumulčních výplní s keramickou vazbou.

Klíčová slova: recyklované suroviny, akumulční výplň

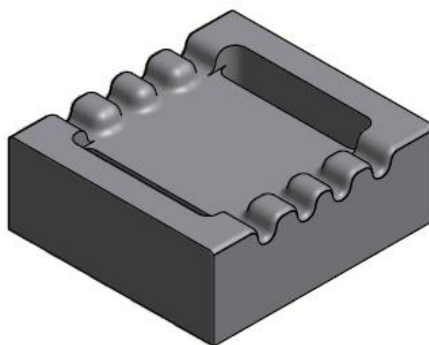
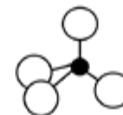
1. Elektrická akumulční kamna a jejich akumulční výplň

Elektrická akumulční kamna využívají nízký tarif v době nadbytku elektrické energie, kterou ukládají do akumulčního jádra, které je tvořené tvarovkami, jež jsou obklopené topnými tyčemi. Kolem akumulční výplně je tepelná izolace, jež maximálně zabraňuje, aby nedocházelo k samovolnému úniku tepla z kamen prostřednictvím pláště spotřebiče. Jakmile je nabíjecí cyklus kamen ukončen, akumulční kamna disponují velkým teplotním potenciálem, který může být během dne využíván k postupnému vytápění místností.

Hlavním požadavkem na akumulční jádro je schopnost pojmout co nejvíce energie na co nejmenší objem vyzdívky, což nám zajistí, že samotná akumulční kamna budou zabírat minimální prostor. Tento požadavek nejlépe splňují akumulční tvarovky na bázi magnetitu, parametry jakostní známky MGT jsou uvedené v **tabulce 1**.

Jakostní známka MGT je vyráběná z magnetitové rudy s keramickou vazbou. Hlavním ukazatelem schopnosti akumulace je měrná tepelná kapacita materiálu, která u jakostní známky MGT je $920 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ při teplotách 20–700 °C. Na schopnosti akumulace má vliv geometrie akumulčních výplně a samotná konstrukce kamen. Schopnost akumulace tepla u kamen je řádově 50–60 %.

Výhody elektrických akumulčních kamen je cca o třetinu nižší náklady na vytápění než u přímotopného vytápění, jednoduchá instalace na podlahu nebo stěnu, tichý, čistý a téměř bezúdržbový provoz a v místě aplikace neznečišťují prostředí. Nevýhodami jsou vyšší pořizovací náklady než v případě přímotopů, vysoká hmotnost až 360 kg, nepružnost předání tepla, protože je nutné nabíjení s předstihem. Akumulční výplně na bázi magnetitu jsou už také využívány pro domácí topeniště na tuhá paliva.



Obrázek 1. Příklad nejběžnějšího tvaru akumulčních výplně

Tabulka 1. Materiálový list jakostní známky MGT používané pro výrobu akumulční výplně

Bulk Density		kg/m³	3730 - 4150		
Apparent Porosity		%	17.5		
Cold Crushing Strength		MPa	50		
Chemical	Fe ₂ O ₃	%	90		
Composition	Al ₂ O ₃	%	1.0 - 2.5		
	SiO ₂	%	4 - 10		
	CaO	%	0.4 - 2.5		
	MgO	%	0.5 - 1.5		
Thermal conductivity		W/K.m	200°C	400°C	600°C
			3.4	2.5	2.1
Thermal Shock Resistance		cycles	30		

2. Odzkoušení recyklovaných a dalších surovin pro výrobu akumulčních výplní

Používání recyklovaných surovin do výroby by měl být už požadavkem každého výrobního odvětví, které zamezuje nejen plýtvání těžených surovin, ale také snižuje surovinové náklady a zajišťuje další alternativní zdroje surovin pro výrobu.

Protože u akumulčních výplní je hlavním požadavkem zákazníka hmotnost tvarovky a rozměrová přesnost, bylo nutné recyklované suroviny laboratorně odzkoušet, protože při výpalu v tunelové peci na teplotu cca 1000 °C dochází k rozměrovým změnám. Pro první odzkoušení byly zvoleny následující laboratorní zkoušky:

- Sítový rozbor
- Sypná hmotnost
- Chemické složení



- Parametry hutnosti
- Trvalé délkové změny při laboratorním výpalu 1000 °C s výdrží 5 hodin

Od firmy HORN & Co Group, zástupce pro ČR je firma MINERVIT s.r.o., byly zkoušené recyklované suroviny pod obchodním označením MAGNETIT R a IRONOXIDE R. Magnetit R je upravená použitá akumulční vyzdívka podrcená na požadovanou frakci, IRONOXIDE R je vedlejší produkt při zpracování železa. Vzorek MAGNETIT R byl dodán ve frakci 0-10 mm a IRONOXIDE R byl ve frakci 0-8 mm. Laboratorní výsledky jsou uvedené v **tabulce 2**, kde jsou také uvedené výsledky používané magnetitové rudy a další levnější hematitové železné rudy.

Hlavním požadavkem na surovinu pro výrobu magnetitové výplně je vysoká objemová hmotnost a rozměrová stálost v žáru, kterou má současná surovina magnetit. U recyklované suroviny MAGNETIT R odpovídá objemová hmotnost jakostní známce MGT. V případě hematitové železné rudy objemová hmotnost je podstatně nižší. Objemová hmotnost byla zkoušena u frakce nad 3 mm hydrostatickým vážením.

Další jednoduchá zkouška pro ověření kvality suroviny do provozu je sypná hmotnost, která se odvíjí nejen z objemové hmotnosti, ale také je ovlivněná zrnitostním složením.

Z pohledu chemického složení výrazně nižší obsah oxidu železitého měla hematitová ruda, která měla ztrátu žíháním pouze -0,6 %. V případě recyklované suroviny MAGNETIT R byl zjištěn snížený obsah Fe_2O_3 a zvýšený obsah MgO , což bude dáno příměsí recyklátů na bázi magnezitu či olivínu, který je také používán pro výrobu akumulční výplně, ovšem pro dosažení stejné akumulční kapacity je zapotřebí větší objem vyzdívky z důvodu nižší objemové hmotnosti.

Firma HORN & Co Group umožňuje dodat už upravené recyklované suroviny v dohodnutém zrnitostním složení, které lze použít přímo do výroby. Při vytváření lisováním na vysokotlakých hydraulických lisech je pro dosažení jednak hutnosti, ale také pevnostních charakteristik požadované předepsané zrnitostní složení surovin pro výrobu. V případě dodaných vzorků recyklovaných surovin, které byly ve frakci 0-10 mm a 0-8 mm bylo nutné domluvit s výrobcem úpravu na požadovanou frakci, která u MAGNETITU R byla 0-4 mm. IRONOXIDE R z důvodu jeho tvrdosti současná technologie drcení zatím neumožňuje úpravu na požadované zrnitosti složení.



Tabulka 2. Laboratorní výsledky surovin pro výrobu magnetitové výplně

		Magnetite 0-6 mm	MAGNETIT R 0-10 mm	IRONOXIDE R 0-8 mm	Hematite Iron Ore
Objemová hmotnost	kg.m ⁻³	4779	4040	4622	3079
Zdánlivá pórovitost	%	0,5	11,9	10,2	2,0
Nasákavost	%	0,1	2,9	2,2	0,7
Zdánlivá hustota	kg.m ⁻³	4802	4584	5146	3142
Trvalé délkové změny při 1000 °C / 5 h	%	0,59	-0,04	0,15	2,28
Sypná hmotnost	kg.m ⁻³	2420	2415	2465	1794
Chemické složení					
SiO ₂	%	3,79	5,70	3,12	13,72
Al ₂ O ₃	%	1,35	6,80	1,83	4,59
Fe ₂ O ₃	%	90,13	78,85	89,43	66,28
TiO ₂	%	0,40	1,70	1,68	
CaO	%	1,63	1,16	0,60	7,41
MgO	%	0,70	4,01	0,32	0,90
K ₂ O	%	0,21	0,22	0,10	0,97
Na ₂ O	%	0,30	0,21	0,15	1,12
P ₂ O ₅	%	1,03	1,23	1,33	
Cr ₂ O ₃	%	0,03	0,02	0,01	
Zrnitostní složení					
6 mm	%	6,7	7,2	16,7	2,0
5 mm	%	9,4	7,0	12,4	4,0
4 mm	%	10,3	8,6	11,5	3,4
3 mm	%	9,3	14,6	9,7	1,7
2 mm	%	13,1	14,9	10,9	4,7
1 mm	%	12,7	16,0	11,7	22,1
0,5 mm	%	7,4	11,2	9,5	32,3
0,2 mm	%	7,4	9,6	9,3	18,7
0,09 mm	%	7,4	6,0	4,3	5,1
< 0,09 mm	%	16,4	4,9	4,0	6,0

3. První provozní odzkoušení v provozech P-D Refractories CZ

Ze surovin MAGNETIT R a HEMATITE IRON ORE byly zrealizované provozní zkoušky v P-D Refractories CZ a.s. V případě recyklované vyzdívky MAGNETIT R bylo do pracovní hmoty přidáno 8 a 15 %, v případě hematitové železné rudy byla zvolena jeho plná náhrada za magnetit. První laboratorní výsledky jsou uvedené v **tabulce 3**.

Vliv přídatku MAGNETITU R se pozitivně projevil na dosažení vyšší hutnosti, kdy zdánlivá pórovitost při přídatku 8 % klesla o 1,1 %, v případě 15 % o 1,4 %. Důvodem zvýšení hutnosti materiálu bude v doplnění křivky zrnitosti pracovní hmoty o hrubší podíly a zlepšení lisovatelnosti. Nižší objemová hmotnost MAGNETITU R se projevila pouze na snížení zdánlivé hustoty.

Hematitová ruda se neosvědčila hlavně z důvodu snížení pevnostních charakteristik, nižší objemové hmotnosti, která je také daná nižším obsahem Fe₂O₃.



Další laboratorní zkouškou u akumulční výplně je odolnost proti náhlým změnám teplot, které všechny zkoušené varianty vyhověly.

Tabulka 3. Laboratorní výsledky provozní zkoušky s 8 a 15 % přídavku MAGNETITU R a s hematitovou železnou rudou

		MGT	MGT - 8 % MAGNETITU R	MGT - 15 % MAGNETITU R	80 % HEMATITE IRON ORE
Objemová hmotnost	kg.m ⁻³	4110	4116	4105	3626
Zdánlivá pórovitost	%	15,2	14,1	13,9	16,5
Nasákavost	%	3,7	3,4	3,4	4,6
Zdánlivá hustota	kg.m ⁻³	4849	4793	4767	4342
Pevnost v tlaku		52,3	60,9	64,6	21,0
Trvalé délkové změny při 1000 °C / 5 h	%	-0,31	-0,53	-0,46	-0,06
Odolnost proti náhlým změnám teplot	kg.m ⁻³	> 30	> 30	> 30	> 30
Chemické složení					
Fe ₂ O ₃	%				74,66
Al ₂ O ₃	%				2,67
SiO ₂					9,80
CaO	%				6,23
MgO	%				0,68

4. Diskuse

Před zavedením nových surovin do technologie výroby v případě pálených výrobků zpravidla předchází jednak laboratorní zkoušky na surovinách, ale také laboratorní či poloprovozní zkoušky pro ověření, zda budou dosažené deklarované parametry, v případě akumulčních výplní je hlavním požadavkem hmotnost a rozměrová přesnost tvarovek v předepsané toleranci.

Pro výrobu akumulčních výplní je požadovaná vyšší objemová hmotnost suroviny a rozměrová stálost v žáru. Chemické složení, tj. obsah oxidu železitého, vychází také z hustoty materiálu. V případě recyklovaných surovin od firmy HORN & Co Group obě suroviny MAGNEIT R a IRONOXIDE R jsou použitelné do výroby, ale z důvodu obtížného upravení zrnitostního složení IRONOXIDE R je tato surovina zatím nepoužitelná pro výrobu pálených tvarovek vyráběné vysokotlakým lisováním.

I když MAGNETIT R má nižší obsah Fe₂O₃ a vyšší obsah MgO, v případě použití v přídavku 15 % nemá vliv na výsledné parametry a při použití v dodané frakci 0-4 mm umožňuje zlepšit křivku zrnitosti pracovní hmoty a tím dosáhnout vyšší hutnosti materiálu.

Hlavním důvodem použití alternativních surovin je snížení surovinových nákladů. Z tohoto důvodu byla zkoušená hematitová železná ruda, která je využívána pro výrobu portlandského cementu. Tato hematitová ruda se však neosvědčila, protože měla vliv na výrazné snížení pevnostních charakteristik a povrch tvarovek byl drolivý. U této hematitové rudy bylo na vypálených tvarovkách odzkoušené, zda



při výpalu nevznikají hydratační produkty jednoduchou zkouškou ponořením na 24 hodin a zjištění, zda tvarovka bude mít přírůstek hmotnost, který byl nulový.

5. Závěr

Snahou každého výrobce je snižování výrobních nákladů. V prvním kroku jsou to přímé náklady u konkrétního výrobku, tj. vstupní suroviny, kdy lze snížit náhradou za alternativní levnější suroviny nebo použitím recyklovaných surovin.

V případě výroby akumulační výplně byla recyklovaná surovina MAGNETIT R od firmy HORN & Co Group úspěšně zavedená do výroby. Velkou výhodou byla možnost už dodání podrcené použité akumulační výplně v předepsaném zrnitostním složení, která je použitelná ve výrobě bez nutnosti její další úpravy, protože čištění drtící linky v případě žárovzdorné výroby je časově, ale také finanční náročné.

I když surovinové úspory u recyklovaného materiálu MAGNETIT R nejsou výrazné, protože zpracování odpadů je finančně náročné, dalšími výhodami bylo snadné použití bez nutností dalších úprav a možnost efektivně optimalizovat zrnitostní složení pracovní hmoty pro vytváření lisování na vysokotlakých hydraulických lisech. Další provozní zkoušky v případě suroviny MAGNETITU R budou na odzkoušení jeho většího přídavku.

Literatura

- [1] HANYKÝŘ, V. Technologie keramiky, 1.vyd., Hradec Králové, Vega, 287 s., 2000, ISBN 80-900-8606-3
- [2] STAROŇ, J., TOMŠŮ, F. Žiaruvzdorné materiály. Vydavatelstvo Alfa, Bratislava 1992



Automatizace zpracování rtg-difrakčních dat – možnosti a úskalí kvantitativní fázové analýzy v průmyslových podmínkách

DALIBOR VŠIANSKÝ^{1)*}

¹⁾*Ústav geologických věd, Přírodovědecká fakulta Masarykovy univerzity, Koltářská 2, 611 37
Brno*

**dalibor@sci.muni.cz*

V průmyslových podnicích mají prakticky všechny práškové rtg – difraktometry reflexní uspořádání. Tato geometrie funguje navzdory nevyhnutelným fyzikálním chybám spojeným s jejím principem. Další chyby jsou do analýz nutně vnášeny přípravou vzorku. Dále se, bohužel nejen v průmyslových aplikacích, setkáváme s chybami spojenými s justací přístrojů, a v neposlední řadě i s nesprávnými postupy zpracování dat. Komplikaci automatizace představuje i odlišnost reálných struktur minerálů od databázových dat.

Přes výše uvedená fakta je pro průmyslové aplikace částečná nebo úplná automatizace vyhodnocení difraktogramů nutností.

Přednáška demonstruje, za jakých podmínek je pomocí automatického vyhodnocení difrakčních dat možné získat „uspokojivé“ výsledky, jakým nejběžnějším chybám se vyhnout, a pokouší se vyvrátit některé přetrvávající mýty spojené s touto problematikou. Zdůrazněn je význam standardů, vzorků o známém složení, pro konstrukci řídicích souborů (control file) využívajících Rietveldovu metodu a také pro zpětnou kontrolu výsledků kvantitativní fázové analýzy.

V rámci přednášky proběhnou praktické ukázky řídicích souborů pro automatické zpracování difrakčních dat běžných typů surovin – vápence, sádrovce a jílu.



Suroviny pro výrobu lehčených tepelně izolačních žáromateriálů

FRANTIŠEK ŠOUKAL^{1)*}, EVA BARTONÍČKOVÁ¹⁾, JIŘÍ ŠVEC¹⁾, RADOSLAV
NOVOTNÝ¹⁾, LUCIE KERŠNEROVÁ²⁾, LUKÁŠ TVRDÍK²⁾, KAREL LANG²⁾

¹⁾Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Purkyňova 118, 612 00 Brno

²⁾P-D Refractories CZ a.s., Nádražní 218, 679 63 Velké Opatovice

*soukal@fch.vut.cz

Výroba lehčených tepelně izolačních žáromateriálů se neobejde bez specifických surovin, a to v závislosti jednak na typu použité vazby a jakosti žáromateriálu a jednak na požadované klasifikační teplotě, tepelné vodivosti, mechanických parametrech a dalších užitečných vlastnostech. Typickými surovinami pro lehčené žáromateriály jsou lehčiva, které je možné dále klasifikovat podle žárovzdornosti, tepelné vodivosti, mechanických vlastností, zrnitosti, otevřené porozity, objemové hmotnosti (případně sypné hmotnosti) atd. Jako velmi specifickou surovinu lze pojmut také vodní pěnu, která může být do izolačních materiálů vmíchávána namísto přímého napěňování suspenze čerstvého žáromateriálu.

Cílem příspěvku je poskytnout stručný přehled nejvýznamnějších lehčiv používaných pro výrobu žáromateriálů z pohledu jejich technických vlastností, makro- a mikro-struktury a aplikovatelnosti. Zvláště bude věnována pozornost výrobě vodní pěny a přímému i nepřímému napěňování suspenzí pro výrobu žárobetonů.

Klíčová slova: izolační žáromateriály, lehčiva, pěna, napěňování, SEM

Izolační materiály byly vyvinuty ve třicátých letech 19. století. Byly založené na dvou metodách. První bylo smísení suroviny s dřevěnými pilinami, které během výpalu vyhoří a vzniklá porozita je nositelem izolačních vlastností. Druhým typem byly materiály obsahující lehčená ostřiva. Tento typ výroby izolačních materiálů byl převládající až do doby vývoje izolačních žárobetonů a vláknitých kompozitů¹⁻³.

Tvarové izolační materiály mohou být připravovány různými technikami, jedna z nich je technika vyhořívání přírodních organických látek, bohužel ty do materiálu vnášejí tavící oxidy a snižují kvalitu výrobku. Používají se v případech, kdy nelze použít lehčené žárobetony nebo vláknité kompozity. Izolační netvarové materiály jsou charakteristické svojí nízkou tepelnou vodivostí a nízkým ztrátovým teplem. Obě tyto vlastnosti jsou výsledkem vysoké porozity těchto materiálů¹⁻³. Vysoká porozita způsobuje určité nevýhody:

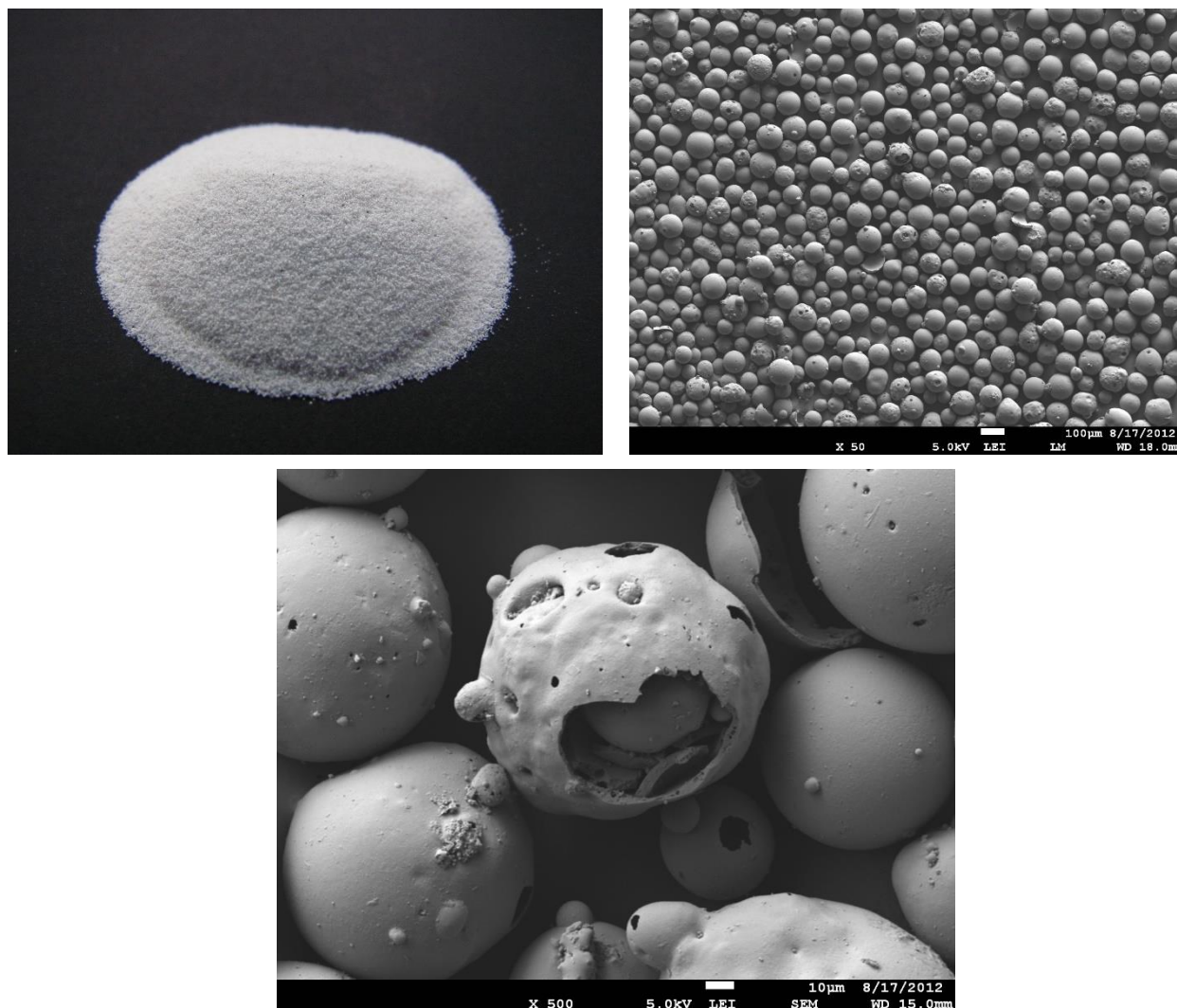
- nízkou mechanickou pevnost odolnost proti abrazi,
- citlivost na korozi způsobenou snazším pronikáním plynů, par a tavenin do materiálu.

1. Metody lehčení

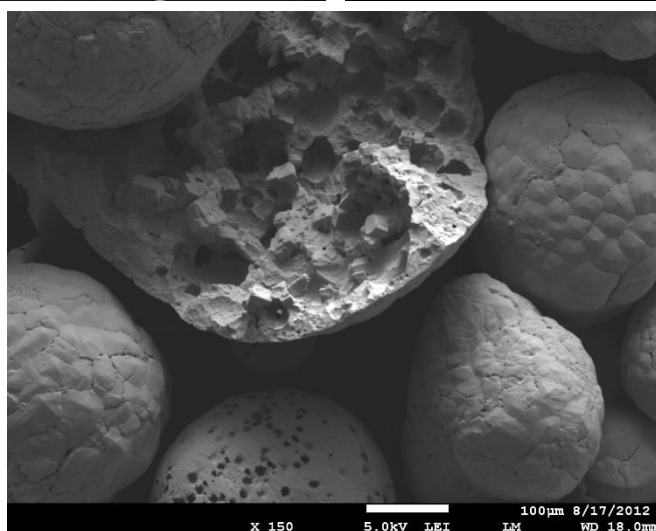
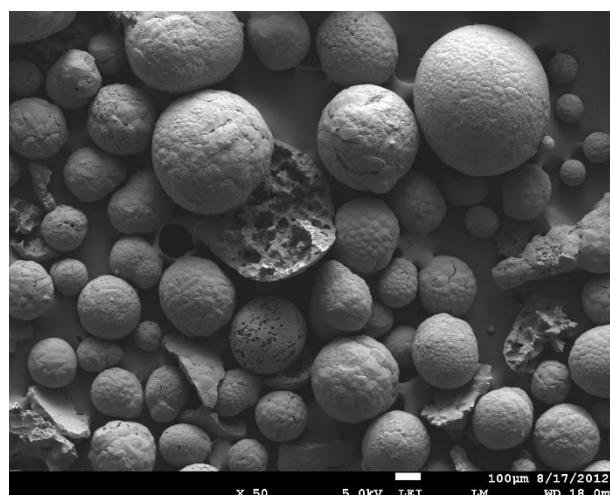
Konvenční lehčení je proces, při kterém dochází ke snížení objemové hmotnosti keramického materiálu přidávkou lehčených ostřiv. Tyto látky mohou mít přímý, anebo nepřímý (sekundární) účinek na materiál. Přímá lehčiva jsou žárovzdorné látky s velmi nízkou objemovou hmotností a jsou přidávána



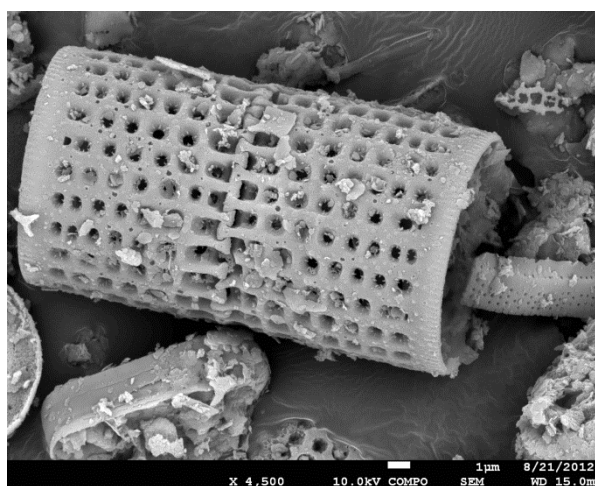
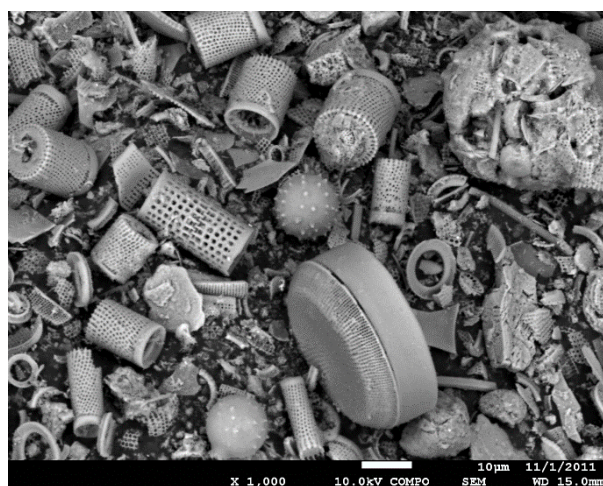
do pojiva, kde plní funkci ostríva. Lehčiva s nepřímým účinkem jsou látky převážně organického charakteru, které při výpalu vyhoří a řadí se spíše mezi replikační techniky. Vzniklá porozita snižuje objemovou hmotnost materiálu¹⁻³. Přídavek lehčených ostriv je nejjednodušší metodou snižování objemové hmotnosti materiálu. Lehčená ostríva jsou látky o nízké objemové hmotnosti, které přídavkem snižují hmotnost výsledného materiálu jako celku. Po výpalu zůstávají v materiálu v nezměněné podobě. Tyto látky mohou být přírodního charakteru (křemelina, pemza), odpadního (škvára), upraveného (expandovaný perlit nebo vermikulit), syntetického (keramzit, mikrosféry). Jejich hlavní výhodou použití je jednoduchost aplikace při přípravě lehčených ŽB. Dlouhé mísení směsí s vysokou intenzitou (převážně u lehčiv z perlitu a vermikulitu) rozbíjí lehké částice, materiál se zhutňuje a zhoršují se tepelně izolační vlastnosti⁴.



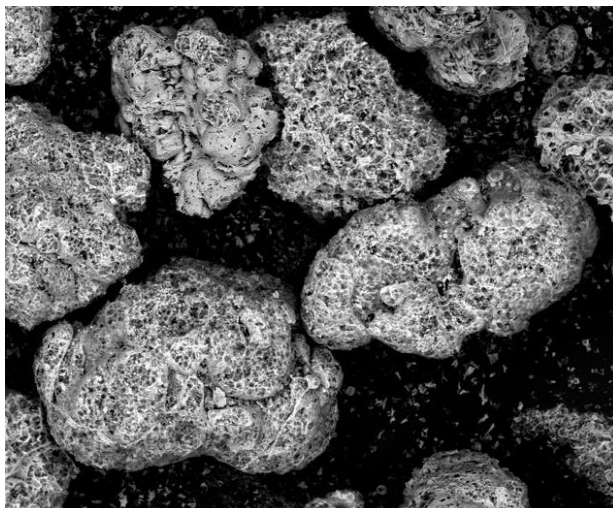
Obrázek 1. Struktura mikrosfér



Obrázek 2. Struktura kuličkového korundu



Obrázek 3. Struktura křemeliny

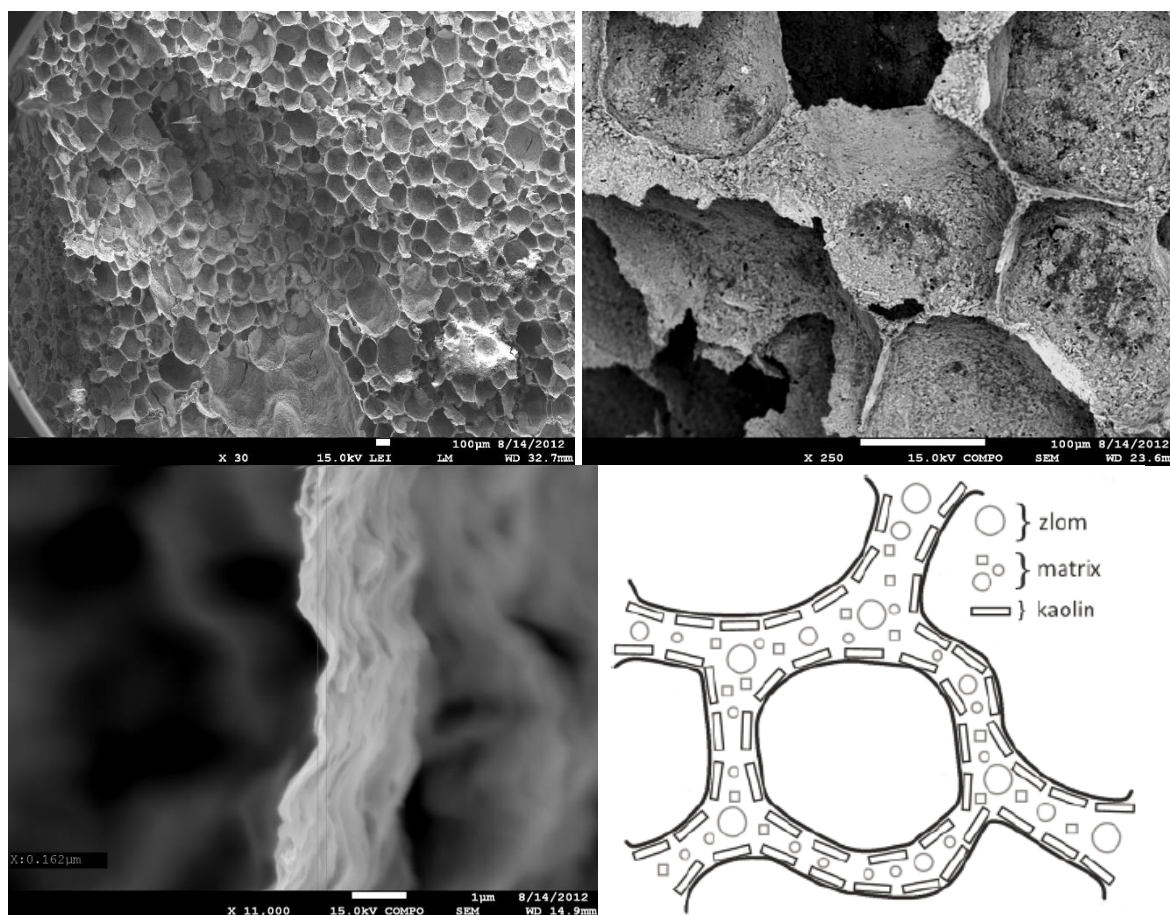


Obrázek 4. Struktura expandovaného perlitu

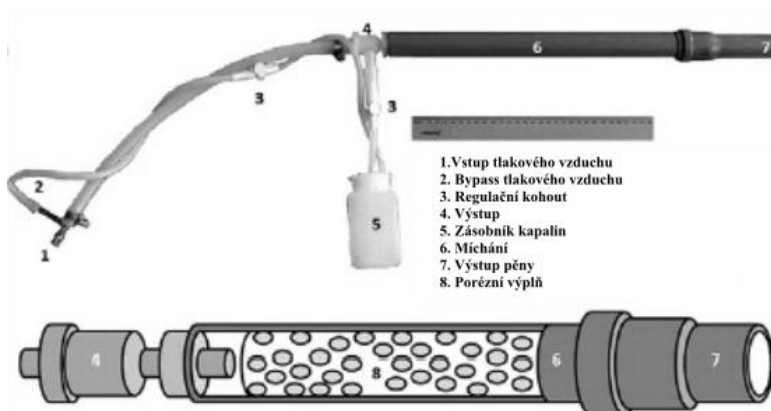
Druhou skupinou metod je lehčení napěňováním in situ či externí pěnou. Napěňování keramických suspenzí je založené na dispergaci plynu ve formě bublin v keramické suspenzi. Jsou dva základní postupy pění keramických suspenzí. Lehčení povrchově aktivní látkou nebo chemicky uvolněným plynem². Metoda napěňování povrchově aktivní látkou je založena na přímém napěňování vody nebo keramické suspenze. Mohou se použít dva způsoby: v prvním případě se nejprve připraví vodná pěna (Obr. 3) a ta se následně zamíchá do připravené suspenze nebo se pěnotvorné činidlo přidá do suspenze a intenzivním mícháním se tato suspenze napění. Napěněná suspenze se pak odlévá do forem. Porozita je přímo úměrná množství vzduchu, které se podaří do suspenze vmíchat⁵. Vodné pěny jsou termodynamicky nestabilní systémy kapalina – plyn, ve kterých kontinuálně probíhá Osvaldovo stárnutí, odvodňování a praskání filmu za cílem snižování celkové energie systému. Tato destabilizace výrazně ovlivňuje velikost pórů, které se v čase srůstáním zvětšují⁶. Pěnu nelze trvale stabilizovat, protože mechanismus destabilizace pěny je řízený rozdílem Laplaceova tlaku mezi bublinami o rozdílných velikostech. Ke stabilizaci vodných pěn se používají některé látky obsahující dlouhé řetězce, jako jsou povrchově aktivní látky, tuky, proteiny⁷⁻⁹ nebo polymery. Tyto molekuly zpomalují stárnutí pěn vlivem jejich adsorpce na povrchu bublin a snižují povrchové napětí voda – vzduch. U pěn stabilizovaných pouze tenzidem dochází ke kolapsu pěny během několika minut, ale při stabilizaci pomocí proteinu může kolaps přijít až za několik hodin¹⁰. Polymery jako stabilizátory jsou nejvhodnější s opačným nábojem než použitý tenzid. Pro anionické tenzidy jsou vhodné polymery jako polyvinylamin, polyvinylformamid. Popřípadě polymery neionogenní jako polyoxyethylenglykolhexadecylether^{1,11}. Tímto způsobem lze vyrábět keramické izolační žáromateriály extrémně nízkých objemových hmotností s vynikajícími tepelně izolačními vlastnostmi při zachování požadované žárovzdornosti. Ukázkou je pěnový žárovzdorný materiál objemové hmotnosti 40 kg.m⁻³ vyvinutý v rámci projektu TAČR „Vývoj tepelně izolačních litých žárovzdorných materiálů (žárovetonů) pro výrobu prefabrikovaných dílců“ viz obr. 5.



Pro vytvoření vodní pěny se používají pěnogenerátory různých principů a konstrukcí. Některé typy pěnogenerátorů vyrábějí čistou pěnu ze roztoku vody a tenzidu. Příkladem může být laboratorní zařízení vlastní konstrukce poháněné pouze stlačeným vzduchem viz obr. 6. K použití jiného konstrukčního uspořádání může pěnogenerátor nasávat keramickou suspenzi a produkovat již hotovou keramickou pěnu viz poloprovodní zařízení vlastní konstrukce na obr. 7.



Obrázek 5. Struktura pěnou lehčeného žáromateriálu



Obrázek 6. Schéma laboratorního pěnogenerátoru vlastní výroby pro přípravu pěny typu voda-povrchově aktivní látka pro externí napěňování suspenze



Obrázek 7. Poloprovodní pěnogenerátor vlastní výroby pro přímé napěňování keramické suspenze

Literatura

- [1] EDITED BY CHARLES A. SCHACHT.: Refractories handbook. New York:Marcel Dekker, 2004. ISBN 02-030-2632-2.
- [2] SCHEFFLER M. a P. COLOMBO.: Cellular Ceramics: Structure, Manufacturing, Properties and Applications, Wiley-VCH, 2005, 670 s. ISBN 978-3-527- 60670-2
- [3] NOVOTNÝ, Radoslav Tepelně izolační lité žárovzdorné materiály: dizertační práce. Brno: Vysoké učení technické v Brně
- [4] PÁVKOVÁ N. J. FORMÁNEK a J. KALINA.: Izolační žárobetony v pecích pro výpal keramiky. 6 s.
- [5] VIVALDINI D.O., V.R. SALVINI, A.P. LUZ a V.C. PANDOLFELLI.: Road maps for processing foams containing particles. *Ceramics International*. 2013, 39(6), 6153-6163
- [6] PRUTH R.J.: *Foam and foaming*. New York: Wiley, c2002, s. 23-43. ISBN 0471490830
- [7] LAZIDIS A., R.D. HANCOCKS, F. SPYROPOULOS, M. KREUß, R. BERROCAL a I.T. NORTON.: Whey protein fluid gels for the stabilisation of foams: Effects of Surfactant Type and Polymer Charge. *Food Hydrocolloids*. 2016, 53(11), 209-217
- [8] GOCHEV G., I. RETZLAFF, D. EXEROWA, R. MILLER, R. BERROCAL a I.T. NORTON.: Electrostatic stabilization of foam films from β -lactoglobulin solutions: Effects of Surfactant Type and Polymer Charge. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2014, 460(11), 272-279
- [9] LI H., A. P. LE BRUN, D. AGYEI, W. SHEN, A. P. J. MIDDELBERG a L. HE.: Stabilizing and destabilizing protein surfactant-based foams in the presence of a chemical surfactant: Effect of adsorption kinetics. *Journal of Colloid and Interface Sciencen*. 2016, 462(11), 56-63
- [10] GONZENBACH U.T., A.R. STUDART, E. TERVOORT a L.J. GAUCKLER.: Ultrastable Particle-Stabilized Foams. *Angewandte Chemie International Edition*. 2006-05-19, roč. 45, č. 21, s. 3526-3530
- [11] PETKOVA R., S. TCHOLAKOVA a N. D. DENKOV.: Foaming and Foam Stability for Mixed Polymer–Surfactant Solutions: Effects of Surfactant Type and Polymer Charge. *Langmuir*. 2012, 28(11), 499



Suroviny používané při výrobě žárobetonů sol gel technologií

LUCIE KERŠNEROVÁ^{1)*}, DAVID ZEMÁNEK¹⁾, EVA BARTONÍČKOVÁ²⁾, FRANTIŠEK ŠOUKAL²⁾, JIŘÍ ŠVEC²⁾

¹⁾*P-D Refractories CZ a.s., Nádražní 218; 679 63 Velké Opatovice;*

²⁾*Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební, Purkyňova 118, 612 00 Brno*

**lucie.kersnerova@pd-group.com*

Metoda sol-gel pro výrobu žárobetonů je v současnosti již velmi rozšířená a tyto materiály patří do portfolia výrobců žáromateriálů po celém světě. Ačkoliv se jedná o často používaný způsob výroby žárovzdorných betonů, nese si s sebou tato metoda určitá úskalí, se kterými se dřív nebo později setká každý.

Vstupní suroviny klíčové pro metodu sol-gel jsou především koloidní roztoky, tedy soly a gelační činidla jejichž koncentrace a množství ovlivňuje chování směsi v počátečních fázích výroby. Neméně důležité jsou i standardní nosné suroviny, tedy ostřiva, a především jemnozrnné materiály, které vstupují do reakce s koloidními částicemi při výpalu.

Článek shrnuje proces technologie sol-gel se zaměřením na vstupní suroviny a jejich vliv na výsledné parametry žárobetonů.

Klíčová slova: Koloidní roztok, žárobeton, metoda sol-gel



Keramika z odpadního skla

A. KLOUŽKOVÁ^{1)*}, P. DVOŘÁKOVÁ¹⁾, M. KOLÁŘOVÁ¹⁾, V. KULAS²⁾

¹⁾*Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 5, 166 28 Praha*

²⁾*Preciosa Ornela, a. s., Krkonošská 732, 468 61 Desná*

**klouzkoa@vscht.cz*

Príspevek je zaměřen na zpracování odpadního skla při výrobě keramického materiálu. Odpadní barevné skleněné střepy byly po jemném mletí smíchány s další surovinou obsahující plastickou složku. Ze surovinové směsi byly po homogenizaci s vhodným pojivem vylisovány modelové vzorky ve tvaru trámečků. Výpal výlisků byl prováděn v různých teplotních režimech v rozmezí 800-1000 °C. Výsledné vzorky byly hodnoceny rentgenovými metodami za účelem stanovení chemického a mineralogického složení, dále byly určeny parametry střepu-hmotnostní nasákavost, pórovitost a smrštění. Mechanické vlastnosti byly zastoupeny měřením pevnosti v tříbodém ohybu a dilatometricky byl měřen koeficient teplotní roztažnosti. Bylo prokázáno, že odpadní barevné střepy lze zpracovat běžnými keramickými postupy na keramické vzorky s nasákavostí menší než 4 % a pevností až 30 MPa, a lze je tudíž použít pro výrobu kameniny.



Využití úletového prachu vznikajícího při výrobě pálených lupků

JAN URBÁNEK^{1)*}, PETR ANTOŠ¹⁾,

¹⁾*Technopark Kralupy Vysoké školy chemicko-technologické v Praze,
Náměstí G. Karse 7/2, 278 01 Kralupy nad Vltavou*

**urbanekj@vscht.cz*

Během výpalu lupků dochází k vzniku jemného úletového prachu, který není v současné době dále zpracováván. Jeho výhodou je jeho chemická čistota, která odpovídá výstupním produktům. Jeho nevýhodou je široký rozsah teploty výpalu. Materiál si tak uchovává částečně plastické vlastnosti a současně obsahuje tvrdě pálené vysokoteplotní fáze. V rámci práce byly ověřeny možnosti využití prachu pro výrobu pálených ostriv. Úletový prach byl zgranulován s vodou pomocí extrudéru. Granulát byl vysušen a vypálen na teplotu 1150-1550 °C. U vzniklého ostriva byly zjištěny jeho strukturní vlastnosti, jako je nasákavost, objemová hmotnost a fázové složení. Dále byly ověřeny možnosti využití úletového prachu pro výrobu metakaolinu. Vysušený granulát byl vypálen na teploty 600-850 °C. Po zchladnutí byl rozemlet na jemný prach, u kterého byla stanovena jeho pucolánová aktivita. U vybraného vzorku metakaolinu byla ověřena jeho aplikace pro výrobu geopolymérů. Jako aktivátor bylo použito draselné vodní sklo, jako tvrdidlo byla použita vysokopecní struska a jako plnivo byl použit pálený lupek. U vybraných vzorků byly změřeny jejich mechanické a žárovzdorné vlastnosti.

1. Úvod

Lupek je sedimentární hornina vznikající usazením jílu. Vyznačuje se středně zpevněnou vrstevnatou strukturou s velikostí částic pod 63 µm [1]. Lupky jsou tvořeny jílovými minerály především kaolinitem. Dále obsahují uhelnou substanci, slídu, křemen, živec aj. [2]. Zpracovávají se výpalem při teplotách kolem 1350 °C za vzniku žárovzdorného šamotu [3]. Vyznačují se objemovou stálostí a dobrou odolností proti změnám teplot. Používají se na vyzdívky topenišť, sklářských, hutnických, keramických, rotačních, kalcinačních a elektrických pecí, na tavící kelímky, pánve a mufle chránící před přímými účinky plamene [4]. Kvalita šamotového ostriva je posuzována dle množství mullitu a jeho zhutnění [5]. Alternativní způsob zpracování méně kvalitních lupků představuje výpal na teploty 600-800 °C za vzniku metakaolinu, který je využíván pro svou pucolánovou aktivitu například jako přísada do betonů nebo pro výrobu geopolymérů.

Pro výpal šamotových ostriv se dříve používaly komorové pece a milíře. Jejich technologie jsou v současné době nevyhovující a namísto nich se používají rotační pece [6]. Mezi největší výhody rotačních pecí patří vysoká možnost automatizace, rovnoměrný nepřetržitý výpal, zpracování materiálu v široké škále frakcí a poměrně vysoká kapacita [1]. Spaliny jsou z pecního prostředí odsávány prostřednictvím ventilátoru. Odsávání mimo jiné zajišťuje mírný podtlak v peci, který je důležitý pro její bezpečný a stabilní chod. Spolu se spalinami je z pece unášen jemný úletový prach, který je následně zachytáván na filtrech. Vzhledem k extrémně vysokým teplotám z rotační pece a nízké teplotní odolnosti filtračního materiálu (do 250 °C) je třeba výstupní směs ochladit prostřednictvím například přídavného ventilátoru nebo výměníku. Současně se používá několikasupňový systém tepelných ochran filtru, kde jako



poslední ochrana v případě havárie nebo selhání některých ochranných je krátkodobé přepnutí obtokem přímo do ventilátoru [7]. Úletový prach představuje vedlejší produkt. Obsahuje vysoký podíl jemných částic, a proto má vysokou nasákavost. Jelikož je odsáván z celého prostoru pece, vyznačuje se různým stupněm výpalu. Jeho aplikace bývají s ohledem na uvedené vlastnosti omezené. V některých případech jsou úletové odprašky skládkovány.

Úletový prach vznikající při výpalu lupků a metakaolinu v rotační peci představuje jemnozrnný prášek s velikostí částic v rozsahu 0-500 μm , přičemž d_{60} je 31 μm a d_{90} je 123 μm . Obsahuje vysoký podíl Al_2O_3 a relativně nízký podíl znečišťujících a tavících oxidů, viz jeho chemické složení uvedené v **Tabulce 1**. Z krystalických fází je přítomen kaolinit, slída ve formě muskovitu, křemen, anatas a vysokoteplotní fáze mullit a cristobalit. S ohledem na relativně vysoký podíl mullitu je zřejmé, že část materiálu byla vystavena vysokým teplotám nad 1050 $^{\circ}\text{C}$. V úletu jsou registrovány také kulovité částice popílku s chemickým složením: 36,2 % Al_2O_3 , 35,2 % SiO_2 , 12,9 % Na_2O , 9 % CaO , 2,7 % Fe_2O_3 , 2,2 % MgO a 1,8 % C.

Tabulka 1. Chemické složení vstupních surovin. Obsah je uveden v hmotnostních procentech.

oxid	Al_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	TiO_2	Na_2O	K_2O	CaO	MgO	P_2O_5	SO_3
RON	44,15	48,26	2,11	2,29	0,21	0,88	0,83	0,33	0,12	0,51
KKAF	43	53								
ALUMINA	min 99									

Tabulka 2. Fázové složení úletového prachu. Obsah je uveden v hmotnostních procentech po standardizaci na 100 % krystalického podílu.

minerál	Kaolinit	Mullit	Muskovit	Křemen	Cristobalit	Anatas
RON	41	30	17	8	2	2

V rámci experimentální práce byly ověřeny možnosti použití úletového prachu s firemním označením RON pro výrobu žárovzdorných ostřiv. Úletový prach byl nejprve smísen a homogenizován s vodou v poměru 4:1 a zgranulován pomocí extrudéru s připojeným síťovým nástavcem o průměru výstupních ok 9 mm, viz **Obrázek 1**. Granule byly sušeny při 110 $^{\circ}\text{C}$ do konstantní hmotnosti a po zchladnutí ručně síťovány na sítích 1,25; 2,5; 5,0; 7,1 a 10 mm. Pro další analýzy byla použita frakce 7,1-10 mm. Do korundového kelímku bylo odváženo 80-100 g granulátu, který byl vypálen v elektrické peci na teploty 800, 1150, 1250, 1350, 1450, 1550 a 1650 $^{\circ}\text{C}$. Rychlost ohřevu byla 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, délka výdrže byla 3 hodiny, chlazení probíhalo volně. Na základě váhového úbytku byla stanovena ztráta žíháním. Kritéria hutnosti (objemová hmotnost, zdánlivá pórovitost, nasákavost) byly zjištěny sycením granulí za vakua ve vodě. Postup sycení vycházel z normy ČSN EN 993-1 [8], přičemž pod vodou byly granule váženy na ocelovém sítku. Část vypálených granulí byla rozemleta v planetárním mlýnu. Vzniklý prášek byl použit pro analýzu fázové složení pomocí rentgenové difrakce a morfologie částic pomocí elektronové mikroskopie.



Obrázek 1. Fotografie extrudéru s připojeným nástavce pro granulaci směsí.

Obdobným způsobem byla smísena, homogenizována, granulována, síťována a vypálena směs RON s kaolinem KKAFF v poměru 4:1 a směs RON s aluminou (FS 1200) v poměru 2:1. S ohledem na odlišnou nasákavost jednotlivých složek byla směs s kaolinem míchána s vodou v poměru 4:1,13 a směs s aluminou v poměru 4:0,93. Chemické složení použitých surovin je uvedeno v **Tabulce 1**. Ze všech tří směsí byly připraveny trámečky ručním přechováním do forem o velikosti 40x40x160 mm. Po 24 hodinách byly vzorky odformovány a dosušeny v sušárně při postupně zvyšující se teplotě až na konečných 110 °C. Po zchladnutí byly vzorky rozřezány po 4 cm na kostky a byla stanovena jejich pevnost v tlaku. Obdobným způsobem byly ze směsí připraveny válcovité vzorky pro analýzu únosnosti v žáru, které byly navíc předvypáleny na teplotu 1350 °C.

Druhým výzkumným směrem bylo ověření možností použití úletového prachu pro výrobu metakaolinu. Granulát z RON s vodou připravený podle výše uvedeného postupu byl vypálen rychlostí 5 °C/min na teploty 600-850 °C s 3hodinovou výdrží. Po zchlazení byl granulát rozemlet v planetárním mlýnu. Vzniklý prášek byl použit pro stanovení pucolánové aktivity pomocí Chapelleho testu. Princip metody spočívá v zahřívání a homogenizování směsi složené z 0,33-0,34 g vzorku s 0,43-0,44g CaO a 80 ml destilované vody při teplotě 93 °C po dobu 17 hodin. Po zchladnutí a zfiltrování se zjišťuje obsah rozpuštěného vápníku ve filtrátu pomocí titrace 0,1M HCl. Výsledkem měření je číslo udávající množství $\text{Ca}(\text{OH})_2$ vázaného jedním gramem pucolánu, tj. analyzovaného vzorku. Vzorek s nejvyšší pucolánovou aktivitou byl dále použit pro navazující analýzy a testy. Byly ověřeny možnosti jeho aplikace pro výrobu geopolymery. Jako aktivátor bylo použito draselné vodní sklo s modulem 1,7 a sodné vodní sklo s modulem 2,0. Jako tvrdidlo byly použity struska a hlinitanový cement. Jako plastifikátor byl použit komerční vzorek na bázi silikonu. Jako plnivo byl použit lupek s označením A 111 v zrnitostním rozsahu 0-1 mm. Kompletní přehled složení testovaných geopolymerních směsí je uveden v **Tabulce 3**. Při návrhu směsí bylo vycházeno z patentů US20160152521 a US2010010139A [9, 10], které se věnují využití pucolánové aktivity popílků.



Tabulka 3. Složení zkušebních směsí.

Vzorek	Metakaolin [%]	Aktivátor [%]	Tvrdidlo [%]	Voda [%]	Plnivo [%]
MDStr	RON _{650°C} 56,8	DVS 1,7 16,6	struska 14,2	12,3	- -
MDStrL	RON _{650°C} 16,9	DVS 1,7 13,5	struska 3,0	-	lupek 66,7
MefDStr	Mefisto _{L05} 56,8	DVS 1,7 16,6	struska 14,2	12,3	- -
MStrL	RON _{650°C} 16,9	SVS 2,0 13,5	struska 3,0	-	lupek 66,7
MSCL	RON _{650°C} 16,9	SVS 2,0 13,5	cement 3,0	-	lupek 66,7

Uvedené směsi byly homogenizovány pomocí planetární míchačky a následně ručně pěchovány nebo vibropěchovány do forem o rozměrech 40x40x160 mm. Tuhnutí probíhalo podle následujícího postupu. Vzorky byly přikryty igelitem, aby nedocházelo k jejich výraznějšímu vysychání a ponechány po 24 hodin ve formách při laboratorní teplotě. Následně byly odformovány a na dalších 24 hodiny umístěny na drátěné rošty a na závěr dotvrzeny v sušárně při teplotě 60 °C. Výsledné trámečky byly použity na stanovení pevnosti v ohybu, pevnosti v tlaku a kritérií hutnosti. U vybraných směsí byla stanovena únosnost v žáru. Pro analýzu kvality metakaolinu připraveného z úletového prachu byly vyrobeny vzorky z komerčního metakaolinu s označením Mefisto L05.

2. Výsledky a diskuze

Aby bylo možné směs úletového prachu s vodou případně s dalšími surovinami zgranulovat, je třeba dodržet relativně úzký interval obsahu vody. Při příliš nízkém obsahu je směs málo plastická a není možné ji protlačit skrz výstupní nástavec extrudéru. Při nadbytku vody se tvoří dlouhá vlákna, která se k sobě lepí za vzniku kompaktní hmoty. V optimálním případě vznikají protáhlé válcovité granule, které vlivem nadbytku pevné fáze a relativně vysokého výstupního tlaku obsahují četné trhliny, viz **Obrázek 1**. Po usušení dochází během manipulace v místě trhlín k rozdužení granulí na menší válcovité a kulovité částice v zrnitostním rozsahu přibližně 0-10 mm, viz fotografie na **Obrázku 2**. Podíl jemných částic pod 1,25 mm tvoří 22 %.

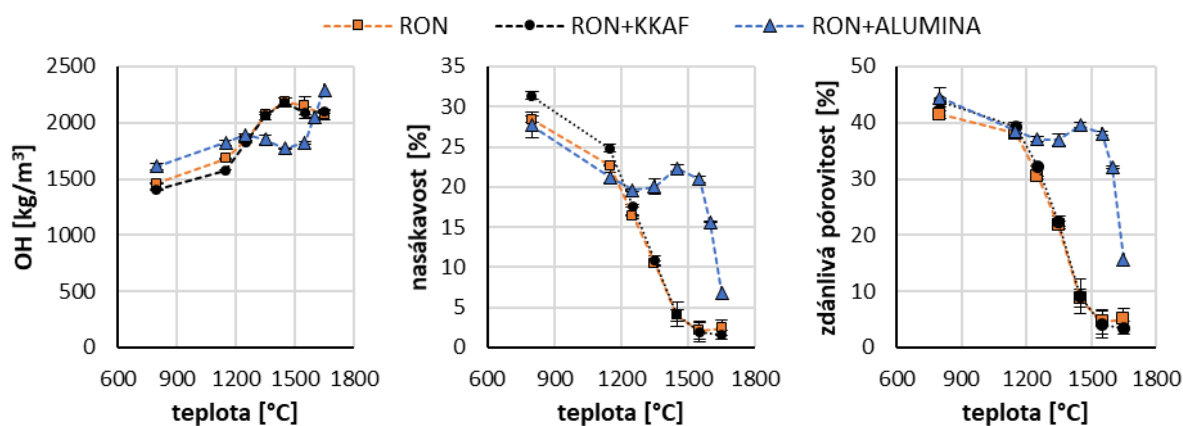


Obrázek 2. Zrnitostní frakce granulátu RON v rozsahu 10-7,1; 7,1-5,0; 5,0-2,5 a 2,5-1,25 mm.

Granule jsou relativně pevné. S obtížemi je lze rozmáchnout mezi prsty. Vykazují nízkou oteřuvzdornost, což dokládá i relativně vysoký podíl jemných částic. Pevnost v tlaku po vysušení ručně pěchovaných vzorků se u všech tří testovaných směsí RON (dále R), RON+KKAF (dále RK), RON+ALUMINA (dále RA) pohybovala kolem 1 MPa. Jejich objemová hmotnost dosahuje 1550-1600 kg/m³, v případě směsi s aluminou necelých 1800 kg/m³. Ztráta žíháním granulí po výpalu na teplotu

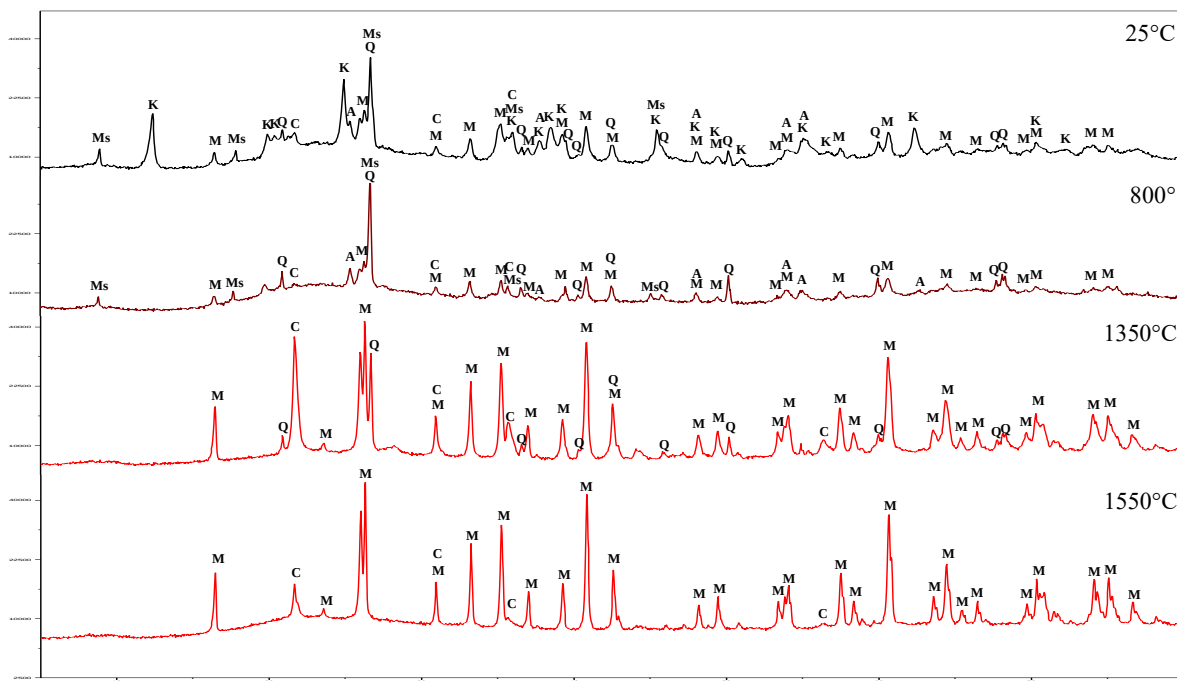


1000 °C dosahuje 6,2 % (R), 7,0 % (RK) a 3,9 % (RA). Směs s aluminou vykazuje nižší ztrátu vlivem nižšího podílu jílu, respektive nižšího podílu chemicky vázané vody. Průběh slinování granulí je patrný z grafů na **Obrázku 3**. Vzorky R a RK vykazují relativně podobný průběh. K jejich výraznějšímu slinování dochází v teplotním intervalu přibližně 1150-1450 °C. Po výpalu na 1450 °C vykazují objemovou hmotnost přibližně 2180 kg/m³, nasákavost 4,1 % a zdánlivou pórovitost 9,0 %. V případě směsi s aluminou dochází k výraznějšímu slinování o 200-250 °C výše oproti zbylým dvěma vzorkům. Po výpalu na 1650 °C vykazuje ostřivo ze směsi RA objemovou hmotnost 2290 kg/m³, nasákavost 6,8 % a zdánlivou pórovitost 15,6 %.



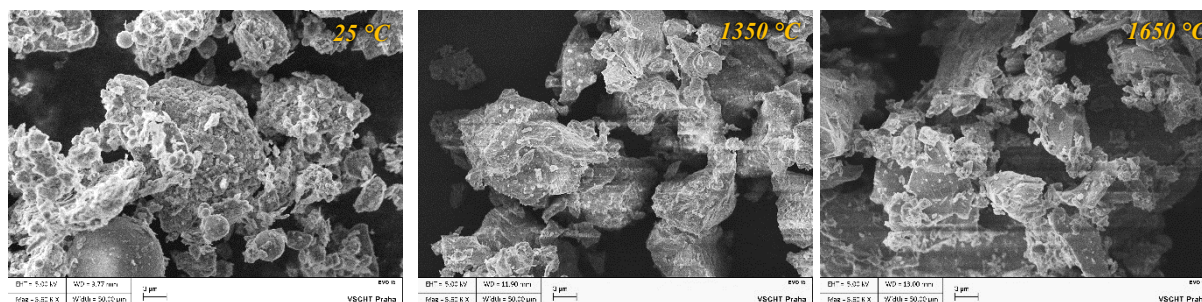
Obrázek 3. Vývoj objemové hmotnosti, nasákavosti a zdánlivé pórovitosti granulátu v závislosti na teplotě výpalu.

Fázové složení úletového prachu obsahuje původní jílové a slídové fáze v podobě kaolinitu a muskovitu doplněné menším množstvím křemene a anatasu a současně vysokoteplotní fáze v podobě mullitu a cristobalitu, viz první graf na **Obrázku 4**. Při výpalu granulátu z úletového prachu dochází v teplotním intervalu cca 500-650 °C k dehydroxylaci kaolinitu za vzniku metakaolinu spojené s 5,62 % váhovým úbytkem. Maximum uvedené fázové přeměny je registrováno při 540 °C. Difraktogram odpovídající výpalu na 800 °C proto postrádá pásy kaolinitu. V teplotním intervalu přibližně 700-900 °C s maximem při 850 °C dochází k dehydroxylaci muskovitu [11]. Při teplotách nad 1050 °C dochází k formaci vysokoteplotních fází především mullitu a cristobalitu. Současně se snižuje podíl křemene. Nad teplotou 1350 °C se snižuje obsah cristobalitu a současně pokračuje nárůst obsahu mullitu.



Obrázek 4. Difraktogram granulátu RON v závislosti na teplotě výpalu.
M – mulit, Q – křemen, C – cristobalit, K – kaolinit, Ms – muskovit, A – anatás

Fotografie z elektronového mikroskopu úletového prachu a z něj vyrobeného ostříva vypáleného na teploty 1350 a 1650 °C jsou uvedeny na **Obrázku 5**. V původním úletovém prachu jsou patrné také kulovité částice popílku. Na povrchu částic ostříva vypáleného na teplotu 1350 °C jsou patrné známky částečného slinutí. Po výpalu na 1650 °C dochází k úplnému slinutí. Na příslušné fotografii jsou patrné větší ostrohranné částice ostříva doplněné jemnějšími částicemi vzniklými při mletí granulátu.



Obrázek 5. Fotografie úletového prachu a vypáleného na teploty 1350 a 1650 °C.

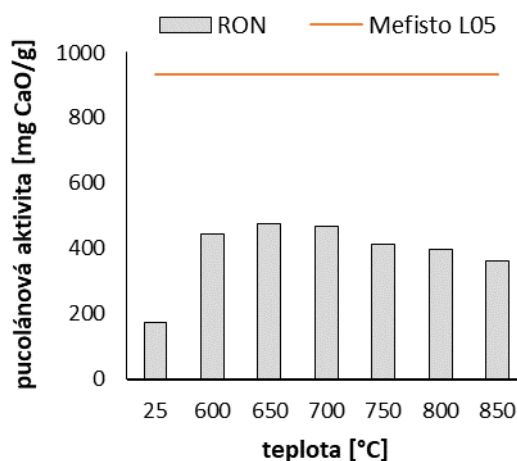
Žárovzdorné vlastnosti granulátu ze samotného úletového prachu a ze směsi úletového prachu s kaolinem KKAf jsou částečně podobné. K jejich výraznější deformaci během zkoušky únosnosti v žáru dochází při teplotách nad 1350 °C, viz hodnoty T2 a T5 v **Tabulce 4**. Důvodem je pravděpodobně mimo jiné pokračující slinovací aktivita spojená s jejich smrštěním. U směsi s aluminou dochází k výraznější deformaci vlivem žáru při o cca 100 °C vyšší teplotě.



Tabulka 4. Výsledky únosnosti v žáru vzorků ostrživ.

	T_{0,5}	T₁	T₂	T₅
RON	1135	1255	1357	1445
RON + KKAF	1246	1327	1377	1443
RON + ALUMINA	1254	1340	1457	1573

Komerčně vyráběný metakaolin s označením Mefisto L05 má aktivitu 932 mg/g. Úletový prach vykazuje nízkou pucolánovou aktivitu 172 mg/g. Jeho výpalem v teplotním intervalu 600-850 °C dochází ke zvýšení pucolánové aktivity. Maximální hodnota 476 mg/g je registrována po výpalu na 650 °C. Uvedená skutečnost je v souladu s výsledky termické analýzy, ze kterých vyplývá teplotní interval dehydroxylaci kaolinitu v rozsahu 500-650 °C. Komerčně vyráběný metakaolin obsahuje velmi jemné částice, jejichž $d_{50} = 3 \mu\text{m}$ a $d_{90} = 10 \mu\text{m}$. Metakaolin připravený z úletového prachu obsahuje ve srovnání s ním hrubější částice. Důvodem je nižší účinnost planetárního mlýnu použitého pro rozemletí vypáleného granulátu. Umletím metakaolinu z úletového prachu na jemnější velikost částic, respektive velikost srovnatelnou s komerčním vzorkem lze očekávat zvýšení jeho pucolánové aktivity.

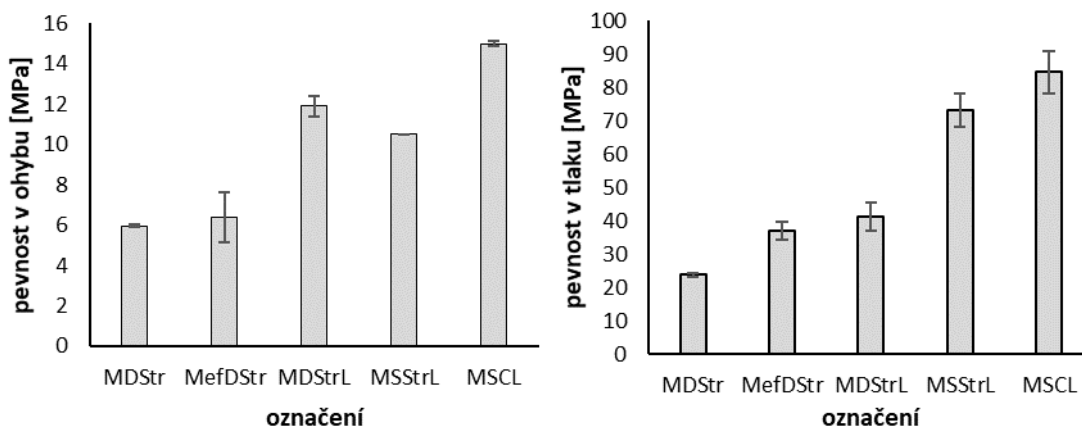


Obrázek 6. Pucolánová aktivita úletového prachu v závislosti na teplotě výpalu.

Vypálený vzorek metakaolinu obsahuje stejně jako původní prach částečně vysokoteplotní fáze. V důsledku vykazuje nižší nasákavost ve srovnání s komerčním vzorkem. Jeho olejové číslo činí 36 g/100 g, zatímco Mefisto L05 vykazuje 51 g/100 g. Rozdíl v nasákavosti je třeba uvažovat při přípravě geopolymerních vzorků s ohledem na požadovanou konzistenci směsi. Zkušební vzorky geopolymerních pojiv MDStr a MefDStr vykazují vibroplastickou konzistenci. Vzorky s přídavkem lupku MDStrL, MSStrL a MSCL vykazují dusací konzistenci. Samotná pojiva jsou během tuhnutí a tvrdnutí náchylná k vzniku prasklin vlivem smrštění. U vzorků s lupkem k vzniku prasklin obvykle nedochází vlivem nadbytku ostriva. Mechanické vlastnosti vzorků jsou uvedeny v grafech na **Obrázku 7**. Geopolymerní pojivo z vypáleného úletového prachu a pojivo z komerčního metakaolinu vykazuje podobnou pevnost v ohybu cca 6-6,5 MPa. Pevnost v tlaku dosahuje hodnoty 24 a 37 MPa. Komerční metakaolin je s ohledem na vyšší pucolánovou aktivitu a jemnější zrnitost reaktivnější. K zatuhnutí z něj připraveného pojiva dochází po přibližně 195 minutách, zatímco u metakaolinu z úletového prachu po



255 minutách. Objemová hmotnost pojiv dosahuje 1350-1370 kg/m³. Přídavkem lupku dochází k nárůstu mechanických vlastností. Nejlepších výsledků je dosaženo při použití sodného skla jako aktivátoru a hlinitanového cementu jako tvrdidla, kdy pevnost v ohybu činí 15 MPa a pevnost v tlaku 85 MPa. Výsledky únosnosti v žáru uvedeného vzorku činí: T0,5, 1, 2, 5 = 804, 874, 1100, 1239 °C. Objemová hmotnost vzorků s lupkem dosahuje 2060-2110 kg/m³.



Obrázek 7. Pevnost v ohybu (vlevo) a v tlaku (vpravo) vybraných vzorků geopolymérů.

3. Závěr

Pomocí extrudéru s výstupním nástavce ve tvaru sítě s kruhovými oky o průměru 9 mm je možné zgranulovat směs úletového prachu s vodou. Obdobným způsobem lze zgranulovat též směs s přídavkem kaolinu nebo aluminy. Klíčové pro výrobu granulátu je zajištění optimálního přídavku vody v závislosti na nasákavosti práškových složek. Při nízkém obsahu vody nedokáže extrudér směs protlačit přes výstupní nástavec. V opačném případě se protlačovaná směs slepí k sobě v jeden celek. Vysušený granulát obsahuje částice v rozsahu přibližně 0-10 mm, přičemž podíl jemných částic pod 1,25 mm tvoří 22 %. Pevnost v tlaku vysušené směsi dosahuje hodnot kolem 1 MPa. Výpalem granulátu je možné vyrobit žárovzdorné ostrivo s nízkou nasákavostí. U směsi RON a RON+KKAF vypálené na teplotu 1450 °C je dosaženo objemové hmotnosti 2180 kg/m³, nasákavosti 4,1 % a zdánlivé pórovitosti 9,0 %. V případě směsi s aluminou dochází ke slinování při cca 200-250 °C vyšší teplotě. Žárovzdorné vlastnosti ostriv korespondují s jejich slinovací aktivitou. V případě prvních dvou dochází k výraznější deformaci žarem při současném zatížení 0,2 MPa při teplotách nad cca 1350 °C, u třetího ostriva s aluminou nad 1450 °C.

Výpalem granulátu úletového prachu na teplotu 650 °C je možné zvýšit pucolánovou aktivitu prášku z původních 172 mg/g na 476 mg/g. Komerční vzorek metakaolinu vykazuje hodnotu 932 mg/g. Pucolánovou aktivitu připraveného metakaolinu by bylo možné zvýšit umletím na jemnější zrnitost nebo zrnitost srovnatelnou s komerčním vzorkem. Vypálený metakaolin je možné použít pro výrobu geopolymérů, například pro výrobu dusací směsi složené ze sodného vodního skla jako aktivátoru,



hlinitanového cementu jako tvrdidla a páleného lupku jako ostřiva s pevností v ohybu 15 MPa a pevní v tlaku 85 MPa.

Literatura

- [1] M. Konečný, Technologické možnosti využití odpadních jílovců pro výrobu páleného žárovzdorného ostřiva v šachtových pecích, Brno: Vysoké učení technické v Brně, 2017.
- [2] V. Vorbová, Těžební tvary reliéfu na Českoselskoku a jejich možné další využití, Olomouc: Univerzita Palackého v Olomouci, 2010.
- [3] P. V. P. I. Michalski M., Neživá příroda Českoselskoku, Česká Třebová, 1988.
- [4] H. F., Technologie chemických látek, Praha: VŠCHT Praha, 2005.
- [5] F. Šot, Výzkum vlastností materiálů pro použití ve vysokoteplotním solárním tepelně-akumulačním zásobníku, Brno: VUT, 2018.
- [6] D. Zemánek, Výroba žárovzdorného ostřiva v šachtových pecích, Brno: VUT, 2017.
- [7] D. s.r.o., „Filtrace tuhých a plyných znečišťujících látek z pecí na přetavování hliníkového šrotu,“ Alusak (SAKER), Kroměříž, 2018.
- [8] ČSN EN 993-1 Stanovení objemové hmotnosti, zdánlivé pórovitosti a skutečné pórovitosti, Technický a zkušební ústav stavební Praha, 2019.
- [9] W. L. I. P. Weiliang Gong, „Tailored geopolymers composite binders for cement and concrete applications“. USA Patent US20160152521, 2016.
- [10] R. D. M. D. Joseph Davidovits, „Geopolymeric cement based on fly ash and harmless to use“. USA Patent US2010010139A1 , 2010.
- [11] W. W. Hutchison, Two Stages of Decrepitation of Micas, Toronto: University of Toronto, 1962.



Keramická jádra

JIRÍ SEDLÁČEK^{1)*}, JAN ONDRÁŠEK¹⁾

¹⁾LANIK s.r.o., Chrudichromská 2376/17, 680 01 Boskovice, Česká republika

**jiri.sedlacek@lanik.eu*

Keramická jádra po slévárenství jsou zajímavou aplikací žárovzdorné keramiky. Jejich výroba je specifická z pohledu použitých surovin i samotného vytváření a tepelného zpracování. Keramická jádra se používají ve slévárenské technologii přesného lití jako nástroj k vytvoření dutiny v odlitku. Keramická jádra se po použití při lití a následném ochlazení odlitku musí z odlitku odstranit. Takto potom vzniká potřebná dutina.



Separace železa z metalurgických strusek

JOZEF VLČEK^{1)*}, VLASTIMIL MATĚJKA¹⁾, KRYŠTOF FONIOK¹⁾, PETRA
MAIEROVÁ¹⁾, PETRA MATĚJKOVÁ¹⁾

¹⁾*Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava, 17. listopadu 2172/15, 708 00
Ostrava-Poruba*

**jozef.vlcek@vsb.cz*

Strusky z výroby železa a oceli častokrát obsahují významný podíl frakcí s obsahem železa. Je velmi výhodné železo separovat a následně ho recyklovat. V dnešní době standardně probíhá magnetická separace, která se zaměřuje na výtěžnost zejména objemných kusů zbytkového železa. Přes tyto snahy však ve strusce, zvláště ocelářenské, častokrát zbývá více než 20 hm% uváděného kovu. Snadnému využití tohoto podílu brání různorodost fází, ve kterých je kov přítomen. Článek se zabývá možnostmi, separace fází s obsahem železa od zbytku strusky. Je využíván princip magnetické separace, která je podpořená rozduřováním částic pomocí ultrazvukového vlnění, ve vodním prostředí, dále je výtěžnost kovu posuzovaná v závislosti na teplotní úpravě vzorků. Zmíněné zpracovatelské postupy umožňují zvýšit množství železa v obohacené frakci strusky o více než dvojnásobek původní hodnoty. Formy výskytu železa ve zpracovávané strusce jsou hodnoceny na základě rentgenové difrakční analýzy, množství železa se hodnotí rentgenovou fluorescenční analýzou a popis distribuce fází s obsahem železa ve hmotě strusky je hodnocen na základě analýzy obrazu z elektronové mikroskopie.



Nový pohled na polymorfní přeměny křemene

JAN KOČÍ^{1)*}, MARTIN HAVLÍK MÍKA¹⁾, JIŘÍ HAMÁČEK¹⁾, JAROSLAV
KUTZENDÖRFER¹⁾,

¹⁾*Ústav skla a keramiky, Vysoká škola chemicko-technologická, Technická 5, 166 28 Praha 6,
Česká republika*

** jan.koci@vscht.cz*

Příspěvek se zabývá „věčným“ problémem fázových přeměn SiO_2 . V tomto oboru se může zdát, že bylo vše již dávno vyřešeno, avšak v moderních technologiích se nachází stále nové možnosti použití křemene k různým účelům. Tradiční využití do stavebních a keramických hmot a sklářských kmenů nedává ani zdaleka tušit významu polymorfních přeměn mezi křemenem, tridymitem a cristobalitem, které jsou tak důležité pro celé odvětví žárovzdorných materiálů i dalších oblastí. Tyto přechody jsou spojeny s objemovými změnami, které jsou při vysokoteplotních aplikacích velmi nežádoucí a u některých specifických postupů mohou být až kritické. Zároveň je křemen využíván jako plnivo do barev, nátěrových hmot i plastů, kde zvyšuje tepelnou stabilitu a pevnost, zvyšuje odolnost proti mrazu a snižuje smrštitivost. Křemen ovšem snižuje i jas a má vysoký index žluti. Na druhou stranu křemenný polymorf cristobalit je kalný s mléčným zabarvením a jeho bělost je výraznější. Zároveň má nižší hustotu než křemen a je termodynamicky stabilní i za velmi vysokých teplot, což eliminuje strukturální změny a degradační procesy v materiálech.

Tato práce se zabývá přípravou cristobalitu z křemenného písku. Byl sledován vliv teploty, času, zrnitosti a také obsahu a typu mineralizátoru na rychlost rekonstruktivní monotropní konverze křemene v cristobalit, stejně jako energetická a ekonomická stránka této polymorfní transformace. Zabývali jsme se intervaly teplot přímé transformace při 1025 °C a také fázového přechodu přes tridymit při 1470 °C, přičemž bylo zjištěno, že teorie je od praxe často vzdálena ze spousty různých důvodů. Výsledný produkt výzkumu může být použit jako stabilní fáze do žárovzdorných materiálů, odlévacích forem, nebo třeba jako bílé plnivo u výše zmíněných výrobků.



OBSAH

Vliv typu akrylátových pojiv na kvalitu keramických materiálů připravených pomocí 3D tisku...	5
Přemysl Šťastný, Daniel Drdlík, Michaela Ravasová, Eliška Virágová, Pavlína Šárky, Martin Trunec, Klára Částková (VUT v Brně)	
Nerostná surovinová základna ČR.....	6
Jaromír Starý (Česká geologická služba)	
Historie, současnost a budoucnost žárovzdorných jíílů ze Skalné u Chebu.....	7
Radek Černý (LB Minerals)	
Potenciál prachu z londýnského metra.....	20
Hana Ovčáčková, Jeffrey Miller, Jozef Vlček, Michaela Topinková (VŠB TU Ostrava, University of Arts London)	
Ako získat kalcinovaný magnezit s požadovanou reaktivitou pre priemyselné a environmentálne aplikácie?.....	24
Pavel Raschman, Gabriel Sučík, Ľuboš Popovič (TU Košice)	
Vplyv kalcinácie serpentinitu na jeho fyzikálne a chemické vlastnosti.....	34
Gabriel Sučík, Pavel Raschman, Ľuboš Popovič, Alena Fedoročková, Beatrice Plešingervá, Radka Bakajsová, Pavol Vadász (TU Košice)	
Zkušenosti s modernizací šachtových pecí pro výrobu žárovzdorných ostřiv.....	41
Lukáš Tvrdík, Lucie Keršnerová, Karel Lang (P-D Refractories CZ)	
Topaz jako potenciálně využitelná surovina získávaná při úpravě lithných slíd.....	48
František Ptíčen, František Laufek, Karel Lang, Petr Bohdál (Česká geologická služba Praha, P-D Refractories CZ)	
První zkušenosti s recyklovanými surovinami pro výrobu pálených akumulčních výplní.....	62
Pavel Kovář, Tomáš Strouhal, Jozef Nemčok (P-D Refractories CZ, MINERVIT)	
Automatizace zpracování rtg-difrakčních dat – možnosti a úskalí kvantitativní fázové analýzy v průmyslových podmínkách.....	68
Dalibor Všianský (PřF Masarykovy univerzity)	
Suroviny pro výrobu lehčených tepelně izolačních žáromateriálů.....	69
František Šoukal, Eva Bartoníčková, Jiří Švec, Radoslav Novotný, Lucie Keršnerová, Karel Lang (VUT v Brně, P-D Refractories)	
Suroviny používané při výrobě žárobetonů sol gel technologií.....	75
Lucie Keršnerová, David Zemánek, Eva Bartoníčková, František Šoukal, Jiří Švec (P-D Refractories CZ, VUT v Brně)	
Testování jíílů a kaolínů pro použití ve farmacii.....	76
Alexandra Kloužková, Pavla Dvořáková, Mária Kolářová (VŠCHT v Praze)	
Využití úletového prachu vznikajícího při výrobě pálených lupků.....	77
Jan Urbánek, Petr Antoš (Technopark Kralupy VŠCHT v Praze)	
Keramická jádra.....	86
Jiří Sedláček, Jan Ondrášek (LANIK)	
Separace železa z metalurgických strusek.....	87
Jozef Vlček, Vlastimil Matějka, Kryštof Foniok, Petra Maierová, Petra Matějková (VŠB TU Ostrava)	
Nový pohled na polymorfni přeměny křemene.....	88
Jan Kočí, Martin Havlík Míka, Jiří Hamáček, Jaroslav Kutzendörfer (VŠCHT v Praze)	