

## 1. ÚVOD

Křemenné suroviny, mezi nimiž mají výsadní postavení křemenné písky a šterky, patří mezi nejvíce využívané průmyslové nerosty a horniny (Herron 2006). Křemenné písky jsou nejen základní sklářskou surovinou, ale nacházejí též důležité uplatnění v průmyslu jako filtrační médium, abrazivní materiál (opracování povrchů, hydraulické rozpojování hornin, vrtná technika apod.), plnivo do plastů nebo jako výchozí surovina pro výrobu křemíku a ferrosilicia (Herron 2006). V roce 2011 dosáhla světová těžba křemenných surovin 122 milionů tun (Dolley 2012). Největším světovým těžařem jsou USA (30 mil. t), následované Německem (7 mil. t), Austrálií (5,3 mil. t), Francií (5 mil. t), Španělskem (5 mil. t), Tureckem (4 mil. t) a Velkou Británií (3,8 mil. t) Dolley 2012).

V České republice se těžba křemenných surovin soustřeďuje do dvou hlavních ložiskových oblastí v české křídové pánvi (Procházka 1983) – do okolí Střelce u Jičína a na Provodínsko u České Lípy (Procházka 1983, 1992). V posledních letech se roční produkce sklářských křemenných surovin z českých ložisek pohybuje v rozmezí 800-970 tis. t (Starý et al. 2010). Provodínská ložisková oblast je významem i velikostí těžby až na druhém místě, ale z hlediska životnosti nedávno otevřeného ložiska Okřešice má dlouhodobější perspektivu. Zdejší středně zpevněné pískovce obsahují mezi jednotlivými křemennými zrny vyšší podíl jílových minerálů, případně i oxidů a hydroxidů železa, které se odstraňují během mokrého procesu úpravy (vícestupňové plavení). Roční produkce odpadního jílového výplavu dosahuje 15-20 tis. t, přičemž materiál je většinou bez dalšího využití zavážen zpět do vytěžených prostor ložisek sklářských písků nebo je jen omezeně využíván pro geotechnické aplikace v blízkém okolí. Třebaže se provodínskou ložiskovou oblastí zabývala řada autorů (Procházka 1968, 1983, 1992, Rambousek 1970, Štrouf 1989, Nedomlel 1990), potenciálnímu využití odpadního výplavu nebyla věnována žádná pozornost.

Tato diplomová práce si klade za cíl prozkoumat možné oblasti použití odpadního jílového výplavu z procesu úpravy sklářských křemenných surovin z provodínské ložiskové oblasti. Práce vychází z předpokladu, že vzhledem k očekávanému mineralogickému složení (jílové minerály a hojný křemen) by se mohlo jednat o materiál, který by mohl tvořit vhodnou příměs (korekční surovinu) k vápencům na výpal hydraulických stavebních pojiv (typu hydraulického vápna). Pro ověření tohoto předpokladu byl odpadní výplav podrobně prozkoumán pomocí RTG difrakční analýzy (stanovení přítomných minerálů a určení typu jílových minerálů) a silikátové analýzy (chemismu). Odpadní výplav byl dále experimentálně zahříván v krocích po 50°C a produkty výpalu byly opět zkoumány pomocí RTG difrakčního rozboru, v některých krocích (500 a 900°C) též z hlediska velikosti měrného povrchu (interpretován z adsorpčních izoterem CO<sub>2</sub> a N<sub>2</sub>), což mělo za cíl určit, zda by se studovaný materiál nedal využít jako méně kvalitní anorganický sorbent.

Pro ověření hlavní hypotézy, tedy možnosti využití odpadního výplavu jako hydraulické příměsi při výpalu anorganických pojiv, byl zkoumaný materiál byl smíchán s vápencem (množství přidávaného výplavu k mletému vápenci 10, 15, 20 nebo 25 hm. %) a následně experimentálně vypalován v laboratorních podmínkách v rozmezí teplot 850-1200°C (v krocích po 50°C). Takto vypálené směsi byly studovány pomocí RTG difrakčního rozboru s cílem posoudit fázové složení vypáleného materiálu.

Protože má studovaný výplav charakter jemnozrnné zeminy, byly též hodnoceny základní geotechnické parametry. Na základě těchto parametrů byly hodnoceny možnosti použití odpadního výplavu pro jílové těsnicí vrstvy u vodních nádrží či skládek odpadu, případně jako konstrukčního materiálu v dalších geotechnických aplikacích.

## 2. SKLÁŘSKÉ PÍSKY

### 2.1. Vymezení suroviny

Křemenné písky jsou v současné době základní a nejvíce využívanou surovinou pro výrobu skla (Herron 2006, Dolley 2012). Protože  $\text{SiO}_2$  tvoří 60-75 % sklářského kmene (Manning 1995, Freas 2006, McCullah 2006), má kvalita a složení této základní suroviny zásadní vliv na vlastnosti vyráběného skla. Kvalitativní požadavky na chemické, mineralogické a granulometrické složení sklářských písků sice závisí na druhu vyráběného skla (Freas 2006, McCullah 2006), avšak požadavek na maximální možnou čistotu a zrnitostní homogenitu sklářských písků často vyžaduje složitější několikastupňovou úpravu přírodního materiálu (Herron 2006). Nejdůležitějšími faktory pro využití křemenných surovin ve sklářském průmyslu je jejich chemická čistota, která ovlivňuje barvu skla a zrnitostní distribuce jednotlivých křemenných zrn, protože musí docházet k souměrnému protavení všech zrn (Manning 1995).

Kvalita sklářských písků je charakterizovaná obsahem barvicích oxidů  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  a  $\text{TiO}_2$  (Heron 2006, Hajjaji et al. 2009). Nejvyšší písky obsahují čirá křemenná zrna bez povlaků na povrchu a s minimálními nebo žádnými inkluzemi fází, obsahujících železo. Naopak málo kvalitní křemenné písky se vyznačují častými inkluzemi  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  a povlaky na povrchu zrn (Prachař 1989).

Jako alternativní surovinu, nahrazující sklářské písky, lze využít upravený přírodní křemen různého původu (Bourne 1994). Průmyslově je často využívána recyklace sklářských výrobků a odpadů, jako je odpadní sklo a drcené sklo. Střepy jsou nadrceny a zpětně přidávány do směsi připravené k procesu tavení (Bourne 1994). Vysokopeční struska je využívána jako přísada substituující některé oxidy důležité pro tvorbu skla, částečně i  $\text{SiO}_2$ . Sklářský průmysl je druhým největším průmyslovým spotřebitelem energie a vypouští vysoké množství emisí ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{SO}_2$ ) (Ruth a Dell'Anno 1997).

### 2.2. Laboratorní zkoušení sklářských písků

Veškeré křemenné písky používané ve sklářství musí projít kontrolními zkouškami, protože se od nich vyžaduje vysoká chemická čistota. V praxi jsou nejběžněji používanými laboratorními rozbory rentgenová difrakční analýza a granulometrická analýza. Rentgenová difrakční analýza pomáhá identifikovat přítomné minerální fáze (Zdunczyk a Linkous 1994). Pro zjištění chemismu se používá fluorescenční rentgenová difrakční analýza. Granulometrická analýza se provádí na zjištění zrnitostní distribuce křemenných zrn (Zdunczyk a Linkous 1994). Doplnkové zkoušky se provádí u křemenných písků používaných pro speciální sklářské účely, u kterých se vyžaduje vysoká chemická čistota. Jedná se především o separaci těžkých minerálů, mikroskopickou analýzu a magnetickou, nebo elektromagnetickou separaci (Zdunczyk a Linkous 1994).

### 2.3. Těžba sklářských písků

Ložiska sklářských písků se nacházejí v rozmanitých geologických podmínkách, proto i způsoby těžby jsou velice variabilními. Z těžebního hlediska se ložiska sklářských písků dělí na zpevněná a nezpevněná (Zdunczyk a Linkous 1994).

O způsobu těžby nezpevněných ložisek rozhoduje především hloubka hladiny podzemní vody. Pokud je hladina podzemní vody v malých hloubkách, těžba se provádí v umělých jezerech (Zdunczyk a Linkous 1994). Jedná se o ložiska situována na pobřežních rovinách a plážích. Nezpevněná ložiska s hlubokou hladinou podzemní vody se těží povrchově pomocí rypadel (Zdunczyk a Linkous 1994).

U zpevněných ložisek je preferována povrchová těžba klasickým způsobem navrtání a následným odstřelem suroviny. Podzemní dobývání sklářských písků je v současné době málo rentabilní a je doloženo jen z několika ložisek v USA (Zdunczyk a Linkous 1994).

## 2.4. Nečistoty sklářských písků

Spolu s převládajícím křemenem se vyskytují i nečistoty v podobě klastů jiných minerálů (nejčastěji živců, slíd a těžkých minerálů) (Procházka 1983). Nejběžnějšími nečistotami, které znehodnocují sklo, jsou železo, reprezentováno  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , oxid hlinitý  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a oxid titaničitý  $\text{TiO}_2$ , které způsobují nežádoucí zabarvení skla (Manning 1995). Vysoký obsah  $\text{Al}_2\text{O}_3$  souvisí s přítomnými živci, které jsou rovněž nositeli alkálií jako  $\text{Na}_2\text{O}$  a  $\text{K}_2\text{O}$  (Zdunczyk a Linkous 1994). Obecně platí, že pokud je obsah  $\text{Al}_2\text{O}_3$  vyšší než 0,3 hm. %, pak jsou písky nevhodné pro výrobu okenního skla (Bourne 1994).

Těžké minerály jsou velmi nežádoucí příměsí ve sklářském kmeni, protože představují hlavní nositele závadných oxidů Fe, Ti, Cr, Zr a Al a proto jsou jejich obsahy ve sklářských píscích striktně kontrolovány (Prachař 1989). Při výpalu suroviny dochází pouze k jejich parciálnímu tavení, přičemž neprotavené zbytky minerálů znehodnocují sklo (Zdunczyk a Linkous 1994). Nejčastěji se vyskytují ilmenit, leukoxen, turmalín, kyanit, zirkon, granát, korund a topaz. Aluminosilikáty skupiny  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$  (kyanit, andalusit, sillimanit) během parciálního tavení uvolňují nežádoucí hliník (Zdunczyk a Linkous 1994). Závažným problémem pro sklářskou výrobu je přítomnost spinelidů (Prachař 1989).

Struktura jednotlivých zrn také ovlivňuje kvalitu písků pro použití ve sklářství. Nežádoucí jsou inkluze a trhliny, které jsou zpravidla vyplněny jílovými minerály (Prachař 1989). Trhliny mohou vznikat při růstu samotného krystalu nebo vlivem častých teplotních změn. Kvalitu křemene snižují i ionty jiných prvků, které jsou vázány v krystalové mřížce (Götze 2009).

## 2.5. Úprava sklářských písků

Přírodní křemenné písky obsahují řadu příměsí, které jsou uchyceny na povrchu nebo jsou impregnovány v zrnech (Götze 2009). Zušlechťování křemenných písků je základní faktor pro výrobu kvalitního, čistého skla (Tarasova et al. 2001). Obsah kovů, zejména  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  a  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Tab. 1) zásadně ovlivňuje kvalitativní posouzení a oblast použití sklářských písků (Bourne 1994). K odstranění nečistot se používají chemické a fyzikální metody, které se kombinují především v závislosti na druhu, formě a velikosti nečistot uchycených na křemenných zrnech (Banza et al. 2006).

Tab. 1. Požadavky na kvalitu sklářských písků dle oblasti použití (Zdunczyk a Linkous 1994, Bourne 1994).

Složky	Ploché sklo	Obalové sklo	Křišťálové sklo	Skelná vlákna
$\text{SiO}_2$	$\geq 99,5 \%$	$\geq 99,5 \%$	$\geq 98,5 \%$	$\geq 99 \%$
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\leq 0,04 \%$	$\leq 0,03 \%$	$\leq 0,035 \%$	$\leq 0,5 \%$
$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\leq 0,3 \%$	$\pm 0,01 \%$	$\leq 0,5 \%$	$\leq 0,3 \%$
$\text{TiO}_2$	$\leq 0,1 \%$	$\leq 0,03 \%$	$\leq 0,03 \%$	
$\text{Cr}_2\text{O}_3$	$\leq 2 \text{ ppm}$	$\leq 10 \text{ ppm}$	$\leq 0,001 \%$	
$\text{Mn}_2\text{O}$	$\leq 20 \text{ ppm}$			
CaO-MgO		$\pm 0,1 \%$	$\leq 0,2 \%$	
$\text{ZrO}_2$		$\leq 0,01 \%$	$\leq 0,01 \%$	
$\text{Na}_2\text{O-K}_2\text{O}$		$\pm 0,1 \%$		$\leq 0,1 \%$

### 2.5.1. Plavení

Plavení je nejjednodušší a nejlevnější způsob úpravy křemenných písků z kvalitních ložisek s velmi nízkým obsahem těžkých minerálů, ale relativně vysokým množstvím jílových minerálů a prachových částic (Andrews a Collings 1989). Plavení je základním krokem při odstraňování jílových nečistot a na ně vázaných oxidů (nebo hydroxidů) železa (Zdunczyk a Linkous 1994). Proces je založen na přidávání vody do křemenných písků a postupném přečerpávání do hydrocyklonu. Během plavení dochází k oddělování většiny částic do velikosti 0,01 mm (Andrews a Collings 1989). Odpad je přečerpáván na odkaliště, kde dochází k jeho sedimentaci (Zdunczyk a Linkous 1994). Zbytkové příměsi, zejména jílové minerály, které zůstaly uchyceny na povrchu zrn, se dodatečně odstraňují dalšími postupy, mezi něž patří drhnutí nebo odkalování (Vulpilus 1977).

### 2.5.2. Drhnutí

Drhnutí je používáno v případě, pokud jsou hydroxidy železa a jílové minerály pevně vázány na povrch křemenných zrn (Andrews a Collings 1989). Křemenné písky se smíchávají s vodou tak, aby se vytvořila suspenze.

Účinnost je ovlivněna viskozitou suspenze, která nesmí být moc vysoká, aby byl pohyb suspenze dostatečný a docházelo k efektivnímu oděru křemenných zrn (Dsherdsh a Tschemeris 1973). Pokud je viskozita příliš nízká, nedochází k dostatečnému oděru zrn a některé jílové části zůstávají uchyceny na povrchu zrn (Dsherdsh a Tschemeris 1973). Výhodou je, že proces vyčistí povrch přítomných těžkých minerálů, které mohou být následně účinně odstraněny při flotaci (Zdunczyk a Linkous 1994). Pokud se železo vyskytuje ve formě pyritu, přidává se do suspenze roztok z hydroxidu sodného, který usnadňuje odstranění pyritu z povrchu zrn (Dsherdsh a Tschemeris 1973).

### 2.5.3. Odkalování

Při odkalování dochází k odstraňování nečistot menších než 100  $\mu\text{m}$  (Dsherdsh a Tschemeris 1973). Obecně jsou to jílové minerály a jemnozrné křemenné klasty (zrnitostně odpovídající přechodu mezi prachovými a jílovitými částicemi), které představují nežádoucí složky pro sklářskou výrobu (Andrews a Collings 1989). Odkalování lze provádět několika způsoby, ale průmyslově se nejvíce využívá odkalování v cyklonu nebo v hydrotřídíči (Dsherdsh a Tschemeris 1973).

Hydrotřídíče jsou používány, pokud sklářské písky obsahují více jak 3 hm. % jílových nečistot. Výhodou je, že při procesu dochází i k odstranění částic o velikosti do 150  $\mu\text{m}$ . Písky jsou smíchávány s vodou až do formy suspenze (Zdunczyk a Linkous 1994). Dochází ke klesání křemenných zrn ke dnu, přičemž škodliviny se hromadí na povrchu suspenze. Při procesu je odstraněno asi 90 % nečistot, zbytek je odstraněn při sušení písků (Banza et al. 2006). Hydrotřídíče mají všeobecně větší schopnost odkalení než cyklony, ale i větší provozní náklady (Groudev 1999).

Cyklony jsou využívány, pokud obsah příměsí se zrnitostí menší než 100  $\mu\text{m}$  nepřesahuje 3 hm. %. Část jílových minerálů může zůstat zachycena na povrchu křemenných klastů, zejména při obsahu vody v rozmezí 30-40 %. Všeobecně jsou cyklony schopny odstranit 80-90 % přítomných nežádoucích příměsí. Zbytek nečistot je odstraněn používáním více cyklonních kroků. Hlavní výhodou jsou především nízké provozní náklady (Dsherdsh a Tschemeris 1973).

### 2.5.4. Gravitační separace

Gravitační separace nejčastěji probíhá ve spirálách. Jiné metody, jako vibrační stoly se vzhledem k vysokým provozním nákladům nepoužívají (Bourne 1994). Princip spočívá v odnosu těžkých

minerálů na vnější okraj spirály vlivem větší gravitační síly, která na ně působí (Venkatraman et al. 2000). Křemenné klasty požadované frakce zůstávají na vnitřní straně spirály, větší částice jsou částečně odnášeny na okraj spirály (Groudev 1999). Všeobecně platí, že spirály jsou schopny odstranit minerály s hustotou nad  $2,65 \text{ g/cm}^3$ , to jest větší hustotou, než mají křemenná zrna (Sundararajan et al. 2009). Proto jsou spirály pouze schopné snížit obsah těžkých minerálů, ne je zcela odstranit (Venkatraman et al. 2000).

Problémem jsou těžké minerály, zejména sloučeniny železa a titanu (např. ilmenit), které tvoří povlaky nebo inkluze v křemenných zrnech. Dále jsou nežádoucí minerály, které mají hustotu podobnou jako křemenná zrna, například živce (Banza et al. 2006). Po gravitační separaci je nutné písky dále upravovat (Sundararajan et al. 2009). Hlavní výhodou gravitační separace jsou zejména minimální náklady na provoz (Banza et al. 2006).

#### 2.5.5. Flotace

Flotace je primárně určena k odstranění minerálů železa, ale používá se i k odstranění slída těžkých minerálů (Zdunczyk a Linkous 1994). K odstranění železa se používá roztok z mastných kyselin a sušiny, která tvoří 70 %. Tvorbu a stabilitu bublin zajišťuje přidávání alkoholu (Mowla et al. 2008). Mastné kyseliny obsahují pěnidla ke zvýšení účinnosti a rychlosti procesu. Přílnavost bublin na železo se zvyšuje s přidáváním kyseliny uhličitě nebo fosforečné (Mowla et al. 2008). Vše probíhá při  $\text{pH} = 2-3$ . Obvykle se pro zvýšení efektivity používá více flotačních buněk v sérii (Zdunczyk a Linkous 1994).

Pro odstranění hematitu se používá diskontinuální flotace, která je ale relativně nákladná. Pro odstranění živců se používá flotace s přidáním kyseliny fluorovodíkové, která aktivuje živce (Mowla et al. 2008). Tato metoda není ideální především pro svoji ekologickou nebezpečnost, avšak v současnosti je nejvíce používána. Účinnost flotace závisí na koncentraci kyseliny fluorovodíkové, množství živců a jejich distribuci v křemenném písku (Mowla et al. 2008).

#### 2.5.6. Sušení

Sušení křemenných písků před výrobou skla zlepšuje především technologické vlastnosti. Výhodou sušeného písku je, že se lépe mísí a odměřují poměry přísad na výrobu skla (Banza et al. 2006). Je to jedna z finančně nejnáročnějších etap zpracování křemenných písků (van der Meulen et al. 2009). V současnosti je finančně nejefektivnější využívání fluidních sušiček, které mají menší spotřebu paliva než starší rotační sušičky, které jsou ovšem stále běžně používány. Dále jsou běžně používány vířivé sušičky, které se považují za nejspolehlivější a mají vysokou účinnost (Zdunczyk a Linkous 1994).

#### 2.5.7. Loužení

Loužení je široce používaná a efektivní metoda zejména pro odstranění oxidů železa (Banza et al. 2006, Štyriaková et al. 2003, 2007). Tradiční technologie zahrnují proplavování písků horkou kyselinou sírovou (Štyriaková et al. 2007). Loužení s kyselinou sírovou se běžně používá pro odstranění železa ve formě pyritu. Proces probíhá při  $\text{pH} = 4$ , přičemž se do roztoku přidává peroxid vodíku, pro zvýšení kinetiky oxidace pyritu. Pokud je pyrit jemně impregnován v zrnech, proces loužení probíhá po dobu několika týdnů (Banza et al. 2006). Nevýhodou používání kyseliny sírové je především produkce velké množství kyselého výluhu, který se musí nákladně upravovat a likvidovat. Proto se experimentuje s různou koncentrací kyseliny a jejím opětovným používáním pro výluh křemenných písků (Štyriaková et al. 1999). Při takovém to způsobu úpravy je spotřeba kyseliny sírové je  $0,4 \text{ kg/t}$  křemenného písku. Jako alternativa se jeví používání směsi kyseliny sírové  $2 \text{ kg/t}$  a kyseliny

šťavelové v poměru 3 kg/t. Výluh probíhá po dobu 4-5 hodin při teplotě okolo 80°C. Touto metodou je možno snížit obsah železa 70-95 % (Štyriaková et al. 2007).

Další chemické metody jsou loužení křemenných písků s minerálními kyselinami, nebo míchání s redukčními činidly, jako jsou síran hlinitý nebo kyslíčnickem siřičitým, spolu s hliníkovým prachem (Štyriaková et al. 2003). Tyto metody jsou vhodné pro produkci kvalitních sklářských písků s minimálním obsahem železa (Groudev 1999). Jsou ale rovněž velice nákladné, mají složité provozní podmínky a jsou nebezpečné pro životní prostředí (Štyriaková et al. 2007). Všechny metody výluhu jsou prováděny na haldách nebo v nádržích. Při výluhu na haldách se musí dbát na zamezení úniku technologických vod. Hlavní předností chemického loužení sklářských písků je odstranění většiny přítomného železa (Banza et al. 2006).

Funkční variantou odstranění oxidů železa je požití pouze kyseliny šťavelové, jejíž primární výhodou je tvorba rozpustných komplexů, které lze mikrobiologicky rozkládat na denním světle (Tarasova et al. 2001). Pomocí této metody lze odstranit i přítomné slidy. Protože je tato metoda šetrná k životnímu prostředí, je jí v poslední době věnována pozornost (Vegliò et al. 1999).

Jako ekonomičtější a ekologicky bezpečnější se jeví používání bioloužení spolu s použitím elektromagnetické separace. Použitím vhodných bakterií rodu *Bacillus*, které jsou přítomné v půdách (Groudev 1999). Primárně je ale metoda určena ke snížení obsahu nežádoucích oxidů železa, ale lze odstranit i illit, smektity, kaolinit, živce a slidy z povrchu křemenných zrn (Štyriaková et al. 2003). Princip je založen na produkci organických kyselin nebo reduktivním rozpouštěním železa, které napomáhá ke zvětrávání aluminisilikátových minerálů (Štyriaková et al. 2007). Pro aktivitu bakterií jsou nutné vhodné teplotní a chemické podmínky. Nejvhodnější podmínky jsou teploty 30-40°C a silně kyselé prostředí (Groudev 1999). Při 5°C a při pH vyšším než 3,5 bakteriální proces ustává. K monitorování průběhu odstraňování železa je používána bakteriální produkce CO<sub>2</sub>. Zbylé oxidy jsou dodatečně odstraňovány elektromagnetickou separací (Štyriaková et al. 2003).

V případě přítomného pyritu je ekologicky přijatelnou variantou kyselé loužení na skládkách s okyselenou vodou po dobu až 8 týdnů (Štyriaková et al. 2003). Následně se písky upravují odíráním, aby se odstranily zbytky pyritu uchyceného na povrchu zrn a dvoustupňovým tříděním na požadovanou frakci (Štyriaková et al. 2007).

#### 2.5.8. Magnetická separace

Magnetická separace je moderní a široce používaná metoda odstraňování kovů z křemenných písků (Sundararajan et al. 2009). Používají se válcové nebo bubnové magnety z prvků vzácných zemin, například ze samaria nebo neodymu (Jamieson et al. 2006). Princip je založen na magnetismu nečistot obsažených v píscích. Provozní teplota je okolo 120°C, která zvyšuje efektivitu separace (Andrews a Collings 1988). Válce s magnety mají pro křemenné písky typické průměry 150-300 mm. Magnetické separátory jsou kvůli maximální efektivitě odstranění železa dimenzovány na 2 až 3 systémy, skrz které křemenné písky procházejí (Jamieson et al. 2006). Hlavní výhodou oproti elektromagnetické separaci jsou menší provozní náklady (Andrews a Collings 1988).

#### 2.5.9. Třídění

Požadovaná frakce křemenných písků pro výrobu skla se běžně pohybuje od 0,1-0,6 mm, proto je potřeba písky vytrítit (Andrews a Collings 1988). Granulometrie křemenných zrn je velmi důležitá především pro speciální, vysoce kvalitní sklářské výrobky, jako jsou optická skla (Zdunczyk a Linkous 1994). Frakce nad 1 mm by neměla přesáhnout 0,5 % a frakce pod 0,01 mm by neměla přesáhnout 5 % (Bourne 1994).

Třídění má dva hlavní úkoly, a to oddělení požadované frakce a především zabránění vstupu větší velikostní frakce do suroviny (Singh a Rao 2010). Běžně se používá prosívání skrz síta, kde se oddělují nadměrné velikostní frakce. K separaci hrubé frakce nad 0,6 mm lze také použít vibrační stoly (Shishkin et al. 2001). Jemná frakce pod 0,1 mm se prosíváním neodděluje, protože oka sít s takto malým rozměrem jsou náchylná k častému ucpávání (Singh a Rao 2010). Veškeré prosévání je nutné provádět za vzduchového odsávání, vzhledem k uvolňování zdraví nebezpečného jemného prachu (Zdunczyk a Linkous 1994).

Alternativou klasických postupů je relativně nová metoda třídění sklářských písků pomocí proudu vzduchu, která má několik výhod (Shishkin et al. 2001). Především vysokou separační účinnost, široké spektrum oddělení frakcí a jednoduchou kontrolu kvalitního třídění zrn (Singh a Rao 2010). Dále je tato metoda energeticky nenáročná a ekologicky nezávadná. Největší efektivita třídění vzduchem je dosažena pro frakci okolo 0,7 mm (Shishkin et al. 2001).

#### 2.5.10. Ultrazvukové čištění

Elektrický ultrazvuk je relativně nová metoda pro zušlechťení již upravených písků (Zhao et al. 2007). Je nejvíce výhodný, pokud na povrchu křemenných zrn zůstaly povlaky bohaté  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , které nebylo možno odstranit mechanickou desintegrací (Farmer et al. 2000a,b). Písky se přivedou do suspenze, do které je pouštěn elektrický ultrazvuk na vysokých frekvencích nad 20 kHz (Zhao et al. 2007). Vlivem impulzních vln dochází k uvolnění jílových minerálů i  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  do kapalné fáze (Farmer et al. 2000). Kapalina s nečistotami musí být během procesu kontinuálně odstraňována, protože snižuje efektivitu celého procesu až o polovinu (Zhao et al. 2007).

Tato metoda je ekonomicky nákladná, proto je využívána pro výrobu velmi kvalitních surovin pro speciální sklářské výrobky, například pro optické účely (Farmer et al. 2000). Elektrický ultrazvuk umožňuje snížit výsledný obsah  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  na povrchu zrn až o 15-30 hm. % (Zhao et al. 2007).

## 2.6. Využívání odpadních surovin

Odpad ze zpracování sklářských písků je obvykle tvořen jílovými minerály, oxidy a hydroxidy železa, oxidy titanu a akcesoricky se vyskytující příměsi, mezi nimiž jsou nejčastěji zastoupeny slidy, živce a těžké minerály. Možnost použití odpadní suroviny záleží především na chemickém složení a kvantitativním zastoupením jednotlivých složek. Dále na povaze jílových minerálů, druhu akcesorií a na obsahu oxidů, především  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  a  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Toya et al. 2004).

Nejčastěji jsou odpady z plavení sklářských písků používány v keramickém průmyslu na výrobu hrubé keramiky, jako kameninové jíly nebo jako surovina pro cihlářské účely. Pro keramické účely je zejména nežádoucí vysoký obsah  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , který při výpalu zbarvuje výrobek do červena (Sartori a Tamponi 1991).

Samotnou keramickou výrobu lze rozdělit na hrubou a jemnou keramiku. Hrubá keramika zahrnuje cihlářské výrobky, kanalizační a chemickou keramiku, zahradní keramiku, krytiny a žáruvzdorné výrobky a tvárnice. Vyznačuje se pórovitým, nasákavým a neglazovaným střepem, který obsahuje velmi malé množství skloviny. Zrnitost se pohybuje mezi 0,5-0,7 mm (Weiss a Kužvart 2005).

Jemná keramika zahrnuje výrobu porcelánu a kameninové, hrnčířské, zdravotnické a technické keramiky. Při výpalu dochází ke slinování, zrnitost je 0,005-0,1 mm (Weiss a Kužvart 2005). Odpad ze sklářských písků je na výrobu jemné keramiky využíván pouze zřídka, protože je v něm zpravidla vázáno velké množství  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (Sartori a Tamponi 1991).

Běžně je surovina používána jako kameninové jíly na výrobu keramických prvků, u kterých nejsou závadné vyšší obsahy  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (Sartori a Tamponi 1991). O použití odpadního výplavu jako kameninového jílu rozhoduje několik faktorů. Slinutí musí probíhat při teplotách pod  $1280^\circ\text{C}$ , ale vypálený střep musí být stabilní do vyšších teplot. Rozdíl mezi teplotou slinutí a deformace musí být minimálně  $100^\circ\text{C}$  (Weiss a Kužvart 2005). Pro potencionální použití odpadních materiálů jako kameninových jílu, musí materiály splnit kritéria stanovených v ČSN 72 1330 na vaznost, smrštění při slinutí, odolnost proti kyselinám a maximálním procentuelním zastoupení zrn písku (ČSN 72 1330). Samotná možnost použití odpadního materiálu z plavení sklářských písků v keramické výrobě je striktně limitována zastoupením akcesorií. Například obsah alunitu znehodnocuje surovinu pro použití v keramice (Sartori a Tamponi 1991).

Odpadní materiály z procesu plavení sklářských písků jsou běžně používány jako výchozí suroviny pro cihlářskou výrobu (Sartori a Tamponi 1991). Hlavním faktorem použití odpadních výplavů je jejich chemismus, který ovlivňuje oblast použití koncových cihlářských výrobků (Toya et al. 2004). Pokud má odpadní výplav nízké obsahy  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , je vhodný na výrobu náročných děrovaných zdících a stropních materiálů (Sartori a Tamponi 1991). Pokud se vyskytuje nežádoucí limonit a tudíž má odpadní materiál zvýšené obsahy  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , lze z této suroviny vyrábět nenáročná a nenosná zdící materiály (Sartori a Tamponi 1991). Suroviny nevyhovující na keramické účely lze používat na filtrování oleje nebo jako těsnící hmoty (Toya et al. 2004).

Dále lze surovinu využít k výrobě sklokeramických výrobků. Surovina musí být bohatá  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , ale musí mít velmi nízké obsahy  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  a  $\text{TiO}_2$ , aby nedocházelo k barvení výsledného výrobku. Příhodné jsou vyšší obsahy  $\text{K}_2\text{O}$  (Bernardo et al. 2008). Surovina se míchá s  $\text{CaCO}_3$  a následně se vypaluje v rozmezí teplot  $1300\text{--}1550^\circ\text{C}$ , aby došlo ke kvalitnímu protavení všech přítomných složek (Toya et al. 2004). Po ukončení výpalu se materiál rychle ochlazuje vzduchem nebo vodou, aby došlo vytvoření požadovaných skelných fází (Bernardo et al. 2008). Hlavní krystalická fáze je wollastonit, neboli nízkoteplotní fáze  $\text{CaSiO}_3$ , která se tvoří nad  $950^\circ\text{C}$  (Bernardo et al. 2008). Při  $1100^\circ\text{C}$  wollastonit tvoří až 55 % celkového složení taveniny a začíná vznikat vysokoteplotní fáze  $\text{CaSiO}_3$ , pseudowollastonit (Toya et al. 2004). Sklokeramické materiály musí mít vysokou odolnost proti kyselým podmínkám, kvůli jejich potencionálnímu využití jako stavebních materiálů (Bernardo et al. 2008). Nesmí u nich docházet k selektivnímu rozpouštění fází náchylných na kyselé deště, zejména  $\text{CaSiO}_3$ . Skelná matrix kyselému rozpouštění neodléhá (Toya et al. 2004).



### 3. LOŽISKA SKLÁŘSKÝCH PÍSKŮ ČESKÉ REPUBLIKY

Největší ložiska křemenných písků České republiky jsou situována v České křídové pánvi (Procházka 1983, 1992). Nejvýznamnějším ložiskem je Střeleč u Jičína. Druhou nejvýznamnější oblastí je oblast v okolí České Lípy, kde se nachází ložiska Provodín a Srní (Procházka 1983, 1992). Ložisko Provodín bylo dotěženo a nahrazeno blízkým ložiskem Okřešice, které má z hlediska životnosti dlouhodobější perspektivu než ložisko Střeleč. Netradiční ložisko Velký Luh se nachází v chebské pánvi a je tvořeno pliocénními štěrkopísky. Zdejší surovina je používána pro výrobu technických a vodárenských písků (Starý et al. 2006). Pro splnění kvalitativních požadavků by musela surovina projít nákladnými úpravami, proto se o využívání zdejší suroviny ve sklářském průmyslu neuvažuje. Dále se v ČR nachází několik potencionálních ložisek, které ovšem nejsou perspektivní vzhledem k tomu, že jsou situována v chráněných krajinných oblastech. Jedná se o Lužické hory, Český Ráj a Adršpašsko-teplické skály (Procházka 1983, 1992, Starý et al. 2006).

K roku 2009 bylo v České republice evidováno 6 ložisek, z toho jich bylo 5 těženo. Celkové těžitelné zásoby tvořily 259 344 kt. V současnosti se v České Republice roční těžba sklářských písků pohybuje průměrně okolo 990 kt ročně (Starý et al. 2010).

Do České republiky se sklářské písky dováží z Polska (121 482 t), Slovenska (77 992 t), Rakouska (52 421 t) a Německa (26 103 t) (údaje za rok 2009 in Starý et al. 2010). Nejvýznamnějšími odběrateli sklářských písků z českých ložisek jsou Rakousko (184 950 t), Německo (90 937 t), Slovensko (74 305 t), Chorvatsko (61 667 t) a Slovinsko (27 312 t) (údaje za rok 2009 in Starý et al. 2010). Vývoz tedy výrazně převládá nad dovozem. Cena sklářských písků je závislá na kvalitě, vlastnostech křemenných zrn a na způsobu úpravy písků. Sušený písek navyšuje cenu kvůli ekonomické náročnosti procesu sušení. Proto se cena pohybuje v širokém rozmezí 300-600 Kč/t u vlhkých písků, 800-1700 Kč/t u sušených písků a 3000-4600 Kč/t u mikromletých písků (Starý a et al. 2010).

#### 3.1. Ložisko Střeleč

Nejvýznamnější ložisko Střeleč se nachází v jizerské faciální oblasti české křídové pánve. Surovina je tvořena slabě zpevněnými křemennými pískovci coniackého stáří (Nedomlel 1990). Vyznačují se vysokou čistotou a kvalitou dosahují světových parametrů. Ložisko Střeleč je součást křídových křemenných pískovců české křídové pánve (Tajovský 1990). Je tvořeno jemně zrnitými křemennými pískovci o maximální mocnosti užitkových vrstev 88 m. Kvalita pískovců je ovlivňována změnami v sedimentačních podmínkách, které mají za následek lokální změny zrnitostního složení, chemické čistoty i lokálně zvýšené obsahy těžkých minerálů (Procházka 1992). Přírozený úklon vrstev pískovců je 10-30°, což způsobuje zapadání vrstev pod hladinu podzemních vod. Pod úrovní podzemních vod leží větší část ložiska, proto byla hladina několikrát uměle snižována, až o 25 m. To vyvolává střety s okolím, např. s vodohospodářím (Nedomlel 1990).

Geneticky se jedná o sedimenty mělkého moře v blízkosti přínosových proudů, o čemž svědčí časté diagonální zvrstvení. Souvrství sklářských písků je omezeno souvrstvím jemnozrných, silně jílovitých pískovců s vysokým obsahem železitého pigmentu (Nedomlel 1990). Mocnost je proměnlivá od 1-8 m. Nadloží této vrstvy je tvořeno žlutošedými, silněji zpevněnými křemennými písky. Vzhledem k nižší chemické čistotě jsou používány především jako písky slévárenské, ale z části i jako málo jakostní písky pro výrobu skla (Procházka 1983).

Obsah křemene v pískovcích je 95-97 %, ojediněle se vyskytují živce a slídy. Těžké minerály, které jsou hlavním nositelem  $Fe_2O_3$ , jsou na ložisku zastoupeny akcesoricky a jsou výrazněji koncentrovány v jemné zrnitostní frakci po 0,1 mm (Štrouf 1990). Asociace minerálů je stálá, převažuje turmalín, ilmenit, anatas, rutil a titanit. Méně se vyskytují zirkon a granát. Obsah slíd je na ložisku zanedbatelný, rozhodujícím kvalitativním faktorem je kvalita křemenných zrn. Základní hmota je tvořena jílovými

minerály, zejména kaolinitem (Svoboda a Svobodová 1959). Odpadní frakce pod 0,1 mm odstraněná plavením má průměrný obsah  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  2,7 %, což způsobuje nízkou bělost za sucha. Proto lze surovinu využít pouze v hrubé keramice, nebo v jako přísadu do keramických hmot, kde není závadný vyšší obsah  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (Nedomlel 1990).

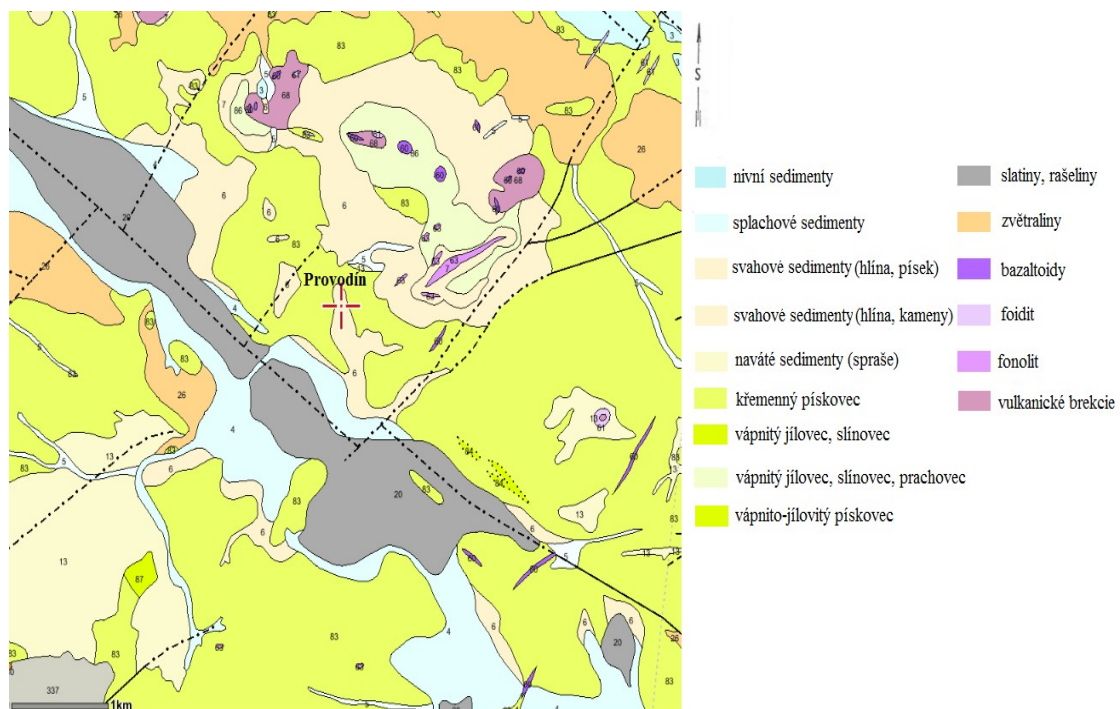
Pro vysokou čistotu suroviny je odstranění většiny nečistot prováděno plavením. Konečné hodnoty  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  sklářských písků jsou 0,021 - 0,024 hm. % (Procházka 1983).

### 3.2. Ložisko Provodín

#### 3.2.1. Geologie ložiska Provodín

Ložisko Provodín je nejstarším těženým ložiskem sklářských a slévárenských písků. Těžba zde probíhá od roku 1908 (Procházka 1992). Ložisko sklářských a slévárenských písků se nachází 8 km jižně od České Lípy v lužické faciální oblasti České křídové pánve. Širší okolí je budováno především křemennými kvádrovými pískovci středního turonu. Podloží je tvořeno krystalinikem, představovaném fylity a svory. Krystalinikum bylo potvrzeno vrty, výchozem na den v tzv. Maršovickém vrchu a z uzavřenin v terciérních vulkanitech (Rambousek 1970).

Terciér je zastoupen především čedičovými vyvělinami, např. Provodínské kameny, Kraví Hora nebo Puchavec. Vulkanity ve formě ložních žil místy ovlivnily kvalitu pískovců vhodných pro těžbu. Byly zjištěny ve východní části ložiska Provodín, více se uplatňují na blízkém ložisku Srní (Obr. 1). Kvartér je nejvíce zastoupen deluviálními sedimenty s variabilní mocností od dm do několika m (Procházka 1983). Lokální deprese bývají vyplněny kvartérními jíly, které vznikaly převážně zvětráváním terciérních vulkanitů a starších psamitických sedimentů. Lokálně se vyskytují i sprašové hlíny (Procházka 1968).



Obr. 1. Geologická mapa Provodína a blízkého okolí.

([http://www.geology.cz/app/ciselniky/lokalizace/show\\_map.php?mapa=g50zj&y=722100&x=986300&r=3500&s=1&legselect=0](http://www.geology.cz/app/ciselniky/lokalizace/show_map.php?mapa=g50zj&y=722100&x=986300&r=3500&s=1&legselect=0))

Ložisko vzniklo dlouhodobým snosem písčitých sedimentů v období středního turonu, který probíhal současně s vyplňováním České křídové pánve (Procházka 1968). Sedimentace začala v mořském cenomanu usazováním psamitických pískovců. Vzhledem k dlouhodobému transportu došlo k dokonalému vytřídění přinášeného materiálu. Převažujícím klastickým materiálem byl křemen vulkanického původu přinášený z krkonošsko-jizerského a lužického masivu, v menší míře se také uplatňoval redeponovaný sedimentární křemen (Procházka 1968).

Ložisko je tvořeno křemenným pískovci, které stratigraficky odpovídají svrchní části středního Turonu. Pískovce dosahují mocnosti 120 – 150 m. Vrstvy jsou uloženy subhorizontálně cca 2° v SZ směru. Charakter této sedimentace je výrazně psamitický. Klastickou složku tvoří výhradně křemenná zrna, která zároveň představují užitkovou složku horniny. Tvoří více než 95% křemenných pískovců. Pojivo má jílovito – prachovitý charakter, jílová složka je zastupována především kaolinitem s příměsí illitu (Procházka 1983).

Těžba je limitována úrovní hladiny podzemní vody v hloubce 254 m n. m., která nesmí být porušena, protože je zde přirozená akumulace křídových vod, které slouží pro vodárenské účely přilehlých obcí (Procházka 1983). Tím zůstává velká část ložiska nevyužita. Tektonické porušení ložiska není zcela prokázáno. Lokálně se vyskytují výraznější pukliny, které jsou zpravidla limonitizovány (Procházka 1968).

Těžba probíhá povrchovým lomem. Pískovce provodínské oblasti jsou poměrně kompaktní, proto se na rozpojení provádí pomocí trhacích prací. Odkalení se provádí několika stupňovým procesem plavení, proséváním a tříděním pomocí vody (Procházka 1983).

### 3.2.2. Petrologická charakteristika sklářských a slévárenských písků ložiska Provodín

Klastická složka je tvořena především křemenem, základní hmota je tvořena kaolinitem, křemenným prachem a illitem. Je přítomen i limonit, který ovlivňuje barvu horniny i základní hmoty. Vlastnosti křemenných zrn, jsou závislé na rozměrech. Zpravidla platí, že větší zrna jsou izometrická, dobře opracovaná, matného povrchu a jsou tvořena krystalovými agregáty. Naopak malá zrna jsou amorfní, neopracovaná a čirá (Procházka 1968). V horizontálním směru kolísá nepravidelně velikost zrn, ve vertikálním směru je evidentní zjemňování zrn směrem do podloží. Podíl frakce menší než 0,1 mm je přibližně 2 - 3 %. Pro sklářské a slévárenské účely je ideální frakce zrn 0,1 - 0,6 mm. Hrubší frakce než 0,6 mm je na ložisku zastoupena přibližně z 30 % a používá se ve stavebním a vodárenském průmyslu (Procházka 1983).

Pro sklářské písky je velice důležité množství nečistot, zejména jílových minerálů a hydroxidů železa, které se usadily na povrchu křemenných zrn (Procházka 1992). Jílová hmota, která je uložena mezi křemennými zrny se spolu s kaolinitem z povrchu zrn odstraňuje proplavováním. Limonit vázaný na povrch zrn se dá odstranit pouze mechanickou desintegrací (Štrouf 1990).

Těžké minerály se vyskytují akcesoricky v celkem stálých asociacích. Turmalín převládá v hrubších frakcích. V jemnějších frakcích se nejčastěji vyskytují ilemnit, rutil, zirkon a granát (Prachař 1989). Těžké minerály tvoří 0,01-0,015 %  $Fe_2O_3$  obsaženého v surovině, proto se chemicky separují, čímž písky získávají vyšší jakost (Procházka 1968). Inkluze těžkých minerálů ovlivňují chemismus zrn pouze nepatrně. Spinelly se na ložisku téměř nevyskytují. Průměrně se v pískovcích ložiska vyskytuje 0,82 hm. % těžkých minerálů (Prachař 1989).

Z nežádoucích oxidů je nejvíce zastoupen  $Fe_2O_3$  vázaných na četná limonitizovaná zrna, která v užitkové frakci tvoří průměrně 0,035 %. Ostatní nežádoucí kysličníky  $TiO_2$ ,  $FeO$ ,  $MnO$  a  $Cr_2O_3$  se vyskytují pouze v zanedbatelném množství. Nositel nežádoucích oxidů je základní jílová hmota (Procházka 1968).

Z technologického hlediska jsou nejvíce sledovány tři faktory, a to obsah živců a slíd, kvalita a chemismus křemenných zrn a obsah těžkých minerálů. Obsah živců a slíd je na ložisku Provodín zanedbatelný (Procházka 1983).

### 3.2.3. Odpadní surovina z ložiska Provodín

Odpadní materiál z ložiska je představován jílovou frakcí (pod 0,063 mm), která pochází z procesu vícestupňového plavení sklářských písků. Původně jíl představoval pojivo mezi jednotlivými křemennými zrny (Procházka 1983). Jílová frakce představuje hlavního nositele nežádoucích oxidů pro sklářský proces (Procházka 1968).

Odpadní materiál po plavení sklářských písků se po sedimentaci v sedimentačních nádržích zpracovává kalolisem, aby byl zbaven většiny přítomné vody. Materiál béžové až světle hnědé barvy (Obr. 2), se v současné době nijak průmyslově nevyužívá a je zavážen zpět do vytěžených prostor. V minulosti se mimo jiné uvažovalo o jeho použití na výrobu hrubé keramiky nebo cihlářských výrobků (Procházka 1968), avšak nikdy nedošlo k praktické realizaci.



Obr. 2. Studovaný výplav zpracovaný kalolisem (autor)

## 4. METODIKA

### 4.1. RTG difrakční rozbor

Rentgenová difrakce je založena na interakci záření a hmoty, skrz kterou záření prochází a následně difrakci, tj. rozptylu odraženého záření od krystalové mřížky. Difrakce je podmíněna splněním podmínek definovaných Braggovou rovnicí (Rov. 1).

$$2d \sin \theta = n \gamma \quad (1),$$

kde  $d$  = mezivzrostová vzdálenost (Å),  $\theta$  = difrakční úhel (theta),  $n$  = řád difrakce,  $\gamma$  = vlnová délka (Å). Při splnění podmínky vzniká difraktogram, který vyjadřuje závislost úhlu ( $2\theta$ ) a intenzity. Na ose intenzity je vynášeno difrakční maximum, které odpovídá danému úhlu a mezivzrostové vzdálenosti.

Výsledný difraktogram, je pro každou krystalovou strukturu specifický a na jeho základě je minerál identifikován. Identifikace jednotlivých fází se provádí srovnáním naměřených dat s existujícími databázemi, které obsahují difrakční data všech doposud známých struktur. Rentgenová prášková difrakce byla použita jako základní metoda stanovení mineralogického složení výchozího materiálu; dále k identifikaci fázových změn vzniklých vlivem výpalu čistého materiálu i materiálu s příměsí vápence.

#### 4.1.2. RTG difrakční rozbor odpadního výplavu

K zjištění mineralogického složení studovaného výplavu bylo rentgenové difrakci podrobena pět vzorků s různými parametry měření a přípravou vzorků:

- PRO/1\_1: rozpětí měření 3-70° 2 $\theta$ , neglykolovaný, texturně neorientovaný vzorek, zaměřený na základní identifikaci přítomných minerálů
- PRO/1\_2: rozpětí měření 3-36° 2 $\theta$ , texturně neorientovaný vzorek
- PRO/1\_3: rozpětí měření 65-70° 2 $\theta$ , texturně neorientovaný vzorek pro zjištění povahy SiO<sub>2</sub> hmot
- PRO/1\_4: rozpětí měření 3-70° 2 $\theta$ , neglykolovaný, texturně orientovaný vzorek zaměřený na zjištění povahy přítomných jílových minerálů
- PRO/1\_5: rozpětí 3-30° 2 $\theta$ , glykolovaný, texturně orientovaný vzorek pro zjištění případné přítomnosti expandabilních fází

Ke zjištění expandabilních fází se vzorky nechaly nasytit parami etylenglykolu a následně byly měřeny znovu. Glykolování se provádělo metodou dle Moore a Reynoldse (1997). Při teplotě 60°C se vzorky po dobu 8 hodin napařovaly v parách etylenglykolu. Následně byly měřeny za stejných podmínek jako neglykolované vzorky. Molekuly etylenglykolu se usazují v mezivrstvě expandabilních fází, čímž se zvětšuje jejich mezivrstevní vzdálenost. To vede k posunu příslušného maxima na difraktogramu. K posunu maxim nedochází, pokud nejsou fáze expandabilní (Moore a Reynolds 1997).

Orientované vzorky byly připraveny odpařováním jejich vodné suspenze na nedifraktující křemičité podložce. Sedimentací materiálu dochází ke kvalitnějšímu uspořádání vrstev jílových minerálů a jejich silnějším reflexím na difraktogramu.

Měření se uskutečnilo na difraktometru PANalytical X'Pert Pro. Podmínky měření byly: Cu anoda, záření CuK $\alpha$ . Krok činil 200 s/ 0,05 2 $\theta$ , napětí 40 kV a proud 30 mA. Měření proběhlo v Laboratoři rentgenové difrakce, Ústav geochemie, mineralogie a nerostných zdrojů PŘF UK (vlastní měření provedl Mgr. Petr Drahoš, Ph.D.). Na vyhodnocení hrubých dat byl použit software PANalytical X'Pert HighScore 1.0d, přičemž vyhodnocení provedl autor této diplomové práce.

## 4.2. Silikátová analýza

Ke zjištění chemického složení materiálu byla provedena standardní silikátová analýza v Laboratořích geologických ústavů PřF UK (analyzovali Šebek, Vonásková a Jílková 2011). Před analýzou byl vzorek nadrcen na analytickou jemnost.

Chemicky vázaná  $H_2O^+$  byla spolu s  $CO_2$  stanovena vázkově po vyžhání vzorku na  $1000^\circ C$ . Po rozkladu sintrací se vázkově stanovilo  $SiO_2$ . Zároveň byl získán zásobní roztok pro stanovení  $TiO_2$  spektrofotometrií. Ze zásobního roztoku se komplexometrickou titrací stanovilo  $Al_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $CaO$  a  $MgO$ . Kyselým rozkladem byl získán roztok pro stanovení  $Na_2O$ ,  $K_2O$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $CaO$ ,  $MgO$  metodou FAAS (plamenová atomová absorpční spektrometrie).  $P_2O_5$  bylo stanoveno spektrofotometricky.  $FeO$  bylo stanoveno potenciometrickou titrací po samotném rozkladu kyselinami. Výsledky byly stanoveny s přesností 0,1 hm. %.

## 4.3. Fyzikální vlastnosti zkoumaného materiálu

Stanovení základních fyzikálních vlastností bylo provedeno v laboratoři geomechaniky firmy GEMATEST s.r.o. Stanovení vlhkosti zemin bylo provedeno dle normy ČSN CEN ISO/TS 17892-1. Vlhkost představuje množství vody v hornině. Stanovuje se po vyžhání při teplotě  $110^\circ C$ , dle postupů popsaných v uvedené normě. Nejistota měření při stanovení vlhkosti zemin bylo 0,2 %.

Objemová hmotnost byla stanovena dle normy ČSN CEN ISO/TS 17892-2. Vyjadřuje podíl hmotnosti horniny nebo zeminy vůči jejímu objemu, včetně přítomné vody a plynů. Dále bylo provedeno stanovení zdánlivé hustoty pevných částic pomocí pyknometru dle normy ČSN CEN ISO/TS 17892-3, což se provádí pro pórovité materiály, které obsahují póry vyplněné vzduchem. Dále bylo vyhodnoceno číslo pórovitosti materiálu a samotná pórovitost. Číslo pórovitosti vyjadřuje poměr mezi objemem pórů, a objemem částic pevné fáze. Pórovitost vyjadřuje podíl objemu pórů v celkovém objemu horniny.

Dále bylo provedeno zatřídění zkoumaného materiálu z hlediska mechaniky zemin. Pro zatřídění se stanovují konzistenční meze, zrnitost zeminy a zdánlivá hustota pevných částic. Konzistenční meze jsou představovány mezi plasticity a mezi tekutosti. Mez plasticity je nejnižší vlhkost zeminy, při které je zemina plastická. Představuje přechodný stav mezi plastickým a tekutým stavem. Mez tekutosti je vlhkost zeminy, při které přechází z plastického do tekutého stavu. Mez tekutosti byla vyhodnocena dle normy ČSN CEN ISO/TS 17892-12. Konzistenční meze se obvykle stanovují najednou.

Zrnitost neboli granulometrické složení představuje důležitou fyzikální vlastnost zemin, protože přímo ovlivňuje řadu jejich geotektonických vlastností. Byla stanovena dle normy ČSN CEN ISO/TS 17892-4. Zrnitosti zemin jsou rozděleny do jednotlivých frakcí metodou prosévání nebo sedimentací. Složení frakcí se vyjadřuje graficky zrnitostí křivkou. Udává podíl jednotlivých frakcí v celkovém množství zeminy.

Studovaný materiál byl dále klasifikován dle norem: ČSN 73 6133 (Návrh a provádění zemního tělesa pozemních komunikací), ČSN EN ISO 14688-2 (Geotechnický průzkum a zkoušení - Pojmenování a zatřídování zemin, Část 1: Pojmenování a popis), ČSN 75 2410 (Malé vodní nádrže). Dle normy ČSN 73 6133 byla vypočtena konzistence zeminy, index konzistence a index koloidní aktivity. Konzistence je definována jako stav zeminy v závislosti na vlhkosti, kterou lze číselně vyjádřit pomocí indexu konzistence.

#### **4.4. Experimentální výpal odpadního výplavu**

##### 4.4.1. Podmínky experimentálního výplavu

Veškerý výpal proběhl v elektrické peci Bentrup Instrument TC 805, která umožňuje dosažení maximální teploty 1200°C. Výpal proběhl v Laboratořích geologických ústavů, Ústav geochemie, mineralogie a nerostných zdrojů PřF UK (výpal prováděl autor diplomové práce).

##### 4.4.2. Výpal vlastního výplavu

Výpal čistého materiálu se uskutečnil ke zjištění fázových mineralogických změn vlivem dosažené teploty. K výpalu byl použit 1 g nadrceného materiálu. Drcení proběhlo v kulových mlýnech a následně byl preparát jemně dotřen v achátové misce. Vzorek byl posléze umístěn do kelímku a do pece pro výpal. Čistý materiál byl vypalován v rozmezí teplot 100-1200°C, přičemž jednotlivé vzorky byly odstupňovány po 50°C. Na požadované maximální teplotě se výpal ustálil na definovaný časový interval. Tento interval činil pro vzorky vypalované do 500°C 10 minut. Pro vzorky vypalované v rozmezí teplot 550-1200°C činil časový interval 3 hodiny. Po ukončení výpalu byl vzorek okamžitě vyndán z pece, aby došlo k prudkému ochlazení vzduchem. Vzorek byl umístěn do exsikátoru a po vychladnutí byl znovu zvážen ke zjištění hmotnostního úbytku. Jako nádoby pro výpal byly do 500°C se použily keramické glazované kelímky. Pro teploty mezi 550-750°C byly použity niklové kelímky. Nad 800°C byly použity platinové nádoby.

##### 4.4.3. RTG difrakční rozbor vypáleného materiálu

Pro zjištění fázových změn se vypálené vzorky podrobily rentgenové difrakci. Vypálené vzorky byly rozetřeny v achátové misce, aby se odstranily případné hrudky vzniklé spečením materiálu vlivem vysokých teplot. Rozetřený vzorek se ve skleněné nádobě uvedl do suspenze s destilovanou vodou a byl umístěn do vodní lázně v ultrazvuku, aby došlo k co největší uspořádání vrstev jílových minerálů. Po 5 minutách působení ultrazvuku se suspenze nalila na nedifraktující křemičitou podložku a nechala za laboratorních podmínek sedimentovat a schnout 24 hodin. Po odpaření destilované vody se rentgenoval zbylý rovnoměrně usazený materiál.

Vzorky byly označeny PRO/1\_X (X=maximální teplota pro daný vzorek). Parametry měření: rozsah měření 3-70° 2 $\theta$ , anoda Cu, radiace CuK $\alpha$ , krok 200sec/ 0,05 2 $\theta$ , napětí 40 kV a proud 30 mA. Vzorky byly texturně orientované.

#### **4.5. Stanovení měrného povrchu a parametrů pórového prostoru**

Měrný povrch a parametry pórového prostoru patří k základním charakteristikám sorbentů (Yang 2003). Pro stanovení těchto parametrů byly na studovaný materiál použity dvě metody: analýza adsorpčních isotherm CO<sub>2</sub> (Dubinin 1958) a analýza adsorpčních isotherm N<sub>2</sub> vyhodnocených pomocí teorie BET (Brunauer et al. 1938).

##### 4.5.1. Adsorpční isotermy CO<sub>2</sub>

Identifikace mikropórového prostoru bylo analyzováno pomocí nízkotlakých adsorpčních isotherm CO<sub>2</sub>. CO<sub>2</sub> může proniknout do pórů s poloměrem 0,4-1,6 nm. Isothermy byly vyhodnoceny pomocí Dubinského teorie objemového zaplňování pórů adsorbentu. Za pomoci rovnic na výpočet adsorpčních isotherm (Dubinin 1967, Medek 1977) byl vypočten objem mikropórů ( $V_{\text{micro}}$ ), měrný povrch mikropórů ( $S_{\text{micro}}$ ) a distribuce pórů pomocí charakteristického poloměru  $r_{\text{mode}}$ .



#### 4.5.2. Adsorpční isotermy N<sub>2</sub> (metoda BET)

Teorie BET (Brunauer, Emmett, Teller) představuje rozšířenou Langmuierovu kalkulaci měrného povrchu z adsorpčních izoterm (Kaufhold et al., 2010). Ta předpokládá pouze monovrstevní adsorpci plynů na tuhý sorbent, a dále že mezi jednotlivými molekulami nevznikají fyzické vazby. Metoda BET rozšiřuje tuto teorii i na vícevrstvou adsorpci. Další vrstvy se uchycují na první adsorbované vrstvě vlivem molekulárních sil mezi adsorbovanými molekulami a molekulami plynné fáze (Lowell et al. 2006). Stanovení měrného povrchu tuhých adsorbentů pomocí teorie BET je široce používána metoda. Obvykle se měření a výpočet pomocí modelu BET provádí na adsorpčních isotermách N<sub>2</sub> (Kaufhold et al. 2010).

Interpretací adsorpčních izoterm N<sub>2</sub> pomocí teorie BET byl stanoven specifický měrný povrch mesopórů ( $S_{BET}$ ) a jejich objem ( $V_{BET}$ ). Měření a vyhodnocení dat proběhlo v Laboratoři sorpční a porosimetrické analýzy, společném pracovišti Ústavu struktury a mechaniky hornin AVČR, v.v.i. a Ústavu geochemie, mineralogie a nerostných zdrojů PřF UK.

#### 4.6. Výpal odpadního výplavu ve směsi s vápencem

K ověření možnosti využití odpadního výplavu jako potencionální korekční suroviny k výrobě hydraulického vápna byly vytvořeny směsi s vysokoprocentním vápencem (zakoupený mletý produkt z ložiska Čertovy schody), které byly následně vypalovány na teploty pod mez slinutí. Před experimentálním výpalem byly zhotoveny 4 sady vzorků, u nichž byl výplav přidáván k namletému v množství 10, 15, 20 nebo 25 hm. %. Homogenizace směsí byla provedena ručně, metodou vysypání směsi na skleněnou podložku a následným rozdělením hromádky osním křížem na čtyři kvadranty. Protilehlé kvadranty se vždy důkladně promíchaly. Vzniklé dvě hromádky se následně kvalitně promíchaly navzájem. Postup byl opakován 10x, aby došlo k co největší homogenizaci směsi. Vzorky byly značeny PRO/1\_X\_Y, kde index X označoval maximální teplota pro daný vzorek a index Y procentuelní zastoupení zkoumaného výplavu ve vypalované směsi.

Směsi se následně vypalovaly v teplotním rozmezí 850-1200°C (krok po 50°C). Po výpalu byly vzorky rozetřeny v achátové misce, nanесeny na nedifraktující křemičitou podložku a analyzovány pomocí RTG difrakčního rozboru s následujícími parametry měření: rozsah měření 3-70° 2θ, anoda Cu, radiace CuKα, krok 200sec/ 0,05 2θ, napětí 40 kV a proud 30 mA. Vzorky byly texturně neorientované. Vlastní měření provedl Mgr. Petr Drahot, Ph.D. Naměřená data byla vyhodnocena autorem této diplomové práce pomocí počítačového programem PANalytical X'Pert HighScore 1.0d.

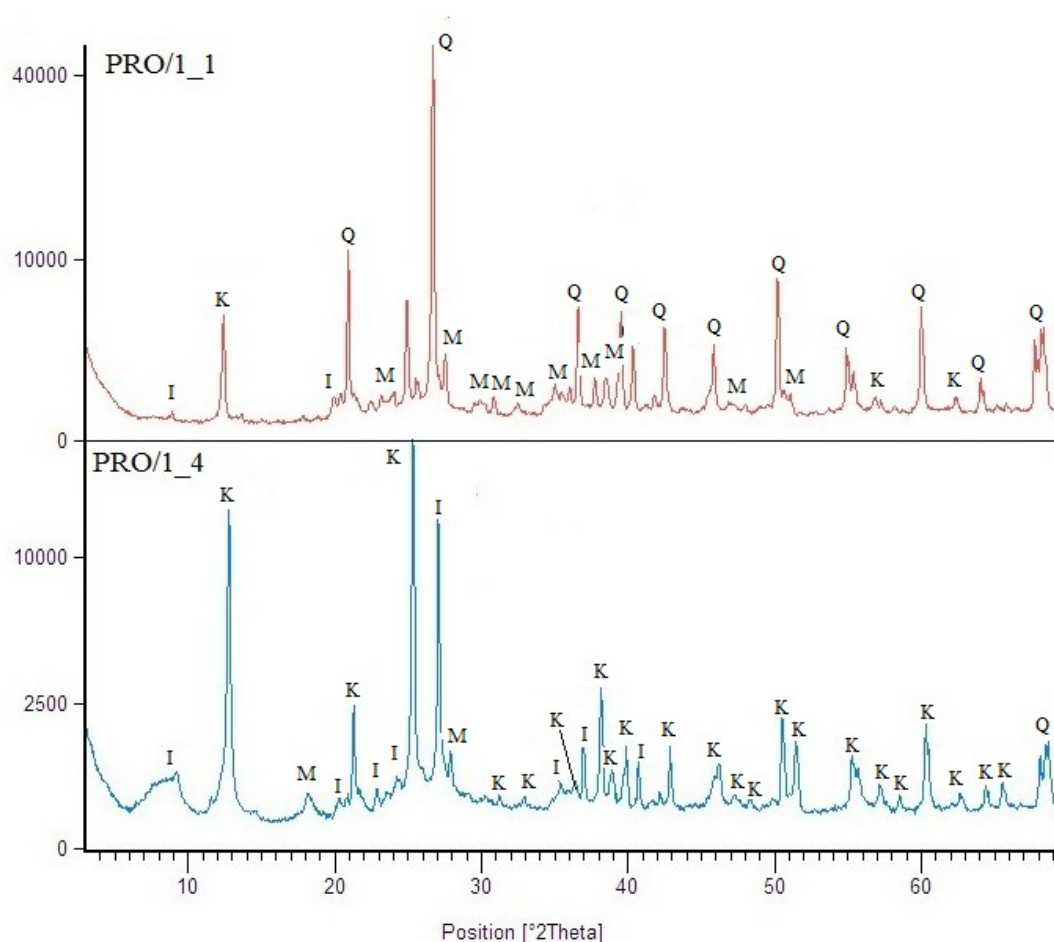


## 5 VÝSLEDKY

### 5.1. RTG difrakční rozbor zkoumného materiálu

RTG difrakčním rozbohem texturně neorientovaného vzorku PRO/1\_1, který byl zaměřen na základní identifikaci přítomných minerálů, byly idnetifikovány čtyři hlavní minerály: křemen [ $\text{SiO}_2$ ], kaolinit [ $\text{Al}_4(\text{OH})_8\text{Si}_4\text{O}_{10}$ ], illit [ $(\text{OH})_4\text{K}_y(\text{Si}_{8-y}\cdot\text{Al}_y)(\text{Al}_4\text{Fe}_4\text{Mg}_4\text{Mg}_6\text{O}_{20})$ ] a mikroklin [ $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ ]. Křemen tvoří hlavní nejílovou fázi zkoumaného materiálu. Mikroklin se vyskytuje v minoritním množství.

RTG difrakčním rozbohem texturně orientovaného vzorek PRO/1\_4 bylo potvrzeno, že dominantním jílovým minerálem je kaolinit. Dále byly identifikovány smíšené struktury jílových minerálů, které se projevují zejména na basální difrakci illitu ( $9^\circ 2\theta$ ). Zde dochází k roztažení reflexe illitu až k  $7^\circ 2\theta$ . Smíšená struktura je též viditelná na basální difrakci kaolinitu ( $12^\circ 2\theta$ ), která je zejména v nízkých intzítách roztažená (Obr. 3).



Obr. 3. Srovnání RTG difrakčních záznamů vzorků PRO/1\_1 (texturně neorientovaný) a vzorku PRO/1\_4 (texturně orientovaný) (K= kaolinit, Q= křemen, I= illit, M= mikroklin).

RTG difrakční analýza glykolovaného vzorku PRO/1\_5 ukázala, že ve zkoumaném materiálu nejsou přítomny expandabilní jílové minerály. Při srovnání glykolovaného a neglykolovaného vzorku nedošlo k posunu příslušných difrakcí v nízkých stupních  $2\theta$ . Vzorek PRO/1\_3 ( $65-70^\circ 2\theta$ ) byl zaměřen na zjištění povahy  $\text{SiO}_2$  fázi a prokázal přítomnost pouze křemene. Veškeré difrakční záznamy výplavu jsou uvedeny v příloze I.

## 5.2. Silikátová analýza

Ke zjištění chemického složení zkoumaného materiálu byla použita standardní silikátová analýza, která podává přehled o prvkovém zastoupení. Vyjadřuje procentuální zastoupení chemických prvků v jejich příslušných oxidech, které jsou vázány v minerálech nebo horninách.

Silikátová analýza prokázala dominantní zastoupení  $\text{SiO}_2$ , které tvoří 80,52 hm. % studovaného výplavu (Tab. 2).  $\text{SiO}_2$  je vázáno na všechny přítomné minerály. Druhým dominantním oxidem je  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , které představuje 11,36 hm. %.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  je primárně vázáno v přítomných fylosilikátech (kaolinit a illit).  $\text{K}_2\text{O}$  představuje poslední oxid, který svým obsahem přesahuje 1 hm. % (ve studovaném materiálu tvoří 2,14 hm. %). Podle chemického vzorce přítomných minerálů je  $\text{K}_2\text{O}$  vázáno na mikroklin a illit. Zbylé oxidy svým obsahem nepřesáhnou 1 hm. %. Přítomnost  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  a  $\text{ZrO}_2$  bylo vyjádřeno v hmotnostním zastoupení v mg/kg. Jejich obsah byl shodný 0,014 mg/kg.

Dále bylo pomocí silikátové analýzy stanoveno množství obsažené vody ve zkoumaném materiálu.  $\text{H}_2\text{O}^+$  představuje množství volně vázané molekulové vody a tvoří 3,85 hm. % materiálu.  $\text{H}_2\text{O}^-$  představuje vodu strukturně vázanou do krystalové mřížky minerálů a tvoří 0,04 hm. %.

Tab. 2. Zastoupení jednotlivých prvků ve zkoumaném materiálu

Oxid prvku	Zastoupení (hm%)
$\text{SiO}_2$	80,52
$\text{TiO}_2$	0,13
$\text{Al}_2\text{O}_3$	11,36
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	0,91
$\text{FeO}$	0,12
$\text{MnO}$	0,01
$\text{MgO}$	0,21
$\text{CaO}$	0,09
$\text{Na}_2\text{O}$	0,07
$\text{K}_2\text{O}$	2,14
$\text{P}_2\text{O}_5$	0,04
$\text{H}_2\text{O}^-$	0,04
$\text{H}_2\text{O}^+$	3,85
$\text{CO}_2$	0,30
<b>Součet</b>	<b>99,79</b>

Oxid prvku	Zastoupení (mg/kg)
$\text{Cr}_2\text{O}_3$	0,014
$\text{ZrO}_2$	0,014

### 5.3. Mechanické a fyzikální vlastnosti zkoumaného materiálu

#### 5.3.1. Základní fyzikální vlastnosti

Za základní fyzikální vlastnosti zemin lze považovat vlhkost (podíl vody v zemině), pórovitost (podíl objemu pórů vůči objemu zeminy), objemovou hmotnost a zdánlivou hustotu materiálu ve vlhkém a vysušeném stavu. Číslo pórovitosti vyjadřuje podíl objemu pórů vůči objemu pevné fáze. Všechny základní fyzikální vlastnosti materiálu jsou uvedeny v Tab. 3.

Tab. 3. Základní fyzikální vlastnosti zkoumaného materiálu.

<b>Fyzikální vlastnosti</b>	<b>PRO/1</b>
Vlhkost	0,5%
Objemová vlhkost	0,7%
Objemová hmotnost-vlhká	1583 kg/m <sup>3</sup>
Objemová hmotnost-vysušená	1576 kg/m <sup>3</sup>
Zdánlivá hustota	2596 kg/m <sup>3</sup>
Pórovitost	39%
Číslo pórovitosti	0,64

#### 5.3.2. Zatřídění materiálu dle geotechnického zatřídění

Hlavní faktory na zatřídění materiálu z hlediska mechaniky zemin jsou konzistenční meze (mez tekutosti a mez plasticity) a zrnitost zeminy. Vzájemný poměr konzistenčních mezí se používá k určení konzistence zeminy. Konzistence vyjadřuje soudržnost zeminy a numericky jí lze popsat indexem konzistence. Pro zkoumaný materiál byla konzistence vyhodnocena dle normy ČSN 736133 jako pevná. Výsledky zkoumaných vlastností mechanických vlastností jsou uvedeny v Tab. 4.

Tab. 4. Výsledky dle zatřídění zkoumaného materiálu s pohledu mechaniky zemin.

<b>PRO/1</b>	
Mez tekutosti	39%
Mez plasticity	23%
Index plasticity	16%
Klasifikace zrnitosti	F <sub>6</sub> Cl
Index konzistence	2,41
Konzistence	pevná

Granulometrické složení zkoumaného materiálu bylo stanoveno pomocí křivky zrnitosti. Dominantní frakci zkoumaného materiálu je prachová frakce (0,002-0,06 mm), která je zastoupena 63 %. Největší zastoupená frakce studovaného výplavu nepřesahuje velikost zrn nad 0,5 mm, dle velikosti zrn spadá do střední písčité frakce. Procentuální zastoupení jednotlivých frakcí ve zkoumaném materiálu je uvedeno v Tab. 5.

Tab. 5. Zastoupení velikostních frakcí v materiálu

<b>Frakce</b>	<b>Zastoupení (%)</b>
Jíl	17
Prach	63
Písek	20
Štěrka	0

### 5.3.3. Zatřídění zkoumaného materiálu jako jemnozrnné zeminy

Z hlediska zatřídění jemnozrnných zemin (dle normy ČSN 73 6133) je studovaný materiál označen jako F<sub>6</sub>Cl. Označení F<sub>6</sub> udává, že se jedná o jíl se střední nebo nízkou plasticitou. Zkoumaný materiál disponuje plasticitou 23 % a mezí tekutosti 39 %, proto spadá do kategorie jílu se střední plasticitou (vlhkost na mezi tekutosti 35-50 %). Označení Cl vyjadřuje přítomnost jílové frakce v zemině. Dle normy ČSN EN ISO 14688-2 spadá zkoumaný materiál pod kódové označení SiCl, což vyjadřuje, že se jedná o jemnozrnnou zeminu s obsahem prachové frakce (Si) a jílu (Cl).

## 5.4. Výpal odpadního výplavu

### 5.4.1. Stanovení hmotnostního úbytku

Po vyndání z laboratorní pece byly všechny studované vzorky znovu váženy pro zjištění hmotnostní úbytku, ke kterému došlo vlivem dosažené teploty. Hmotnostní úbytek u vzorku PRO/1\_100 činí 0,4 hm. %; do 450°C se hmotnostní úbytek kontinuálně zvětšuje průměrně o desetiny hmotnostních procent. K razantnějšímu zvětšení úbytku hmotnost dochází u vzorku PRO/1\_450 (1,109 hm. %), což odpovídá teplotám počátku dehydroxylace. U vzorku PRO/1\_750 se úbytek hmotnosti zvětšuje až k 4,009 hm. %, poté dochází ke stabilizaci úbytku hmotnosti. S vyššími teplotami roste hmotnostní úbytek průměrně v setinách hm. %. Tento trend je stabilní až do maximální teploty 1200°C, kde hmotnostní úbytek je 4,104 hm. % (příloha VI.)

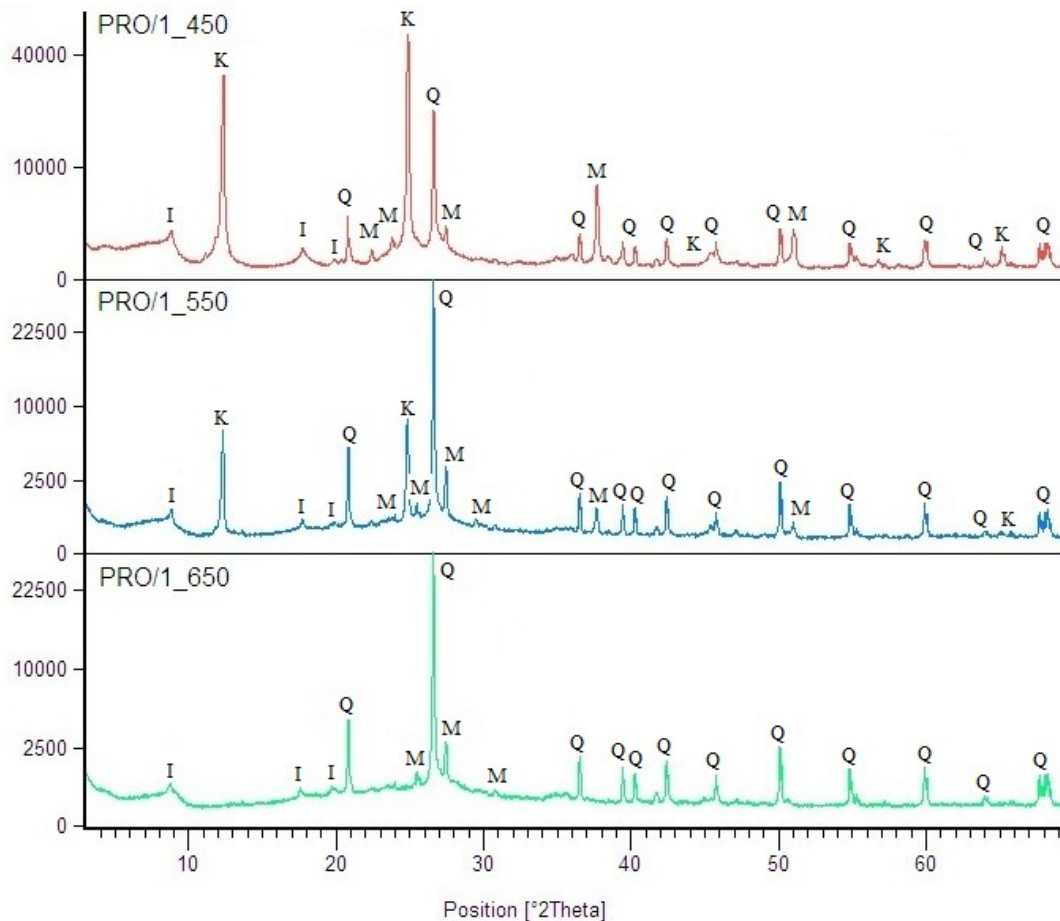
### 5.4.2. Fázové změny

K identifikaci fázových změn vypalovaného materiálu byly jednotlivé vypálené vzorky studovány pomocí RTG difrakčního rozboru. První, na difrakrogramech pozorovatelné změny, se dějí již v počátcích výpalu. Již u prvního vzorku PRO/1\_100, lze pozorovat počáteční tepelný rozklad illitu, což se projevuje na bazální reflexi (9° 2θ). Oproti nevypalovanému, texturně orientovanému vzorku PRO/1\_4 dochází k zdatelnému rozevření příslušného reflexe illitu.

Mezi vzorky PRO/1\_500 a PRO/1\_550 je pozorovatelné prudké snížení krystalinity kaolinitu, což je způsobeno průběhem dehydroxylace. Ta představuje reakci, při které dochází k odstranění OH skupiny z krystalové mřížky a k rozkladu struktury kaolinitu na částečně neuspořádanou mřížkovou strukturu metakaolinitu (Heller-Kallai 2006). Začíná při ≈450°C (Štubňa et al. 2006), avšak na difraktogramech se začíná projevovat až při 550°C. U vzorku PRO/1\_550 je zdatelné prudké zmenšování intenzity reflexí kaolinitu. Krystalinita se neustále zmenšuje s rostoucí teplotou, protože dochází k postupnému rozkladu krystalové mřížky kaolinitu. U vzorku PRO/1\_600 je kaolinit již zastoupen pouze akcesoricky a má velmi malou krystalinitu, což se projevuje velmi malou intenzitou reflexí. V rozmezí 600-650°C dochází k definitivnímu rozpadu kaolinitu a jeho fázovému přechodu na metakaolinit. U vzorku PRO/1\_650 již není kaolinit zastoupen (Obr. 4). Dehydroxylace probíhá i u illitu, avšak na jednotlivých difraktogramech je pouze pozorovatelné kontinuální zmenšování intenzity reflexí.

V průběhu dehydroxylace zaniká i smíšená struktura, která byla identifikována texturně orientovaným vzorkem PRO/1\_4 v rozmezí 7-9° 2θ. Postupně se zmenšuje intenzita reflexí, a u vzorku PRO/1\_750 zůstává zachován pouze basální reflexe illitu na 9° 2θ. Krystalinita illitu se s postupem výpalu kontinuálně snižuje. Postupně se illit rozpadá a definitivně mizí v rozmezí teplot 900-950°C. U vzorku PRO/1\_950, již illit není zastoupen. Kontinuálně s rozpadem illitu vzniká u vzorku PRO/1\_950 nová krystalická fáze, spinel (67° 2θ). Vznik spinelu signalizuje i rozpad metakaolinitu, protože spinel spolu s mullitem vzniká z produktů jeho rozpadu. K tvorbě spinelových fází přispívají i produkty rozpadu

illitu. Spinel zaniká v rozmezí teplot 1000-1050°C, u vzorku PRO/1\_1050 již zastoupen. Produkty rozpadu illitu z menší části přispívají ke tvorbě mullitu.

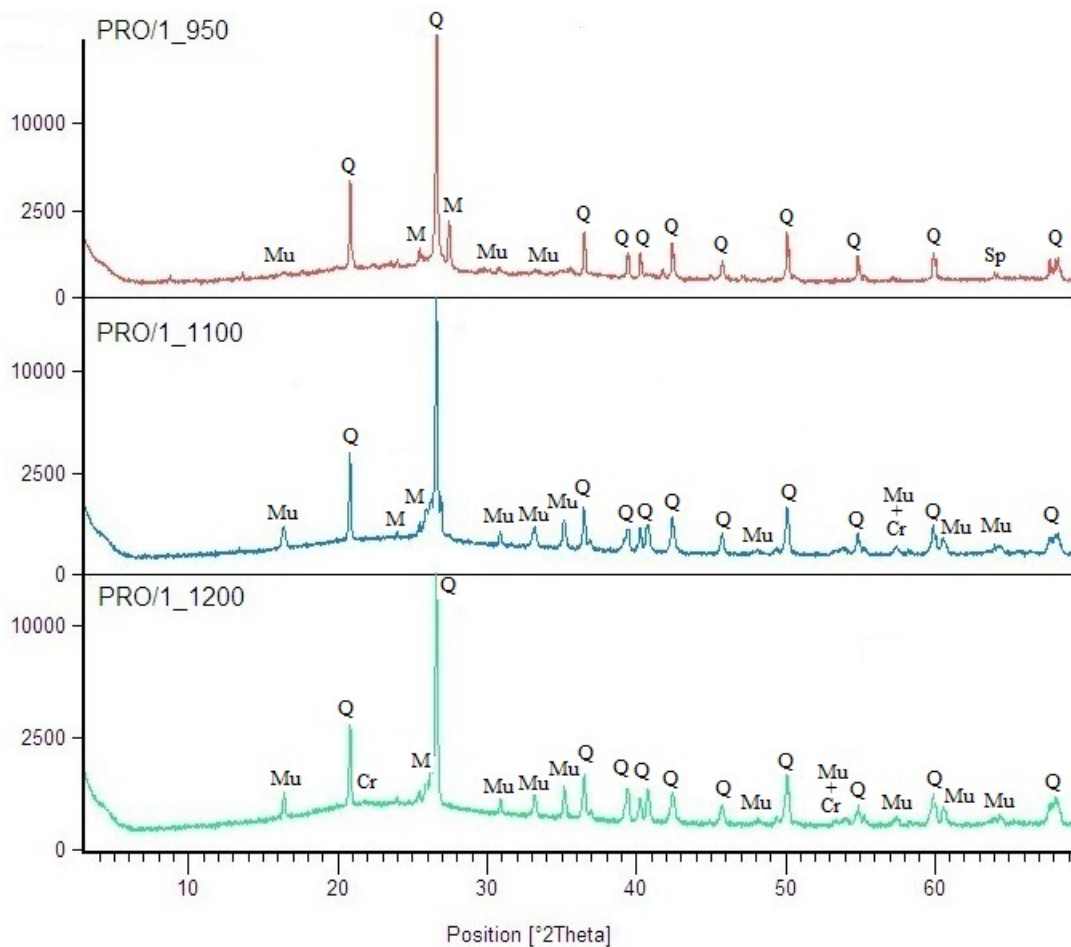


Obr. 4. Porovnání difraktogramů vzorků při teplotách dehydroxylace (K= kaolinit; M= mikroklin; Q= křemen, I= illit).

Mullit, který představuje koncový člen tepelného rozkladu kaolinitu, se poprvé objevuje u vzorku PRO/1\_900 na 16,5 a 33° 2 $\theta$ . Mullit je zatím zastoupen pouze akcesoricky a disponuje pouze malou krystalinitou. Ta roste postupně se zvyšující se teplotou, až do finálních 1200°C. V rozmezí teplot 1050-1000°C vzniká hlavní masa mullitu. U vzorku PRO/1\_1100°C tvoří mullit již dominantní složku vypalovaného materiálu (Obr. 5).

Po celou dobu výpalu jsou zastoupeny křemen a mikroklin. Mikroklin se postupem výpalu částečně rozpadá a jeho zastoupení se zmenšuje. I přesto zůstává akcesoricky zachován i při maximální vypalovací teplotě 1200°C.

Křemen za vysokých teplot, nad 1050°C, akcesoricky tvoří vysokoteplotní, tetragonální modifikaci, cristobalit. Cristobalit se poprvé akcesoricky objevuje při 1100°C u vzorku PRO/1\_1100, spolu s mullitem na 58°2 $\theta$ . Krystalinita cristobalitu roste se zvyšující se teplotou. U vzorku PRO/1\_1200 se objevuje i samostatná reflexe cristobalitu na 22° 2 $\theta$ . Všechny fázové změny, které proběhly během výpalu a jejich teploty jsou uvedeny v tab. 6.



Obr. 5. Srovnání difraktogramů vzorků s vysokoteplotními fázovými změnami (Q= křemen, M= mikroklin, Mu= mullit, Sp= spinel, Cr= cristobalit)

V průběhu výpalu se kontinuálně zesvětluje barva materiálu. Vlivem vzrůstající teploty dochází k částečnému spékání materiálu. Nejdříve se tvoří drobné hrudky (450°C), které byly citelné hmatem. Postupně se vzrůstající teplotou dochází k razantnějšímu spékání materiálu a tvorbě stále větších hrudek. U vzorku PRO/1\_1050 se již materiál spekl v dva celistvé kusy. U vzorku PRO/1\_1200 došlo ke kompletnímu spečení vzorku v celistvý pórovitý kus.

Tab. 6. Fázové změny vypalovaného čistého materiálu (K= kaolinit; I= illit; M= mikroklin; metaK= metakolinit; Mu= mullit; Q= křemen; Sp= spinel; Cr= cristobalit)

Teplota (°C)	Fázové změny	Zastoupené minerály
0- výchozí materiál	-	K, I, Q, M
100	-	K, I, Q, M
550	K→metaK (začátek rozpadu)	metaK, Q, M, I
650	K→metaK (konec rozpadu)	metaK, Q, M, I
900	metaK→Mu (začátek rozpadu)	Mu, Q, M, I
950	metaK→Mu+Sp (konec rozpadu) I→Sp	metaK, Q, M, Mu
1000	Sp→Mu	Mu, Q, Sp, M
1100	Q→Cr (akcesoricky)	Mu, Q, Cr, M

## 5.5. Výpal směsi odpadního výplavu s vysokoprocentním vápencem

Všechny vypálené směsi vápence a studovaného výplavu byly podrobeny práškové rentgenové difrakci. Identifikace nově vznikajících fází bylo řešeno pomocí softwaru PANalytical X'Pert HighScore 1.0d, v odpovídající příslušné databázi (cementy a produkty hydratace).

Na počáteční teplotě výpalu, 850°C, zůstává zachován kalcit, který se vzápětí rozpadá v rozmezí teplot 900-950°C. U vzorků vypálených nad 900°C již není kalcit přítomen. Z produktů jeho rozpadu se tvoří volné vápno (CaO), které reaguje s ostatními složkami ve směsi a vznikají nové fáze. CaO se tvoří pro všechny vzorky stejně, na jeho tvorbu a množství nemá vliv rozdílné zastoupení zkoumaného materiálu ve výchozí směsi. Volné vápno je přítomno již při výchozí teplotě 850°C, avšak zatím pouze v menším množství a s menšími intenzitami jednotlivých reflexí. Při 950°C je vytvořeno všechno volné vápno vzniklé rozpadem kalcitu, dále s postupem výpalu se nemění zastoupení ani příslušné reflexe CaO.

Ve všech směsích s různým procentuelním zastoupením jílového materiálu zůstává zachován křemen, který pochází ze studovaného materiálu. Postupně se vzrůstající teplotou se intenzita jeho difrakcí snižuje, avšak zůstává zachován až do finální teploty 1200°C.

Hlavní fáze zodpovědné za vlastnosti hydraulických vápen (dikalcium silikát C<sub>2</sub>S a trikalcium aluminát C<sub>3</sub>A) vznikají u všech vzorků, v největší míře od 1050°C. V nižších teplotách jsou zastoupeny také, ale v podstatně menší míře. Jejich zastoupení se mění s rostoucí teplotou. V nižších teplotách je vznik C<sub>2</sub>S a C<sub>3</sub>A nestabilní a nestálý.

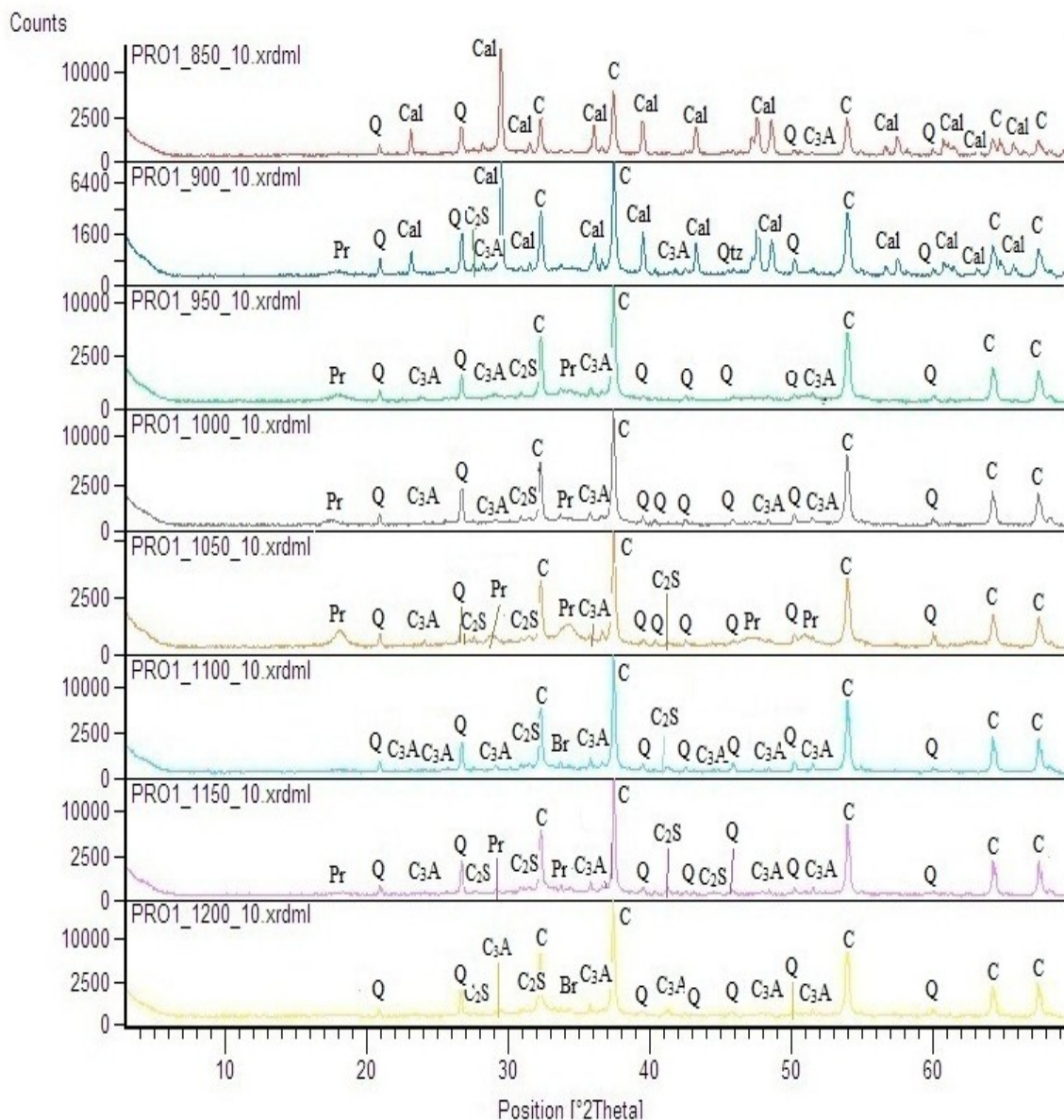
Portlandit [Ca(OH)<sub>2</sub>] vznikal u všech směsí z teplotních sérií: 900, 950, 1000, 1050 a 1150°C. Při těchto teplotách byl portlandit identifikován u všech směsí zkoumaného materiálu a vápence. U série vzorků na teplotě 1100°C portlandit vznikl pouze u vzorků s příměsí 20 a 25 hm% jílového materiálu. U vzorků s 10 a 15 hm% nebyl portlandit přítomen. Dále portlandit vznikl u vzorku PRO/1\_850\_20, jako u jediného vzorku z teplotní série na 850°C. Intenzita jednotlivých reflexí portlanditu je rozdílná pro každý jednotlivý vzorek, ačkoli pocházely ze stejné teplotní série.

### 5.5.1. Výpal směsi 10 % výplav : 90 % vápenec

U experimentální směsi se zastoupením 10 hm. % studovaného výplavu vznikaly fáze charakteristické pro hydraulické vápno v nejmenším množství, oproti směsím s vyšším procentuelním zastoupením zkoumaného materiálu (viz další oddíly). Jako první nová fáze se objevuje C<sub>3</sub>A při 850°C (53° 2θ), vzápětí při 900°C vzniká i C<sub>2</sub>S (27° 2θ).

Portlandit nevznikl pouze u vzorků vypálených na teploty 850, 1100 a 1200°C, jinak vznikal při všech teplotách výpalu. Portlandit byl nejvíce zastoupen u vzorku PRO/1\_1050\_10 (28; 34-36 a 46-47° 2θ). Brownmillerit (C<sub>4</sub>AF) byl identifikován u vzorků PRO/\_1100\_10 a PRO/1\_1200\_10 (Obr. 6).





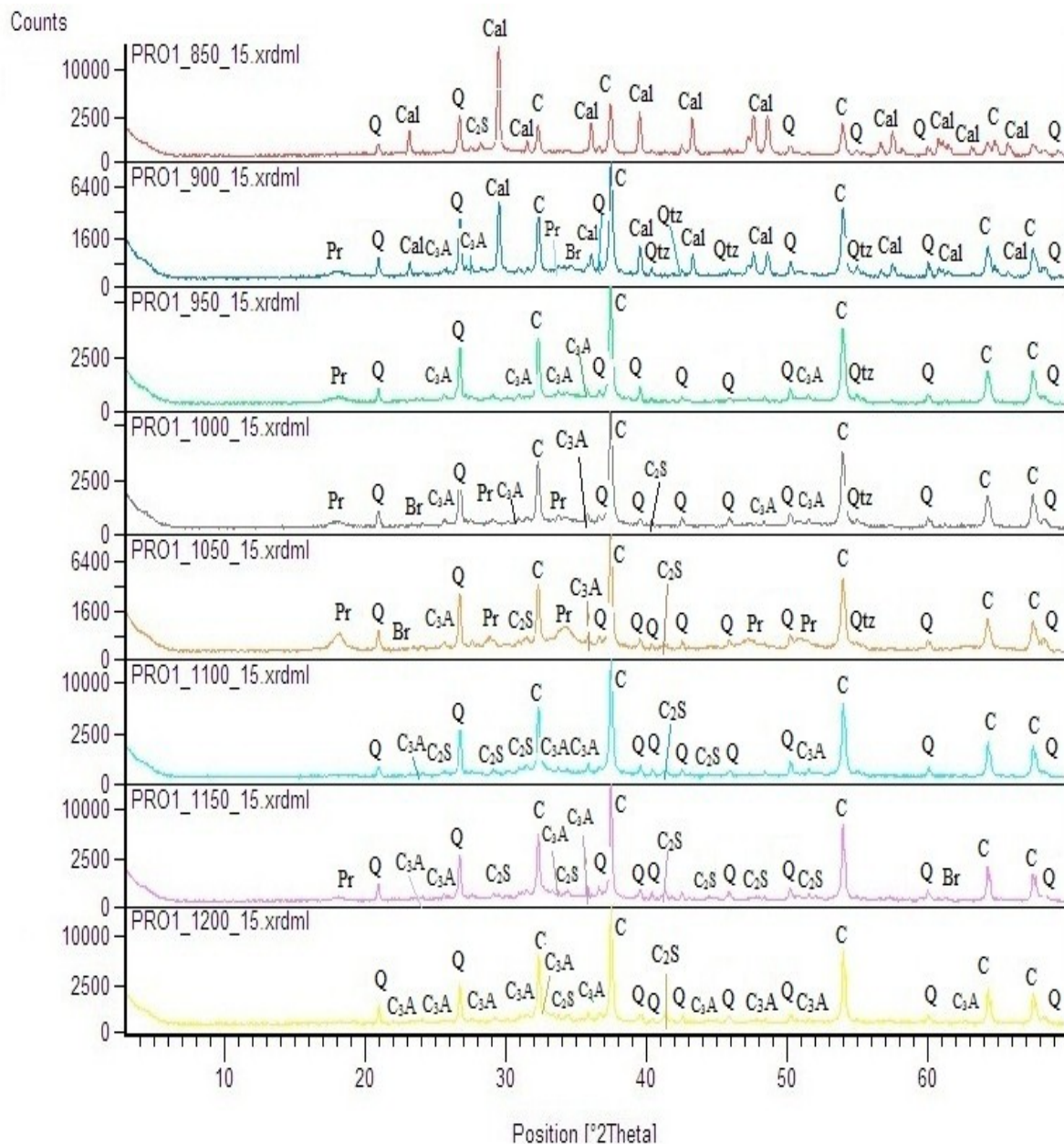
Obr. 6. Srovnání jednotlivých difraktogramů vypálených vzorků se zastoupením zkoumaného materiálu 10 hm. % (C= volné CaO, Q= křemen, C<sub>2</sub>S= dicalcium silikát C<sub>3</sub>A= trikalcium aluminát, Pr= portlandit, Br= brownmillerit).

### 5.5.2. Výpal směsi 15 % výplav : 85 % vápenc

Oproti směsi s 10 hm% studovaného výplavu roste u zastoupení 15 hm. % tvorba hydraulických fází. C<sub>2</sub>S je zastoupeno již u 850°C (28° 2θ). V oblasti 34-38° 2θ vzniká u vzorku PRO/1\_1000\_15 C<sub>2</sub>S. V této pozici je identifikováno C<sub>2</sub>S u všech vypalovaných směsí.

Portlandit nejvíce vzniká u vzorku vypalovaného na teplotu 1050°C. U směsi se zastoupením 15 hm% studovaného výplavu vznikalo oproti ostatním směsím nejvíce brownmilleritu. Vzniká u vzorků vypalovaných na teplotu 900, 1000, 1050 a 1150°C. Na maximální teplotě 1200°C je oproti ostatním vypalovaným směsím nejvíce zastoupené C<sub>3</sub>A. Ke vzniku největšího množství C<sub>2</sub>S došlo u vzorku vypáleného na teplotu 1100°C (Obr. 7).



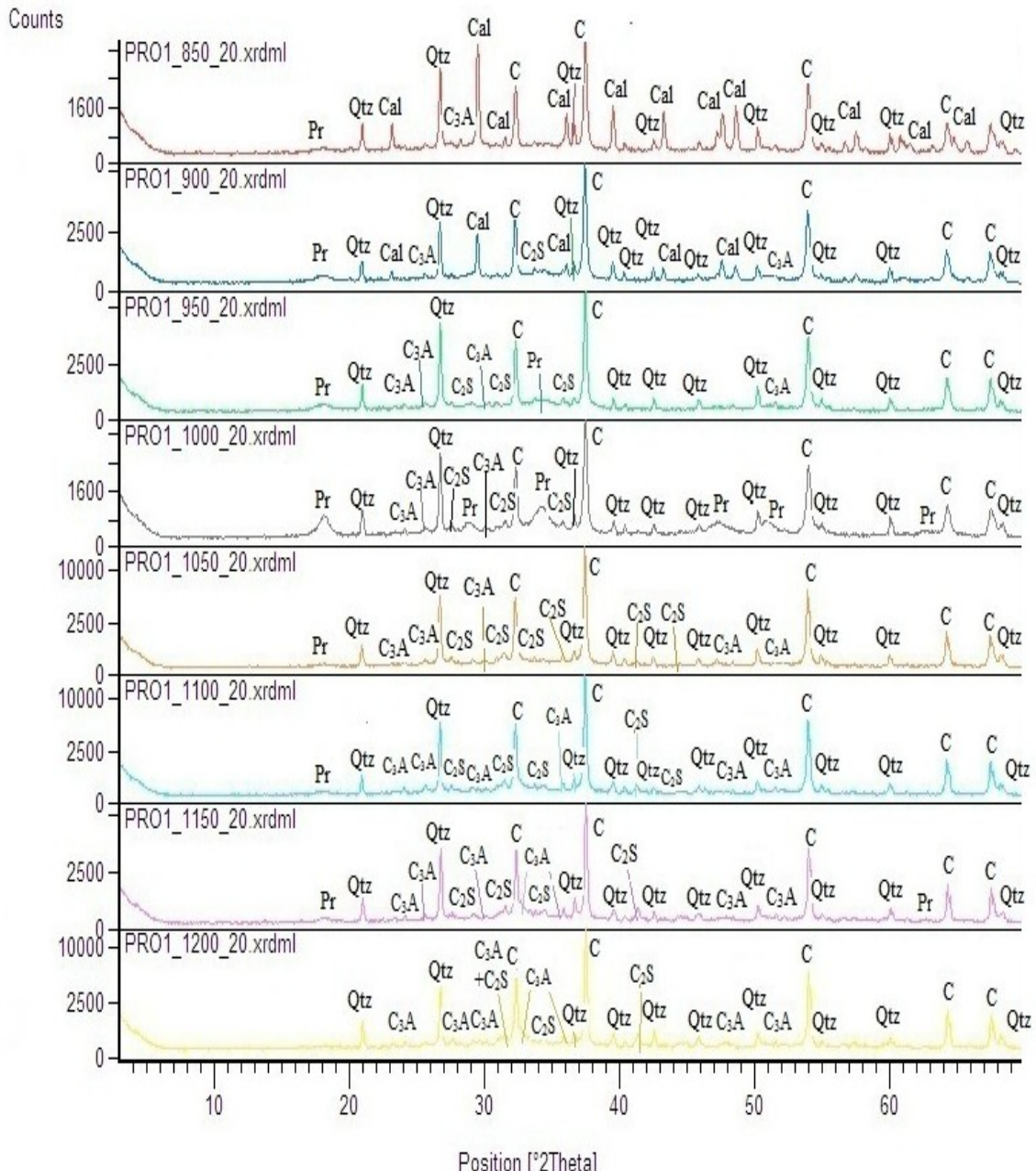


Obr. 7. Srovnání jednotlivých difraktogramů vypálených vzorků se zastoupením zkoumaného materiálu 15 hm.% (C= volné CaO, Q= křemen, C<sub>2</sub>S= dikalcium silikát C<sub>3</sub>A= trikalcium aluminát, Pr= portlandit, Br= brownmillerit).

### 5.5.3. Výpal směsi 20 % výplav : 80 % vápenec

Jako první nová fáze vzniká C<sub>3</sub>A na 27° 2θ. C<sub>2</sub>S vzniká vzápětí na 900°, přičemž s rostoucí teplotou roste jeho zastoupení. Reflexe jednotlivých fází mají, oproti směsím s menším procentuálním zastoupením zkoumaného materiálu, větší intenzitu a jejich příslušné difrakce jsou ostřejší.

Brownmillerit byl identifikován pouze u vzorku vypáleného na teplotu 1150°C na 32° 2θ. Portlandit vznikal u všech vzorků kromě vzorku vypáleného na maximální teplotu 1200°C. V největší míře vznikal portlandit u vzorku vypáleného při teplotě 1000°C na 28, 34-36 a 46-47° 2θ (Obr. 8).

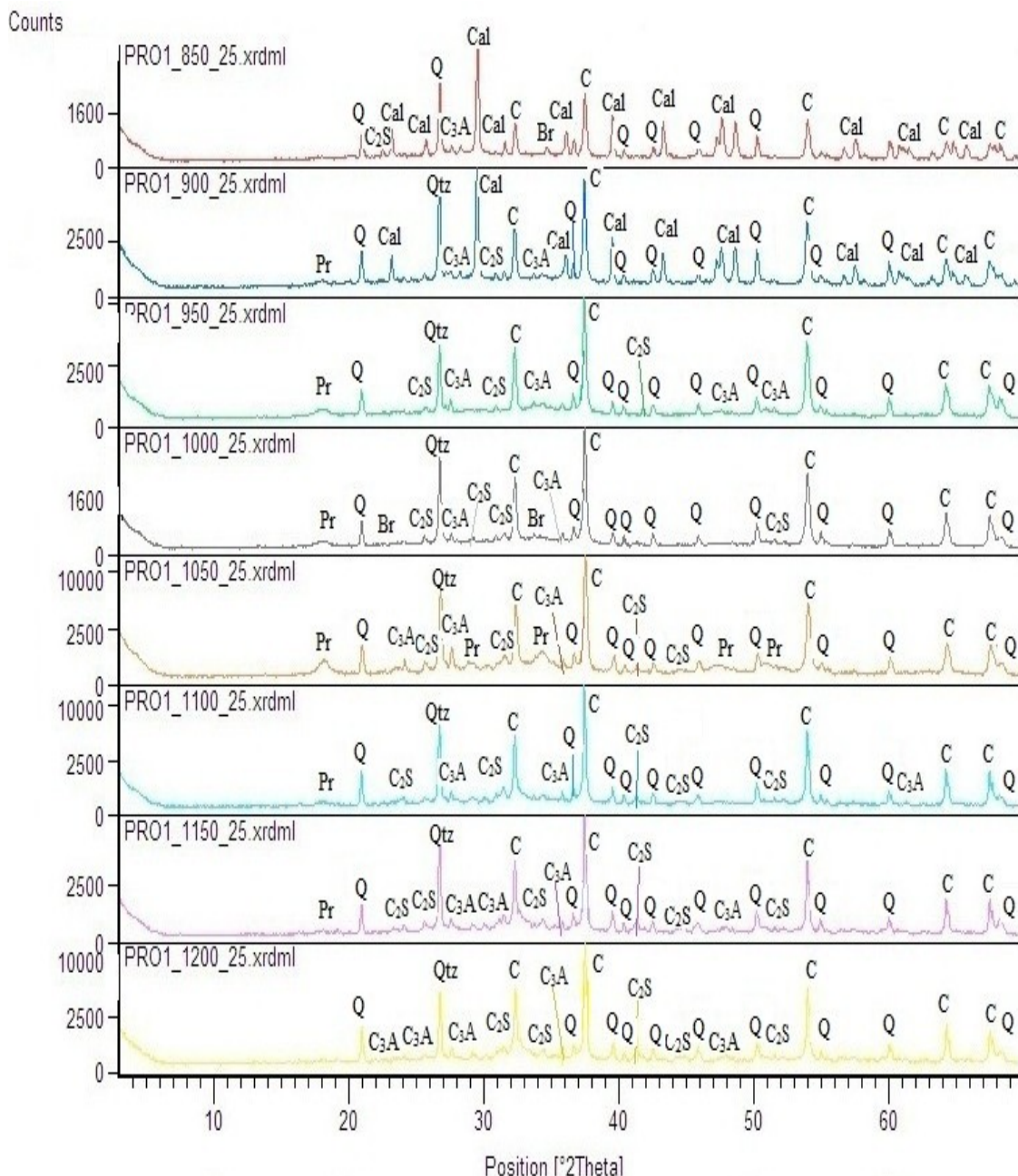


Obr. 8. Srovnání jednotlivých difraktogramů vypálených vzorků se zastoupením zkoumaného materiálu 20 hm. % materiálu (C= volné CaO, Q= křemen, C<sub>2</sub>S= dikalcium silikát C<sub>3</sub>A= trikalcium aluminát, Pr= portlandit, Br= brownmillerit).

#### 5.5.4. Výpal směsi 25 % výplav : 75 % vápenec

Oproti ostatním směsím vzniká u směsi s 25 hm. % zkoumaného výplavu C<sub>2</sub>S s nejkvalitnějšími reflexemi. Tvoří se již při 850°C (22° 2θ), při 900°C postupně vzniká i C<sub>3</sub>A. Na 42° 2θ vzniká C<sub>2</sub>S, kde se poprvé objevuje u 1050°C a postupně roste intenzita jeho reflexí s teplotou.

Portlandit nevznikal pouze u vzorků vypálených na teploty 850 a 1200°C. U vzorků z ostatních teplot výpalu došlo ke vzniku portlanditu, přičemž nejvíce vznikl u vzorku PRO\_1\_1050. Brownmillerit byl identifikován pouze u vzorku PRO\_1\_1000 na 34° 2θ (Obr. 9).



Obr. 9. Srovnání jednotlivých difraktogramů vypálených vzorků se zastoupením zkoumaného materiálu 25 hm. % (C= volné CaO, Q= křemen, C<sub>2</sub>S= dikalcium silikát C<sub>3</sub>A= trikalcium aluminát, Pr= portlandit, Br= brownmillerit).

#### 5.5.5. Srovnání vypálených vzorků na maximální teplotu 1200°C

Křemen zůstává zachován u všech vzorků vypálených na maximální teplotu 1200°C. Intenzita jeho příslušných difrakcí se kontinuálně zvětšuje s nárůstem procentuelního zastoupení zkoumaného materiálu, ve kterém je křemen vázán. Proto je nejvíce zastoupen u vzorku s 25 hm. % zkoumaného materiálu. U vzorku PRO/1\_1200\_25 vzniká v největší míře C<sub>2</sub>S oproti ostatním vzorků za maximální teploty.

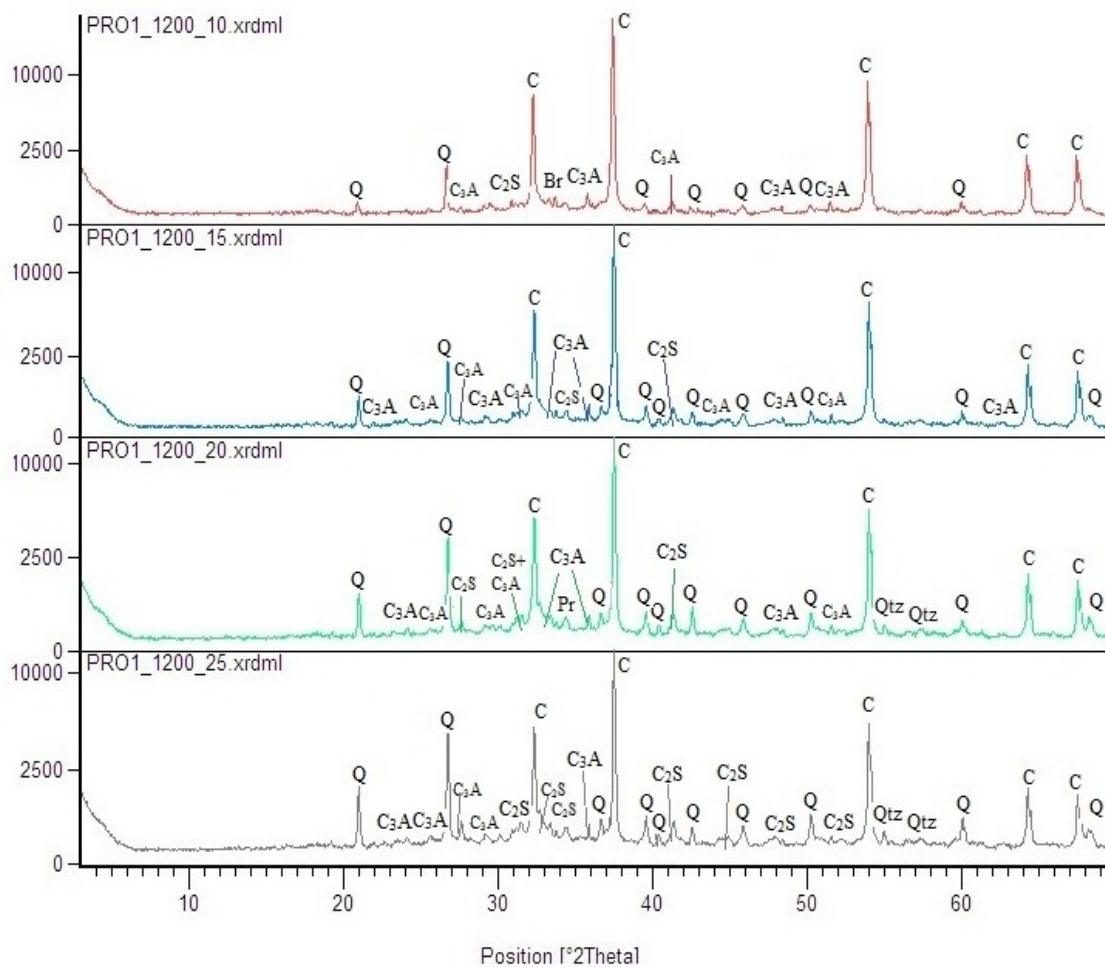
C<sub>3</sub>A je charakteristické na pozici 36° 2θ, kde je přítomno pro všechny vzorky vypálené na 1200°C. V oblasti 30-32° 2θ je u směsi s 15 hm. % studovaného výplavu zastoupen pouze C<sub>3</sub>A, ale se zvyšujícím se procentuálním zastoupením zkoumaného jílového materiálu je vidět růst reflexe C<sub>2</sub>S. U



vzorku PRO/1\_1200\_20 vznikají v této oblasti  $C_2S$  i  $C_3A$  dohromady, přičemž u vzorku PRO/1\_1200\_25 na této pozici vzniká již pouze  $C_2S$ .

Hlavní fáze zodpovědné za vlastnosti hydraulického vápna ( $C_2S$  a  $C_3A$ ) vznikají ve všech vypalovaných experimentálních směsích, přičemž nejméně u 10 hm. % zastoupení zkoumaného výplavu a nejvíce u směsi se zastoupením 25 hm. % studovaného výplavu. Na srovnání difraktogramů při nejvyšší teplotě výpalu je pozorovatelný růst reflexe  $C_2S$  na jeho charakteristické pozici  $41-42^\circ 2\theta$ . Intenzita difrakce roste kontinuálně spolu s rostoucím zastoupením zkoumaného materiálu (Obr. 10).

U vypalovaných vzorků na maximální teplotu nedošlo ke kontaminaci vzdušnou vlhkostí a ke vzniku hydratované fáze portlanditu.



Obr. 10. Srovnání difraktogramů jednotlivých směsí z  $1200^\circ C$  (C= volné CaO, Q= křemen,  $C_2S$ = dikalcium silikát  $C_3A$ = trikalcium aluminát).

## 5.6. Velikost specifického měrného povrchu a parametry pórového prostoru

Vzhledem k jílové povaze zkoumaného materiálu se stanovovaly sorpční vlastnosti materiálu. Měřena byla velikost specifického měrného povrchu a parametry pórového prostoru, které představují hlavní faktor k použití materiálu jako adsorbentu.

K analýze bylo použito adsorpce plynů  $\text{CO}_2$  a  $\text{N}_2$  a následně se vyhodnocovaly jejich adsorpční isotermy. K analýze byl použit jak tepelně neupravený materiál, tak i vzorky vypáleného čistého materiálu. Z vzorků výpalu čistého materiálu byly vybrány preparáty, u kterých došlo k hlavním fázovým změnám vlivem vzrůstající teploty, tj. vzorky PRO/\_500 a PRO/1\_900.

Největšími naměřenými hodnotami disponuje čistý, tepelně neupravený materiál. U tepelně upravených vzorků dochází k rapidnímu snížení velikosti všech měřených hodnot pórového prostoru. Nejrapidněji se oproti nevypalovanému materiálu zmenšuje velikosti měrného povrchu mesopórů a části makropórů ( $S_{\text{BET}}$ ) u vzorku PRO/1\_500, a to o 52,703%.

Zmenšuje se i velikosti měrného povrchu mikropórů  $S_{\text{micro}}$  a klesá i objem adsorbovaného plynu  $\text{CO}_2$  ( $V_{\text{micro}}$ ). Nejméně se zmenšují hodnoty velikosti charakteristického poloměru mikropórů. Jedinou hodnotou, která se zvýšila oproti nevypalovanému vzorku PRO/1, byla energie adsorpce ( $E$ ). Velikost měrného povrchu a hodnoty ostatních parametrů pórového prostoru jsou uvedeny v tab. 7.  $S_{\text{BET}}$  nebyla stanovena pro vzorek PRO/1\_900 vzhledem k nedostatku vzorku. Po vyhodnocení naměřených dat a zjištění, že dochází k poklesu měřených hodnot, se již vzorek zpětně nedoměřoval.

Tab. 7. Výsledky sorpčních vlastností zkoumaného materiálu ( $S_{\text{micro}}$  = měrný povrch mikropórů,  $r_{\text{mode}}$  = charakteristický poloměr mikropórů,  $V_{\text{micro}}$  = adsorbovaný objem  $\text{CO}_2$ ,  $S_{\text{BET}}$  = měrný povrch mesopórů a části makropórů vypočtený dle metody BET z adsorpční izotermy  $\text{N}_2$ ,  $E$  = energie, \* nestanoveno pro nedostatek vzorku).

Vzorek	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$V_{\text{micro}}$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	$S_{\text{micro}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$r_{\text{mode}}$ (nm)	$E$ (kJ/mol)
PRO/1	7,4	0,004668	12,67	0,67	9,8377
PRO/1_500	3,5	0,003409	9,35	0,66	10,1556
PRO/1_900	*	0,001151	3,29	0,63	11,4931

## 6. DISKUZE

### 6.1. Možnosti použití odpadního jílového výplavu v geotechnických aplikacích

#### 6.1.1. Úvod

Studovaný materiál byl na základě dosažených výsledků fyzikálních a mechanických vlastností posuzován dle platných technických norem pro použití v geotechnických aplikacích; především zda by s ohledem na výrazný podíl jílové frakce nebyl vhodný do těsnících systémů (např. Mundell a Bailey 1985, Lorenz a Gwosdz 2003). Jedním z důležitých parametrů pro posouzení typu zeminy je zrnitost. Na základě provedeného granulometrického rozboru byl materiál zaříděn jako jílovitá zemina s obsahem prachové frakce, s kódovým označením SiCl (normy ČSN EN ISO 14688-2). Prachová frakce, jejíž podíl tvoří 63 %, obsahuje křemen a minoritně se vyskytující mikroklinem.

#### 6.1.2. Posouzení dle normy ČSN 73 6133 (Návrh a posuzování zemního tělesa pozemních komunikací)

Druhým významným parametrem pro použití zemin v geotechnice, konkrétně v zemních tělesech pozemních komunikací, je schopnost zeminy přijímat vodu. Tato schopnost nejvíce ovlivňuje obsah jílových minerálů v zemině, proto obsah vody v zemině přímo ovlivňuje konzistenci zeminy. Podle interakce mezi vodou a zeminou byly stanoveny konzistenční meze (mez plasticity a mez tekutosti). Studovaný materiál byl zaříděn mezi jemnozrné zeminy s označením F<sub>6</sub>Cl (ČSN 73 6133). Zkoumaný výplav disponuje plasticitou 23 % a vlhkostí na mezi tekutosti 39 %, proto byl vyhodnocen jako jílová zemina se střední plasticitou F<sub>6</sub>Cl (F<sub>6</sub>= střední plasticita, vlhkost na mezi tekutosti 35-50 %).

Dle normy ČSN 73 6133 byl studovaný výplav vyhodnocen jako silně namrzavý, a proto jako nevhodný pro použití v aktivní zóně vozovek. Pro použití v násypech byl stanoven jako podmíněčně vhodný. Další možné oblasti použití jílových zemin jsou těsnící zóny v inženýrsko-geologickém stavitelství.

#### 6.1.3. Posouzení dle normy ČSN 75 2410 (Malé vodní nádrže)

Rozhodující faktor pro použití jílové zeminy do těsnících systémů je mez tekutosti, neboli stav, kdy zemina přechází z plastického stavu do tekutého. Mez tekutosti nesmí být větší než 50 % (ČSN 75 2410). Hlavním účelem těsnící jílové vrstvy je zajistit nepropustnost hráze tak, aby nedocházelo k průsaku vod (např. Benson a Trast 1995, Katsumi et al. 2001).

Zatřídění a vhodnost zemin pro stavbu hráze se určují dle normy ČSN 75 2410. Studovaný odpadní výplav byl označen obdobně jako podle normy ČSN 73 6133 jako F<sub>6</sub>Cl (tj. jílovitá se střední plasticitou). Všeobecně se dle normy bere, že zeminy třídy Cl jsou velmi vhodné do těsnících částí zemních hrází a do homogenních hrází. Naopak jako nevhodné se posuzují k použití do stabilizačních částí hrází. Hráze malých vodních nádrží se navrhuje zásadně jako zemní. Zeminy použitelné pro těsnící část zemní hráze musí dle normy ČSN 75 2410 splňovat několik podmínek.

- Musí se jednat o jemnozrné zeminy: zkoumaný materiál byl zkouškou zrnitosti zemin zaříděn jako jemnozrná zemina, proto tuto podmínku studovaný odpadní výplav splňuje.
- Velikost největších náhodně se vyskytujících zrn nesmí být větší než 100 mm: největší obsažená frakce ve studovaném odpadním výplavu má velikost zrn do 5 mm. Z tohoto hlediska je materiál vyhovující.
- Obsah organických látek není větší než 5 % hmotnosti: ve studovaném odpadním výplavu nebyly zjištěny organické látky.

- Mez tekutosti zeminy v těsnící části nesmí být větší než 50 %. Zkoumaný materiál disponuje mezi tekutosti 39 %, čímž podmínku splňuje.
- U zemin třídy ML, CL, CI a MS musí být index plasticity větší než 8 %: studovaný odpadní výplav byl vyhodnocen jako třída CI, ale disponuje indexem plasticity 16 %, proto dané podmínky vyhovuje.

Studovaný odpadní výplav vyhověl všem výše uvedeným podmínkám pro použití jemnozrné zeminy do těsnících součástí zemních hrází. Proto lze studovaný materiál posoudit jako vhodný pro použití na stavby hrází malých vodních těles.

#### 6.1.4. Použití výplavu do těsnění skládek dle ČSN 83 8032 (Skládkování odpadů - Těsnění skládek)

Na těsnící bariéry skládek komunálního odpadu se běžně používají jíly nebo zeminy bohaté jíly (Sánchez-Jiménez et al. 2012). Jílové minerály jsou vhodné zejména pro svoji mechanickou a chemickou stabilitu. U materiálů používaných na těsnící vrstvy jsou dále příhodné vlastnosti jako vysoký specifický měrný povrch a schopnost kationtové výměny (Cuevas et al. 2012). Hlavní funkcí přírodních geologických bariér je zabránit výluhům z odpadů proniknout mimo oblast skládky a kontaminovat okolí (Sánchez-Jiménez et al. 2012), popřípadě zabránit infiltraci podzemních vod výluhem z odpadů (Quigley 1988). Pro použití jílu jako těsnící rozhoduje několik hlavních vlastností jílu. Nejdůležitější faktor je nepropustnost jílové vrstvy, respektive jílových minerálů v ní obsažených. Těsnící materiály používané do těsnění skládek vůči podloží musí mít součinitel filtrace alespoň  $k = 10^{-9}$  m/s (Cueras 2009, ČSN 83 8032, Quigley 1988). Těsnící systémy skládek se rozlišují na vrchní a spodní. Vrchní zabraňuje průniku povrchových a srážkových vod do uložených odpadů. Spodní těsnění zabraňuje úniku znečištěných látek z prostoru skládky, tak aby nedošlo ke kontaminaci okolí. Pro těsnící vrstvy při uzavírání skládek je dostačující filtrační součinitel  $k = 10^{-8}$  m/s (ČSN 83 8032).

Základní požadavek na materiály použité do těsnění skládek je jejich dostatečná nepropustnost a chemická odolnost proti výluhům z uložených odpadů (Sánchez-Jiménez et al. 2012). Důležitý faktor je také schopnost snášet případné deformace podloží těsnícího bez porušení vlastní těsnící vrstvy (Benson 1995). Dále musí mít fyzikální a geomechanické vlastnosti, které zaručí jejich objemovou stálost při změnách vlhkosti. Vhodnost zemin použitelných do těsnících systémů se zařídují dle normy ČSN 75 2410. Orientačně se předpokládá, že jemnozrné zeminy tříd CG, CL, CI, CS, MS, ML a Ml jsou vhodné na použití do těsnících systémů skládek, tj. do vrchního těsnění (ČSN 83 8032).

U materiálů používaných pro těsnění skládek se kromě klasických fyzikálních a mechanických vlastností v původním uložení, zkoumá i zhutnitelnost zeminy a obsah rozpustných solí. Po zpracování zeminy se stanovují hodnoty propustnosti, smykové pevnosti a stlačitelnosti. Tloušťka těsnící vrstvy musí být po zhutnění minimálně 0,5 m, a to jak v případě těsnění podloží, tak i při uzavírce skládky vrchním těsněním (ČSN 83 8032).

Hlavní kritéria pro použití zemin do těsnění jsou podobné jako u normy ČSN 75 2410, tj. obsah organických složek nesmí být větší než 5 hm. %, mez tekutosti nesmí být větší než 50 % a index plasticity musí být větší než 15 %. Další podmínkou je, aby velikost ojedinelých zrn nepřesáhla polovinu tloušťky vrstvy po zhutnění, nebo aby nebyla přítomna zrna větší než 100 mm (ČSN 83 8032). Tyto hlavní faktory by studovaný výplav splnil.

Hlavní kritéria použití jako těsnící vrstvy zkoumaný materiál splňuje. Pro možné stanovení použití studovaného výplavu jako materiálu pro těsnící systémy by musely být stanoveny další vlastnosti výplavu, zejména součinitel filtrace, odolnost proti mechanickému poškození a přetvárné a pevnostní charakteristiky materiálu.

## 6.2. Využití odpadního jílového výplavu jako hydraulické přísady anorganických pojiv

Hlavním cílem výpalu směsi odpadního výplavu s vysokoprocenním vápencem bylo zjistit, zda je zkoumaný materiál vhodný k použití jako potencionální přísada do surovinové směsi pro výrobu hydraulického vápna. Proto byl experimentálně výchozí materiál míchán v poměru 10, 15, 20 a 25 hm. % vůči nadrcenému vápenci a následně vypalován v rozmezí teplot 850-1200°C. Nově vznikající fáze byly identifikovány pomocí RTG difrakčního rozboru.

### 6.2.1. Volba surovin a výroba hydraulického vápna

Výchozí surovinou pro výpal hydraulického vápna jsou vápence s vyšším podílem jílových minerálů (6-20 %, Lanas et al. 2004) nebo vápnité slínovce (Bárta 1962). Obsah  $\text{CaCO}_3$  v surovině musí být minimálně 75 %. Obecně se používají méně čisté vápence, než na výrobu vzdušného vápna (Hlaváč 1988). Hydraulické vápno se vypaluje v rozmezí teplot 950-1250°C, tj. pod mez slinutí, aby nedošlo k úplnému vyčerpání volného  $\text{CaO}$ , vzniklého rozpadem kalcitu v rozmezí teplot 700-900°C a následnému vzniku alitu ( $\text{C}_3\text{S}$ ), jak je tomu u portlandského slínku (Hlaváč 1988). Hydraulická vápna musí obsahovat minimálně 10 % hydraulických složek:  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (Hlaváč 1988).

Výchozí surovinu pro výpal hydraulického vápna lze připravit uměle smícháním namletého vysokoprocenního vápence s jíly, které dodají potřebné hydraulické složky (Lanas et al. 2004). Tento postup byl použit v této práci, kde zkoumaný odpadní jílový výplav funguje jako nositel hydraulických složek.

Necementová hydraulická pojiva lze též připravit mícháním vzdušného vápna s pucolánovými materiály přírodního (pemzy, tufy, metakaolin) nebo umělého původu (popílky, popely, vysokopeční strusky) (Aggelakopoulou et al. 2011). Pucolánové příměsi se vyznačují vysokou reaktivitou (Cachim et al. 2009). Hydraulické vápno vyrobené tímto způsobem se označuje jako umělé (ČSN EN 459-1).

Energeticky je výroba hydraulického vápna méně náročná než výroba cementů portlandského typu, protože se suroviny při výrobě vypalují do nižších teplot (Aggelakopoulou et al. 2011). Přínosem je vypouštění menšího množství emisí a možnost zpětného zavázání části  $\text{CO}_2$ , uvolněného při karbonatační reakci (Aggelakopoulou et al. 2011). V současné době se hydraulické vápno v České Republice nevyrábí.

### 6.2.2. Fázové složení hydraulického vápna a experimentálně vypálených směsí

Hlavní fáze, zodpovědné za vlastnosti hydraulického vápna, vznikají kalcinací vápence a jílových minerálů a vzájemnými reakcemi mezi uvolňovanými složkami. Během výpalu dochází k reakcím mezi  $\text{CaO}$  uvolněným z kalcitu a  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a  $\text{SiO}_2$  z rozkládajících se křemičitanů a hmot  $\text{SiO}_2$ . Vznikají vápenaté křemičitanu a vápenaté hlinitany, které jsou při kontaktu s vodou vysoce reaktivní (Hlaváč 1988). Reakce jsou podobné jako u výpalu portlandského slínku při teplotách pod mez slinutí (Lanas et al. 2004). Hlavní fáze hydraulického vápna jsou  $\text{C}_2\text{S}$ ,  $\text{C}_3\text{A}$  a  $\text{C}_4\text{AF}$  (Hlaváč 1988, Lanas et al. 2006).

$\beta\text{-C}_2\text{S}$  (dikalciumsilikát:  $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ ) je v praxi označován jako belit. Představuje hlavní fázi hydraulického vápna. Belit má hustou krystalovou mřížku, do které se špatně vážou ionty ( $\text{OH}^-$ ), proto pomalu hydratuje a nejvíce se podílí na závěrečných fázích tvrdnutí. Je zodpovědný za konečné, dlouhodobé pevnosti hydraulického vápna (Lanas et al. 2004). Uvolňuje nejnižší hydratační teplo (Hlaváč 1988). Představuje tuhý roztok, který může obsahovat mále množství alkalických oxidů (Bárta 1962). Hydraulická aktivita hydraulického vápna je přímo závislá na přítomnosti  $\text{C}_2\text{S}$  a železitých sloučeninách (Škvára 1995).



V této práci byla přítomnost  $C_2S$  zaznamenána u všech směsí a teplot výpalu. Tvorba belitu byla nejvíce patrná při teplotách výpalu nad  $1000^\circ C$ , přičemž s rostoucí teplotou rostla i intenzita jednotlivých příslušných reflexí  $C_2S$ . Při teplotě u  $850^\circ C$  vznikl pouze u vzorků PRO/\_850\_15 a PRO/1\_850\_25 v akcesorickém zastoupení. Vznik  $C_2S$  je ovlivněn procentuálním zastoupením studovaného výplavu ve výchozí směsi, nejvíce vzniká u směsí s 20 a 25 hm. % výplavu. V experimentálních směsích vypálených při teplotě nad  $1000^\circ C$  je charakteristicky patrný v oblasti  $44-46^\circ 2\theta$ , kde je přítomen u všech směsí. Na této pozici lze pozorovat růst reflexe  $C_2S$  spolu s teplotou a procentuálním zastoupením studovaného výplavu ve směsi.

$C_3A$  (trikalciualuminát:  $3CaO \cdot Al_2O_3$ ) se vyznačuje vysokou reaktivitou, hydratuje ihned po smíchání a vodou spolu s vývinem vysokého hydratačního tepla. Představuje nejreaktivnější fázi (Hewlett 1988). Téměř okamžitě tuhne a tvrdne, pevnost vyvíjí především v počátečních fázích tuhnutí (Hlaváč 1988). Je zastoupen ve tmavé spojovací hmotě, která obsahuje krystalické i amorfni fáze. Je v ní vázána většina hlinitanů, tedy především dominantní  $C_3A$ . Vyšší obsahy  $C_3A$  v pojivu nepříznivě ovlivňují odolnost vůči síranovým vodám (Hewlett 1988).  $C_3A$  vznikl u všech vypalovaných směsí, ale nejvíce je patrný u směsí s 20 hm. % studovaného výplavu. V největší míře se tvořil, stejně jako  $C_2S$ , při teplotách nad  $1000^\circ C$  ale je zastoupen i při nižších teplotách. Vzhledem k tomu, že je zastoupen ve skelné fázi, intenzita jeho příslušných reflexí je malá. Pro přesnější identifikaci by bylo třeba použít jiné analytické metody, např. infračervenou spektroskopii (Paama et al. 1998). Stejně jako u  $C_2S$  je pozorovatelná závislost vzniku na rostoucí teplotě výpalu.

$C_4AF$  tetrakalciumaluminátferit: ( $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$ ) je v praxi označován jako celit. Je dominantní ve světlé skelné fázi, kde se nachází většina železitých součástí suroviny (Hewlett 1988). Mineralogický ekvivalent  $C_4AF$  se nazývá brownmillerit. Nemá vliv na pevnost, protože téměř nehydratuje (Hlaváč 1988). Při experimentálním výpalu studovaného materiálu spolu s vápencem nevznikl pouze u směsí s 25 hm% jílového materiálu. U ostatní směsí brownmillerit vznikl, ale bez evidentních souvislostí s teplotou výpalu, či procentuálním zastoupením zkoumaného materiálu. Objevuje se náhodně u různých teplot výpalu jednotlivých vzorků. U vzorků z maximální teploty  $1200^\circ C$  vznikl brownmillerit pouze u směsí s 10 hm. % jílové složky. U 15 hm. % je brownmillerit zastoupen více. Jeho přítomnost na pozici  $24^\circ 2\theta$  je patrná při teplotách výpalu 1000 a  $1050^\circ C$ . Následně u vzorku PRO/1\_1100\_10 na této pozici reflexe brownmilleritu mizí a vzniká  $C_3A$ . U směsí s 20 hm. % zastoupení zkoumaného materiálu vznikl pouze u vzorku PRO/1\_1000\_20 (pozorován na na pozici  $34^\circ C 2\theta$ ).

Portlandit [ $Ca(OH)_2$ ] představuje hydratovanou fázi  $CaO$  (Hewlett 1988). Při experimentálním výpalu studovaného výplavu spolu s vápencem vznikl portlandit vlivem vzdušné vlhkosti, která panovala v laboratoři. Portlandit vznikl u všech vzorků z teplotních sérií 900, 950, 1000, 1050 a  $1150^\circ C$ . Je zajímavé, že portlandit vznikl nestejněměrně i u vzorků ze stejné teplotní série výpalu. Zejména se měnila intenzita jednotlivých příslušných reflexí. Portlandit vznikl i při teplotě  $1100^\circ C$ , ale pouze u směsí s 20 a 25 hm. % zkoumaného materiálu. U směsí s 10 a 15 hm. % nedošlo ke vzniku portlanditu, ačkoli byly vzorky vypalovány zároveň. Tento jev vznikl nejspíše proto, že vzorky směsí s vyšším procentuálním zastoupením zkoumaného materiálu strávily delší dobu v exsikátoru, kam byly umístěny pro vychladnutí po vyndání z laboratorní pece. Následné vyjmutí vzorků z exsikátoru a jejich umístění do polyetylenového sáčku probíhalo v rámci systematickosti postupně, od nejmenšího procentuálního zastoupení jílového materiálu, po největší zastoupení.

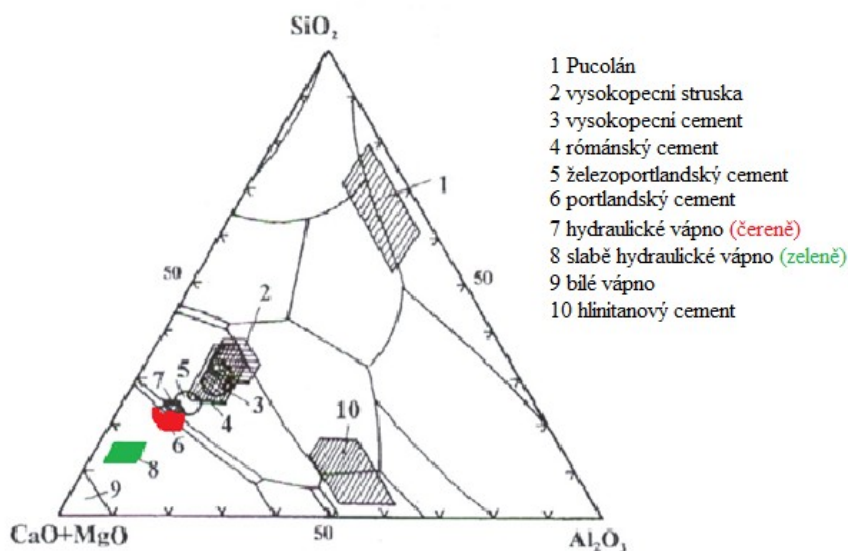
Všechny hlavní fáze, zodpovědné za vlastnosti hydraulického vápna, se tvořily u všech vypalovaných směsí. Nejméně vznikaly nové fáze při výpalu směsí se zastoupením 10 hm. % studovaného výplavu. Nejvíce fáze vznikaly u směsí s 25 hm. % zastoupením výplavu. Zejména na intenzitách jednotlivých reflexí  $C_2S$  lze pozorovat kontinuální nárůst jeho zastoupení spolu s vyšším obsahem studovaného výplavu ve výchozí směsi. Lze říci, že zastoupení jednotlivých hlavních fází hydraulického vápna

roste spolu se zvyšujícím se zastoupením jílového materiálu a se zvyšující se teplotou výpalu. V největší míře nové fáze vznikají při teplotách nad 1050°C.

### 6.2.3. Zatřídění experimentálně vyrobených hydraulických vápen

Hydraulické vápno se člení podle původu suroviny na přirozeně hydraulické vápno (NHL = natural hydraulic lime) a na hydraulické vápno (HL = hydraulic lime), které se připravuje smícháním vhodných hydraulických složek spolu s vápencem nebo vzdušným vápnem (ČSN EN 459-1). Označení hydraulického vápna je doplněno o číselné označení udávající pevnost v tlaku v MPa (ČSN EN 459-1).

Experimentálně vyrobený materiál lze zařadit do kategorie hydraulického vápna (HL), protože byl připraven smícháním odpadního jílového výplavu s vápencem. Jílový materiál ve směsi představuje nositele hydraulických složek. Na obsahu hydraulických složek jsou přímo závislé vlastnosti hydraulického vápna, proto se dle zastoupení hydraulických složek rozlišuje slabě hydraulické vápno (10-15% hydraulických složek) a silně hydraulické vápno (Obr. 11).



Obr. 11. Zatřídění hydraulického vápna dle chemického složení ve srovnání s dalšími typy pojiv (upraveno dle Bárty 1962).

Slabě hydraulické vápno obsahuje 10-15 % hydraulických složek, minimální pevnost po 28 dnech dosahuje 1,5 MPa (ČSN EN 459-1). Toto pojivo obsahuje vysoké množství volného CaO, proto je nutno jej redukovat hašením. Hašení se provádí s minimálním přídatkem vody. Je doprovázeno mírným zvětšením objemu a vývinem tepla. Doba tuhnutí je mnohem delší než u silně hydraulického vápna, až 1 měsíc (Hlaváč 1988).

Silně hydraulické vápno obsahuje nad 15 % hydraulických složek, minimální pevnost po 28 dnech jsou 4 MPa (ČSN EN 459-1). Vyznačuje se kratší dobou tuhnutí, mezi 1-2 dny. Je silně hydraulické, svou hydrauličností se blíží portlandským cementům, proto se nehasí. Při kontaktu s vodou by došlo k jeho tvrdnutí a tuhnutí (Hlaváč 1988).

#### 6.2.4. Vlastnosti a použití hydraulického vápna

Malty, jejichž pojivem je hydraulické vápno, představují pomalu tuhnoucí hmotu. Počátek tuhnutí je závislý na obsahu CaO, nastává 0,5 – 2 hod (Škvára 1995). Doba tuhnutí je 12-18 hod. Konečná pevnost se stanovuje stejně jako u portlandských cementů po 28 dnech tuhnutí a tvrdnutí (Hlaváč 1988). Primárně se hydraulické vápno používá na výrobu malt, příp. i betonů, a vnějších omítek (Saebra et al. 2006). Malty s hydraulickým vápenným pojivem se vyznačují větší plasticitou a přilnavostí k povrchu, proto se používají do malt, u kterých je nutná větší přilnavost (Callebaut et al. 2001). Dále se vyznačují větší hutností než malty se vzdušným vápenným pojivem (Hanley a Pávia 2007). Oproti portlandskému cementu a jeho derivátům mají malty s hydraulickým vápenným pojivem nižší modul pružnosti, delší dobu tuhnutí a při mechanickém namáhání odolávají menšímu tlaku (Maravelaki-Kalaitzaki et al. 2005).

Hydraulické vápno se dále používá pro přípravu šlechtěných omítek a vápenných omítkových malt. Hlavní výhodou oproti vápenným omítkám se vzdušným vápenným pojivem je vysoká odolnost proti povětrnostním vlivům, čímž se výrazně zvyšuje životnost omítky (Lanas and Alvarez-Galindo 2003, Lanas et al. 2006). To je způsobeno schopností nezadržovat vodu (Hanley a Pávia 2007). Plasticita omítkových směsí je nižší než při použití vzdušného vápna (Maravelaki-Kalaitzaki et al. 2005). Všeobecně se hydraulické vápno používá především, pokud je nutná vyšší pevnost pojiva nebo malty, než je schopno poskytnout příměs vzdušného vápna. V běžné stavební praxi se hydraulické vápno nahrazují cementy nižších pevnostních tříd (Callebaut et al. 2001).

V historii se hydraulické vápno používalo na výrobu vápenatých malt a omítek, ale též na namáhané konstrukce (Příkryl a Šťastná 2010). Od přelomu 19. a 20. st. význam hydraulického vápna ustupuje a univerzálním stavebním pojivem se stává portlandský cement a jeho deriváty (Callebaut et al. 2001). S rozvojem významu ochrany a konzervace historických a architektonických památek v posledních desetiletích narostl zájem o tradiční materiály, které by byly vhodné k restaurování a údržbě těchto památek (Saebra et al. 2006). Hydraulické vápno se svým složením velice podobá historickým stavebním pojivům a omítkovým maltám (Maravelaki-Kalaitzaki et al. 2005). Cementy portlandského typu jsou pro opravu historických památek v mnoha případech nevhodné, vzhledem k jejich nekompatibilitě s původními stavebními pojivy. Malty s cementovým pojivem mají příliš vysokou vysokou pevnost a velice malou propustnost (Maravelaki-Kalaitzaki et al. 2005). Problémem bývají i vyšší obsahy rozpustných solí, jejichž rozpuštění a následná rekrystalizace způsobuje objemové změny, které porušují stavební materiál (Saebra et al. 2006).

#### 6.2.5. Použití studovaného výplavu jako hydraulické složky v surovině hydraulických vápen

Hlavním cílem experimentální práce bylo vyzkoušet, zda je zkoumaný materiál vhodný pro výrobu hydraulických vápen. Tato hypotéza se potvrdila, protože během výpalu experimentálních směsí vznikly všechny nové fáze zodpovědné za vlastnosti hydraulického vápna. Pro specifikaci vlastností takto připraveného materiálu a pro stanovení vhodné oblasti použití však bude zapotřebí připravit další sady vypáleného materiálu a podrobit ho příslušným technologickým zkouškám.

Zkoumaný odpadní jílový výplav se však jeví jako velmi vhodná hydraulická přísada do surovinových směsí pro výrobu hydraulických vápenných pojiv. Zejména směsi se zastoupením 20 a 25 hm. % studovaného výplavu ukázaly, že u nich vznikají požadované fáze v největším množství. Ale spolu s nimi je v těchto směsích obsažené větší množství křemene, který je vázán na studovaný výplav. Proto je jeho zastoupení ve vypálené surovině závislé na procentuálním zastoupení zkoumaného materiálu.

### 6.3. Použití studovaného výplavu jako adsorbentu

Vzhledem k jílové povaze studovaného materiálu, předpokládala pracovní hypotéza možné využití materiálu jako sorbentu pro kapalnou a plynnou fázi. Proto byly studovány příslušné vlastnosti (parametry pórového prostoru, velikost specifického měrného povrchu), jimiž se sorbenty charakterizují (Yang 2003, Lowell et al. 2006).

Sorpce je schopnost některých tuhých látek vázat na svůj povrch plyny nebo kapaliny (Yang 2003). Na povrchu adsorbentu se koncentruje jedna nebo více složek kapalnou či plynnou fázi (Ayari et al. 2005). Sorbenty se vyznačují schopností velmi rychle vázat organické i anorganické látky (kyseliny, ropné látky, těžké kovy, látky znečišťující vodu i znečištěnou odpadní vodu atd.) Proto se používají se jako preventivní ochrana před znečištěním (Ayari et al. 2005).

Minerální sorbenty primárně slouží k odstranění nečistot z kapalin a plynů, převážně procesem mechanické selektivní sorpce neboli adsorpce (Lowell et al. 2006). Adsorpce je exotermní proces, při kterém jsou vlivem molekulárních fyzických sil vázány molekuly plynu na povrch pevných látek (Yang 2003). Adsorbenty jsou tuhé, pevné látky, které se používají na separaci složek plynnou nebo kapalnou fázi (Ayari et al. 2005).

#### 6.3.1. Adsorpce plynů: charakteristika měrného povrchu a parametrů pórů

Pórový prostor je obvykle kvantitativně studován pomocí adsorpčních nebo intruzivních technik (Příkryl a Weishauptová 2010). Adsorpce je exotermní proces, při kterém jsou vlivem molekulárních fyzických sil vázány molekuly plynu na povrch pevných látek (Aylmore 1973). Vždy se jedná o proces fyzické sorpce. Při rostoucí teplotě adsorpce klesá. Hlavní vazební síly jsou Van der Waalsovy síly mezi povrchem a molekulami plynu. Pokud je adsorbent pórovitý, může dojít k vyplňování pórů molekulami plynu (Lowell et al. 2006). Adsorpce je charakterizována vzájemnou závislostí mezi adsorbovaným množstvím, teplotou a parciálním tlakem adsorbující se složky plynnou fázi (Kaufhold et al. 2010). Závislost je vyjádřena adsorpčními izotermami daného plynu (Lowell et al. 2006). Dále je adsorbované množství závislé na povaze adsorbujícího se plynu, na povaze tuhé látky a na velikosti aktivního měrného povrchu (Kaufhold et al. 2010).

Pro experimentální stanovení měrného povrchu a k charakteristice pórů se nejčastěji používají  $\text{CO}_2$  a  $\text{N}_2$  (Kaufhold et al. 2010). Měření nízkotlaké adsorpce  $\text{CO}_2$  se provádí pro výpočet mikropórového prostoru (Příkryl a Weishauptová 2010).  $\text{N}_2$  se používá pro stanovení měrného povrchu mesopórů a částečně i pro makropórů (Macht et al. 2005). Hlavní výhodou metody adsorpce plynu je široké rozpětí velikostí charakterizovaných pórů od 0,3 nm do 100 nm. Na základě adsorpčních izoterm je následně počítán měrný povrch adsorbentu a další parametry pórového prostoru (Lowell et al. 2006).

Měření velikostí specifického měrného povrchu a parametrů pórového prostoru bylo v této práci provedeno pomocí adsorpce plynů  $\text{CO}_2$  (pro mikropóry) a  $\text{N}_2$  (pro mesopóry a částečně makropóry) a následně se vyhodnocovaly jejich adsorpční izotermie. Analýze sorpčních vlastností byl podroben jak čistý materiál, představovaný vzorkem PRO/1, tak vypalovaný materiál. Z vypalovaného materiálu se vybraly vzorky reprezentující teploty hlavních fázových změn, které proběhly vlivem zvyšující se teploty výpalu, tj. vzorky PRO/1\_500 a PRO/1\_900.

#### 6.3.2. Vlastnosti sorbentů: měrný povrch a parametry pórového prostoru

Hlavní vlastnosti sorpčních materiálů jsou vysoká pórovitost, definovaná poloměrem mikropórů, velká plocha aktivního měrného povrchu, schopnost kationové výměny a schopnost vazby pevných částic na povrch (Kaufhold et al. 2010). Hlavními minerálními sorbenty jsou bentonity neboli horniny bohaté smektity, zejména montmorillonitem. Vyznačují se vysokým měrným povrchem a vysokou schopností

výměny kationtů (CEC). Dále se používají zeolity, diatomity, speciální jíly (palygorskit, sepiolit) a vermikulit. Všechny používané sorbenty disponují mikropóry (Yang 2003). Adsorpční kapacita vyjadřuje množství adsorbátu zachycené na povrchu absorbentu (Lowell et al. 2006).

Měrný povrch a parametry pórového prostoru (distribuce, povaha a velikost pórů) tvoří základní charakteristiku sorpčních materiálů, přírodních i umělých (Yang 2003). Každá látka má vnější a vnitřní povrch. Pórovité látky se vyznačují velkým vnitřním povrchem (Lowell et al., 2006). Měrný povrch vyjadřuje plochu povrchu pevné látky vztaženou na jednotku objemu (Kaufhold et al. 2010). Velikost měrného povrchu se liší vzhledem k různé struktuře a povaze pevných látek. Měrný povrch se vyjadřuje v  $\text{m}^2/\text{g}$  (Lowell et al., 2006). Povaha pórového prostoru sorpčních materiálu představuje stejně významnou vlastnost, jako je specifický měrný povrch. Dle velikosti se póry rozlišují na mikropóry (pod  $2 \mu\text{m}$ ), mesopóry ( $2\text{-}50 \mu\text{m}$ ) a makropóry (nad  $50 \mu\text{m}$ ). Hlavními vlastnostmi pórového prostoru jsou velikost, distribuce, struktura a průměr pórů (Kaufhold et al. 2010).

Tab. 8. Specifický měrný povrch hlavním minerálních adsorbentů (Greene-Kelly 1963, Yang 2003, Murray 2007).

Minerální adsorbenty	Měrný povrch ( $\text{m}^2/\text{g}$ )
Smektity	40-800
Fylosilikáty (palygorskit, sepiolit)	75-150
Vermikulit	750
Zeolity	100-200

### 6.3.3. Vlastnosti zkoumaného materiálu

Vzorek PRO/1\_550 reprezentuje teplotu počátku dehydroxylace a fázového přechodu kaolinitu na metakolinit. Dehydroxylace začíná při  $\approx 450^\circ\text{C}$  a kontinuálně pokračuje až k  $900^\circ\text{C}$  (Štubňa et al. 2006). Představuje reakci, při které dochází k odstranění ( $\text{OH}^-$ ) skupiny z krystalové mřížky kaolinitu a k rozkladu struktury kaolinitu na částečně neuspořádanou mřížkovou strukturu. To je doprovázeno mírným zvětšením pórovitosti (Varga a Trník 2006, Vengris et al. 2001). První projevy dehydroxylace jsou změna elektrických a mechanických vlastností a úbytek hmotnosti, který je způsoben odstraněním vázané vody (Štubňa et al. 2006). V rozmezí teplot mezi  $450\text{-}600^\circ\text{C}$  je odstraněna  $\text{OH}^-$  skupina z krystalové mřížky. To je doprovázeno kontinuálním vznikem nové fáze metakaolinitu, který představuje hlavní produkt dehydroxylace kaolinitu. Jeho tvorba je doprovázena endotermní reakcí při teplotách  $\approx 550^\circ$ , a struktura metakaolinitu se mění průběhem výpalu (Heller-Kallai 2006).

Předpokládalo se, že u vypáleného vzorku PRO/1\_500 dojde k mírnému zvětšení pórovitosti vlivem dehydroxylace. To se ovšem nepotvrdilo, naopak velikost specifického měrného povrchu ( $S_{\text{BET}}$ ,  $S_{\text{micro}}$ ) i ostatní měřené hodnoty pórového prostoru klesají ( $r_{\text{mode}}$ ,  $V_{\text{micro}}$ ) (Tab. 10). Nejrychleji klesá velikost specifického měrného povrchu  $S_{\text{BET}}$  o 52,703 %. Ostatní hodnoty parametrů pórového velikost klesají, ale ne tak výrazně jako  $S_{\text{BET}}$ . Nejvyššími naměřenými hodnotami disponuje nevypálený materiál, tj. vzorek PRO/1 (Tab. 11).

Tab. 9. Procentuelní zmenšení velikosti specifického měrného povrchu a parametrů pórového prostoru vzorku oproti nevypalovanému vzorku ( $S_{\text{micro}}$  = měrný povrch mikropórů,  $r_{\text{mode}}$  = charakteristický poloměr mikropórů,  $V_{\text{micro}}$  = adsorbovaný objem  $\text{CO}_2$ ,  $S_{\text{BET}}$  = měrný povrch mesopórů a části makropórů vypočtený dle metody BET z adsorpční izotermny  $\text{N}_2$ , \* nestaveno pro nedostatek vzorku).

Vzorek	$S_{\text{BET}}$	$V_{\text{micro}}$	$S_{\text{micro}}$	$r_{\text{mode}}$
PRO/1_500	52,703%	26,97%	20,204%	0,493%
PRO/1_900	*	75,433%	74,034%	5,97%

I u vzorku PRO/1\_900 pokračuje stávající trend snižování všech hodnot pórového prostoru (Tab. 10). PRO/1\_900 reprezentuje teplotu vzniku nových fází. Při teplotě 900° dochází k rozpadu metakaolinitu a illitu, přičemž z produktů rozpadu vzniká spinel a mullit. Mullit představuje koncový člen reakční série kaolinit-metakaolinit-mullit. Jeho krystalinita roste spolu s teplotou až do 1200°C. Jedná se o finální fázi tepelného rozkladu kaolinitu (Heller-Kallai 2006). Z produktů rozpadu illitu vzniká spinel (Earnest 1991), k jehož tvorbě z části přispívají i produkty rozpadu metakaolinitu. Spolu s nimi mohou vznikat i amorfní skelné fáze (Earnest 1991).

Tab. 10. Maximální velikosti specifického měrného povrchu a parametrů pórového prostoru vzorku PRO/1 ( $S_{\text{micro}}$  = měrný povrch mikropórů,  $r_{\text{mode}}$  = charakteristický poloměr mikropórů,  $V_{\text{micro}}$  = adsorbovaný objem  $\text{CO}_2$ ,  $S_{\text{BET}}$  = měrný povrch mesopórů a části makropórů vypočtený dle metody BET z adsorpční izotermy  $\text{N}_2$ ).

Vzorek	$S_{\text{BET}}$	$V_{\text{micro}}$	$S_{\text{micro}}$	$r_{\text{mode}}$
PRO/1	7,4	0,004668	12,67	9,8377

#### 6.3.4. Použití minerálních sorbentů

Běžně užívané sorbenty lze rozdělit dle oblasti použití finálních produktů. Speciální jíly (palygorskít, sepiolit) se používají jako průmyslové sorbenty k odstraňování unikajících, kapalin a maziv při průmyslové výrobě (Murray 2007). Zeolity jsou používány pro čištění technických plynů a na separační procesy, např. oddělování uhlovodíku od směsí (Yang 2003).

Bentonity jsou používány jako uživatelské sorbenty používaných k likvidaci exkrementů domácích zvířat. Ca-bentonity jsou využívány jako sorbenty vlhkosti pro ochranu před korozi. Kyselinami aktivované bentonity se používají jako selektivní sorbenty pro filtraci a čištění průmyslových i potravinářských olejů, ropy, kapalin či znečištěných kapalin (Budak et al. 2010). Vermikulit může sloužit jako tzv. nosič používaný v zemědělství. Používá se pro pesticidy, herbicidy, fungicidy, insekticidy a hnojiva. Výhodou je delší doba působení obsažených látek.

Proces adsorpce může být použit odstranění těžkých kovů z odpadních vod (Ayari et al. 2005). Jílové minerály, které jsou schopné adsorbce iontů těžkých kovů z vodných roztoků, jsou sepiolity, které jsou schopné oddělovat  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  (Bhattacharyya a Gupta 2008a). Dále Na-bentonity účinně separují  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  (Krishna et al. 2001). Montmorillonit kvalitně separuje  $\text{Cu}^{2+}$  (Bhattacharyya a Gupta 2006a). Modifikací montmorillonitu lze dosáhnout účinné separace  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  a  $\text{Ni}^{2+}$  (Bhattacharyya a Gupta 2008b). Výhodou jílových minerálů pro sorpci iontů těžkých kovů, je jejich schopnost kationové výměny, plocha měrného povrchu, vrstevnatá struktura, chemická a mechanická stabilita (Bhattacharyya a Gupta 2006b).

Na sorpční vlastnosti kaolinitu a jeho modifikací bylo publikováno mnoho prací (Bhattacharyya a Gupta 2006a,b, 2008a,b, Vengris et al. 2001). Z těchto prací vyplývá, že je kaolinit nejvíce vhodný pro adsorpci některých iontů těžkých kovů z vodných roztoků. Hlavní faktor ovlivňující kvalitu a průběh adsorpce je pH roztoku, ve kterém jsou vázány těžké kovy. Dále závisí na teplotě roztoku, době adsorpce a na chemickém složení výchozího kaolinitu (Jiang et al. 2009). Kaolinit nejlépe separuje ionty  $\text{Pb}^{2+}$  a  $\text{Cu}^{2+}$ . Dále adsorbuje  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  (Bhattacharyya a Gupta 2006a,b, 2008a,b, Jiang et al. 2009, Yavuz et al. 2003). V menších množstvích je kaolinit schopný sorpce  $\text{Cr}^{6+}$  (Bhattacharyya a Gupta 2006b). Pro zvýšení sorpčních vlastností se běžně jílové sorbenty uměle modifikují. Nejčastěji je používáno aktivování kyselinami nebo teplotní modifikace jílových minerálů (Budak et al. 2010). V praxi jsou pro modifikaci kaolinitu nejčastěji využívány chemické aktivace (Yavuz et al. 2003). Modifikace kaolinitu zvyšuje velikost specifického měrného povrchu a schopnost kationové výměny (Jiang et al. 2009).

### 6.3.5. Použití zkoumaného materiálu jako adsorbentu

Dominantní jílový minerál studovaného odpadního výplavu je kaolinit, který se celkově vyznačuje malou kationovou výměnou kapacitou (CEC) a relativně malou velikostí specifického měrného povrchu, oproti expandabilním jílům (Li et al. 2000). Velikost se specifického měrného povrchu kaolinitu, upraveného praním, se pohybuje v rozmezí 10-20 m<sup>2</sup>/g, přičemž neupravený surový kaolinit má velikost specifického měrného povrchu menší, klesá až k 3 m<sup>2</sup>/g (Jiang et al. 2009). Zkoumaný materiál disponuje velikostí specifického měrného povrchu mesopórů a části makropórů  $S_{\text{BET}} 7,4 \text{ m}^2/\text{g}$ , což odpovídá hodnotám neupraveného surového kaolinitu nebo hodnotám neexpandibilních křemičitanů (Jiang et al. 2009).

Vzhledem k malým hodnotám měrného povrchu byl studovaný výplav vyhodnocen jako nevhodný pro průmyslovou výrobu adsorbentů. Expandabilní jíly disponují mnohem lepšími vlastnostmi sorpce a velikostí specifického měrného povrchu, než je schopen nabídnout studovaný materiál. Největší naměřené hodnoty specifického měrného povrchu ( $S_{\text{BET}} 7,4 \text{ m}^2/\text{g}$ ,  $S_{\text{micro}} 12,67 \text{ m}^2/\text{g}$ ) jsou nízké a tepelnou úpravu materiálu se již tak nízké hodnoty nadále snižují. Proto byl studovaný jílový výplav vyhodnocen jako nevhodný pro použití pro výrobu adsorbentů.

## 7. ZÁVĚR

Odpadní výplav z procesu úpravy křemenných písků z provodínské ložiskové oblasti obsahuje převládající křemen a kaolinit, doprovázený minoritně až akcesoricky zastoupeným illitem a živcem (mikroklinem). Mineralogickému složení odpovídá i chemismus výplavu, který má nejvíce  $\text{SiO}_2$  (80,52 hm. %) a vyšší obsahy  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (11,36 hm. %) a  $\text{K}_2\text{O}$  (2,14 hm. %).

Studium fázových změn experimentálně vypalovaného výplavu potvrdilo přeměnu (dehydroxilaci) kaolinitu na metakaolinit při teplotách  $\sim 550^\circ\text{C}$ , následovanou rozpadem struktury při  $900^\circ\text{C}$  za vzniku mullitu a spinelu. Mullit představoval koncový člen tepelného rozkladu kaolinitu v použitém rozsahu teplot výpalu. Křemen vytvářel akcesoricky se vyskytující vysokoteplotní modifikaci cristobalit od teplot  $1100^\circ\text{C}$ . Fázové složení vypalovaného výplavu tak odpovídá dříve publikovaným údajům pro podobné směsi.

Experimentální výpal směsí výplavu s vápencem prokázal, že výplav z úpravy křemenných písků tvoří vhodnou příměs k vápencům pro přípravu hydraulických pojiv, například hydraulického vápna. Fáze, které jsou charakteristické pro hydraulické vápno ( $\text{C}_2\text{S}$ ,  $\text{C}_3\text{A}$ ,  $\text{C}_4\text{AF}$ ), vznikaly při všech míscích poměrech výplavu a vápence. Nejlépe je vznik těchto fází dokumentován při vypalovacích teplotách nad  $1000^\circ\text{C}$  a při obsahu výplavu ve vypalované směsi 20 nebo 25 obj. %. Při tomto zastoupení má směs dostatečný podíl  $\text{SiO}_2$  a  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , potřebných pro vznik vápenatého křemičitanu larnitu ( $\text{C}_2\text{S}$ ), který je hlavní fází hydraulického vápna.

Odpadní výplav z procesu úpravy křemenných písků z provodínské ložiskové oblasti naopak není vhodným materiálem pro výrobu anorganických sorbentů. Nízké hodnoty měrného povrchu ( $S_{\text{BET}}$  byl  $7,4 \text{ m}^2/\text{g}$ ,  $S_{\text{micro}}$   $12,67 \text{ m}^2/\text{g}$ ) se pohybují v mezích udávaných pro neexpandibilní křemičitany. S tepelnou úpravou tyto hodnoty klesají.

Studovaný odpadní výplav by však mohl najít využití v geotechnických aplikacích jako těsnící vrstva u malých vodních nádrží a suchých sypaných hrází. Odpadní výplav splnil i základní podmínky pro použití na minerální těsnící systémy u skládek odpadu, avšak pro stanovení možného použití při konstrukci skládek by se odpadní výplav musel podrobit dalšímu zkoušení a stanovení detailních parametrů zeminy, zejména hodnoty součinitele filtrace. Materiál byl posuzován i dle normy dle normy ČSN 73 6133, která stanovila, že se studovaný výplav jeví jako podmínečně vhodný k násypům u pozemních komunikací.



## 8. Literatura

Aggelakopoulou E., Bakolas A., Moropoulou A., 2011. Properties of lime-metakaolin mortars for the restoration of historic masonries. *Applied Clay Science* 53(1): 15-19.

Andrews P.R.A., Collings R.K., 1989. Canadian silica resources for glass and foundry sand production: Processing studies at CANMET. *International Journal of Mineral Processing* 25(3-4): 311-317.

Aylmore L.A.G., 1974. Gas sorption in clay minerals systems. *Clays and Clay Minerals* 22(2): 175-183.

Ayari F., Srasra E., Trabelsi-Ayadi M., 2005. Characterization of bentonitic clay and their use as adsorbent. *Desalination* 185(1-3): 391-397.

Banza A.N., Quindt J., Gock E., 2006. Improvement of the quartz sand processing at Hohenbocka. *International Journal of Mineral Processing* 79(1): 76-82.

Bárta R. 1962. *Chemie a technologie cementu*. Nakladatelství Československé akademie věd, Praha, 1107 str.

Benson C.H., Trast J.M., 1995. Hydraulic conductivity of thirteen compacted clays. *Clays and Clay Minerals* 43(6): 669-681.

Bernardo E., Doyle J., Hampshire S., 2008. Sintered feldspar glass-ceramics and glass-ceramic matrix composites. *Ceramics International* 34(8): 2037-2042.

Bhattacharyya K.G., Gupta S.G., 2006. Kaolinite, montmorillonite, and their modified derivatives as adsorbents for removal of Cu(II) from aqueous solution. *Separation and Purification Technology* 50(3): 388-397.

Bhattacharyya K.G., Gupta S.G., 2006. Adsorption of chromium (VI) from water by clays. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 45(21): 7232-7240.

Bhattacharyya K.G., Gupta S.G., 2008. Kaolinite and montmorillonite as adsorbents for Fe(III), Co(II) and Ni(II) in aqueous medium. *Applied Clay Science* 41(1-2): 1-9.

Bhattacharyya K.G., Gupta S.G., 2008. Adsorption of few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: A review. *Advances in Colloid and Interface Science* 140(2): 114-131.

Bourne H.L., 1994. Glass raw materials. In: Carr D. D (ed.) *Industrial minerals and rocks*. 6<sup>th</sup> edition, Society for Mining, Metallurgy and Exploration, Inc., Littleton, Colorado, str. 543-550.

Brunauer S., Emmett P.H., Teller E., 1938. Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of American Chemical Society* 60: 309-324.

Budak M., Akkurt S., Böke H., 2010. Evaluation of heat treated clay for potential use in intervention mortars. *Applied Clay Science* 49(4): 414-419.

Cachim P., Velosa A.L., Rocha F., 2009. Effect of Portuguese metakaolin on hydraulic lime concrete using different curing conditions. *Construction and Building Materials* 24(1): 71-78.

Callebaut K., Elsen J., Van Balen K., Viaene W., 2001. Nineteenth century hydraulic restoration mortars in the Saint Michael's Church (Leuven, Belgium) natural hydraulic lime or cement? *Cement and Concrete Research* 31(3): 397-403.

ČSN 83 8032 Skládkování odpadů - Těsnění skládek, 2002

ČSN 73 6133 Návrh a posuzování zemního tělesa pozemních komunikací, 2010

ČSN 72 1330, Jílové suroviny. Základní technické požadavky, 1992.

ČSN 75 2410, Malé vodní nádrže, 1997

ČSN CEN ISO/TS 17892-1, Laboratorní zkoušky zemin - Stanovení vlhkosti zemin, 2004.

ČSN CEN ISO/TS 17892-2, Laboratorní zkoušky zemin - Stanovení objemové hmotnosti jemnozrnných zemin, 2004.

ČSN CEN ISO/TS 17892-3, Laboratorní zkoušky zemin - Stanovení zdánlivé hustoty pevných částic zemin pomocí pyknometru, 2004.

ČSN CEN ISO/TS 17892-4, Laboratorní zkoušky zemin - Stanovení zrnitosti zemin, 2004.

ČSN CEN ISO/TS 17892-12, Laboratorní zkoušky zemin – Stanovení konzistenčních mezí, 2004.

ČSN EN 459-1, Stavební vápno - Část 1: Definice, specifikace a kritéria shody, 2002.

ČSN EN ISO 14668-1, Geotektonický průzkum a zkoušení – Pojmenování a zařídování zemin – část 1: Pojmenování a popis zemin, 2003.

Cuevas J., Ruiz A.I., de Soto I.S., Sevilla T., Procopio J.R., Da Silva P., Gismera J., Regadio M., Sánchez Jiménez N., Rastrero M.R., Legeuey S., 2012. The performance of natural clay as a barrier to the diffusion of municipal solid waste landfill leachates. *Journal of Environmental Management* 95: S175-S181.

Dolley. T.P., 2012. Sand and gravel (industrial). In: *Mineral Commodity Summaries 2012*. U.S. Geological Survey, Reston, Virginia, str. 138-139.

Dsherdsh W., Tschemeris W. P. 1973. Technologie des Bohrens auf Quarzsande für Glasherstellung. *Zeitschrift für angewandte Geologie* 19(7): 376-377.

Dubinin, M.M., 1958. The porous structure and adsorption properties of active carbons. In: *Industrial Carbon and Graphite*, Society of Chemical Industry, London, pp. 219-230.

Dubinin M.M., 1967. Adsorption in micropores. *Journal of Colloid and Interface Science* 23(4): 487.

Earnest C. M., 1991. Thermal Analysis in the Geosciences. In Smykatz-Kloss W., Warne S. S. J (eds.). *Lecture Notes in Earth Sciences* 38. Springer Veslag, Berlin.

Farmer A.D., Collings A.F., Jameson G.J., 2000a. The application of power ultrasound to the surface cleaning of silica and heavy mineral sands. *Ultrasonics Sonochemistry* 7(4): 243-247.

Farmer A.D., Collings A.F., Jameson G.J., 2000b. Effect of ultrasound on surface cleaning of silica particles. *International Journal of Mineral Processing* 60(2): 101-113.

Freas R.C., 2006. Container glass. In: Kogel E.J., Trivedi N.C., Barker J.M., Krukowski S.T. (eds.) *Industrial minerals and rocks*. 7. vydání, Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, Inc., Littleton, CO, USA, str. 1365-1368.

Götze J., 2009. Chemistry, textures and physical properties of quartz-geological interpretation and technical application. *Mineralogical Magazine* 73(4): 645-671.

Greene-Kelly R., 1963. The specific surface area of montmorillonites. *Clay Minerals Bulletin* 5: 392-400.

Groudev S.N., 1999. Biobeneficiation of mineral raw materials. *Minerals and Metallurgical Processing* 16(4): 19-28.

Hajjaji W., Jeridi K., Seabra P., Rocha F., Labrincha J.A, Jamoussi F., 2009. Composition and properties of glass obtained from Early Cretaceous Sidi Aich sands (central Tunisia). *Ceramics International* 35(8): 3229-3234.

- Hanley R., Pávia S., 2007. A study of the workability of natural hydraulic lime mortars and its influence on strength. *Materials and Structure* 41: 373-381
- Heller-Kallai L., 2006. Thermally modified clay minerals. In: Bergaya F., Theng B.K.G., Lagaly G. (eds.) *Handbook of Clay Science*. 1<sup>st</sup> ed., Elsevier Ltd., Amsterdam, str. 289-308.
- Herron S., 2006. Industrial sand and sandstone. In: Kogel E.J., Trivedi N.C., Barker J.M., Krukowski S.T. (eds.) *Industrial minerals and rocks*. 7. vydání, Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, Inc., Littleton, CO, USA, str. 815-832.
- Hewlett P.C., 1988. *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*. 4<sup>th</sup> ed., Elsevier Ltd., Amsterdam, 1057 str.
- Hlaváč J., 1988. *Základy technologie silikátů*. 2. upravené vyd., SNTL, Praha, 520 str.
- Jamieson, E., Jones A., Cooling D., Stockton N., 2006. Magnetic separation of Red Sand to produce value. *Minerals Engineering* 19(15):1603-1605.
- Jiang M.-Q., Wang Q.-P., Jin, X.-Y., Chen Z.-L., 2009. Removal of Pb(II) from aqueous solution using modified and unmodified kaolinite clay. *Journal of Hazardous Materials* 170(1): 332-339.
- Katsumi T., Benson C.H., Foose G.J., Kamon M., 2001. Performance-based design of landfill liners. *Engineering Geology* 60(1-4): 139-148.
- Kaufhold S., Dohrmann R., Klinkenberg M., Siegesmund S., Ufer K., 2010. N<sub>2</sub>-BET specific surface area of bentonites. *Journal of Colloid and Interface Science* 349(1): 275-282
- Krishna B.S., Murty D.S.R., Jai Prakash B.S., 2001. Surfactant-modified clay as adsorbent for chromate. *Applied Clay Science* 20(1-2): 65-71.
- Lanas J., Alvarez-Galindo J.I., 2003. Masonry repair lime-based mortars: factors affecting the mechanical behavior. *Cement and Concrete Research* 33(11): 1867-1876.
- Lanas J., Perér Bernal J. L., Bello M. A., Alvarez Galindo J.I., 2004. Mechanical properties of natural hydraulic lime-based mortars. *Cement and Concrete Research* 34(12): 2191-2201.
- Lanas J., Sirera R., Alvarez-Galindo J.I., 2006. Study of the mechanical behavior of masonry repair lime-based mortars cured and expose under different condition. *Cement and Concrete Research* 36(5): 961-970.
- Li Z., Schulz L., Ackley C., Fenske N. 2010. Adsorption of tetracycline on kaolinite with pH-dependent surface charges. *Journal of Colloid and Interface Science* 351(1): 254-260.
- Lorenz W., Gwosdz W., 2003. Manual on the Geological-technical Assessment of Mineral Construction Materials. *Geologisches Jahrbuch, Sonderhefte, Reihe H, Heft SH 15*, 498 str.
- Lowell S., Shields J. E., Thomas M. A., Thommes M., 2006. *Characterization of porous solids and powder: surface area, pore size and density*. Springer, Dordrecht, 347 str.
- Macht F., Eusterhues K., Pronk G. J., Totsche K. U., 2011. Specific surface area of clay minerals: Comparison between atomic force microscopy measurements and bulk-gas (N<sub>2</sub>) and -liquid (EGME) adsorption methods. *Applied Clay Science* 53(1): 20-26.
- Manning A.A.C., 1995. *Intruduction to industrial minerals*. Chapman & Hall, London, 276 str.
- Maravelaki-Kalaitzaki P., Bakolas A., Karatasios I., Kilikoglou V., 2005. Hydraulic lime mortars for the restoration of historic masonry in Crete. *Cement and Concrete Research* 35(8): 1577-1586.

- McCullah E., 2006. Flat glass. In: Kogel E.J., Trivedi N.C., Barker J.M., Krukowski S.T. (eds.) *Industrial minerals and rocks*. 7. vydání, Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, Inc., Littleton, CO, USA, str. 1379-1382.
- Medek J., 1977. Possibility of micropore analysis of coal and coke from the carbon dioxide isotherm. *Fuel* 56: 131-133.
- Moore D.M., Reynolds R.C., 1997. *X-Ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals*. Oxford University press. 2. vydání, Oxford University Press, Oxford, 378 str.
- Mowla D., Karimi G., Ostadnezhad K., 2008. Removal of hematite from silica sand ore by reverse flotation technique. *Separation and Purification Technology* 58(3): 419-423.
- Mundell J.A., Bailey B., 1985. The design and testing of a compacted clay barrier layer to limit percolation through landfill covers. In: Johnson A.I., Frobel R.K., Cavalli N.J., Petterson C.R. (eds.) *Hydraulic Barriers in Soil and Rock*. ASTM STP 874, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, str. 246-262.
- Murray H.H., 2007. *Applied clay mineralogy. Occurrences, Processing and Application of Kaolins, Bentonites, Palygorskite-Sepiolite, and Common Clays*. 1<sup>st</sup> ed. Elsevier Ltd., Amsterdam, 179 str.
- Nedomlel A., 1989. *Závěrečná zpráva úkolu Srní V 01851007. Surovina sklářské a slévárenské písky P 75715*. MS Geofond, Praha, 74 str.
- Nedomlel A., 1990. *Závěrečná zpráva úkolu Střeleč V P54667*. MS Geofond, Praha, 47 str.
- Paama L., Pitkänen I., Rönkkömäki H., Perämäki P., 1998. Thermal and infrared spectroscopic characterization of historical mortars. *Thermochimica Acta* 320(1-2): 127-133.
- Prachař I., 1989. Těžké minerály – závažný zdroj znečištění sklářských písků. *Sborník geologických věd, technologie geochemie* 24: 143-152.
- Procházka J., 1968. *Závěrečná zpráva Provodín 004952. Surovina sklářské a slévárenské písky*. MS Geofond, Praha, 72 str.
- Procházka J., 1983. Sklářské a slévárenské písky. In: Kužvart M. (ed.) *Ložiska nerudných surovin ČSR*. Univerzita Karlova, Praha, str. 343-361.
- Procházka J., 1992. Sklářské a slévárenské písky. In: Kužvart M. (ed.) *Ložiska nerudných surovin ČR II*. Univerzita Karlova, Praha, str. 226-230.
- Přikryl R., Weishauptová Z., 2010. Hierarchical porosity of bentonite-based buffer and its modification due to increased temperature and hydration. *Applied Clay Science* 47(1-2): 163-170.
- Přikryl R., Šťastná A., 2010. Contribution of clayey-calcareous silicite to the mechanical properties of structural mortared rubble masonry of medieval Charles Bridge in Prague (Czech Republic). *Engineering Geology* 115(3-4): 257-267.
- Rambousek J., 1970. *Analýza surovinové základny nerudných surovin vybraných ložisek P 10281*. MS Geofond, Praha, 178 str.
- Ruth M., Dell'Anno P., 1997. An industrial ecology of the US glass sand industry. *Resources Policy* 23(3): 109-124.
- Saebra M. P., Labrincha J. A., Ferreira V. M., 2007. Rheological behaviour of hydraulic lime-based mortars. *Journal of European Ceramic Society* 27(2-3): 1735-1741.
- Sánchez-Jiménez N., Gismera M. J., Sevilla M.T., Cuevas J., Rodríguez-Rastrero M., Procopio J.R., 2012. Clayey materials as geologic barrier in urban landfills: Comprehensive study of the interaction of selected quarry materials with heavy metals. *Applied Clay Science* 56: 23-29.

- Sartori F., Tamponi M., 1991. Composition and genesis of the clays associated with quartz sand deposits at Paganico (Grosseto, central Italy). *Applied Clay Science* 6(2): 121-134.
- Shishkin S.F., Dzyuzer V.Ya., Shishkin A.S., 2001. Air classification of sand for the glass industry. *Glass and Ceramics* 58(11-12): 370-374.
- Singh V., Rao S.M., 2010. Selective Classification of Mineral Sand Slimes in an Air Fluidized Bed. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review* 31(2): 59-72.
- Starý J., Kavina P., Vaněček M., Setinský I., Kotková J., Hodková T., 2010. *Surovinové zdroje České republiky. Nerostné suroviny 2010 (Statistické údaje do roku 2009)*. Česká geologická služba – Geofond, Ministerstvo životního prostředí, Praha, 489 str.
- Sundararajan M., Ramaswamy S., Raghavan P., 2009. Evaluation for the Beneficiability of White Silica Sands from the Overburden of Lignite Mine situated in Rajpardi district of Gujarat, India. *Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering* 8(9): 701-713.
- Svoboda J., Svobodová J., 1959. *Mineralogický rozbor sklářských písků ze Střelče P 010914*. MS Geofond, Praha, 10 str.
- Škvára F., 1995. *Technologie anorganických pojiv I: část 2. Vzdušné maltoviny, ostatní anorganická pojiva, technologické výpočty*. 1. vyd., Vysoká škola chemicko-technologická, Praha, 151 str.
- Štrouf R., 1990. *Mineralogicko-petrologický posudek sklářských a slévárenských písků písků Střeleč V P 54667*. MS Geofond, Praha, 47 str.
- Štubňa I., Trník A., Varga G., 2006. Dehydroxylácia kaolinitu. *Silikátnik* 2006: 4-11.
- Štyriaková I., Štyriak I., Kušnierová M., 1999. The release of sulphidic minerals from aluminosilicates by Bacillus strains. In: Amils R., Ballester A. (eds) *Biohydrometallurgy and the environment toward the mining of the 21<sup>st</sup> century. Part A. Bioleaching, microbiology*. Elsevier, Amsterdam, str. 587-596.
- Štyriaková I., Štyriak I., Kraus I., Hradil D., Grygar T., Bezdička P., 2003. Biodestruction and deferritization of quartz sands by Bacillus species. *Minerals Engineering* 16(8): 709-713.
- Štyriaková I., Štyriak I., Malachovský P., Večera Z., Koloušek D., 2007. Bacterial clay release and iron dissolution during the quality improvement of quartz sands. *International Journal of Mineral Processing* 89(1-2): 99-106.
- Tajovský P., 1990. *Výzkum sklářských surovin, závěrečná zpráva etapy P 072531*. MS Geofond, Praha, 18 str.
- Tarasova I.I., Dudene A.W.L., Pilurzu S., 2001. Glass sand processing by oxalic acid leaching and photocatalytic effluent treatment. *Minerals Engineering* 14(6): 639-646
- Toya T., Kameshima Y., Yasumori A., Okada K., 2004. Preparation and properties of glass-ceramics from wastes (Kira) of silica sand and kaolin clay refining. *Journal of the European Ceramic Society* 24(8): 2367-2372.
- van der Meulen M.J., Westerhoff W.E., Menkovi A., Gruijters S.H.L.L., Dubelaar C.W., Majlers D., 2009. Silica sand resources in the Netherlands. *Netherlands Journal of Geosciences-Geologie en Mijnbouw* 88(3): 174-160
- Varga G., Trník A., 2006. Štruktúra kaolinitu a metakolinitu. *Silikátnik* 2006: 11-20.
- Vegliò F., Passariello B., Abbruzzese C., 1999. Iron removal process for high-purity silica sands production by oxalic acid leaching. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 38(11): 4443-4448.
- Vengris T., Binkienė R., Sveikauskaitė A., 2001. Nickel, copper and zinc removal from waste water by a modified clay sorbent. *Applied Clay Science* 18(3-4): 183-190.

Venkatraman P., Kow W.S., Sadowski J., Anthraper A., 2000. Application of floatex/spiral circuit in processing silica sand. SME Annual Meeting, Salt Lake City, Utah, February 28 – March 1, 2000, SME Preprint No. 00-162, 5 str.

Vulpilus R., 1977. Zur Genese der Glassande im Gebiet von Hobenocka. *Zeitschrift für angewandte Geologie* 23(6): 274-280.

Weiss Z., Kužvart M., 2005. *Jílové minerály – jejich nanostruktura a využití*. Karolinum, Praha, 281 str.

Yang R.T., 2003. *Adsorbents. Fundamentals and Applications*. John Wiley & Sons, Hoboken, 410 str.

Yavuz O., Altunkaynak Y., Güzel F., 2003. Removal of copper, nickel, cobalt and manganese from aqueous solution by kaolinite. *Water Research* 37(4): 948-952.

Zduncyk M.J., Linkous M.A., 1994. Industrial sand and sandstone. In: Carr D. D (ed.) *Industrial minerals and rocks*. 6<sup>th</sup> edition, Society for Mining, Metallurgy and Exploration, Inc., Littleton, Colorado, str. 879-891.

Zhao H.L., Wang D.X., Cai Y.X., Zhang F.C., 2007. Removal of iron from silica sand by surface clearing using power ultrasound. *Minerals Engineering* 20(8): 816-818.

Elektronické zdroje:

[http://www.geology.cz/app/ciselniky/lokalizace/show\\_map.php?mapa=g50zj&y=722100&x=986300&r=3500&s=1&legselect=0](http://www.geology.cz/app/ciselniky/lokalizace/show_map.php?mapa=g50zj&y=722100&x=986300&r=3500&s=1&legselect=0) 16. 4. 2012