

ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI
FAKULTA STROJNÍ

Studijní program: B 2301 Strojní inženýrství
Studijní zaměření: Materiálové inženýrství a strojírenská metalurgie

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

Mikrovlánná aktivace bentonitických jílu

Autor: **Martin Minárik**

Vedoucí práce: **Doc. Ing. Petr Duchek, CSc.**

Akademický rok 2013/2014

ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI
Fakulta strojní
Akademický rok: 2013/2014

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE
(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Martin MINÁRIK**
Osobní číslo: **S13B0057P**
Studijní program: **B2301 Strojní inženýrství**
Studijní obor: **Materiálové inženýrství a strojírenská metalurgie**
Název tématu: **Mikrovlnná aktivace bentonitických jíílů**
Zadávací katedra: **Katedra materiálu a strojírenské metalurgie**

Z á s a d y p r o v y p r a c o v á n í :

1. Literární rešerše z oblasti aplikace mikrovlnného záření pro aktivaci různých materiálů, zejména jíílů, a chemických reakcí
2. Praktická část:
 - a) Pokus o mikrovlnnou aktivaci bentonitů typu BA03 (pro čištění odpadních vod), Sabenil, a montmorillonitu typu Cloisite Na a organicky modifikovaného cloisitu
 - b) Ověření stupně aktivace jíílů dle pokynů vedoucího BP
3. Zhodnocení výsledků, diskuse, využitelnost v praxi
4. Závěr

Rozsah grafických prací: fotodokumentace, obrázky

Rozsah pracovní zprávy: 30-40 stran

Forma zpracování bakalářské práce: tištěná/elektronická

Seznam odborné literatury:

- **Kappe, C. O.: Practical Microwave Synthesis for Organic Chemists: Strategies, Instruments, and Protocols. Wiley-VCH 2009. ISBN: 978-3527320974**
- **Weiss, Z., Kužvart, M.: Jílové minerály, jejich nanostruktura a využití. Karolinum Praha 2005. ISBN: 80-246-0868-5**
- **Gregor, M., Čičel, B.: Bentonit a jeho využitie. Vydavateľstvo Slovenskej Akadémie Vied Bratislava 1969**
- **Internetové zdroje (články, firemní literatura)**

Vedoucí bakalářské práce:

Doc. Ing. Petr Duchek, CSc.

Katedra materiálu a strojírenské metalurgie

Konzultant bakalářské práce:

Ing. Jaromír Dlouhý


Katedra materiálu a strojírenské metalurgie

Datum zadání bakalářské práce: 23. září 2013

Termín odevzdání bakalářské práce: 27. června 2014


Doc. Ing. Jiří Staněk, CSc.
děkan




Prof. Ing. Václav Mentl, CSc.
vedoucí katedry

V Plzni dne 23. září 2013

Prohlášení o autorství

Předkládám tímto k posouzení a obhajobě bakalářskou práci, zpracovanou na závěr studia na Fakultě strojní Západočeské univerzity v Plzni.

Prohlašuji, že jsem tuto bakalářskou práci vypracoval samostatně, s použitím odborné literatury a pramenů, uvedených v seznamu, který je součástí této bakalářské práce.

V Plzni dne:

.....
podpis autora

ANOTAČNÍ LIST BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

AUTOR	Příjmení Minárik	Jméno Martin	
STUDIJNÍ OBOR	„Materiálové inženýrství a strojírenská metalurgie“		
VEDOUCÍ PRÁCE	Příjmení (včetně titulů) Doc. Ing. Duchek, CSc.	Jméno Petr	
PRACOVIŠTĚ	ZČU - FST - KMM		
DRUH PRÁCE	DIPLOMOVÁ	BAKALÁŘSKÁ	Nehodící se škrtněte
NÁZEV PRÁCE	Mikrovlnná aktivace bentonitických jíílů		

FAKULTA	strojní	KATEDRA	KMM	ROK ODEVZD.	2014
----------------	---------	----------------	-----	--------------------	------

POČET STRAN (A4 a ekvivalentů A4)

CELKEM	50	TEXTOVÁ ČÁST	43	GRAFICKÁ ČÁST	7
---------------	----	---------------------	----	----------------------	---

<p style="text-align: center;">STRUČNÝ POPIS (MAX 10 ŘÁDEK)</p> <p>ZAMĚŘENÍ, TÉMA, CÍL POZNATKY A PŘÍNOSY</p>	<p>Bakalářská práce je zaměřena na mikrovlnnou aktivaci jíílů (bentonit BA03, jííl GEC, Lutila) a určení stupně aktivace při čištění zaolejované odpadní vody. Účinnost mikrovlnné aktivace byla vyhodnocena porovnáním kvality laboratorně vyčištěné odpadní vody mikrovlnně a klasicky delaminovaným jíílem ve vodě s průmyslově vyčištěnou odpadní vodou technologií AKTIBENT. Porovnány byly také použité jííly s průmyslově používaným bentonitem BA03 z hlediska průběhu sedimentace a kvality vyčištěné odpadní vody (chemická analýza). Experiment prokázal, že mikrovlnná aktivace je plnohodnotnou náhradou klasické delaminace. Zároveň bylo objeveno nové využití jíílů Skalná (GEC).</p>
<p style="text-align: center;">KLÍČOVÁ SLOVA</p> <p style="text-align: center;">ZPRAVIDLA JEDNOSLOVNÉ POJMY, KTERÉ VYSTIHUJÍ PODSTATU PRÁCE</p>	<p style="text-align: center;">Mikrovlnné záření, aktivace jíílů, bentonit, čištění odpadních vod</p>

SUMMARY OF BACHELOR SHEET

AUTHOR	Surname Minárik	Name Martin	
FIELD OF STUDY	“Materials Engineering and Engineering Metallurgy“		
SUPERVISOR	Surname (Inclusive of Degrees) Doc. Ing. Duchek, CSc.	Name Petr	
INSTITUTION	ZČU - FST - KMM		
TYPE OF WORK	DIPLOMA	BACHELOR	Delete when not applicable
TITLE OF THE WORK	Microwave activation of bentonite clays		

FACULTY	Mechanical Engineering	DEPARTMENT	KMM	SUBMITTED IN	2014
----------------	------------------------	-------------------	-----	---------------------	------

NUMBER OF PAGES (A4 and eq. A4)

TOTALLY	50	TEXT PART	43	GRAPHICAL PART	7
----------------	----	------------------	----	-----------------------	---

BRIEF DESCRIPTION TOPIC, GOAL, RESULTS AND CONTRIBUTIONS	<p>This bachelor thesis is focused on microwave activation of clays (bentonite BA03, clay GEC, Lutila) and determination of activation degree on oil-polluted wastewater. Oil-polluted wastewater was treated by clays activated either by conventional delamination or by microwave activation in water. Treated wastewater quality was compared for all clays, both activation methods and industrial cleared wastewater by technology AKTIBENT. Sludge sedimentation was also investigated for all used clays. The experiment demonstrated that microwave activation is adequate substitution of conventional delamination in water suspension. A new application for clay Skalná (GEC) was also discovered.</p>
KEY WORDS	Microwave irradiation, clays activation, bentonite, wastewater treatment

Poděkování

Tímto bych rád poděkoval svému vedoucímu bakalářské práce, panu Doc. Ing. Petrovi Duchkovi, CSc., za jeho ochotu, cenné rady při řešení dané problematiky a metodickou pomoc při tvorbě této práce. Dále bych rád poděkoval svému konzultantovi, panu Ing. Jaromíru Dlouhému, za jeho čas a přínosné poznatky při odborných konzultacích.

Děkuji paní Ing. Luce Kullové z Nových technologií výzkumného centra na Západočeské univerzitě (NTC ZČU) za provedení TG analýz, paní Ing. Marcele Čekalové z NTC ZČU za vykonání chemických analýz a panu Ing. Radomíru Čerstvému z Katedry fyziky FAV ZČU za uskutečnění XRD analýz.

Obsah

Seznam zkratk	10
1 Úvod	11
2 Mikrovlny	12
2.1 Proč právě mikrovlny?	13
2.1.1 Porovnání mikrovlnného a konvenčního ohřevu	14
2.2 Mechanismy ohřevu	14
2.2.1 Ohřev polárním dipólem	15
2.2.2 Ohřev iontovou vodivostí	16
2.3 Dielektrické vlastnosti	17
2.4 Aplikace mikrovln	19
2.4.3 Princip mikrovlnné trouby	19
2.4.1 Mikrovlnné tavení skla	21
2.4.2 Depolymerizace odpadu PET materiálů	21
2.4.3 Mikrovlnné reaktory v organické chemii	22
3 Jíly a jílové minerály	23
3.1 Struktura fylosilikátů	23
3.1.1 Tetraedrická síť	23
3.1.2 Oktaedrická síť	24
3.1.3 Vzájemná vazba tetraedrických a oktaedrických sítí	25
3.2 Montmorillonit	26
3.3 Bentonit	28
3.4 Kaolinit	29
3.5 Illit	29
Experimentální program	30
4 Úvod do experimentu	30
4.1 Druhy jílu a jílových minerálů	30
4.1.1 Jíl Skalná (GEC)	31
4.1.2 Bentonity	31
4.1.3 Montmorillonit	32
5 Mikrovlnná pohltivost/aktivace minerálních materiálů v tuhém stavu	33
5.1 Přístroje a vybavení	33
5.2 Postup experimentu	33
5.2.1 Mikrovlnná pohltivost minerálních materiálů v přirozeném stavu	33
5.2.2 Mikrovlnná pohltivost minerálních materiálů v dehydratovaném stavu	34

5.2.3 Mikrovlnná aktivace.....	35
5.3 Výsledky a diskuze.....	35
5.3.1 TG analýza	37
5.3.2 XRD analýza	40
6 Čištění odpadních vod.....	41
6.1 Přístroje a vybavení.....	41
6.2 Příprava činidel.....	41
6.2.1 Mikrovlnná aktivace.....	41
6.2.2 Klasická delaminace.....	42
6.2.3 Roztok Sokofloku 26.....	43
6.3 Odpadní voda	43
6.4 Technologický postup čištění odpadní vody	44
6.5 Výsledky a diskuze.....	45
6.5.1 Sedimentace.....	45
6.5.2 Chemická analýza.....	47
7 Závěr.....	49
7.1 Mikrovlnná pohltivost/aktivace minerálních materiálů v tuhém stavu	49
7.2 Mikrovlnná aktivace jílu ve vodní suspenzi s využitím při čištění odpadních vod.....	49
Seznam literatury.....	50
Seznam obrázku	53
Seznam tabulek	54
GRAFICKÁ PŘÍLOHA	55

Seznam zkratk

IR	Infračervené záření
UV	Ultrafialové záření
X – záření	Rentgenové záření
Γ záření	Gama záření
PET	Polyethylentereftalát
MMT	Montmorillonit
NTC	Nové technologie výzkumné centrum Západočeské univerzity v Plzni
XRD	Rentgenová difrakční analýza
CHSK	Chemická spotřeba kyslíku
RL	Rozpuštěné látky
NR	Nerozpuštěné látky
KL	Klasická delaminace
MW	Mikrovlnná aktivace

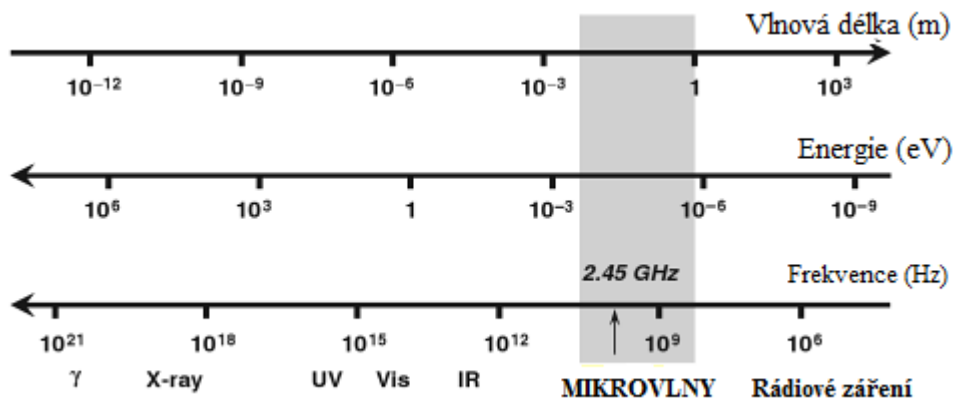
1 Úvod

V dnešní době téměř každý výrobní závod, ale také různí přepravci důležitých průmyslových surovin (např. plyn, ropa apod.), vyprodukuje určité množství odpadní vody. Tato odpadní voda představuje obrovskou zátěž pro životní prostředí. Nejenom Česká republika, ale také Evropská Unie, se svými předpisy snaží donutit podnikatelské subjekty k dodržování norem ohledně kvality vyčištěné odpadní vody. Jednou z metod průmyslového čištění odpadních vod je technologie AKTIBENT, využívající klasicky delaminovaný bentonit BA03. Snahou této práce je využít potenciálu mikrovlnného záření pro čištění odpadních vod. Je možné předpokládat, že vlivem tepelné energie by se mohla zkrátit doba delaminace bentonitu BA03. Takto mikrovlnně aktivovaný jííl bude následně aplikován do odpadní vody a bude sledována kvalita vyčištěné vody. Pokud by se prokázala dobrá kvalita vyčištěné odpadní vody, jednalo by se o novou metodu čištění odpadních vod.

Navíc společnost LB MINERLS, s.r.o. poskytla jííl Skalná pod obchodním označením GEC za účelem nalezení nového využití tohoto jíílu. Za předpokladu, že by jííl GEC byl schopen vyčistit lépe nebo alespoň podobně odpadní vodu (buď mikrovlnnou aktivací, nebo klasickou delaminací) jako běžně používaný bentonit BA03, byl by jííl GEC plnohodnotnou náhradou bentonitu BA03. Tím by byla objevena nová aplikace jíílu GEC.

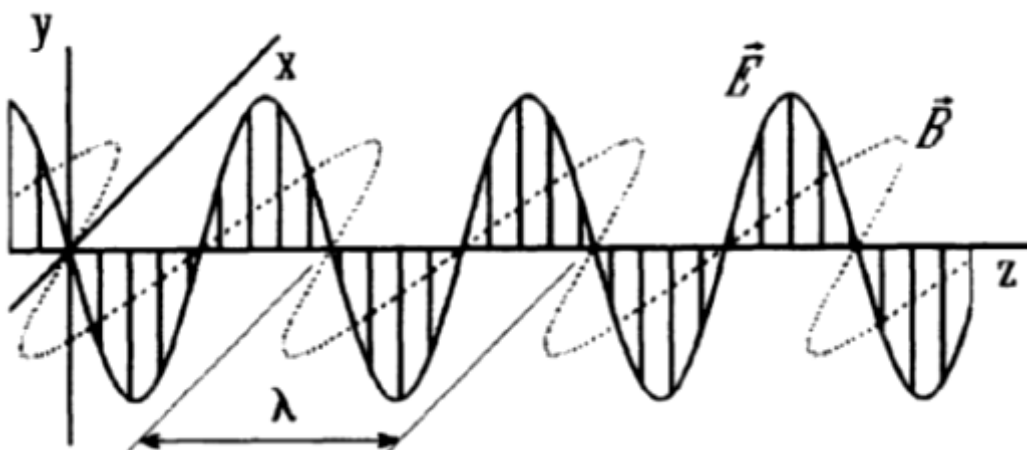
2 Mikrovlny

Mikrovlny jsou elektromagnetické vlny o frekvenci v rozmezí 0,3 až 300 GHz odpovídající vlnovým délkám od 1mm do 1m. V průmyslu, medicíně a pro různé domácí spotřebiče (např. mikrovlnnou troubu) byla ustanovena hodnota frekvence mikrovln na 2,45 GHz. Důvodem tohoto ustanovení bylo nebezpečí vzájemného narušování frekvencí a to zejména s telekomunikačními frekvencemi. Společně s ostatními elektromagnetickými vlnami o různých frekvencích a vlnových délkách vytvářejí spektrum elektromagnetického záření (obr. 2-1). Hodnota frekvence 2,45GHz se v elektromagnetickém spektru nachází mezi infračervenou a rádiovou frekvencí. [1] str. 11



Obr. 2-1 Elektromagnetické spektrum, podle [1].

Pod pojmem elektromagnetická vlna rozumíme elektromagnetické pole, které se šíří prostorem. Elektromagnetické vlnění je charakterizováno vektory intenzity elektrického pole \vec{E} a indukce magnetického pole \vec{B} (obr. 2-2). Tyto vektory jsou navzájem na sebe kolmé a zároveň jsou také kolmé na směr šíření vlny. [3] str. 279-281



Obr. 2-2 Elektromagnetická vlna. Zdroj [2]

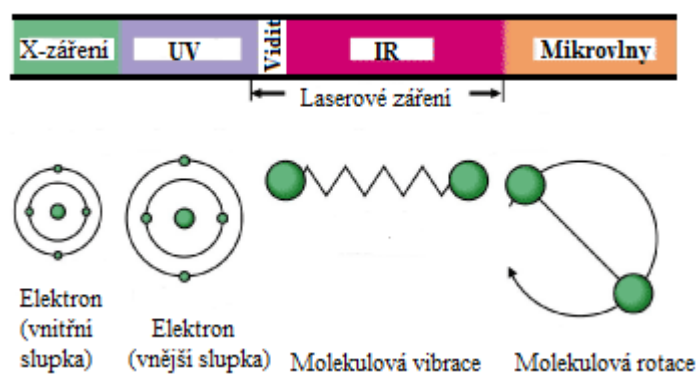
2.1 Proč právě mikrovlny?

Mikrovlny jsou neionizující záření vzhledem k velikosti energie jednoho kvanta. Hodnota frekvence mikrovlnného záření byla stanovena na 2,45 GHz, která odpovídá vlnové délce 12,24 cm a energii 0,0016 eV (viz tab. 2-1). Při této frekvenci vlivem nízké energie nedochází ke štěpení chemických vazeb v molekule poté, co molekula záření absorbuje. Samotné mikrovlnné záření tedy způsobuje pouze ohřev určité látky tím, že při absorpci zvýší kinetickou energii molekuly. Nicméně k narušení chemických vazeb může dojít tehdy, je-li látka citlivá na teplo. [1] str. 11-12, [5]

Druh záření	Frekvence [MHz]	Energie kvanta [eV]	Typ vazby	Energie vazby [eV]
γ záření	$3,0 \times 10^{14}$	$1,24 \times 10^6$	C – C	3,61
X - záření	$3,0 \times 10^{13}$	$1,24 \times 10^5$	C = C	6,35
UV záření	$1,0 \times 10^9$	4,1	C – O	3,74
Viditelné záření	$6,0 \times 10^8$	2,5	C = O	7,71
IR	$3,0 \times 10^6$	0,012	C – H	4,28
Mikrovlny	2450	0,0016	O – H	4,80
Radiofrekvenční	1	$4,0 \times 10^{-9}$	hydrogení	0,04 – 0,44

Tab. 2-1 Porovnání elektromagnetických záření, podle [1].

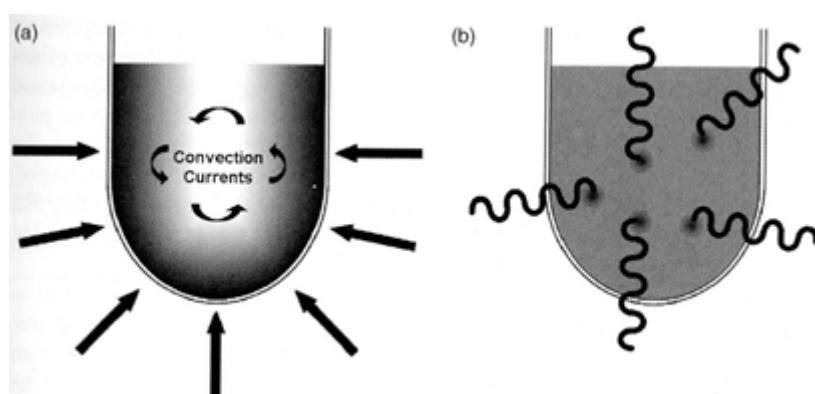
Na obr. 2-3 jsou znázorněny interakce jednotlivých druhů elektromagnetického záření s látkou. Záření o vyšší energii (např. UV záření) ovlivňuje elektrony ve valenční sféře. Tyto elektrony jsou vyráženy či přecházejí z obsazené hladiny do vyšší neobsazené hladiny. Vrátili se elektrony zpět, dojde k vyzáření energie. Jak již bylo zmíněno, energie mikrovln není dostatečná k odpoutání elektronů z valenční sféry. Tato absorbovaná energie ovlivňuje pouze rotační pohyb molekul. [5] str. 22, 46.



Obr. 2-3 Interakce elektromagnetických záření s látkou, podle [6].

2.1.1 Porovnání mikrovlnného a konvenčního ohřevu

Základním rozdílem mezi mikrovlnným a konvenčním ohřevem je vznik a směr šíření tepla v materiálu. Jak je patrné z obr. 2 – 4, mikrovlnné záření prochází stěnou nádoby. Následně je mikrovlnná energie pohlcována materiálem a vlivem druhu mechanismu ohřevu (viz oddíly 2.1.1 a 2.1.2) dochází k přeměně mikrovlnné energie na teplo. Oproti konvenčnímu ohřevu vzniká teplo uvnitř materiálu, které je následně vedeno k vnějším vrstvám materiálu. Proto je možné naměřit nejvyšší teplotu uvnitř materiálu. Ta se snižuje směrem k povrchu. Mikrovlnný ohřev dosahuje vysoké efektivity z důvodu minimálního až téměř žádného ohřevu stěny nádoby. V odborných publikacích je tento druh ohřevu nazýván *objemovým ohřevem*, vzhledem ke směru šíření tepla bývá také označen jako *inside-out* (tzn. *zevnitř-ven*). [1] str. 19, [7] str. 2, [4]



Obr. 2-4 Průběh konvenčního (a) a mikrovlnného (b) ohřevu. Zdroj [1]

Vnější tepelné zdroje (např. olejová vana) ohřívají materiály konvenčně. Konvenčním ohřevem dochází nejprve k ohřátí stěny nádoby. Vnější vrstvy materiálu jsou ohřívány přestupem tepla od stěny nádoby. Teplo se šíří od vnějších vrstev materiálu směrem k vnitřním vrstvám. Podobně jako mikrovlnný ohřev je konvenční ohřev označen jako *out-inside* (tzn. *z venku-dovnitř*). [1] str. 19, [7] str. 2

Z hlediska vzniku a způsobu šíření tepla má mikrovlnný ohřev vyšší rychlost ohřevu a energetickou úsporu vzhledem ke konvenčnímu ohřevu. Rychlost ohřevu je velmi důležitá v organické chemii. Další výhody mikrovlnného ohřevu v oblasti organické chemie budou uvedeny v oddílu 2.4.3.

2.2 Mechanismy ohřevu

Elektrická složka z elektromagnetického pole je významná pro interakci vln s materiálem. Tato složka může zapříčinit ohřev dvěma možnými mechanismy:

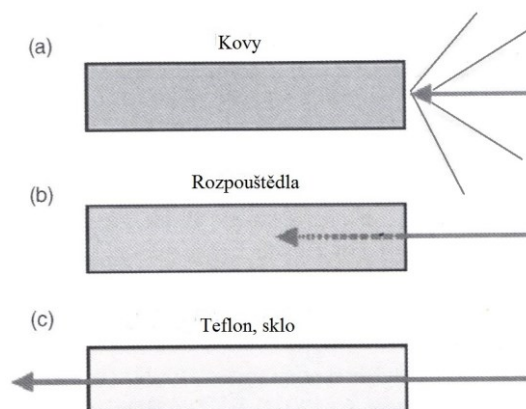
1. *Polárním dipólem*
2. *Iontovou vodivostí*

[1] str. 13

Princip mikrovln závisí na druhu použitého materiálu k ozáření. Z hlediska vlastností lze tyto materiály rozčlenit do 3 skupin:

- a) *Materiály absorbující elektromagnetickou energii a přeměňující ji v teplo (voda)*
- b) *Materiály odrážející elektromagnetickou energii (kovové materiály)*
- c) *Materiály průchodné (sklo, plasty)*

[4]



Obr. 2-5 Vzájemné působení mikrovln s rozdílnými materiály, podle [1].

V mnoha odborných publikacích je uveřejněno, že nejen absorbující materiály, ale také elektrické vodiče (např. kovy) a izolátory, se mohou mikrovlnami ohřívat. Izolační materiály mohou být ohřaty mikrovlnami, jestliže bude použit tzv. *facilitator* (tj. látka, která absorbuje mikrovlnné záření jako např. železná ruda, karbid křemíku nebo uhlík). Mikrovlny nejprve ohřívají právě *facilitator*, od kterého se následně ohřeje také izolační materiál. Kovy se ohřejí pouze tehdy, bude-li použit kov ve formě prášku.

Nejnámější látkou, která se dobře ohřívá absorpcí mikrovln, je voda. Avšak v pevné fázi nedochází k ohřevu, poněvadž mikrovlnné záření propouští. Z tohoto důvodu vodní led řadíme do skupiny transparentních materiálů [8] str. 798, [1] str. 14.

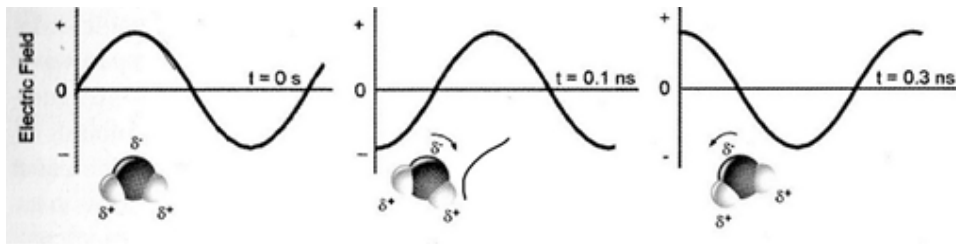
2.2.1 Ohřev polárním dipólem

Působení mikrovln lze ilustrovat např. na molekulách vody při mikrovlnném ohřevu o frekvenci 2,45 GHz. Atom kyslíku má větší elektronegativitu než atom vodíku. Vazebné elektrony jsou přitahovány k atomu kyslíku, tudíž elektronová hustota je více soustředěna okolo atomu kyslíku. Atom kyslíku se vyznačuje záporným nábojem a atom vodíku nábojem kladným. Molekuly vody vytváří dipól. Tento jev se nazývá *polarita chemické vazby*.

Dipóly lze charakterizovat prostřednictvím dipólových momentů. Není-li dipólový moment roven nule, považujeme takovéto molekuly za polární. Molekuly vody jsou tedy typickými polárními molekulami. Molekuly obecně mají tvar lineární či lomený. Dipólový moment záleží na tvaru molekul, molekula vody má tvar lomený. [9] str. 23

Působením střídavého elektrického pole se molekuly přeorientují a polarita molekul se začne měnit podle polarizace pole. Touto neustálou změnou polarity dochází k vibracím a rotaci molekul (obr. 2-6). Rotační rychlost molekul se zvyšuje působením mikrovlnného záření.

V průběhu procesu, vlivem rotace polárních molekul, dochází k tření těchto molekul, které se projevuje jako teplo. [1] str. 13-14 , [10] str. 244

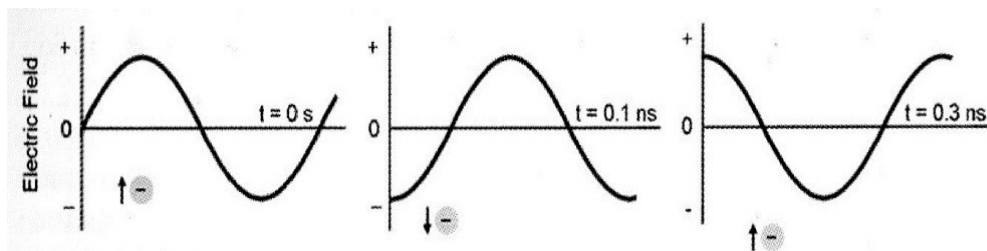


Obr. 2-6 Průběh dipólové polarizace. Zdroj [1]

Na obr. 2 - 6 je znázorněna molekula, která se snaží přizpůsobit průběhu střídavého proudu. Je zde patrná i rotace molekuly.

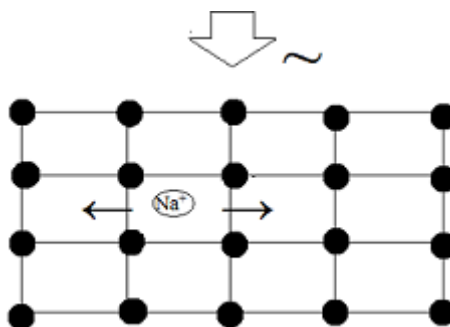
2.2.2 Ohřev iontovou vodivostí

Mechanismus vodivosti bude popsán znázorněním krystalické mřížky určité látky (např. tuhý elektrolyt) a elektrického pole (obr. 2-8). Aby se ohřev iontové vodivosti mohl vykonat, je potřeba rozpuštěných nabitých částic v látce (např. aniont Na^+). Princip mechanismu spočívá v pohybu iontů, který je realizován kolmo na působící elektromagnetické záření. Příčinou pohybu je periodická změna elektrického pole, kde se aniont Na^+ pohybuje ke kladnému potenciálu a následně k zápornému potenciálu. Během tohoto pohybu dochází ke srážkám se sousedními molekulami nebo atomy. Srážky molekul vedou ke vzniku tepla. Můžeme poznamenat, že ionty vlivem mikrovlnného pole kmitají. [1] str. 14



Obr. 2 - 7 Průběh iontové vodivosti. Zdroj [1]

Na obr. 2-7 je předvedena poloha aniontu v daném čase při působení elektrického pole elektromagnetického záření.



Obr. 2 - 8 Schéma iontové vodivosti.

2.3 Dielektrické vlastnosti

V této podkapitole bude vysvětlen pojem dielektrikum a nastíněn vliv jednotlivých veličin dielektrických vlastností látek a jejich vliv na intenzitu mikrovlnného ohřevu.

Pod pojmem *dielektrikum* rozumíme látku, která obsahuje neutrální molekuly, ve kterých jsou navzájem přitahovány elektrostatickými silami stejně velké opačně nabité náboje. Z tohoto důvodu, ani při působení silných vnějších polí, nenastane znetelný pohyb nábojů a nedochází ke vzniku elektrického proudu v látce. Tato látka není elektricky vodivá (např. chemicky čistá voda). Jeli dielektrikum pod vlivem působení vnějšího elektrického pole (např. elektrické pole elektromagnetického vlnění), dochází k jeho polarizaci.

[11] str. 498-506

V podkapitole 2.2 je napsáno, že izolační materiály mají schopnost propouštět mikrovlnné záření. Nicméně dielektrika lze odlišit od izolantů jejich schopností polarizovat se. Tedy za dielektrikum se považují materiály či látky, které jsou schopny mikrovlnného ohřevu. V zahraniční literatuře je mikrovlnný ohřev dielektrického materiálu označován jako *mikrovlnný dielektrický ohřev*. Tudiž mikrovlnný ohřev závisí na dielektrických vlastnostech materiálu.

O schopnosti látky přeměnit elektromagnetické záření „energií“ na teplo při určité frekvenci a teplotě, rozhoduje ztrátový činitel. Ztrátový činitel je bezrozměrná veličina určená vztahem:

$$\text{tang } \delta = \epsilon'' / \epsilon' \quad [-] \quad (1)$$

kde: ϵ'' ... dielektrická ztráta [-]

ϵ' ... dielektrickou konstanta [-]

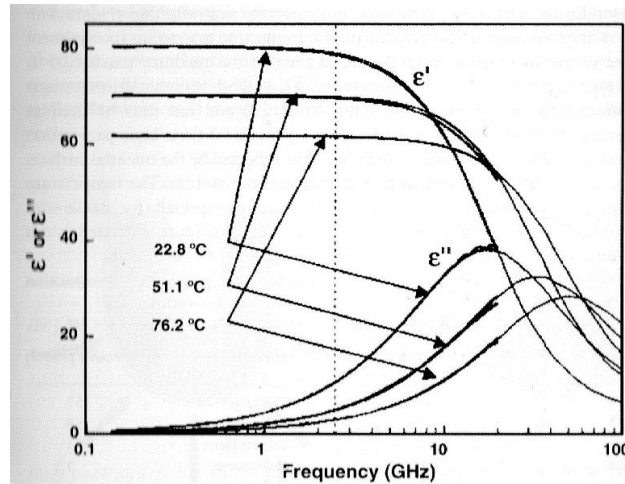
Dielektrická ztráta vyjadřuje efektivnost přeměny působícího elektromagnetické záření na ohřev materiálu. Dielektrická konstanta popisuje molekuly v elektrickém poli z hlediska polarizace. [1] str. 15

rozpuštědlo	tang δ
Etanol	0.941
Methanol	0.659
Nitrobenzen	0.589
Voda	0.123
Chlorbenzen	0.101
Chloroform	0.091
Aceton	0.054
Toulen	0.040
Hexan	0.020

Tab. 2-2 Ztrátový činitel různých rozpuštědel (2,45 GHz, 20°C), podle [1].

Jak je patrné z tab. 2-2, každá látka má jiné hodnoty ztrátového činitele. Při porovnání vody a etanolu zjistíme, že mikrovlnný ohřev etanolu proběhne rychleji než ohřev vody. To je způsobeno vyšší hodnotou ztrátového činitele než má voda, i když dielektrická konstanta vody je vyšší než u etanolu. Z toho vyplývá, že čím vyšší je hodnota ztrátového činitele, tím lépe bude materiál mikrovlnné záření pohlcovat. Zároveň platí, že ne vždy látka s vysokou

dielektrickou konstantou musí mít také vysokou hodnotu ztrátového činitele. Hodnoty ztrátového činitele získané vztahem (1) jsou závislé nejen na teplotě, ale také na frekvenci. [1] str. 15



Obr. 2-9 Dielektrické vlastnosti vody jako funkce teploty a frekvence. Zdroj [1]

Vliv teploty a frekvence je ilustrován na dielektrických vlastnostech vody (obr. 2-9). S rostoucí teplotou vody nastává pokles dielektrické ztráty. Molekuly ohřáté vody zvětšují svou pohybovou energii. Díky těmto skutečnostem klesá schopnost vody absorbovat mikrovlnnou energii. Výsledná hodnota ztrátového činitele se tedy také sníží. S rostoucí frekvencí nastává zvětšení dielektrické ztráty, naopak klesá dielektrická konstanta.

Podle hodnot ztrátového činitele ($\tan \delta$) je možno roztrždit rozpouštědla do 3 skupin vzhledem k mikrovlnné absorpci:

1. *Silně pohlcující mikrovlny ($\tan \delta > 0,5$)*
2. *Středně pohlcující mikrovlny ($\tan \delta 0,1 - 0,5$)*
3. *Slabě pohlcující mikrovlny ($\tan \delta < 0,1$)*

[1] str. 15

Penetrační hloubka je definována jako bod, ve kterém zůstalo 37% výkonu mikrovlnného záření. Hodnoty hloubky průniku závisejí nejen na teplotě a frekvenci záření, ale také na druhu látky (tab. 2-3). [1] str. 16

Látka	Teplota [°C]	Penetrační hloubka [cm]
voda	25	1.4
voda	95	5.7
led	-12	1100
polyvinylchlorid	20	210
sklo	25	35
teflon	25	9200
křemenné sklo	25	16000

Tab. 2-3 Penetrační hloubka materiálů, podle [1].

Jak již bylo zmíněno, rostoucí teplota dané látky výrazně ovlivňuje jednak ztrátový faktor a jednak penetrační hloubku. Porovnáním vody při dvou daných teplotách je patrné, že ve vodě při nižší teplotě proniká mikrovlnné záření do nižší penetrační hloubky než do vody s vyšší teplotou. Tedy látky s vyšší hodnotou ztrátového činitele mají nižší hodnoty penetrační hloubky.

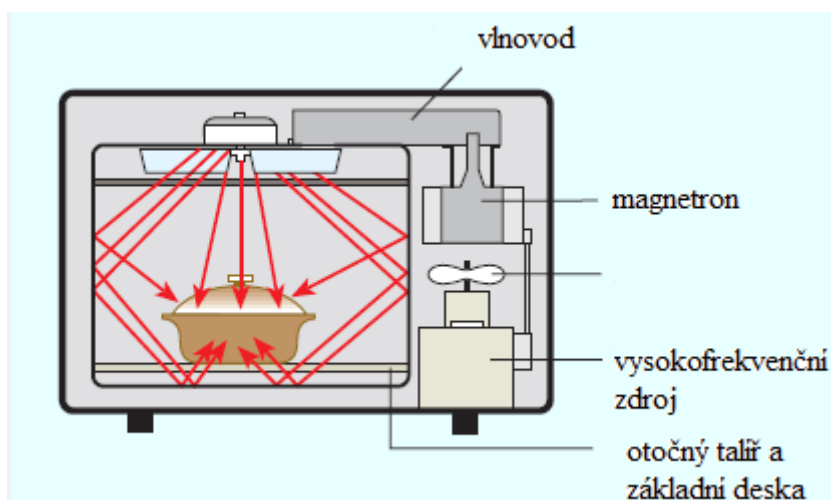
2.4 Aplikace mikrovln

Dnešní doba je příznačná rostoucími požadavky na kvalitu výrobků, přípravu surovin, optimalizaci časů výroby, ale také na dostupnost a přenosnost informací. Zároveň se hledají metody pro recyklaci jednotlivých běžně používaných materiálů, jako jsou PET lahve. S tím souvisí neustálý výzkum a vývoj nových technologií.

Mikrovlny se využívají zejména k přenosu energií, ale také k přenosu informací (např. mobilní telefony, radary apod.). Schopnost mikrovln přenášet energii se zužitkovala v různých výrobních odvětvích (např. v mikrovlnném tavení skla, viz oddíl 2.4.1), ale také v potravinářském průmyslu (vaření, sušení, rozmrazování apod.). Velký rozmach využití mikrovln v potravinářském průmyslu nastal díky rychlému ohřevu potravin v mikrovlnné troubě (viz oddíl 2.4.3). Ovšem nejmodernější technologií využívající mikrovlnné záření je depolymerizace odpadních PET materiálů (viz oddíl 2.4.2). Mezi další využití mikrovlnného záření patří vysoušení knižních výtisků po povodních. [1] str. 11, [4], [10], [13]

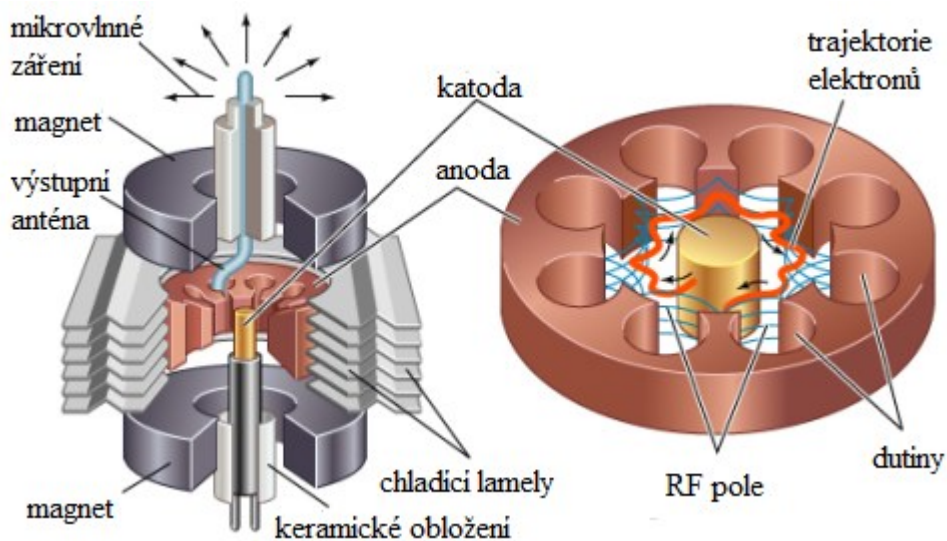
2.4.3 Princip mikrovlnné trouby

Nejnámější a nejvyužívanější aplikace mikrovln z hlediska přenosu energie je mikrovlnná trouba. Mikrovlnná trouba funguje na principu přeměny elektrické energie na mikrovlnnou. Využívá se např. k ohřívání jídla, které obsahuje určité procento vody. Polární dipólový ohřev molekul vody je uveden v oddílu 2.2.1 Princip mikrovln.



Obr. 2 – 10 Popis mikrovlnné trouby, podle [16].

Na obr. 2-10 jsou znázorněny hlavní části mikrovlnné trouby. Nejdůležitější částí mikrovlnného reaktoru je magnetron. Magnetron se skládá z anody, katody, magnetu a antény (obr. 2–11). Permanentní magnety ve tvaru prstence jsou nezbytné pro vytvoření magnetického pole. Vzniklé magnetické pole je kolmé na pole elektrické, které vzniká mezi katodou a anodou. Katoda válcovitého tvaru je obklopena souosou válcovitou anodou, která je tvořena malými rezonančními dutinami. Anoda je připojena na zdroj vysokého napětí. Z katody jsou emitovány elektrony, které jsou tímto napětím urychlovány. Vlivem přítomnosti magnetického pole dochází k zakřivení trajektorie elektronů, která je znázorněná na obr. 2-11. Elektrony emitují do kolmého směru ke své trajektorii mikrovlnné záření. Anténa je vedena z jedné rezonanční dutiny do vlnovodu, který přenáší mikrovlnné záření do prostoru mikrovlnné trouby. Zde se mikrovlny rozptýlí a vytvářejí mikrovlnné pole. Toto mikrovlnné pole není homogenní. Nehomogenita pole se projevuje oblastmi s vyšší mikrovlnnou energií (tzv. *hot spot*) a oblastmi s nižší mikrovlnnou energií (tzv. *cold spot*). Tento nežádoucí jev se eliminuje prostřednictvím otáčejícího se talíře. Tím se docílí rovnoměrného mikrovlnného ohřevu. Mikrovlnnou troubu se nedoporučuje zapínat, jestliže se do prostoru trouby neumístí žádný materiál nebo materiál bez schopnosti absorbovat mikrovlny (např. kovy). Došlo by k poškození magnetronu v důsledku zpětného odrazu mikrovlnné energie do magnetronu. *Efektivita magnetronu* je maximálně 65 – 70 % při 2450 MHz a to z důvodu uvolněného tepla. Ztráta výkonu je dána zbytkovou energií dopadajících elektronů na anodu, čímž ztratí svou rychlost a dojde k rozptýlení jejich kinetické energie mezi částice anody. Tato ztráta se projeví jako uvolněné teplo, proto se magnetron musí neustále chladit vzduchem. [1] str. 47-49, [4], [14] str. 250-254, [15]



Obr. 2 – 11 Popis magnetronu, podle [15].

2.4.1 Mikrovlnné tavení skla

Sklo je materiál, který mikrovlny téměř neabsorbují a nedochází tak k přeměně mikrovlnné energie v teplo. Aby mikrovlny mohly sklo ohřívat, musí být nejprve sklem pohlcovány. Proto je třeba sklo ohřát zkoncentrováním mikrovlnné energie do jednoho místa. Tato zkoncentrovaná energie způsobí lokální ohřev a následné natavení, které se rychle rozšíří do celého objemu. Mikrovlny jsou horkým sklem dobře absorbovány. Teplota při mikrovlnném tavení může dosahovat až 1500°C. Vlivem působení mikrovln došlo nejen ke zvýšení kvality skel (např. rovnoměrné zbarvení skel pro technické i umělecké účely), ale také ke snížení pracovních nákladů, a zejména k energetickým úsporám. [4]



Obrázek 2-12 Mikrovlnná sklářská pec. Zdroj [4]

2.4.2 Depolymerizace odpadu PET materiálů

Čeští vědci z Ústavu chemických procesů Akademie Věd ČR vynalezly novou technologii pro depolymerizaci odpadu polyethyltereftalátu (označen jako PET), založenou na účinku mikrovlnného záření a použití solvolýzy za přítomnosti katalyzátorů. Princip metody spočívá ve smíšení odpadních PET materiálů s aktivátorem (pevné nebo kapalné látky), který absorbuje mikrovlnné záření o frekvenci od 915 do 2450 MHz. Tím dochází k rychlému tavení směsi v teplotním intervalu 230 °C až 330 °C za atmosférického tlaku. Takto roztavený částečně depolymerizovaný PET materiál byl poté opět vystaven mikrovlnnému záření při teplotě 100 °C až 220 °C za atmosférického tlaku. Zároveň dochází za přítomnosti katalyzátorů k hydrolýze neboli solvolýze za vzniku kyseliny tereftalové a ethylenglykolu.

Použitím této technologie není zapotřebí třídít PET materiály (např. PET lahve, textilie apod.) podle barvy. Navíc dochází k vysokým energetickým úsporám v porovnání s klasickými metodami tepelné depolymerizace (o 30 až 50 %). Získaný produkt je ve vysoké kvalitě a je možné jej použít k původnímu využití jako odpadní PET materiál. [12], [13]

2.4.3 Mikrovlnné reaktory v organické chemii

Mikrovlnná trouba, která se používá v gastronomii, se liší od mikrovlnného reaktoru. Odborné publikace zabývající se tématem mikrovln v organické chemii, nazývají mikrovlnnou troubu pojmem mikrovlnný reaktor. Tyto mikrovlnné reaktory se od mikrovlnných trub liší svým vybavením. Popis mikrovlnného reaktoru bude proveden v experimentální části.

Z hlediska rozvoje v oblasti chemie se stal mikrovlnný reaktor alternativou tradičních způsobů ohřevu (např. plynový hořák, elektrický ohřívač, horká pára). Výhody mikrovlnného reaktoru používaného v organické chemii můžeme shrnout do několika bodů:

1. Kvůli vysokým teplotám jsou časy reakcí velmi sníženy z hodin na minuty nebo dokonce na sekundy.
2. V důsledku krátkých reakčních časů a optimalizace reakčních teplot dochází k minimalizaci vzniku nechtěných reakcí.
3. Zvýšení čistoty reakcí vlivem menší tvorby vedlejších produktů.
4. Homogenní mikrovlnné pole a přesná kontrola teploty v mikrovlnném reaktoru umožňuje lepší opakovatelnost výsledků pro každý experiment.
5. Možnost monitorování reakčních parametrů (např. teplota).
6. Možnost míchání reakčních směsí prostřednictvím míchadel. [1] str. 161-162

3 Jíly a jílové minerály

Na začátku této kapitoly je vhodné rozlišit pojmy hlína a jíl, jíl a jílový minerál. Za *jíl* pokládáme zeminu, která obsahuje minimálně 50% částic menších než $2\mu\text{m}$. Zbytek jílu je tvořen částicemi prachu či písku, které jsou větší než $2\mu\text{m}$. *Hlína* je podobně jako jíl považována za zeminu, která se však liší obsahem jemnozrnných částic (méně než 50%). Z toho plyne, že jíl a hlína není jedna a ta samá zemina. Jíl je tedy složen ze směsi minerálů, kde je hlavním minerálem jílový minerál, a ostatní minerály jsou minerály přidružené. Za předpokladu, že jíl obsahuje určité množství vody, vyznačuje se plasticitou a soudržností. Naopak po vysušení či vypálení ztvrdne.

Pod pojmem *jílové minerály* rozumíme jemnozrnné minerály (např. montmorillonit, kaolinit), které způsobují plasticitu jílu, a po vypálení dojde k jejich ztvrdnutí. Mezi jílové minerály řadíme nejen všechny fylosilikáty, ale také další minerály (např. minerály skupiny alofanu či některé hydroxidy nebo oxidy). Tyto minerály mohou, ale nemusejí ovlivňovat plasticitu či tvrdnutí jílu.

Jílové minerály se liší od jílu jejich chemickým složením. Jílové minerály mají přesné chemické složení, jinak řečeno jsou vyjádřitelné chemickým vzorcem. Jíly (např. bentonit, kaolin) nemají jednoznačné chemické složení, proto je nelze vyjádřit chemickým vzorcem. [17] str. 11-12, [18] str. 18

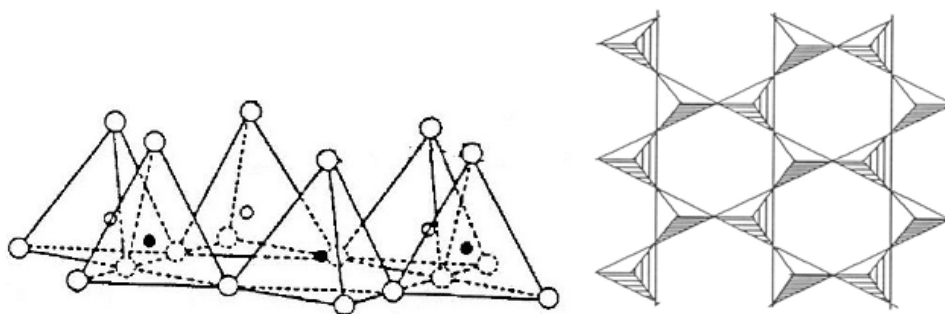
3.1 Struktura fylosilikátů

Jako jílové minerály budou použity pro experiment tzv. *fylosilikáty*. Tyto jílové minerály se vyznačují svojí vrstevnatou strukturou, která je tvořena dvěma základními stavebními prvky (tetraedry a oktaedry). Nejen tetraedry se navzájem vážou v tetraedrické síti (viz. oddíl 3.1.1), ale také oktaedry se vážou v oktaedrické síti (viz. oddíl 3.1.2). Spojením těchto sítí se vytvářejí vrstvy, které společně vyrobí základní jednotku struktury. Tato základní jednotka struktury znázorňuje složení daného minerálu.

Prostor mezi dvěma vrstvami se nazývá *mezivrství*, ve kterém se nachází *mezivrstevní materiál*. Za mezivrstevní materiál je považován soubor iontů, atomů nebo jejich hydratovaných forem. [17] str. 17

3.1.1 Tetraedrická síť

Tetraedrické síti jsou dvojrozměrné periodické síti tetraedrů. Tetraedr je možno znázornit jako čtyřstěn, v jehož rozích jsou umístěny kyslíkové anionty O^{2-} . V centrálních polohách se může nacházet kation křemičitý Si^{4+} , ale také kation hlinitý Al^{3+} či kation železitý Fe^{3+} . Zápis tetraedrů je $[\text{TO}_4]^{m-}$, kde T označuje typ centrálního kationtu. V periodické síti jsou tetraedry spojeny třemi vrcholy, přičemž čtvrtý vrchol směřuje na libovolnou stranu kolmo na rovinu síti. [17] str. 12-18

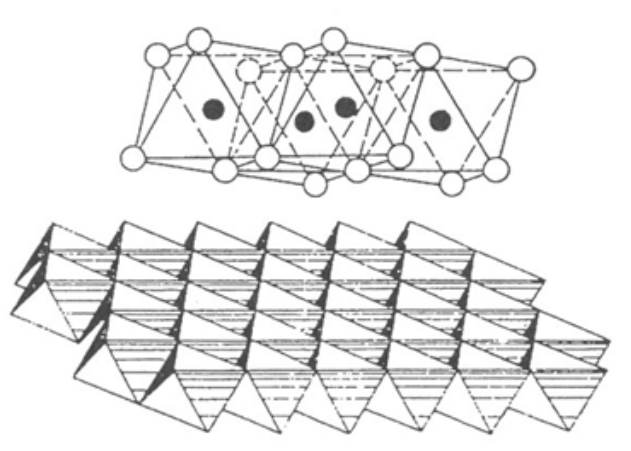


Obr. 3 - 13 Tetraedrická síť znázorněna prostřednictvím idealizovaných čtyřstěňů (vlevo) a v polyedrickém zobrazení (vpravo). Zdroj [17]

Jak je z obr. 3 - 13 patrné, tetraedry se prostřednictvím svých kyslíkových kationtů spojují do rovinných sítí. Polyedrické zobrazení je zidealizované mnohostěnné zobrazení tetraedrické sítě.

3.1.2 Oktaedrická síť

Oktaedr je možno znázornit jako osmistěn, v jehož rozích jsou opět umístěny kyslíkové anionty O^{2-} . Za anionty oktaedrů mohou vystupovat také skupiny OH^- . V centrálních polohách se mohou vyskytovat trojmocné kationty (např. Al^{+3} , Fe^{+3}) nebo dvojmocné (např. Mg^{+2} , Ca^{+2} , Mn^{+2}). Oktaedry zapisujeme jako $[MA_6]^n$, kde M označuje typ centrálního kationtů. [17] str. 12

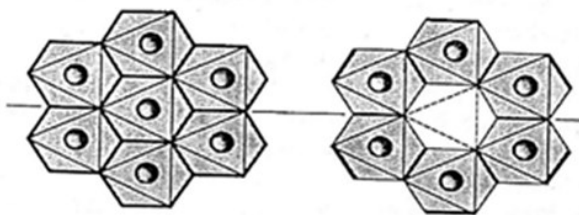


Obr. 3 - 14 Oktaedrická síť v atomárním (horní) a polyedrickém zobrazení (dolní). Zdroj [17]

Centrální pozice oktaedrů v síti je znázorněna jako černý kroužek. Tyto pozice mohou být obsazené stejnými a odlišnými kationty nebo mohou zůstat neobsazené. Oktaedrickou síť proto rozlišujeme podle obsazenosti centrálních pozic:

1. *Trioktaedrická síť*, která má všechny centrální pozice obsazeny kationty.
2. *Dioktaedrická síť*, která má jen dvě centrální pozice obsazeny kationty a třetí pozice je vakantní.
3. *Monoktaedrická síť*, která má pouze jednu centrální pozici obsazenou kationtem a zbylé pozice jsou vakantní.

[17] str. 20



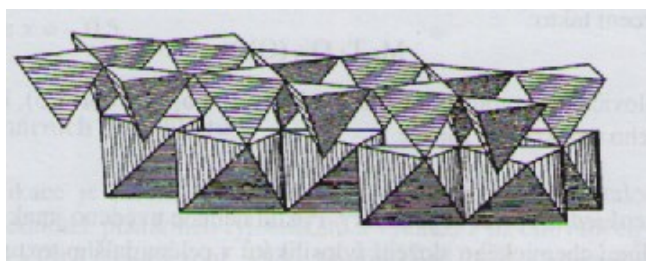
Obr. 3-15 Idealizovaná trioktaedrická (vlevo) a dioktaedrická (vpravo) síť. Zdroj [17]

Monoktaedrická síť se téměř nevyskytuje u jílových minerálů. Častěji se vyskytují sítě dioktaedrické a trioktaedrické. Dioktaedrická síť se vyskytuje u jílových minerálů, jako je montmorillonit, kaolinit či illit. Trioktaedrická síť je charakteristická pro technicky důležitý jílový minerál mastek. [17] str. 29

3.1.3 Vzájemná vazba tetraedrických a oktaedrických sítí

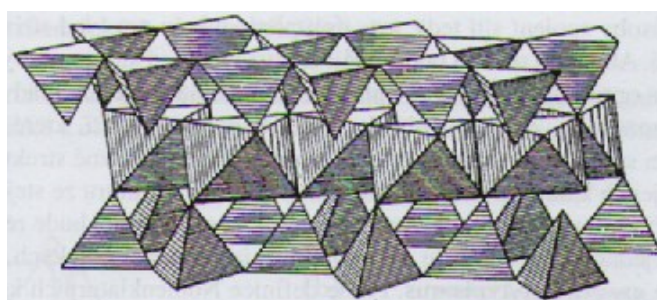
Struktura fylosilikátů není tvořena samotnou tetraedrickou sítí, ale spojením *dvou tetraedrických sítí* nebo spojením *tetraedrické a oktaedrické sítě*. U všech fylosilikátů se vyskytuje spojení tetraedrické a oktaedrické sítě. To nastává sdílením jejich kyslíkových atomů, přičemž vznikají vazby, které mají charakter polarizovaných kovalentních vazeb. Mohou tvořit dva typy vrstev:

- a) **Vrstva 1:1** vzniká jednou tetraedrickou a oktaedrickou sítí, jestliže oktaedrická a tetraedrická síť má jednu společnou rovinu kyslíkových atomů (např. kaolinit).



Obr. 3-16 Polyedrické zobrazení vrstvy 1:1. Zdroj [17]

- b) **Vrstva 2:1** je tvořena jednou oktaedrickou a dvěma tetraedrickými sítěmi s opačnou polaritou (např. montmorillonit). [17] str. 29

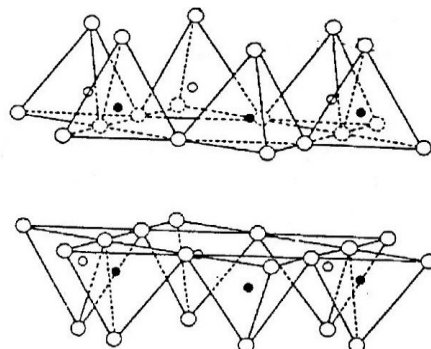


Obr. 3-17 Polyedrické zobrazení vrstvy 2:1. Zdroj [17]

Dvě tetraedrické sítě se spojí přes svoje kyslíkové anionty umístěné v rozích myšleného čtyřstěnu. Toto spojení může být realizováno:

- Prostřednictvím slabých van der Waalsových sil.
- Pomocí samotných kationtů v mezivrstvi. Tyto kationty se elektrostaticky přitahují s kyslíkovými anionty a vytvářejí tak koordinační polyedry. Výsledné vazby se vyznačují iontovým charakterem.
- Pomocí kationtů s hydratačními obaly v mezivrstvi. Mezi hydratačními obaly a kyslíkovými anionty dochází ke vzniku vodíkových vazeb. Tyto vazby jsou slabší než vazby iontové.

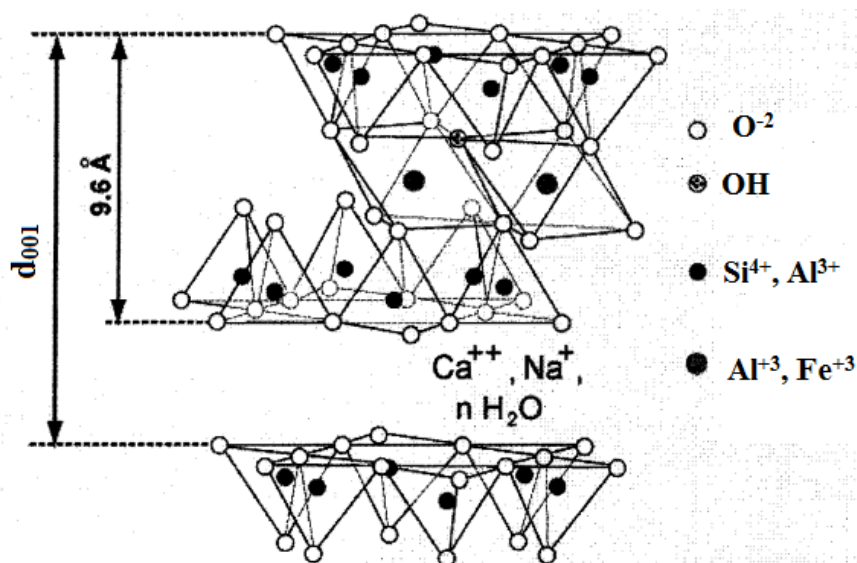
[17] str. 29



Obr. 3-18 Spojení dvou tetraedrických sítí. Zdroj [17]

3.2 Montmorillonit

Montmorillonit (dále jako MMT) je jílovým minerálem, který patří do skupiny *smektitů*. Struktura těchto jílových minerálů je složena z vrstev 2:1 a jejich mezivrstvi prostřednictvím slabých Van der Waalsových sil (obr. 3-19). Součet tloušťky vrstvy a mezivrstvi udává tzv. *mezivrstevní vzdálenost* (označená jako d_{001}). Tato mezivrstevní vzdálenost je důležitým parametrem, podle něhož je možno určit tzv. *delaminaci struktury*. [17] str. 131-137



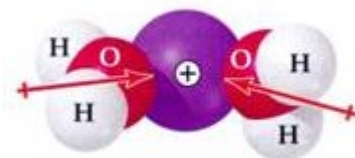
Obr. 3-19 Struktura montmorillonitu, podle [20].

MMT je definován *izomorfní substitucí*, která proběhne při jeho vzniku. Ve vrstvách MMT proběhla výměna centrálních kationtů za kationty o menším kladném náboji ve stejných pozicích, aniž by nastala změna tvaru minerálu. MMT je charakteristický tím, že centrální pozice tetraedrů nevykazují substituci nebo pouze v malé míře (kationt hlinitý Al^{3+} za kationt křemičitý Si^{4+}). Náboj vrstvy je vyvolán zejména substitucí v centrálních pozicích oktaedrů (záměna dvojmocného kationtu Mg^{2+} za hlinitý kationt Al^{3+}). Úbytek kladného náboje se v celkovém důsledku projeví jako záporný náboj vrstev. Tento záporný náboj je kompenzován jednomocnými nebo dvojmocnými kationty, vyskytujícími se v mezivrstvích, aby se zachovala neutralita MMT. Mezi takovéto kationty patří kationt sodný (Na^+), draselný (K^+), vápenatý (Ca^{2+}) či hořečnatý (Mg^{2+}). [17] str. 132-135, [19] str. 11-12

Mezi základní stavební složky struktury fylosilikátů (tedy i MMT) patří voda. Voda se vyskytuje ve 2 formách:

1. *Voda vázaná ve formě molekul vody* – voda, která se nachází nejen v pórech jílu, ale také v mezivrstevním prostoru.
2. *Voda vázaná ve formě OH skupin* – tato voda je též označována jako voda v chemicky vázané formě. [21] str. 60

Důležitou skutečností je, že se voda nachází v mezivrstevním prostoru pokaždé, je-li jílový minerál v přírodním stavu. Kationty nacházející se v tomto prostoru jsou hydratované a prostřednictvím vodíkových vazeb jsou vázány k vrstvám jílového minerálu. Na obr. 3-20 je znázorněn kationt, který k sobě natáčí záporný konec polární molekuly vody. Přitahování kationtu a molekuly vody je elektrostatické. [19] str. 11



Obr. 3-20 Hydratační obal kationtu. Zdroj [23]

Důležitou vlastností všech smektitů je schopnost přijímat a odevzdávat vodu. Jestliže je v mezivrstevním prostoru jednomocný kationt sodný (Na^+), vytvoří se jedna vrstva vody nazývaná i jako monovrstva. Tato vrstva vody leží uprostřed mezivrstev a z obou stran jí obklopují kationty Na^+ . Je-li ovšem v mezivrstevním prostoru dvojmocný kationt Ca^{2+} , pak místo jedné vrstvy vznikají dvě vrstvy molekul vody. Mezi vrstvami vody se vyskytují dvojmocné kationty Ca^{2+} . Porovnáním Na a Ca – formy montmorillonitu, zjistíme, že Ca – montmorillonit má větší mezivrstevní vzdálenost oproti Na- montmorillonitu (obr. 3-21). Z toho vyplývá, že, mezivrstevní vzdálenost se zvyšuje s větším počtem molekul vody. Závisí tedy na množství a uspořádání molekul vody. [17] str. 135-137



Obr. 3-21 Schématické uspořádání monovrstvy (vlevo) a dvou vrstev (vpravo) vody. Zdroj [17]

Jak je patrné z obr. 3-21, hydratační schopnost MMT, neboli množství vody a její uspořádání v mezivrstvě, udává vlastnost MMT, která je označována jako bobtnavost. Hydratační proces a bobtnavost jsou ovlivněny typem kationtů v mezivrstvě. Jednotlivé druhy kationtů jsou odlišně hydratované, resp. jednomocné kationty jsou více hydratované oproti dvojmocným kationtům. [18] str. 22, [19] str. 12-13

Při hydrataci MMT dochází k pronikání molekul vody do mezivrstevního prostoru, čímž se zvýší hodnota mezivrstevní vzdálenosti d_{001} . S rostoucí hodnotou mezivrstevní vzdálenosti se oslabuje vzájemné působení vrstev MMT (při dosažení hodnoty d_{001} na 10nm). Posléze dochází k rozpadu struktury MMT na několik vrstev neboli k tzv. delaminaci. MMT je možné upravit cílenou výměnou kationtů v mezivrstvě. Rozplavením MMT ve vodném roztoku provedeme delaminaci, která umožňuje cílenou výměnu kationtů v mezivrstvě za kationty v roztoku (např. sodný kationt Na^+ nahradíme Al^{3+} nebo organickým kationtem). Vlivem vysoké hydratační schopnosti jednomocného sodného kationtu, se snáze delaminuje Na-MMT než Ca-MMT. [19] str. 13

3.3 Bentonit

Bentonit je jílová hornina, která vzniká mechanickým a chemickým zvětráváním nejen sopečných hornin (např. čediče), ale také popelovitého materiálu např. tufů a tufitů. Tento proces se nazývá bentonizace probíhající v zásaditém prostředí. Vlastnosti bentonitu (např. sorpční schopnost, výměna kationtů, bobtnání a plastičnost) jsou odvozeny od hlavní složky, kterou je MMT (minimálně 75%). Zbytek bentonitu je tvořen dalšími minerály, např. křemenem, vápencem, kaolinitem, illitem apod. MMT vytváří v bentonitu tenké lístkové částice, které jsou zprohýbané a přeložené přes sebe. Jak již bylo zmíněno v úvodu kapitoly 3, chemické složení bentonitu není možné vyjádřit chemickým vzorcem.

S polohou ložiska souvisí druh kationtů MMT, nacházejících se v mezivrstevním prostoru, podle nichž se vyskytuje přírodní bentonit ve formě Na-bentonit, Ca- bentonit a Mg- bentonit. Na-bentonit se vyznačuje žádoucími vlastnostmi pro další využití oproti zbylým formám bentonitu. V praxi se ovšem uplatňuje uměle aktivovaný bentonit, který spočívá ve schopnosti iontové výměny kationtů v mezivrstvě MMT (Na^+ za Ca^{2+} nebo Mg^{2+}). Proces uměle aktivovaného bentonitu je označen jako **natrifikace** bentonitu. Cílem natrifikace je dosažení podobných vlastností, kterými se vyznačuje přírodní Na-bentonit. Výměna iontů se může uskutečnit jakoukoliv sodnou solí.

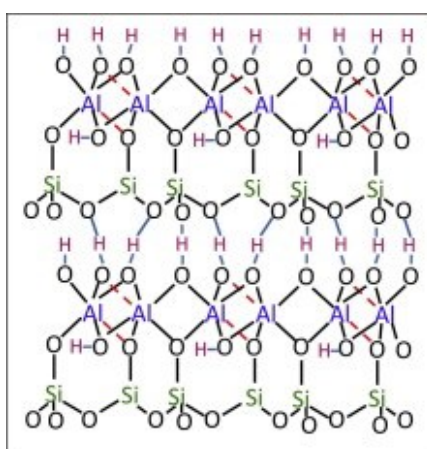
Proces natrifikace: Ca^{2+} - montmorillonit + 2 Na^+ ↔ 2 Na^+ - montmorillonit + Ca^{2+}

[18] str. 24-28, [21] str. 124, [22]

Bentonit je surovina, která se využívá v různých odvětvích. Největší využití bentonitu je ve slévárenství, kde se používá jako pojivo do formovacích směsí. Pro ochranu životního prostředí je bentonit často aplikován jako čisticí prostředek pro čištění odpadních vod. Tato schopnost bentonitu bude prozkoumána v experimentální části bakalářské práce (viz kapitola 5). Pro technické účely se bentonit používá jako přísada pro výrobu mazacích tuků. Další značné využití bentonitu je rovněž v oblasti farmacie. Klasickým příkladem jsou masti, obklady pro ekzémy apod. V kosmetickém průmyslu je brán jako surovina pro přípravu mýdel a různých krémů.

3.4 Kaolinit

Kaolinit je hlavním minerálem horniny kaolínu a obvykle vytváří jemné zemité agregáty tenkých destiček nebo šupinek. Tento jílový minerál podle své struktury náleží do skupiny *Serpentinu – Kaolinu*. Struktura tohoto fylosilikátu je složena z jedné dioktaedrické (obr. 3.15) a tetraedrické sítě (obr. 3.13). V centrálních pozicích se nacházejí u dioktaedrické sítě kationty hliníku a u tetraedrické sítě kationty křemíku. Jelikož rovina aniontů dioktaedrické sítě není tvořena kyslíky nýbrž skupinami OH, spojení sítí je realizováno pomocí vodíkových vazeb. Na vzniku vodíkové vazby se účastní nejen OH skupiny, ale také kyslíkové anionty tetraedrické sítě (obr. 3-22). Kaolinit je tedy dioktaedrický minerál, jehož struktura je složena z vrstev 1:1. Protože v kaolinitu nedochází k izomorfní substituci, náboj vrstev je neutrální. Neutralita vrstev způsobila, že je mezivrstevní prostor prázdný. [17] str. 39-41, [24]



Obr. 3-22 Struktura kaolinitu. Zdroj [26]

Kaolinit je podobně jako MMT za vlhka v plastickém stavu. Při zahřátí kaolinitu na teplotu 500 °C až 700 °C dochází k jeho dehydrataci a zároveň se v tomto teplotním rozmezí rozloží na tzv. metakaolinit. [25] str. 622

3.5 Illit

Illit je jílový minerál, který patří do skupiny *Slidů*. Jeho struktura je tvořena spojením jedné dioktaedrické sítě se dvěma tetraedrickými sítěmi s opačnou polaritou. Jedná se tedy o strukturu danou vrstvami 2:1. V tetraedrech je kationt Si^{4+} částečně nahrazen kationtem Al^{3+} . Podobná výměna proběhla také v dioktaedrech, kde je kationt Al^{3+} částečně nahrazen kationtem Fe^{2+} a Mg^{2+} . Protože došlo v tetraedrických a oktaedrických sítích k částečné výměně centrálních kationtů za kationty o nižším náboji, vrstvy illitu mají záporný náboj. Tento náboj je kompenzován mezivrstevním kationtem. Z hlediska mezivrstevního prostoru je illit dále řazen do podskupiny *slid s deficitem kationtů v mezivrstevním prostoru*. V mezivrstvích se vyskytuje nehydratovaný jednomocný kation draselný K^+ . Z tohoto důvodu se illit nevyznačuje svou bobtnavostí. [17] str. 77-114

Experimentální program

4 Úvod do experimentu

Záměrem experimentální práce byla snaha o provedení mikrovlnné aktivace jílu a jílových minerálů jak v tuhém stavu, tak ve vodní suspenzi. Dále posouzení účinnosti mikrovlnné aktivace ve vodní suspenzi a klasické delaminace jílu při čištění odpadních vod s účinností průmyslové technologie AKTIBENT. V neposlední řadě pak vyhodnocení aplikovaných jílu z hlediska kvality vyčištěné vody.

Program práce byl rozvrhnut do následujících bodů:

1. Mikrovlnná pohltivost/aktivace jílu a jílových minerálů v tuhém stavu.
2. Mikrovlnná aktivace bentonitu BA03, jílu GEC a Lutily ve vodní suspenzi.
3. Klasická laboratorní delaminace bentonitu BA03, jílu GEC a Lutily.
4. Čištění odpadní vody.

4.1 Druhy jílu a jílových minerálů

Jak vyplývá ze samotného názvu bakalářské práce, pro experimentální projekt byly použity jíly a jílové minerály, které budou dále v textu uvedené jako *minerální materiály*. Všechny níže uvedené produkty byly dodány a použity v práškové formě. Přehled použitých minerálních materiálů je uveden v tab. 4-4.

Název produktu	Kationt v mezivrstvi	Charakter	d_{001} [Å]
Sabenil	Na^+	polární, hydrofilní	12,6
Cloisite Na	Na^+	silně polární, hydrofilní	12,1
Cloisite 30B	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 - \text{N}^+ - \text{T} \\ \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \end{array}$	polární, hydrofobní	18,5
Bentonit BA03	Al^{+3}	polární, hydrofilní	19,4
Lutila	Na^+	polární, hydrofilní	12,5
GEC	$\text{Ca}^{2+} / \text{Mg}^{2+}$	polární hydrofilní	15,6

T ve vzorci Cloisite 30B představuje uhlíkový řetězec (~ 65 % C_{18} , ~ 30 % C_{16} , ~ 5% C_{14})

Tab. 4 - 4 Přehled použitých minerálních materiálů.

Z tab. 4-4 je zřejmé, že o charakteru jílových minerálů a tedy jílu rozhoduje druh kationtu v mezivrstevním prostoru. Minerální materiály s anorganickým kationtem je možné delaminovat ve vodě, protože anorganický kationt v mezivrstevním prostoru MMT má schopnost vázat vodu, neboli je hydratován. Takovéto chování minerálních materiálů se nazývá *hydrofilní*. Existují také minerální materiály s organickým mezivrstevním kationtem, který není rozpustný ve vodě (např. Cloisite 30B). Tyto minerální materiály nelze delaminovat ve vodě, tzv. *hydrofobní chování*.

4.1.1 Jíl Skalná (GEC)

Jíl Skalná pochází z ložiska Skalná u Chebu, který byl dodán společností LB MINERALS, s.r.o. v šarži jílu GE Cypris. Ve zbytku práce bude tato šarže jílu uváděna pod obchodním označením GEC. Podle mineralogického složení jílu GEC obsahuje jílové minerály, jako jsou Illit (obsah 45%), Kaolinit (obsah 32%) a dále Smektit (obsah 18% Ca/Mg MMT). Zbýlý obsah připadá přídatným minerálům (např. křemen, živec, kalcit). Uvedené mineralogické složení jílu GEC odpovídá separované frakci pod 4 μ m.

Jíly Skalná jsou používány jako pojivo pro výrobu forem, dále jako těsnící bariéry nebo jako vazná a sorpční složka pro hliněné omítky. V současné době se zkoumá jejich další možné využití. [27]

4.1.2 Bentonity

Hodnoty mezivrstevní vzdálenosti d_{001} bentonitů nebyly uvedeny výrobcem, proto byly použity výsledky rentgenové difrakční analýzy dostupné pro Sabenil a Lutilu. Hodnota d_{001} bentonitu BA03 je v literatuře uvedena jako hodnota d_{001} MMT s kationtem Al^{3+} . [28]

a) Bentonit BA03

Bentonit BA03 je aktivovaný jíl síranem hlinitým, který dodala společnost Keramost, a.s. Z hlediska mineralogického složení je obecně bentonit tvořen zejména MMT a dalšími minerály. Tomu není jinak ani u bentonitu BA03, který je tvořen z 65 až 80% MMT. V mezivrstevním prostoru MMT se nachází kationt Al^{3+} se zbytkem síranu hlinitého. Pojem aktivace bude vysvětlen v oddílu 6.2.1. Bentonit BA03 je vyráběn za účelem čištění odpadních vod. [29]

b) Sabenil

Sabenil je sodný bentonit, který byl dodán opět společností Keramost, a.s. Jelikož se v místních ložiscích nevyskytuje přírodní Na-bentonit, je přírodní Ca/Mg bentonit natrifikován uhličitanem sodným. Z mineralogického hlediska je Sabenil podobně jako ostatní bentonity tvořen MMT (obsah 65 až 80%), v jehož mezivrstevním prostoru se vyskytuje kationt Na^+ . Sabenil se tedy liší od bentonitu BA03 druhem anorganického kationtu v mezivrstevním prostoru MMT. [30]

Tab. 4-5 udává množství nečistot obsažené v Sabenilu. Nejzřetelnějším výsledkem vlivu nečistot je tmavší barva Sabenilu, která je ovlivněna vysokým obsahem oxidu železitého.

	Al ₂ O ₃	CaO	CO ₂	CoO	CuO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	MgO	Na ₂ O
Sabenil	21,2	2,41	6,5	0,025	0,13	13,73	0,858	3,41	1,45

	P ₂ O ₅	SiO ₂	SO ₃	SrO	TiO ₂	ZnO	ZrO ₂	Cr,Mn,Nb,Ni,V
Sabenil	0,43	46,4	0,034	0,019	2,92	0,033	0,0568	< 0,1

Tab. 4-5 Chemické složení Sabenilu.

c) Lutila

Lutila je bentonit, který se těží na území Slovenska. Označení tohoto bentonitu není obchodním názvem, nýbrž je pojmenován podle ložiska Lutila. Jako každý jiný bentonit je Lutila tvořena převážně MMT (pravděpodobný obsah 75 až 80 %). Lutila má v porovnání se Sabenilem světlejší barvu kvůli nízkému obsahu oxidu železitého (tab. 4-6).

	Al ₂ O ₃	CaO	CO ₂	CuO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	MgO	Na ₂ O	SiO ₂	SrO	TiO ₂	ZnO	ZrO ₂	Ba,Mn,Rb,Nb
Lutila	28,5	1,6	4,5	0,063	3,16	1,01	2,04	2,12	56,5	0,023	0,19	0,024	0,0279	< 0,1

Tab. 4-6 Chemické složení Lutily.

4.1.3 Montmorillonit

Společnost Southern Clay Products dodala jílové minerály MMT pod obchodní značkou Cloisite® a to ve formě přírodního MMT (Cloisite Na) a ve formě modifikovaného MMT (Cloisite 30B). Obě formy MMT se liší zejména kationtem v mezivrstevním prostoru. Hodnota mezivrstevní vzdálenosti d_{001} u Cloisitu 30B byla uvedena výrobcem, zatímco u Cloisitu Na byl použit výsledek z dostupné rentgenové difrakční analýzy (tab. 4-4).

- Cloisite Na** podle mineralogického složení je přírodní téměř čistý MMT. Podíl ostatních minerálních příměsí je maximálně 1 %. Do této skupiny řadíme především křemen. Vlhkost se pohybuje od 4 do 9 %. [19] str. 27
- Cloisite 30B** je organicky modifikovaný MMT o vlhkosti pod 2 %, v jehož mezivrsteví se nachází organický kation. Modifikovaný MMT vzniká výměnou anorganického kationtu (nejčastěji kationt Na⁺) v mezivrsteví za organický kationt. Tato výměna se uskuteční delaminací MMT a přidáním vodného roztoku, který obsahuje požadované organické kationty. Jak bylo zmíněno na začátku této podkapitoly, Cloisite 30B má hydrofobní charakter. [19] str. 13-14

5 Mikrovlnná pohltivost/aktivace minerálních materiálů v tuhém stavu

Záměrem mikrovlnné pohltivosti minerálních materiálů v tuhém stavu bylo ověření hypotézy, zdali minerální materiály mají schopnost pohlcovat mikrovlnné záření. Proto již uvedené jíly a jílové minerály byly vystaveny mikrovlnnému záření v přirozeném stavu a ve stavu dehydratovaném. Poté byla provedena na odebraných vzorcích termogravimetrie (dále pouze TG). Následně se získané výsledky vzájemně porovnály a vyhodnotily.

Také byly připraveny vzorky vybraných minerálních materiálů v přirozeném tuhém stavu pro mikrovlnnou aktivaci. Mikrovlnná aktivace byla provedena dlouhodobým mikrovlnným působením a následně vyhodnocena rentgenovou difrakční analýzou (dále pouze XRD). Výsledky XRD analýzy byly porovnány s XRD analýzou odpovídající daným minerálním materiálům v přirozeném stavu.

5.1 Přístroje a vybavení

V laboratoři byl použit pro stanovení mikrovlnné pohltivosti minerálních materiálů mikrovlnný reaktor MWG1k – 10, jehož parametry jsou uvedeny v tab. 5-7. Mikrovlnná aktivace minerálních materiálů byla realizována v mikrovlnném reaktoru PANASONIC se zpětným chladičem. Vysušení jílu a jílového minerálu bylo provedeno v sušárně typu MLW WS 200 s nucenou cirkulací vzduchu. Z dalšího vybavení laboratoře byl využit exsikátor a laboratorní pomůcky.

Odebrané vzorky byly analyzovány metodami TG a XRD. TG analýza byla realizována v Nových technologiích výzkumného centra na Západočeské univerzitě (zkratka NTC) na zařízení Q500. XRD analýza byla provedena na difraktometru DRON IV modernizovaný firmou Seifert GmbH.

5.2 Postup experimentu

5.2.1 Mikrovlnná pohltivost minerálních materiálů v přirozeném stavu

Samotný postup spočíval v navážení 50g minerálního materiálu do krystalizační misky. Poté se změřila jeho počáteční teplota (označená jako t_1). Před použitím mikrovlnného reaktoru bylo nutné zabránit v odrazu mikrovln zpět do magnetronu, čímž by došlo k jeho poškození. Toho se dosáhlo na základě uvedených poznatků v kapitole 2.3, umístěním skleněné misky s 300 ml vody doprostřed pracovního prostoru mikrovlnného reaktoru na otočný talíř. Jelikož voda mikrovlny absorbuje a je jimi ohřívána, bylo zapotřebí zamezit šíření vodní páry. Proto se skleněná miska přikryla hodinovým sklem. Pokud by nebylo použito hodinové sklo, sypký minerální materiál by pohlcovoval vlhkost vodní páry. Tím by došlo k ovlivnění dosažených výsledků. Po eliminaci nežádoucích vlivů se krystalizační miska s navážkou sypkého minerálního materiálu postavila na hodinové sklo (obr. 5-25).



Obr. 5-23 Mikrovlnný reaktor MWG1k-10.

Parametry	Hodnoty
mikrovlnný výkon	1,2 kW
kmitočet	2,45 GHz
rozsah pracovních teplot	0 až do 40 [°C]

Tab. 5 - 7 Parametry MWG1K-10.

Mikrovlnné působení na minerální materiál bylo provedeno v mikrovlnném reaktoru při kontinuálním mikrovlnném výkonu 600 W po dobu 1 minuty. Po ukončení mikrovlnné expozice, krystalizační miska se sypkým minerálním materiálem byla ponechána v mikrovlnném reaktoru. Konečná teplota (označená jako t_2) minerálního materiálu byla změřena bezprostředně v prostoru mikrovlnného reaktoru prostřednictvím rtuťového laboratorního teploměru. Doba potřebná pro dosažení maximální teploty se pohybovala přibližně okolo 30 sekund. Konečná teplota t_2 je pouze teplota přibližná, protože nebylo měřeno rozložení teploty v práškovém minerálu. Nejedná se tedy o přesné vyhodnocení teploty t_2 . Po změření konečné teploty byl vzorek odebrán do vzorkovnice pro TG analýzu.

5.2.2 Mikrovlnná pohltivost minerálních materiálů v dehydratovaném stavu

Do krystalizační misky se odvážílo 50g sypkého minerálního materiálu. Počáteční teplota nebyla měřena po navážce, ale až po vysušení. Před samotným vysušením bylo nutné sušárnu zahřát na konstantní teplotu 120°C. Teprve poté byl sypký minerální materiál vložen do sušárny po dobu 150 minut. Po provedení dehydratace byl minerální materiál vychlazen v exsikátoru (obr. 5-24). Pro vyhodnocení výsledků se vychlazenému minerálnímu materiálu zvažila hmotnost a změřila počáteční teplota (označena jako t_1).



Obr. 5-24 Exsikátor.



Obr. 5-25 Umístění krystalizační misky.

Ochrana magnetronu před poškozením byla stejně jako v předchozím případě zajištěna skleněnou miskou s 300 ml vody. Vysušený minerální materiál v krystalizační misce byl umístěn na hodinové sklo skleněné misky do středu pracovního prostředí mikrovlnného reaktoru (obr. 5-23). Mikrovlny působili na minerální materiál za kontinuálního mikrovlnného výkonu 600 W po dobu 1 minuty. Konečná teplota t_2 minerálního materiálu byla změřena stejným způsobem jako u minerálního materiálu v přirozeném stavu. Opět se jedná pouze o teplotu přibližnou. Vzorky byly poté odebrány do vzorkovnice pro TG analýzu.

5.2.3 Mikrovlnná aktivace

Účelem této části experimentu bylo zjištění, zdali dlouhodobé mikrovlnné působení má vliv na velikost mezivrstevní vzdálenosti d_{001} minerálních materiálů v přirozeném stavu. Závislost mezivrstevní vzdálenosti na mikrovlnném záření byla zkoumána pouze pro jíly GEC a jílový minerál Cloisite Na.

Do mikrovlnného reaktoru se umístila krystalizační miska, do které byla postavena Erlenmayerova baňka se 100 ml vody. Okolo Erlenmayerovy baňky bylo nasypáno 20g minerálního materiálu. Kvůli mikrovlnnému ohřevu vody při kontinuálním mikrovlnném výkonu 250 W po dobu 30 minut, bylo důležité zajistit kondenzaci vypařované vody. Z tohoto důvodu byl použit mikrovlnný reaktor PANASONIC se zpětným chladičem, který byl spojen s Erlenmayerovou baňkou (obr. 5-26). Vzhledem k tomuto spojení nebyl použit v mikrovlnném reaktoru otočný talíř. Po mikrovlnném působení byly vzorky vloženy do vzorkovnice pro XRD analýzu.



Obr. 5-26 Aparatura v mikrovlnném reaktoru PANASONIC.

5.3 Výsledky a diskuze

Pro porovnání vzorků a jejich správné vyhodnocení bylo nutné zachovat stejné množství použitého minerálního materiálu a podmínky mikrovlnného působení *ceteris paribus*.

1. V přirozeném stavu

Z naměřených výsledků uvedených v tab. 5 – 8 je možno konstatovat, že všechny použité minerální materiály mají schopnost více či méně absorbovat mikrovlnné záření. Tato absorpce se projevila zvýšením jejich konečné teploty t_2 .

Tuhá fáze	Počáteční teplota t_1 [°C]	Konečná teplota t_2 [°C]
Sabenil	22,2	50,2
Cloisite Na	23,2	62,2
Cloisite 30B	22,2	25
Bentonit BA03	24	45,7
GEC	21	50,5
Lutila	24	52

Tab. 5 - 8 Naměřené teploty minerálních materiálů v přirozeném stavu.

Porovnáním naměřených teplot Cloisitu Na s Cloisitem 30B je evidentní, že jílový minerál s anorganickým kationtem více absorbuje mikrovlny než jílový minerál s organickým kationtem. Konečná teplota Cloisitu 30B se může nepatrně zvýšit kvůli hydroxylové skupině (OH skupině) obsažené v organickém kationtu, hydroxylové skupině ve struktuře MMT nebo minimální vlhkostí jílového minerálu.

Ovšem jednotlivé minerální materiály s anorganickými kationty v mezivrstvi MMT se také vyznačují odlišnými konečnými teplotami. Tyto rozdíly je možné vysvětlit tak, že jednomocný kationt Na^+ je schopen vázat větší množství vody než ostatní anorganické kationty o větší energii jako např. trojmocný kationt Al^{3+} u bentonitu BA03. Z tabulky 5-8 jsou rovněž patrné rozdíly teplot mezi minerálními materiály s Na^+ kationtem v mezivrstvi MMT. Tyto rozdíly jsou pravděpodobně způsobeny mineralogickým složením minerálních materiálů. Správnost těchto předpokladů bude ověřena na vysušených minerálních materiálech.

2. V dehydratovaném stavu

Porovnáním hmotnosti před a po vysušení se dehydratace minerálního materiálu projevila úbytkem hmotnosti vody. Tento úbytek vody se vypočte jako poměr hmotnosti vody, která byla ve vzorku obsažena, k hmotnosti výchozího minerálního materiálu (tab. 5–9).

	Sabenil	Cloisite Na	Cloisite 30B	Bentonit BA03	GEC	Lutila
Hmotnost před dehydratací [g]	50	50	50	50	50	50
Hmotnost po dehydrataci [g]	46,74	47,09	48,93	45,94	45,34	46,26
Hmotnostní vlhkost [%]	6,52	5,82	2,14	8,12	9,32	7,48

Tab. 5 – 9 Vlhkost minerálních materiálů. Přesnost vážení $\pm 0,01$. Výsledná hodnota je uvedena s přesností 0,01%.

Jelikož vysušení minerálního materiálu proběhlo při teplotě 120° C, je možné předpokládat odstranění volné vody. Při této teplotě mohlo také docházet k částečné dehydrataci kationtu v mezivrstvi MMT.

Nízkým úbytkem volné vody se vyznačovali jílové minerály Cloisite Na a Cloisite 30B. Naopak větší úbytek volné vody byl zaznamenán u bentonitů a jílu GEC. Z těchto výsledků lze vyvodit, že úbytek volné vody závisí na mineralogickém složení minerálních materiálů.

Tuhá fáze	Počáteční teplota t_1 [°C]	Konečná teplota t_2 [°C]
Sabenil	32	32,9
Cloisite Na	28,2	35,8
Cloisite 30B	27,9	29
Bentonit BA03	27,3	31
GEC	27,6	30,3
Lutila	28	32

Tab. 5 - 10 Naměřené teploty minerálních materiálů v dehydratovaném stavu.

Podle naměřených hodnot uvedených v tab. 5-10, všechny použité dehydratované minerální materiály nepatrně zvýšily svou teplotu po mikrovlnném působení. Jelikož minerální materiály neobsahují volnou vodu, zvýšení konečných teplot t_2 souvisí převážně s polárním ohřevem vody v mezivrstevním prostoru MMT. Množství vody v mezivrsteví MMT závisí na druhu kationtu. Tento poznatek potvrzují konečné teploty Cloisitu Na a Cloisitu 30B.

Rekapitulací všech výsledků (tab. 5-9 a tab. 5-10) s ohledem na výsledky TG analýzy (viz. oddíl 5.3.1) je možné vyjádřit úsudek, že minerální materiály absorbují mikrovlnné záření prostřednictvím vody ve formě volné a vázané.

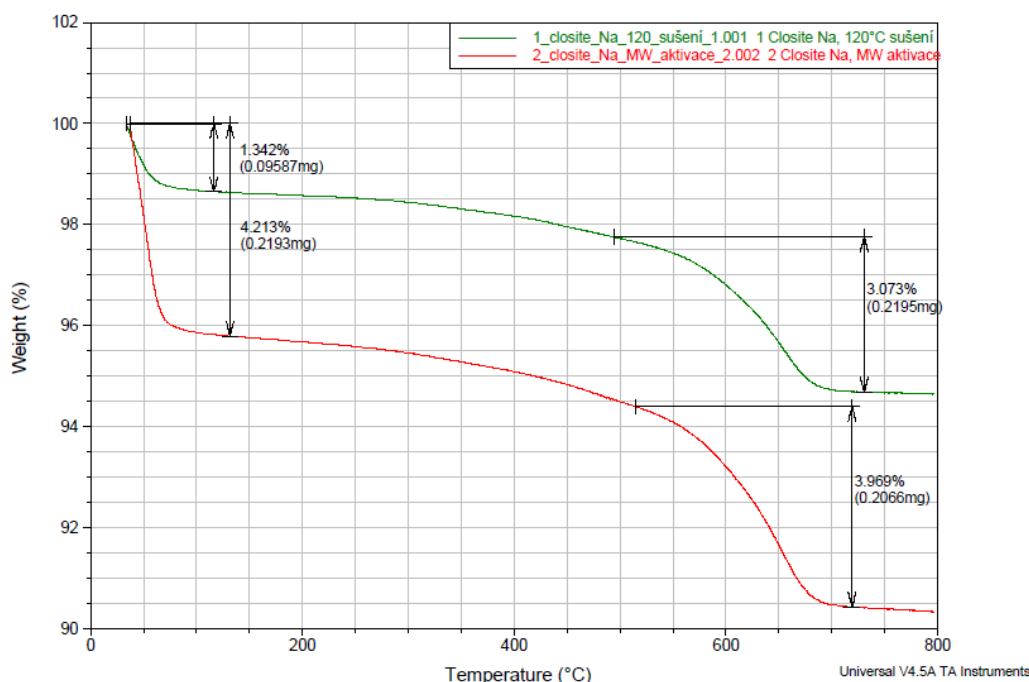
5.3.1 TG analýza

TG analýza byla provedena na vzorcích minerálních materiálů v tuhém stavu po mikrovlnné pohltivosti jak v přirozeném stavu, tak ve stavu dehydratovaném. Účelem této analýzy bylo sledování změny hmotnosti, která probíhala ve vzorku, v závislosti na teplotě a interpretaci probíhajících dějů. Měření probíhalo na zařízení Q 500 od společnosti TA INSTRUMENTS.

Před samotnou analýzou bylo nutné věnovat pozornost volbě parametrů jako pecní atmosféře nebo teplotnímu programu. Volba atmosféry záležela na charakteru studovaného vzorku. Za atmosféru byl zvolen vzduch, nikoliv inertní plyn (např. argon), protože vzduch nemá žádný vliv na měřený vzorek. Průtok vzduchu byl stanoven na 60 ml za minutu. Z teplotního programu je velmi důležitý gradient teploty, který udává změnu teploty za jednotku času. Pro samotnou analýzu postačilo 5 až 10g minerálního materiálu ze vzorkovnice. Odebraný vzorek se rovnoměrně nanas do platinové pánvičky, která se vertikálně zavěsila na termováhy. Vzorek byl ohříván po 10°C za minutu až na teplotu 800°C. Jakákoliv změna hmotnosti vzorku je zaznamenána v příslušném počítačovém programu. Výsledkem TG analýzy je získaná TG křivka, popisující hmotnostní úbytek analyzovaného vzorku. Příčinou tohoto hmotnostního úbytku je ztráta vody (různě vázané), jiných komponent a eventuálně transformační změny fází v minerálním materiálu. Výsledné TG křivky budou uvedeny v příloze, kromě TG křivky Cloisitu Na (obr. 5-27).

1. TG křivky Cloisite Na

TG křivku je možné rozdělit na tři oblasti, které charakterizují úbytek vody v minerálním materiálu. S rostoucí teplotou až do 100°C se odpařila z minerálního materiálu **volná voda**, která může být též označena jako voda povrchová. Při této teplotě se TG křivka, popisující vzorek po mikrovlnné pohltivosti v přirozeném stavu, vyznačuje strmějším průběhem než TG křivka, reprezentující vzorek po mikrovlnné pohltivosti v dehydratovaném stavu. Příkrý průběh TG křivky v přirozeném stavu vyjadřuje velký úbytek volné vody. Se zvyšující teplotou se začala vypařovat voda z mezivrstevního prostoru MMT, která hydratovala mezivrstevní kationty (tzv. **voda vázaná**). Úbytek vázané vody podle TG křivky nastal od 100°C do 500°C. Průběh TG křivek obou vzorků minerálního materiálu v tomto teplotním rozmezí je podobný. Nad teplotou 500°C se již nevypařuje vázaná voda, ale nýbrž **chemicky vázaná voda**. Ta se nachází ve struktuře MMT ve formě OH skupin. Podobně jako u teplotního rozpětí do 100°C, se TG křivka v přirozeném stavu vyznačuje vyšším úbytkem chemicky vázané vody než TG křivka v dehydratovaném stavu. Odstranění chemicky vázané vody se projevilo ustálením TG křivek při teplotě 700°C (obr. 5-27).



Obr. 5-27 TG křivky Cloisitu Na (červená křivka - v přirozeném stavu, zelená křivka - v dehydratovaném stavu).

2. TG křivky Cloisitu 30 B

TG křivka v přirozeném stavu je téměř totožná v celém průběhu s TG křivkou v dehydratovaném stavu (obr. A1). Patrný rozdíl mezi TG křivkami vzorků minerálního materiálu nastal do teploty 120°C. Tento rozdíl spočíval v množství vypařené volné vody z minerálního materiálu. S rostoucí teplotou nad 180°C jsou na TG křivkách patrné dílčí hmotnostní úbytky. Tyto úbytky jsou způsobeny organickým kationtem, který se postupně

rozkládá a odchází z mezivrstevního prostoru MMT. Podle obr. A1 je obtížné stanovit teplotní rozmezí rozkladu organického kationtu (pravděpodobně od teploty 180 °C až do 640 °C). Odchod chemicky vázané vody lze podobně jako u Cloisitu Na předpokládat nad teplotou 500 °C. Jelikož Cloisite 30B má organický kationt a Cloisite Na má anorganický kationt v mezivrstevním prostoru MMT, průběh TG křivek obou minerálních materiálů je odlišný.

3. TG křivky Bentonitu BA03

TG křivky Bentonitu BA03 v porovnání s ostatními minerálními materiály, obsahující anorganický kationt v mezivrstvi MMT, mají znatelně složitější průběh. Jelikož je bentonit BA03 tvořen MMT a dalšími přídavnými minerály, průběh jeho TG křivek v přirozeném a dehydratovaném stavu je ovlivněn právě přítomností přídavných minerálů.

Počátek TG analýzy se vyznačuje značným úbytkem volné vody (do 150 °C.) Posun teploty, oproti Cloisitu Na, je pravděpodobně způsoben obsahem zbytku hydratovaného síranu hlinitého v bentonitu BA03. Odpaření volné vody se projevilo strmostí TG křivek, přičemž nejvyšší naměřený úbytek přísluší TG křivce bentonitu BA03 v přirozeném stavu (obr. A2). Pokračujícím ohříváním vzorků, v rozmezí teplot od 120 °C až do 550 °C, nastalo vyprchávání vody z mezivrstevního prostoru MMT. V této teplotní oblasti je možné předpokládat navíc dehydrataci síranu hlinitého. Podle vynesných hodnot na TG křivkách, mezi teplotou 200 °C až 400 °C, je možno označit pokles obsahu vody za téměř shodný. Naopak nad teplotu 400 °C se zvýšil rozdíl hodnoty ztráty vody obou TG křivek na 0,891%. S rostoucí teplotou se tedy zvýšil rozdíl mezi TG křivkami obou vzorků minerálního materiálu. Překonáním teplotní hranice 500 °C se z bentonitu BA03 odstranila chemicky vázaná voda. Zároveň se pravděpodobně síran hlinitý rozložil na oxid hlinitý a oxid sirový. [31] Navíc mohlo dojít také k rozkladu jiných minerálů. Na obr. A2 se rozklad projevilo pokračujícím poklesem TG křivek nad teplotou 800 °C. Touto skutečností se bentonit BA03 liší od ostatních minerálních materiálů.

4. TG křivky Sabenilu

Výsledné TG křivky Sabenilu v přirozeném a dehydratovaném stavu jsou podobně jako u Bentonitu BA03 ovlivněny přídavnými minerály (obr. A3). Jelikož Sabenil neobsahuje jako Bentonit BA03 síran hlinitý, oblast vypařené volné vody se zúžila do teploty 100 °C. V teplotním rozmezí od 100 °C do 500 °C není jisté, jestli se odstranila pouze voda z mezivrstevního prostředí MMT nebo se dehydratovaly další přídavné minerály v bentonitu. Tyto přídavné minerály se mohly také rozkládat společně s úbytkem chemicky vázané vody nad teplotou 500 °C. Při teplotě okolo 800 °C Sabenil nejevil známky velkého úbytku hmotnosti. To je možné považovat za hlavní rozdíl mezi Sabenilem a Bentonitem BA03.

5. TG křivky Lutily

Z průběhu TG křivek Lutily nelze zjistit, jestli se přídavné minerály dehydratují nebo rozkládají za vysokých teplot. Je možné pouze určit jejich vliv na oblast úbytku volné vody. Přítomnost přídavných minerálů způsobila nárůst úbytku volné vody v porovnání s Cloisitem Na. Mezi teplotami 100 °C až 500 °C proběhla dehydratace mezivrstevního prostoru MMT.

Nad teplotou 500°C se z minerálního materiálu odstranila chemicky vázaná voda. Tvar TG křivek obou vzorků v této oblasti mohla ovlivnit do jisté míry přítomnost přídavných minerálů. Okolo 800°C se TG křivky postupně ustálily do konstantního stavu. Ze všech bentonitů se průběh TG křivek Lutily nejvíce podobá TG křivkám Cloisitu Na (obr. A4). Tato podobnost je způsobena pravděpodobně vysokým obsahem MMT v Lutile.

6. TG křivky GEC

Jíl GEC se oproti ostatním minerálním materiálům liší svým mineralogickým složením (obsahuje illit, kaolinit a MMT). Tyto jílové minerály mají vliv na průběh TG křivek v přirozeném a dehydratovaném stavu. Do teploty 120°C se nejprve odpařila volná voda z minerálního materiálu. Výrazný úbytek vázané vody nastal v rozmezí teplot od 120°C do 500°C, kde jsou TG křivky v přirozeném a dehydratovaném stavu podobné (obr. A5). Protože illit nemá schopnost hydratovat ani dehydratovat svůj mezivrstevní prostor, dochází pouze k dehydrataci mezivrství MMT a kaolinitu. Nad teplotou 500°C se vypařila chemicky vázaná voda. Zároveň se patrně rozložil Kaolinit na tzv. metakaolinit. Jelikož se vzorky ohřívaly na teplotu 800°C, nedošlo již k dalšímu rozkladu Kaolinitu. To se projevilo ustálením TG křivek obou vzorků při této teplotě.

5.3.2 XRD analýza

XRD analýza byla provedena na vzorcích jílu GEC a jílovém minerálu Cloisite Na po dlouhodobém mikrovlnném působení. Mezivrstevní vzdálenost d_{001} jílu GEC v přirozeném stavu nebyla výrobcem uvedena, proto byla hodnota d_{001} také stanovena metodou XRD.

Na difraktogramu jsou zaznamenány intenzity rentgenového záření po difrakci odpovídající danému úhlu. Velikost *mezivrstevní vzdálenosti jílového minerálu* d_{001} v difraktogramu znázorňuje první výrazný pík. Jednotlivé průběhy difraktogramů minerálních materiálů, uvedených v příloze B, jsou rozdílné hlavně tvarem tohoto píku. Z difraktogramů jílu GEC je možné pozorovat neostrost prvního píku, zatímco u Cloisitu Na jeho ostrost. Neostřý tvar je obecně způsoben tím, že atomové roviny v krystalické mřížce nemají mezirovinnou vzdálenost konstantní. To lze vysvětlit směsí jílových minerálů tvořících jíl GEC.

Minerální materiál	Hodnota d_{001} po mikrovlnném působení [Å]	Hodnota d_{001} v přírodním stavu [Å]
GEC	15,2	15,6
Cloisite Na	12,6	12,1

Tab. 5-11 Mezivrstevní vzdálenost d_{001} minerálních materiálů.

Hodnoty mezivrstevní vzdálenosti uvedených v tab. 5-11 lze interpretovat tak, že mikrovlnné záření má zanedbatelný vliv na změnu mezivrstevní vzdálenosti jak u jílu GEC, tak u Cloisitu Na. Je možné tedy konstatovat, že nelze minerální materiály v tuhém stavu mikrovlnně aktivovat.

6 Čištění odpadních vod

Hlavním záměrem experimentálního programu je vzájemné porovnání konvenční metody (tj. klasická delaminace minerálních materiálů) s nekonvenční metodou (tj. mikrovlnná aktivace minerálních materiálů ve vodní suspenzi), aplikované při čištění odpadních vod. Získané výsledky z chemických analýz budou vyhodnoceny podle průmyslové technologie AKTIBENT využívající konvenční metodu. Na základě těchto výsledků budou následně posouzeny vybrané minerální materiály, uvedené v podkapitole 6.2. Pomocným parametrem pro jejich hodnocení bude sledování sedimentace kalu odpadní vody. Jako odpadní voda byla použita odpadní voda znečištěná ropnými látkami (viz. podkapitola 6.3).

6.1 Přístroje a vybavení

Mikrovlnná aktivace minerálních materiálů byla provedena v mikrovlnném reaktoru PANASONIC. Příprava suspenze se realizovala pomocí magnetické míchačky a magnetického míchátko. Pro klasickou delaminaci postačilo pouze vrtulové míchadlo. Po aplikaci suspenze do odpadní vody se sledoval sedimentační proces, který byl realizován v Imhoffových válcích. Následná filtrace vyčištěné odpadní vody byla provedena prostřednictvím filtračního papíru. Pro samotnou přípravu suspenzí a filtrační proces bylo také použito běžné laboratorní vybavení.

Odebrané vzorky byly analyzovány chemickou analýzou v certifikované laboratoři AQUATEST, kde byla provedena chemická spotřeba kyslíku, zjištění množství rozpuštěných látek (RL) a nerozpuštěných látek (NL) a dále množství rozpuštěných uhlovodíků v odpadní vodě.

6.2 Příprava činidel

Za činidlo pro čištění odpadní vody je považována připravená suspenze a roztok Sokofloku 26 (oddíl 6.2.3). Suspenze minerálních materiálů byla provedena klasickou delaminací (oddíl 6.2.1) a mikrovlnnou aktivací (oddíl 6.2.2). Pro přípravu suspenze byly použity nejen bentonitické jíly (bentonit BA03 a Lutila), ale též jíl GEC.

6.2.1 Mikrovlnná aktivace

Pod pojmem aktivace se rozumí buď cílená výměna kationtů v mezivrstvi MMT, nebo zlepšení nějakých vlastností minerálního materiálu. Jelikož byly dodány pro experiment aktivované minerální materiály, tzn. s již vyměněnými kationty v mezivrstvi MMT (např. Al^{+3} za Na^{+} u bentonitu BA03), smyslem mikrovlnné aktivace bylo zlepšení rozpadu struktury minerálních materiálů prostřednictvím mikrovln v mikrovlnném reaktoru. Předpokladem mikrovlnné aktivace bylo dosažení lepších, nebo alespoň stejných výsledků za kratší dobu při přípravě suspenze, v porovnání s konvenční metodou.

Samotný postup spočíval v delaminaci suspenze během mikrovlnné aktivace v Erlenmayerově baňce. Aby se jí mohl při mikrovlnné aktivaci delaminovat ve vodě, umístila se magnetická míchačka pod mikrovlnný reaktor. Do suspenze se umístilo magnetické míchadlo, které suspenzi po celou dobu mikrovlnné aktivace míchalo. Baňka se suspenzí byla vložena do pracovního prostoru mikrovlnného reaktoru. Poté bylo nutné vycentrovat magnetickou míchačku tak, aby se magnetické míchadlo nacházelo ve středu baňky. Tím se zajistilo rovnoměrné míchání suspenze. V mikrovlnném reaktoru nebyl použit otočný talíř z důvodu míchání suspenze magnetickou míchačkou. Pro konečné sestavení aparatury bylo zapotřebí umístit do mikrovlnného reaktoru zpětný chladič, který se spojil s Erlenmayerovou baňkou. Zpětným chladičem byla zajištěna kondenzace vypařené vody ze suspenze během mikrovlnné aktivace. Sestavená aparatura mikrovlnného reaktoru je zobrazena na obr. 6-28 a na obr. 6-29.



**Obr. 6-28 Mikrovlnný reaktor
PANASONIC s chladičem.**



Obr. 6-29 Sestavená aparatura.

Maximální výkon magnetronu je 850 W. Mikrovlnná aktivace byla provedena v mikrovlnném reaktoru při kontinuálním výkonu 250W (tj. při mírném varu) po dobu 30 minut.

Z bentonitu BA03 a jílu GEC byla připravena 20% suspenze. Jelikož je Lutilla příznačná vysokou bobtnavostí, která je zapříčiněna značnou hydratací kationtu Na^+ v mezivrstevním prostoru MMT, nebylo možné připravit 20% suspenzi. Proto byla připravena 5% suspenze, kterou bylo zapotřebí nejdříve rozmíchat na magnetické míchačce, aby se vytvořila homogenní suspenze. Poté bylo možné provést mikrovlnnou aktivaci.

6.2.2 Klasická delaminace

Podobně jako u mikrovlnné aktivace byla připravena 20 % suspenze z bentonitu BA03 a jílu GEC. Ze stejného důvodu jako při mikrovlnné aktivaci byla použita pouze 5% suspenze Lutily. Nasypání navážky jílu do vody v kádince bylo provedeno za intenzivního míchání prostřednictvím mechanického míchadla. Nevýhodou konvenční metody je dodržení doby míchání suspenze (minimálně 24h.), která je potřebná pro dosažení kvalitní delaminace jílu.

6.2.3 Roztok Sokofloku 26

Sokoflok 26 je ve vodě rozpustný polyakrylát (tj. polymer kyseliny akrylové), který byl dodán výrobcem SOKOFLOK s.r.o., Sokolov. Jedná se o kationaktivní flokulant používaný při čištění odpadních vod. Roztok Sokofloku 26 byl připraven o koncentraci 0,1%. Dávkování Sokofloku 26 probíhalo postupně po malých krystalcích za intenzivního míchání. Intenzivním mícháním po dobu 1 hodiny se vytvořil homogenní, čirý a viskózní roztok.

6.3 Odpadní voda

Pro aplikaci připravených suspenzí byla odebrána voda z jímky odpadní vody v areálu společnosti NET4GAS s.r.o., opravy a montáže Černčice a Louny. Odpadní voda byla znečištěna zejména ropnými produkty uniklými do kanalizačního vodního systému při dopravě, skladování a mytí techniky používané v souvislosti s potrubní dopravou zemního plynu a při čištění ploch v areálu závodu. Jedná se tedy o zaolejovanou odpadní vodu, která obsahuje zejména ropné látky (např. uhlovodíky C10 až C40) v rozpuštěné, emulgované a volné formě (obr. 6-30). I když se odpadní voda vyznačovala homogenně černým zabarvením, vstupní analýzou bylo stanoveno množství rozpuštěných uhlovodíků C10 až C40 pod 0,10 mg/l (tab. 6-12). To je způsobeno nepolaritou ropných látek. Proto je větší množství nerozpuštěných ropných látek ve vodě (tj. v plovoucí formě). V klidném stavu se nerozpuštěné látky (např. humus) usazovaly na dno nádoby.

Ukazatel	Jednotka	LOUNY 240314A	
		Nejist.	
pH		7,24	± 0,1
CHSK - Cr	mg/l	1460	± 10%
Rozpuštěné látky (RL) 105 °C	mg/l	488	± 5%
Nerozpuštěné látky (NL) 105 °C	mg/l	8900	± 10%
Uhlovodíky C10-C40	mg/l	< 0,10	

Tab. 6-12 Chemická analýza zaolejované odpadní vody. Zdroj [32]

Je důležité poznamenat, že chemická analýza stanovuje pouze obsah rozpuštěných ropných látek C10 až C40 ve vodě (podle normy ČSN ISO 9377-2). Nerozpuštěné ropné látky, plovoucí či sedimentující, byly před analýzou odfiltrovány.

Společnost NET4GAS s.r.o., opravy a montáže Černčice a Louny, resp. její předchůdci, využívají k čištění této průmyslové odpadní vody technologii AKTIBENT.

6.4 Technologický postup čištění odpadní vody

Zvolený technologický postup byl stanoven podle technologického postupu firmy NET4GAS, který byl prováděn v laboratorních podmínkách.

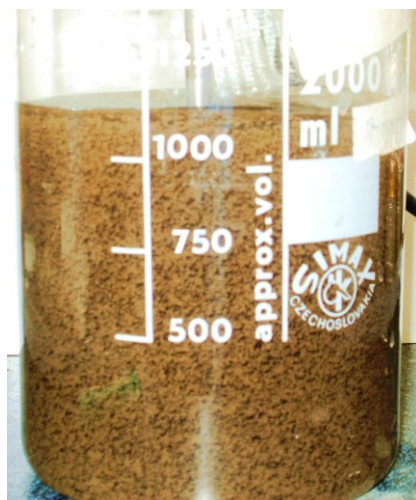
Technologický postup:

- Promíchat zaolejovanou odpadní vodu, aby se nerozpuštěné látky rozptýlily v celém objemu.
- Přidat 3g připravené suspenze na litr odpadní vody.
- Míchat 5 minut.
- Přidat 5 ml roztoku SOKOFLOK 26.
- Míchat 5 minut.
- Změřit pH odpadní vody pomocí indikátorových papírků. Nebude-li pH v rozmezí 7 až 8, je nutné odpadní vodu zneutralizovat. Protože hodnota Ph vody byla naměřena okolo 6, voda se zneutralizovala nasyceným roztokem vápna.
- Vyhodnotit sedimentační rychlost v Imhoffově válci.
- Filtrovat vyčiřenou odpadní vody přes filtrační papír.
- Umístit do vzorkovnice a poslat na chemickou analýzu.

Odpadní voda obsahuje malé mikroskopické kapičky ropných látek tzv. micely, které existují v rovnovážném stavu vlivem jejich elektrokinetického potenciálu. Přidáním suspenze jílu do odpadní vody se rovnováha poruší. Mezivrstevní kationty MMT obalují záporně nabitě micely a svazují svým kladným nábojem další micely. Dochází ke koagulaci, neboli tvoření malých lehkých vloček. Jíl tyto vločky okamžitě absorboval, a to zapříčinilo jejich usazování. Aby se vločky snáze odfiltrovaly, byl přidán do odpadní vody kationaktivní flokulant. Díky svému kladnému náboji se navázal k záporně nabitým vločkám a zároveň se k jeho kladnému náboji upnuly další záporně nabitě vločky. Tím se vytvořily velké hrubé vločky kalu, zobrazené na obr. 6-31. [33] str. 47-113



Obr. 6-30 Odpadní voda.



Obr. 6-31 Hrubé vločky.



Obr. 6-32 Zatížení vloček.

6.5 Výsledky a diskuze

Pro správné vyhodnocení výsledků bylo nutné dodržet již zmíněný technologický postup čištění zaolejované odpadní vody. V průběhu vyčištění odpadní vody byl nejdříve sledován *sedimentační proces*. Společně se vstupní chemickou analýzou odpadní vody byl získán také protokol o vyčištěné odpadní vodě průmyslovou technologií AKTIBENT. Výsledky laboratorního čištění odpadní vody byly posouzeny podle dostupné chemické analýzy AKTIBENT.

6.5.1 Sedimentace

Při sedimentaci bylo pozorováno usazování vloček kalu na dně Imhoffova válce působením gravitační síly. Průběh sedimentace je možné rozdělit na dvě části. Zpočátku klesaly ke dnu Imhoffova válce pouze hrubé vločky kalu, které byly značně rozptýleny v objemu vyčištěné vody. Po usazení hrubých vloček se postupně začaly usazovat jemnější vločky kalu (obr. 6-33). Během sedimentace se usazené vločky kalu v odpadní vodě vlivem gravitační síly „utahovaly“ neboli snižovaly svůj objem.



Obr. 6-33 Průběh sedimentace v Imhoffových válcích.

Sedimentace není rozhodující pro stanovení kvality vyčištěné vody, ale jedná se pouze o parametr popisující chování dané aplikované suspenze. Z praktických důvodů (likvidace kalu) byla kladena na minerální materiál podmínka co *nejmenšího objemu usazeného kalu*. Objem kalu byl sledován ve zvoleném časovém úseku (1', 2', 5', 10', 30', 1h., 2h.) od počátku sedimentace. Z naměřených hodnot byly poté vytvořeny sedimentační křivky, jejichž tvar se blíží k exponenciální křivce (obr. 6-34). Sedimentační křivka vyjadřuje utážení vloček kalu za daný časový interval. Sedimentační křivky jednotlivých jíílů jsou uvedeny v příloze C.

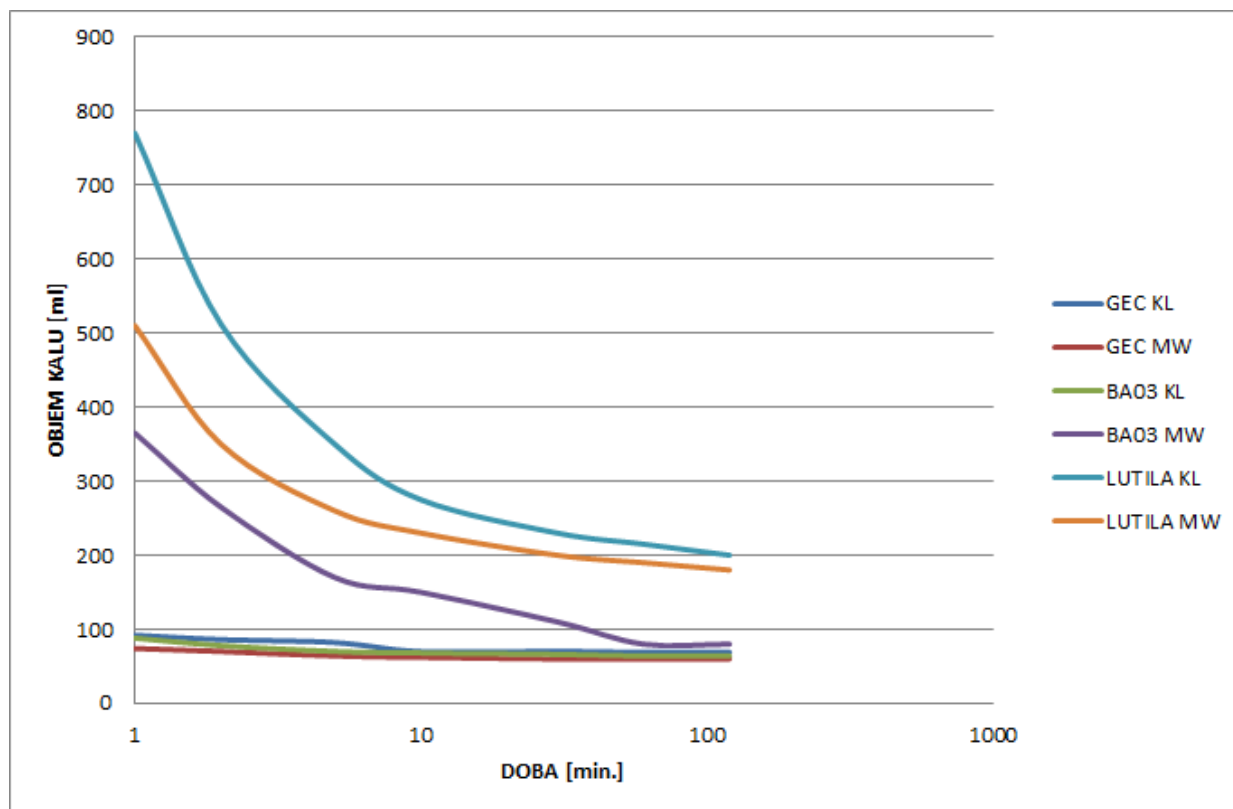
Podle hodnot objemů kalů po 2 hodinách od počátku sedimentace (tab. 6-13) je evidentní, že Lutila se liší od jííl GEC a bentonitu BA03 množstvím usazeného kalu. To je možné vysvětlit tak, že Lutila z mineralogického hlediska obsahuje Na-MMT, který zapříčiní její dobrou delaminaci (tzn. jííl v suspenzi po delaminaci neklesá ke dnu nádoby, ale zůstává dispergován). Po koagulaci odpadní voda obsahovala více jemných vloček, které se během

sedimentace téměř neusazovaly. Je možné konstatovat, že množství kalu v odpadní vodě bylo ovlivněno druhem mezivrstevního kationtu MMT, který také ovlivňuje delaminaci jílu.

Jíl	Metoda	Objem usazeného kalu po 1 minutě [ml]	Objem usazeného kalu po 2 hodinách [ml]
GEC	KL	92	69
	MW	74	60
LUTILA	KL	770	200
	MW	510	180
BA03	KL	88	64
	MW	365	80

Tab. 6-13 Objem usazeného kalu po 1 minutě a po 2 hodinách od počátku sedimentace.

Objem usazeného kalu v odpadní vodě závisí nejen na druhu jílu, ale také na metodě jejich delaminace (tab. 6-13, obr. 6-34). Mikrovlnnou aktivací jílu GEC a Lutily se snížil objem kalů v odpadní vodě v porovnání s klasickou delaminací. To ovšem neplatí u bentonitu BA03, jehož objem kalu se výrazně zvýšil. Tato skutečnost může odpovídat pravděpodobně vyššímu výskytu jemných vloček v odpadní vodě. Ty mohly být způsobeny dosažením lepší delaminací bentonitu BA03 za mikrovlnného působení.



Obr. 6 - 34 Sedimentační křivka jílu GEC, bentonitu BA03 a Lutily (KL - klasická delaminace, MW - mikrovlnná aktivace).

6.5.2 Chemická analýza

Pro posouzení znečištění vyčerené odpadní vody byla stanovena pouze *chemická spotřeba kyslíku, množství rozpuštěných a nerozpuštěných látek* ve vodě (tab. 6-14). *Obsah rozpuštěných uhlovodíků C10 až C40* ve vyčištěné vodě nebyl stanoven kvůli jejich nízké a neměnné hodnotě. To vyplývá z hodnot rozpuštěných uhlovodíků C10 až C40 v odpadní (tab. 6-12) a vyčištěné vodě technologii AKTIBENT (tab. 6-15).

- **Chemická spotřeba kyslíku (CHSK-Cr)**

Chemická spotřeba kyslíku je parametr, který udává množství kyslíku (v miligramech) potřebného k oxidaci organických a některých anorganických látek oxidačním činidlem v litru vody. Za oxidační činidlo byl použit dichroman draselný, proto označení CHSK-Cr. Hodnota CHSK-Cr odpadní vody byla 1460 mg/l (tab. 6-12). Po vyčištění odpadní vody se tato hodnota výrazně snížila u všech použitých jílu (tab. 6-14). Tento pokles způsobil nízký obsah organických a anorganických látek ve vyčerené vodě. Hodnota CHSK-Cr tedy závisí na obsahu organických a anorganických látek ve vodě. Čím větší množství těchto látek bude ve vodě, tím více se spotřebuje kyslíku na jejich oxidaci a hodnota CHSK-Cr poroste.

- **Nerozpuštěné látky (NL)**

Dalším důležitým parametrem je stanovení množství nerozpuštěných látek ve vyčerené vodě. Odpadní voda obsahovala 8900 mg/l nerozpuštěných látek (tab. 6-12), ovšem vyčištěním odpadní vody tato hodnota výrazně klesla pod 5,0 mg/l. Pouze u vody vyčištěné suspenzí bentonitu BA03 po mikrovlnné aktivaci byla hodnota NL pod 20 mg/l (tab. 6-14). Větší množství NL bylo pravděpodobně způsobeno neodfiltrovanou jemnou frakcí. Proto po filtraci měla voda u bentonitu BA03 žluto-hnědý zákal.

- **Rozpuštěné látky (RL)**

Chemickou analýzou bylo zjištěno, že množství RL ve vyčerené vodě výrazně vzrostl pouze u *bentonitu BA03* (tab. 6-14) v porovnání se vstupní analýzou odpadní vody (tab. 6-12). Nárůst RL byl způsoben vyplavením rozpustných solí (např. zbytek síranu hlinitého) z komerčního bentonitu BA03. Zvýšení množství RL bývá též označováno jako zasolení vody. Jelikož *jíl GEC a Lutila* jsou neupravené přírodní jíly, hodnoty RL vyčerené vody jsou nízké až téměř neměnné. Z toho vyplývá, že obsah RL poroste, bude-li jíl natrifikován nebo chemicky aktivován.

Ukazatel	Jednotka	GEC <i>Nejist.</i>		BA03 <i>Nejist.</i>		LUTILA <i>Nejist.</i>	
		KL	MW	KL	MW	KL	MW
CHSK-Cr	mg/l	26 ±15%	34 ±15%	33 ±15%	24 ±15%	36 ±15%	28 ±15%
RL 105 °C	mg/l	496 ±5%	476 ±5%	824 ±5%	1060 ±5%	488 ±5%	430 ±5%
NL 105 °C	mg/l	<5,0	<5,0	<5,0	<19,6 ±10%	<5,0	<5,0

Tab. 6-14 Chemická analýza laboratorně vyčištěné odpadní vody (KL – klasická delaminace, MW – mikrovlnná aktivace).

Kvalita vyčištěné vody byla určena z hodnot **CHSK-Cr a NL**. Oba tyto parametry výrazně po vyčištění odpadní vody klesly na rozdíl od hodnoty RL. Obecně platí, čím nižší hodnoty CHSK-Cr, NL a RL, tím kvalitněji je vyčištěná odpadní voda. Účinnost metod a zvolených jílu byla posouzena podle technologie AKTIBENT (tab. 6-15). Jedná se o průmyslovou metodu čištění odpadních vod využívající aktivovaný bentonit BA03, který je klasicky delaminován.

Ukazatel	Jednotka	LOUNY 240314B <i>Nejist.</i>
pH		8,41 ± 0,1
CHSK-CR	mg/l	14 ± 15%
RL 105 °C	mg/l	1310 ± 5%
NL 105 °C	mg/l	<5,0
Uhlovodíky C10-C40	mg/l	<0,10

Tab. 6-15 Chemická analýza vyčištěné odpadní vody technologií AKTIBENT. Zdroj [32]

Průmyslová technologie AKTIBENT se vyznačuje vyšším obsahem RL ve vyčištěné odpadní vodě jako laboratorně delaminovaný bentonit BA03 a menším množstvím organických a anorganických látek ve vyčištěné odpadní vodě (CHSK-Cr). Nízká hodnota CHSK-Cr mohla být ovlivněna delší dobou delaminace. Laboratorně byly potvrzeny dobré výsledky vyčištěné odpadní vody bentonitem BA03. Nicméně aplikací jílu GEC a Lutily bylo dosaženo podobných výsledků čištění jako u bentonitu BA03, ovšem za téměř neměnného obsahu RL ve vyčištěné odpadní vodě.

Porovnáním parametrů vyčištěné odpadní vody technologií AKTIBENT (tab. 6-15) a metodou mikrovlnné aktivace jílu (tab. 6-14) je možné konstatovat, že **suspenze jílu aktivovaná působením mikrovlnného záření po dobu 30 minut má stejnou čistící schopnost jako tato suspenze klasicky delaminovaná ve vodě po dobu 24 hodin. Mikrovlny umožní vynechat dlouhodobý proces klasické delaminace při přípravě čistících prostředků (suspenzí jílu).**

Je třeba poznamenat, že kal bývá posuzován podle vyluhovatelnosti ropných látek C10 až C40 z hlediska uložení kalu na skládku a ochrany přírody. Je známo, že kal z technologického procesu AKTIBENT (bentonitu BA03) se nevyluhuje a lze ho označit za stabilní. Navzdory tomu, že jíl GEC dosáhl dobrých výsledků z hlediska objemu usazeného kalu, není možné prohlásit, je-li kal stabilní či nikoliv. Pro posouzení stability by se musely dopracovat testy vyluhování kalu na ropné látky C10 až C40.

7 Závěr

7.1 Mikrovlnná pohltivost/aktivace minerálních materiálů v tuhém stavu

Cílem bylo ověření hypotézy, zdali minerální materiály v tuhém stavu mají schopnost absorbovat mikrovlnné záření a zda je možná jejich mikrovlnná aktivace.

Na základě provedené studie bylo zjištěno, že:

- a) Minerální materiály v přirozeném stavu a v dehydratovaném stavu po mikrovlnném působení zvýšily více či méně svou teplotu.
- b) TG analýzou bylo prokázáno, že se na absorpci mikrovlnného záření podílí voda (ve formě volné a vázané).
- c) Podle XRD analýzy nelze minerální materiály v přirozeném tuhém stavu mikrovlnně aktivovat.

7.2 Mikrovlnná aktivace jílu ve vodní suspenzi s využitím při čištění odpadních vod

Cílem bylo porovnat účinnost mikrovlnné aktivace a klasické delaminace bentonitu BA03, jílu GEC a LUTILY při čištění odpadních vod znečištěných ropnými látkami s technologií AKTIBENT. Následně byl porovnán průmyslový bentonit BA03 s jílem GEC a LUTILOU.

Chemickou analýzou vyčištěné odpadní vody a sedimentací bylo prokázáno, že:

- **Bentonit BA03** laboratorně klasickou delaminací dosahuje podobných výsledků jako technologie AKTIBENT a zároveň splňuje podmínku malého objemu usazeného kalu v odpadní vodě. *Mikrovlnnou aktivací* se mírně zhoršila kvalita vyčištěné odpadní vody zejména v obsahu NL a zároveň se zvýšil objem usazeného kalu v odpadní vodě.
- **Jíl GEC** (jak po klasické delaminaci, tak po mikrovlnné aktivaci) **dosahuje srovnatelné kvality vyčištěné odpadní vody jako průmyslově používaný bentonit BA03, ale s neměnným obsahem RL ve vodě. Z hlediska objemu usazeného kalu v odpadní vodě dosahuje stejných a mírně lepších výsledků než bentonit BA03. Lze jej proto označit za plnohodnotnou náhradu bentonitu BA03, čímž bylo nalezeno nové využití tohoto jílu.**
- **Lutyla** dosahuje podobně jako jíl GEC stejné kvality vyčištěné odpadní vody. Od možnosti využití Lutily pro čištění odpadních vod odrazuje velký objem usazeného kalu v odpadní vodě.
- Obecně lze říci, že minerální materiály typu MMT nebo směsi jílových minerálů lze použít jako čisticí prostředky pro odpadní vody.
- **Mikrovlnnou aktivací je možné nahradit klasickou delaminaci jílu při dosažení obdobných výsledků čištění zaolejovaných odpadních vod a to za kratší dobu - 30 minut mikrovlnné aktivace oproti 24 hodinám klasické delaminace.**

Seznam literatury

- [1] KAPPE, C. Oliver, DALLINGER, Doris a MURPHREE, S. Shaun. *Practical Microwave Synthesis for Organic Chemists: Strategies, Instruments, and Protocols*. Weinheim: Wiley-VCH, © 2009. ISBN 978-3527320974.
- [2] VRBOBÁ, Miroslava, JELÍNKOVÁ, Helena, GAVRILOV, Petr. *Úvod do laserové techniky* [online]. Praha: Vydavatelství ČVUT, 1994 [cit. 5. 1. 2014]. ISBN 80-01-01108-9. Dostupné z: <http://people.fjfi.cvut.cz/sulcjan1/ult/ulat.pdf>
- [3] JAVORSKIJ, B. M., SELEZNĚV, JU. A. *Přehled elementární fyziky*. Přeložil a doplnil prof. RNDr. M. BRDIČKA. Praha: SNTL, ©1989. ISBN 80-03-00184-6
- [4] HÁJEK, Milan. Mikrovlny v akci [online]. Praha: Ústav chemických procesů AV ČR [cit. 23. 1. 2014]. Dostupné z: <http://archiv.otevrena-veda.cz/users/Image/default/C2Seminare/MultiObSem/112.pdf>
- [5] WAISSER, Karel, POUR, Milan. *Organická chemie II*. Praha: Karolinum, ©2003. ISBN 80-246-0703-4
- [6] Interakce elektromagnetického záření s látkou. In: *CEM* [online]. ©2011 CEM Corporation [cit. 23.6.2014]. Dostupné z: www.cem.com/page130.html
- [7] Dinesh, Agrawal. *Microwave Sintering of Ceramics, Composites and Metallic Materials, and Melting of Glasses* [online]. April 2006, [cit. 5.3. 2014]. Dostupné z: www.mri.psu.edu/faculty/agrawal/media/141.pdf
- [8] REMYA, Neelancherry, LIN, Jih-Gaw. Current status of microwave application in wastewater treatment—A review. *Chemical Engineering Journal* [online]. February 2011, **166**(3), 797-813 [cit. 23.9 2013] ISSN 1385-8947. Dostupné prostřednictvím Science Direct z: doi:10.1016/j.cej.2010.11.100.
- [9] DUCHEK, Petr, ŠMÍDOVÁ, Hana. *Chemie*. 1. vyd. Plzeň: ZČU, ©2007. 118 s. ISBN: 978-80-7043-587-8
- [10] CHANDRASEKARAN, S., RAMANATHAN, S., BASAK, T. Microwave food processing—A review. *Food Research International* [online]. June 2013, **52**(1), 243-261 [cit. 20.9 2013] ISSN 0963-9969. Dostupné prostřednictvím Science Direct z: doi:10.1016/j.foodres.2013.02.033
- [11] HORÁK, Z., KRUPKA, F. *Fyzika: Příručka pro vysoké školy technického směru*. Praha: SNTL/ALFA, ©1976. sv.2. ISBN: 04-011-76

[12] ÚSTAV CHEMICKÝCH PROCESŮ AKADEMIE VĚD ČR. Způsob chemické depolymerace odpadního polyethylentereftalátu. Průvodci: Milan Hájek, Jiří Sobek, Jaroslav Brustman. Česká republika. Patentový spis CZ 299908 B6. 13. 7. 2007.

[13] Ústav chemických procesů AV ČR a Odbor mediální komunikace Kanceláře AV ČR. Unikátní technologie recyklace PET obalů míří do výroby. In: Akademie Věd České Republiky [online]. 23. 5. 2014 [cit. 17. 6. 2014]. Dostupné z: www.cas.cz/sd/novinky/hlavni-stranka/2014/140325-unikatni-technologie-recyklace-pet-obalu-miri-do-vyroby.html

[14] MEREDITH, Roger. *Engineers' Handbook of Industrial Microwave Heating*. London: IEE, ©1998. 363 s. ISBN: 0-85296-916-3

[15] Sosa, Navarro Estanslao. Electron tube. In: Encyclopedia Britannica [online]. Poslední změna 7. 5. 2014 [cit. 13.5.2014]. Dostupné z: www.britannica.com/EBchecked/topic/183692/electron-tube/34313/Magnetrons#

[16] Vollmer, Michael. Physics of the microwave oven. *IOP SCIENCE* [online]. 2004, **39**(1) [cit. 19. 11. 2013]. Dostupné z: www.sfu.ca/phys/346/121/resources/physics_of_microwave_ovens.pdf

[17] WEISS, Zdeněk, KUŽVART, Miloš. *Jílové minerály, jejich nanostruktura a využití*. Praha: Karolinum, ©2005. 279 s. ISBN 80-246-0868-5

[18] JELÍNEK, Petr. *Slévárenské formovací směsi II. část. Pojivové soustavy formovacích směsí*. Ostrava: VŠB-Technická univerzita Ostrava, ©1996. 180 s. ISBN 80-7078-326-5

[19] DLOUHÝ, Jaromír. *Příprava nových nanokompozitních systémů typu jíl-polymer*. Plzeň, 2008/2009. Diplomová práce. Západočeská univerzita v Plzni. Fakulta Strojní. Vedoucí práce Petr DUCHEK.

[20] BURLAKOVA, E. B., SHILOV, A. E., VARFOLOMEEV, S. D., ZAIKOV, G. E. *Chemical and biological kinetics new horizons*. Volume 1: Chemical kinetics [online]. Boston: CRC Press, ©2005 [cit. 6. 6. 2014]. ISBN 90-6764-430-7. Dostupné z: http://books.google.cz/books?id=iVdiAgAAQBAJ&dq=isbn+90-6764-430-7&hl=cs&source=gbs_navlinks_s

[21] GREGOR, M., ČÍČEL, B. *Bentonit a jeho využitie*. Bratislava: Vydavateľstvo Slovenskej Akadémie Vied, ©1969. 395 s.

[22] MIKŠOVSKÝ, František. Bentonit a příprava bentonitových formovacích směsí. In: *Bentonity pro slévárenství*. Ústí nad Labem: Dům techniky ČSVTS, 1998, 131 s.

- [23] Hydratace kationtů. In: *Výzkum metod a postupů pro seznámení veřejnosti s prací výzkumného pracovníka prostřednictvím informačních technologií* [online]. ©2014 VIT [cit. 10. 2. 2014]. Dostupné z: http://www.umel.feec.vutbr.cz/vit/index.php?option=com_content&view=article&id=367:sl-nad-zlato&catid=78:pro-zakladni-koly&Itemid=91
- [24] VÁVRA, Václav, LOSOS, Zdeněk. Fylosilikáty. In: *Multimediální studijní texty z mineralogie* [online]. 11.1. 2007 [cit. 20. 3. 2014]. Dostupné z: <http://is.muni.cz/do/1499/el/estud/prif/ps09/9045979/web/kapitola7/13.html>
- [25] SVOBODA, Josef. *Encyklopedický slovník geologických věd*. 1 vydání. Praha: Acadmia, 1983. 916 s. sv. 1, A-M.
- [26] ZHANG, Y., LIU, O., XIANG, J., ZHANG, S., FROST, Ray, L. Insight into morphology and structure of different particle sized kaolinites with same origin. *Journal of Colloid and Interface Science* [online]. 2014, 426, 99-106 [cit. 5. 6. 2014]. ISSN 0021-9797. Dostupné prostřednictvím Science Direct z: doi.org/10.1016/j.jcis.2014.03.057.
- [27] LB Minerals. *Mineralogický a geochemický rozbor vzorků jílu GE*. Soukromé sdělení. 29. 1. 2014.
- [28] WEIHONG, Xue, HONGPING, He, JIANXI, Zhu, PENG, Yuan. FTIR investigation of CTAB-AL-montmorillonite complexes. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* [online]. 2007, 67, 1030-1036 [cit. 5. 6. 2014]. ISSN 1386-1425. Dostupné prostřednictvím Science Direct z: doi.org/10.1016/j.saa.2006.09.024.
- [29] KERAMOST [online]. Bezpečnostní list- bentonite BA03. 2008. [cit. 3. 4. 2014]. Dostupné z: www.keramost.cz/dokumenty/bl-bentonit-ba-03-cz.pdf
- [30] KERAMOST [online]. *Bezpečnostní list-bentonit aktivovaný*. 2008. [cit. 3. 4. 2014]. Dostupné z: www.keramost.cz/dokumenty/bl-bentonit-aktivovany-cz.pdf
- [31] TRUEX, T. J., HAMMERLE, R.H., ARMSTRONG, R. A. The thermal decomposition of aluminium sulfate. *Thermochimica Acta* [online]. 1977, 19(3), 301-304 [cit. 1. 6. 2014]. Dostupné prostřednictvím Science Direct z: [doi.org/10.1016/0040-6031\(77\)80005-1](https://doi.org/10.1016/0040-6031(77)80005-1).
- [32] NET4GAS. *Analytický protokol odpadní vody – vzorek Louny*. Vyhotovitel AQUATEST. 28. 3. 2014.
- [33] ŽÁČEK, Ladislav. *Chemické a technologické procesy úpravy vody*. Praha: SNTL, ©1981. 269 s.

Seznam obrázků

Obr. 2-1	Elektromagnetické spektrum	12
Obr. 2-2	Elektromagnetická vlna	12
Obr. 2-3	Interakce elektromagnetických záření s látkou.....	13
Obr. 2-4	Průběh konvenčního a mikrovlnného ohřevu	14
Obr. 2-5	Vzájemné působení mikrovln s rozdílnými materiály.....	15
Obr. 2-6	Průběh dipólové polarizace	16
Obr. 2-7	Průběh iontové vodivosti	16
Obr. 2-8	Schéma iontové vodivosti.....	16
Obr. 2-9	Dielektrické vlastnosti vody jako funkce teploty a frekvence.....	18
Obr. 2-10	Popis mikrovlnné trouby	19
Obr. 2-11	Popis magnetronu	20
Obr. 2-12	Mikrovlnná sklářská pec.....	21
Obr. 3-13	Tetraedrická síť znázorněna prostřednictvím idealizovaných čtyřstěnů a v polyedrickém zobrazení	24
Obr. 3-14	Oktaedrická síť v atomárním a polyedrickém zobrazení.....	24
Obr. 3-15	Idealizovaná trioktaedrická a dioktaedrická síť	25
Obr. 3-16	Polyedrické zobrazení vrstvy 1:1	25
Obr. 3-17	Polyedrické zobrazení vrstvy 2:1	25
Obr. 3-18	Spojení dvou tetraedrických sítí	26
Obr. 3-19	Struktura montmorillonitu	26
Obr. 3-20	Hydratační obal kationtu	27
Obr. 3-21	Schématické uspořádání monovrstvy a dvou vrstev vody.....	27
Obr. 3-22	Struktura kaolinitu	29
Obr. 5-23	Mikrovlnný reaktor MWG1k-10	34
Obr. 5-24	Exsikátor.....	34
Obr. 5-25	Umístění krystalizační misky	34
Obr. 5-26	Aparatura v mikrovlnném reaktoru PANASONIC	35
Obr. 5-27	TG křivky Cloisitu Na	38
Obr. 6-28	Mikrovlnný reaktor PANASONIC s chladičem.....	42
Obr. 6-29	Sestavená aparatura	42
Obr. 6-30	Odpadní voda.....	44
Obr. 6-31	Hrubé vločky	44
Obr. 6-32	Zatížení vloček	44
Obr. 6-33	Průběh sedimentace v Imhoffových válců.....	45
Obr. 6-34	Sedimentační křivka jílu GEC, bentonitu BA03 a Lutily.....	46

Seznam tabulek

Tab. 2-1	Porovnání elektromagnetických záření.....	13
Tab. 2-2	Ztrátový činitel různých rozpouštědel.....	17
Tab. 2-3	Penetrační hloubka materiálů.....	18
Tab. 4-4	Přehled použitých minerálních materiálů	30
Tab. 4-5	Chemické složení Sabenilu	32
Tab. 4-6	Chemické složení Lutily	32
Tab. 5-7	Parametry MWG1k-10.....	34
Tab. 5-8	Naměřené teploty minerálních materiálů v přirozeném stavu	36
Tab. 5-9	Vlhkost minerálních materiálů.....	36
Tab. 5-10	Naměřené teploty minerálních materiálů v dehydratovaném stavu.....	37
Tab. 5-11	Mezivrstevní vzdálenost d_{001} minerálních materiálů	40
Tab. 6-12	Chemická analýzy zaolejované odpadní vody	43
Tab. 6-13	Objem usazeného kalu po 1 minutě a po 2 hodinách od počátku sedimentace ..	46
Tab. 6-14	Chemická analýza laboratorně vyčištěné odpadní vody	47
Tab. 6-15	Chemická analýza vyčištěné odpadní vody technologií AKTIBENT	48

GRAFICKÁ PŘÍLOHA

Seznam příloh:

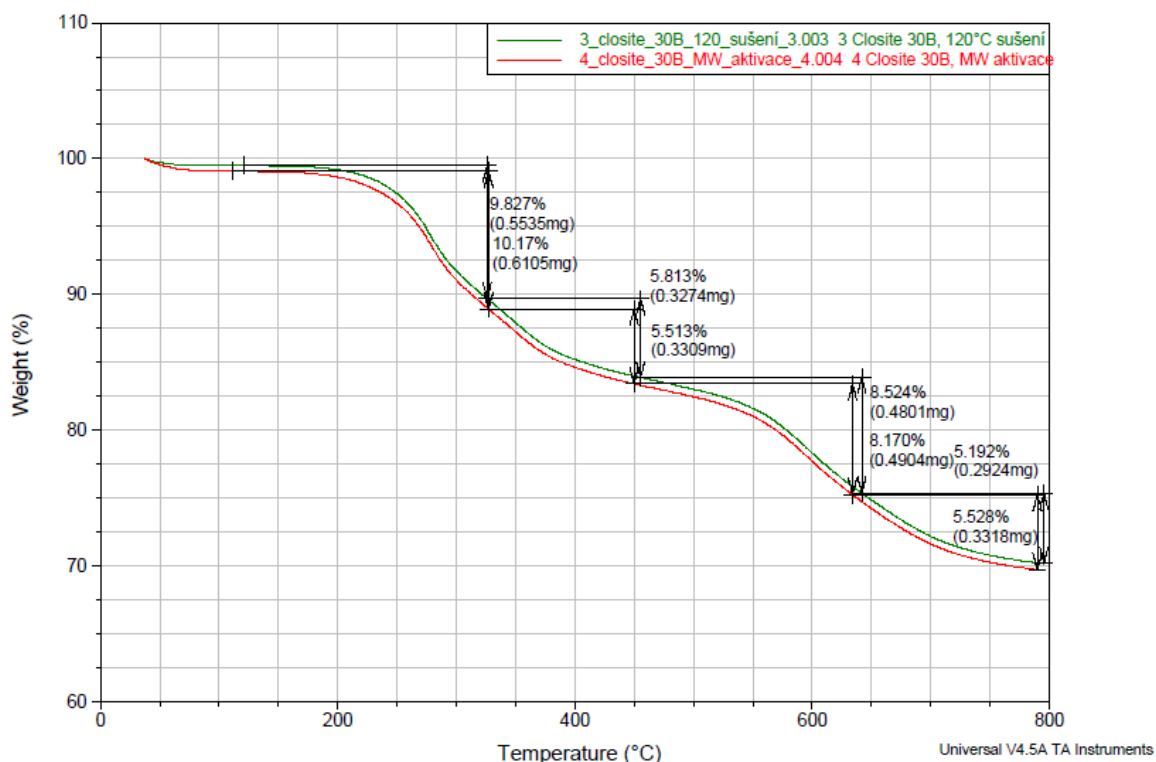
Příloha A: Termogravimetrické křivky jílu a jílových minerálů

Příloha B: Difraktogramy

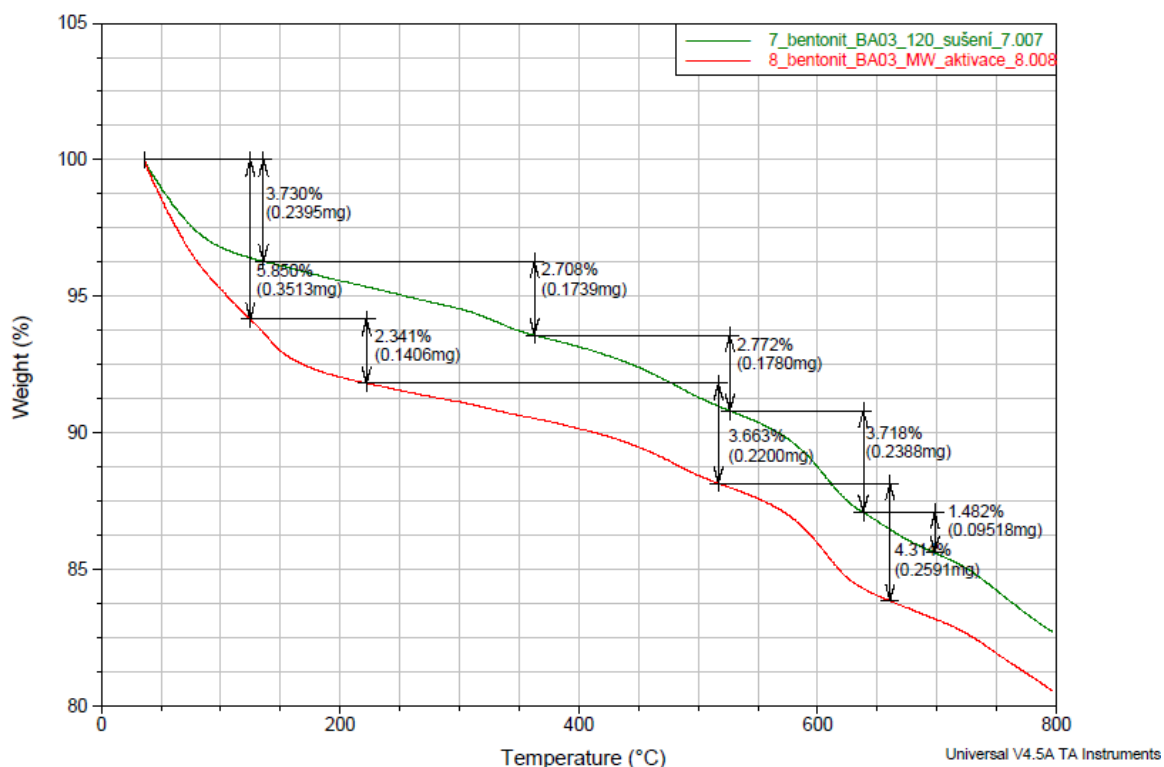
Příloha C: Sedimentační křivky

Volně vložené: Protokol o zkouškách č. 2592/14, č. 1736/14 ()

Příloha A

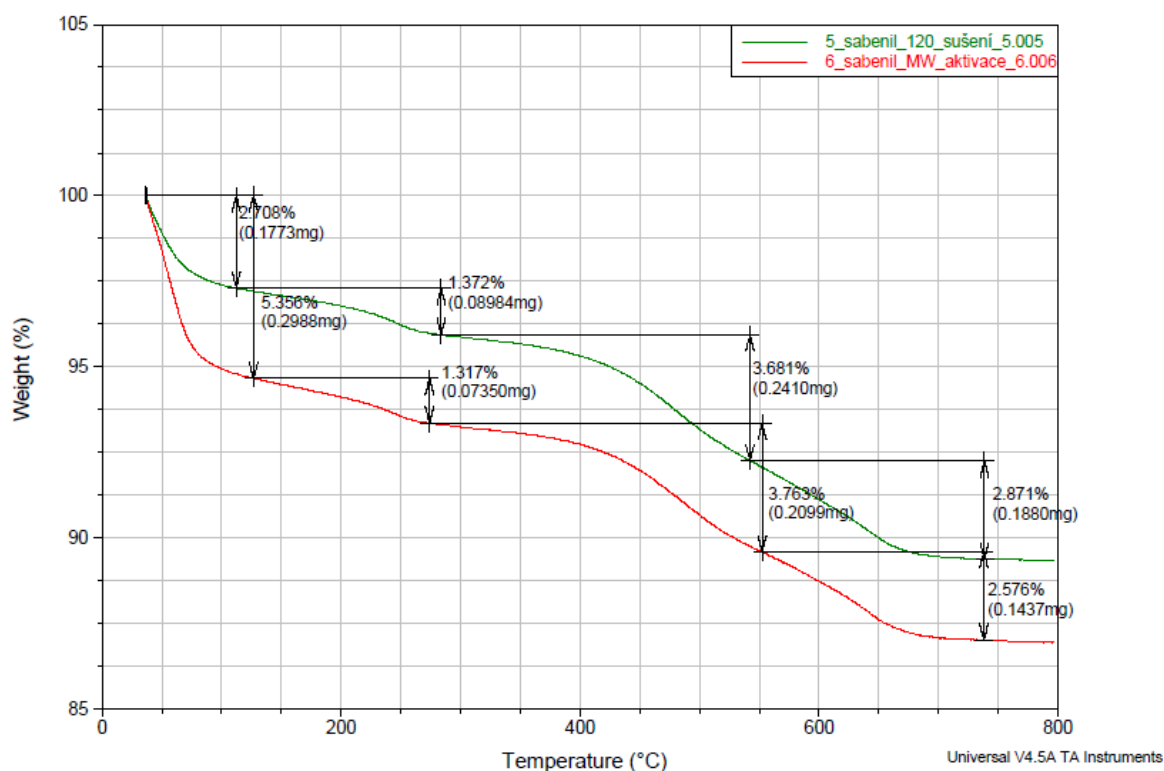


Obr. A1 TG křivky Cloisitu 30B (červená křivka – v přirozeném stavu, zelená křivka – v dehydratovaném stavu).

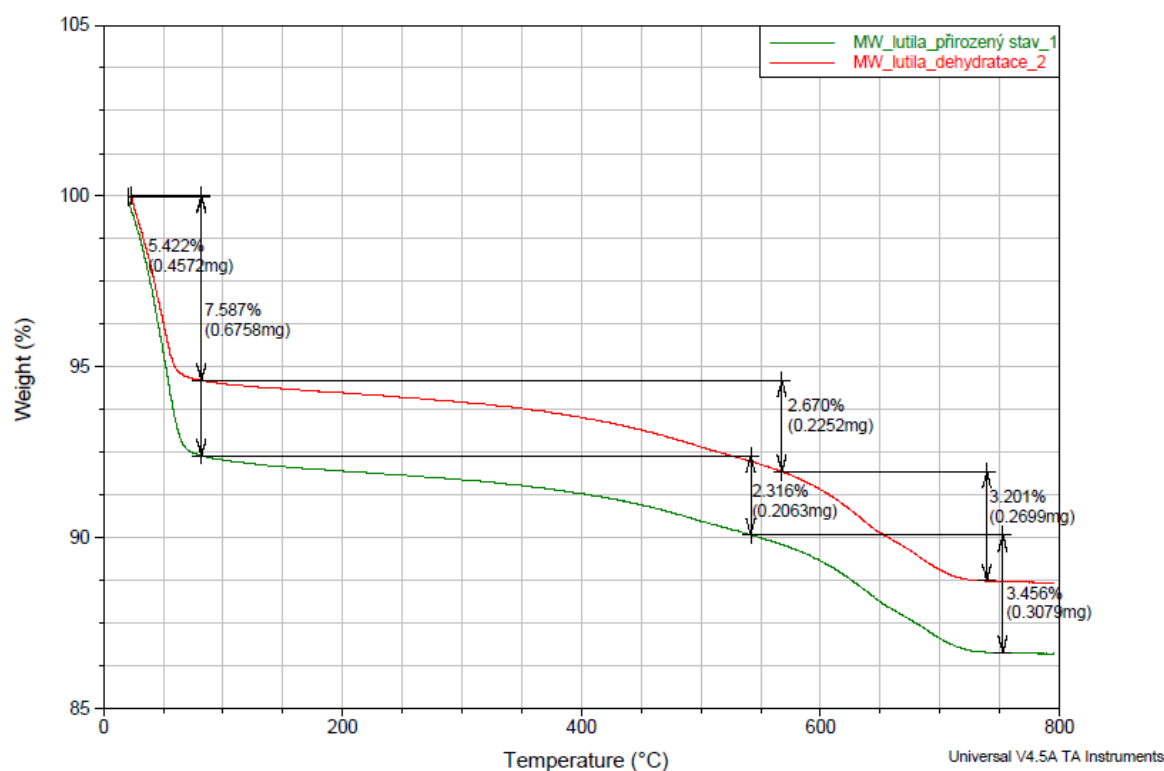


Obr. A2 TG křivky Bentonitu BA03 (červená křivka – v přirozeném stavu, zelená křivka – v dehydratovaném stavu).

Příloha A

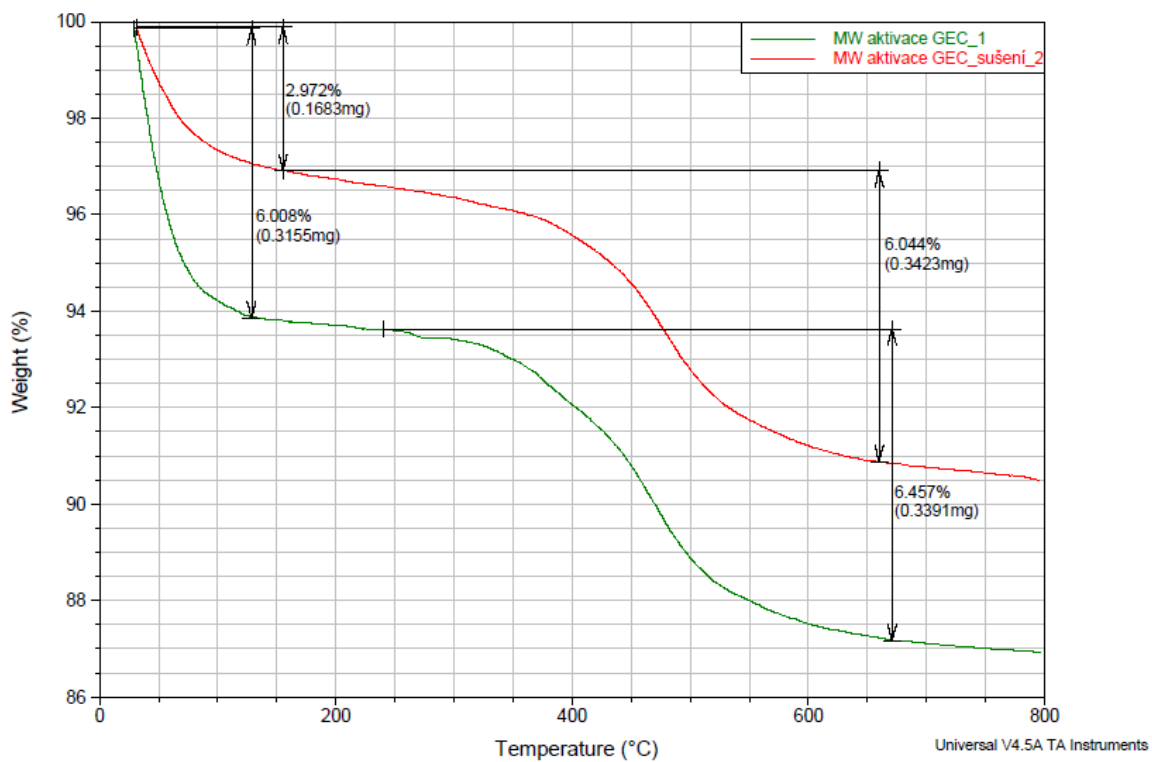


Obr. A3 TG křivky Sabenilu (červená křivka – v přirozeném stavu, zelená křivka – v dehydratovaném stavu).



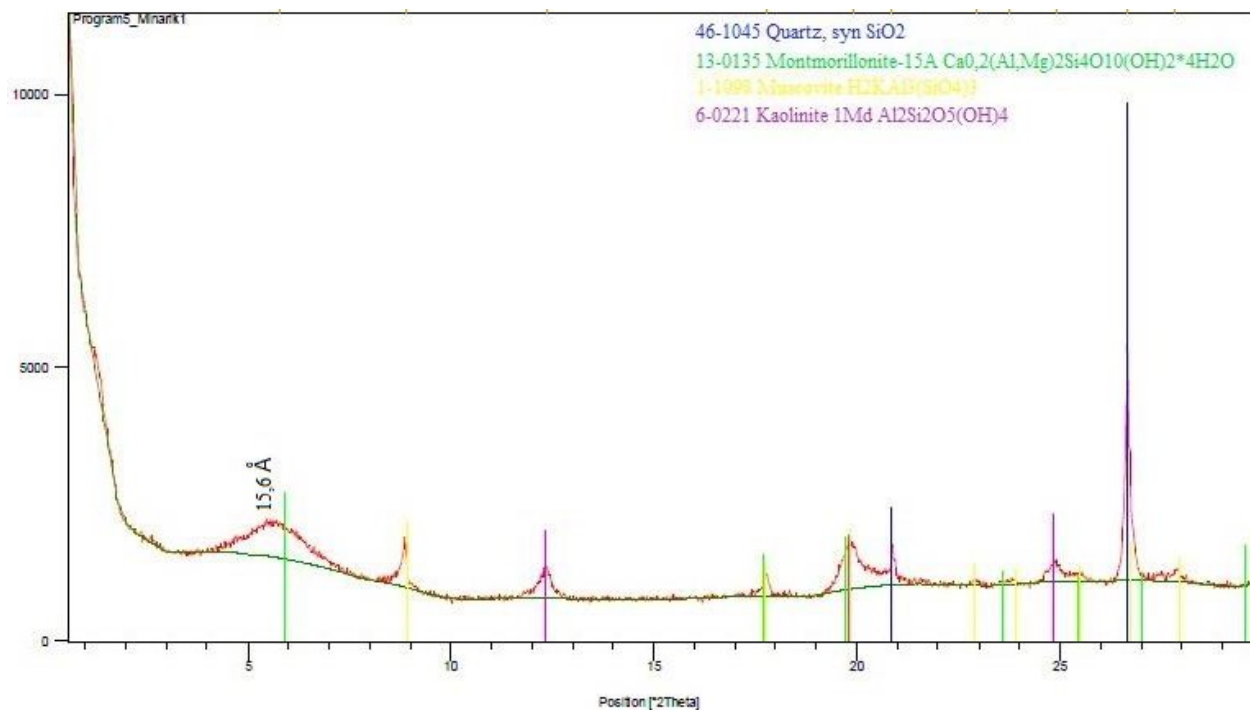
Obr. A4 TG křivky Lutily (zelená křivka – v přirozeném stavu, červená křivka – v dehydratovaném stavu).

Příloha A

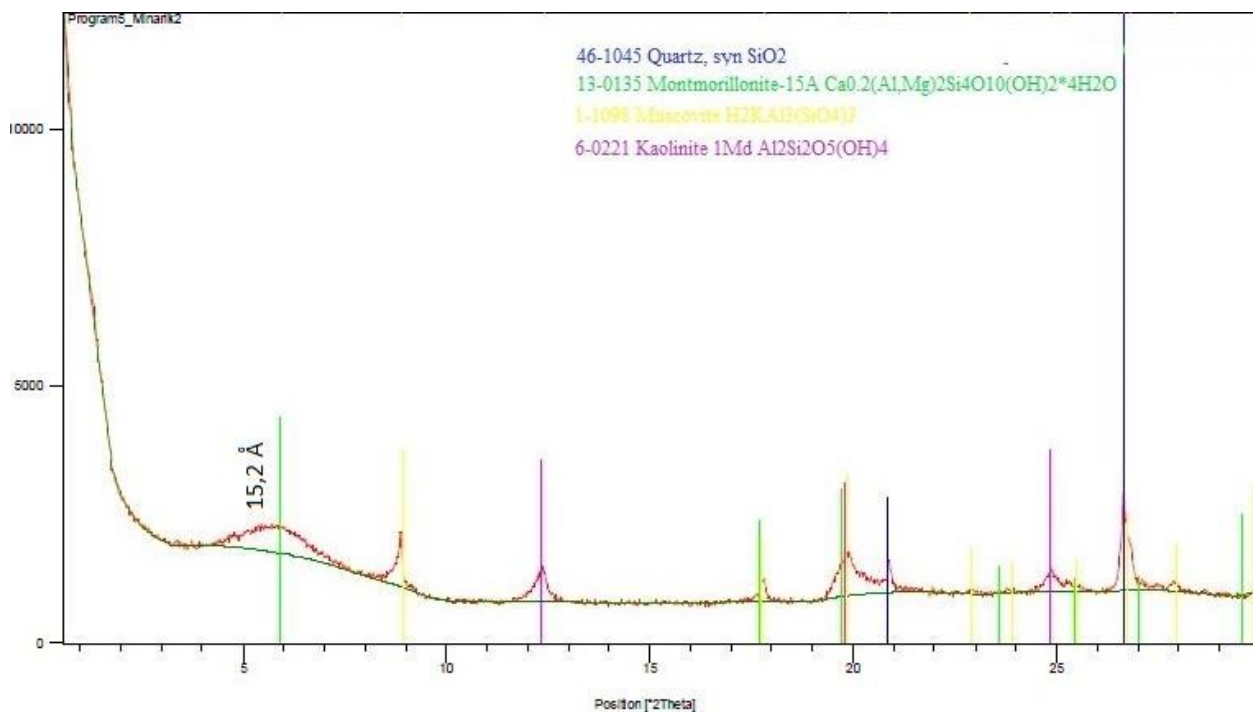


Obr. A5 TG křivky GEC (zelená křivka – v přirozeném stavu, červená křivka – v dehydratovaném stavu).

Příloha B

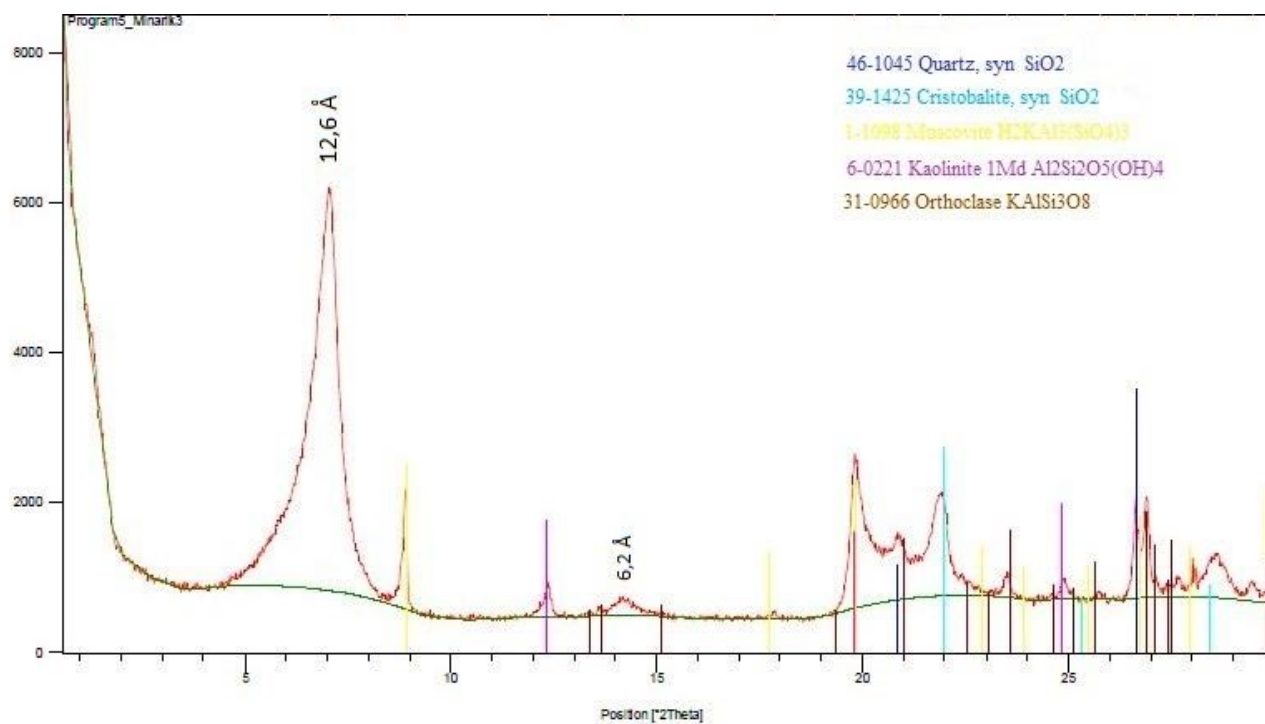


Obr. B1 Difraktogram jílu GEC v přirozeném stavu s popisem fází.



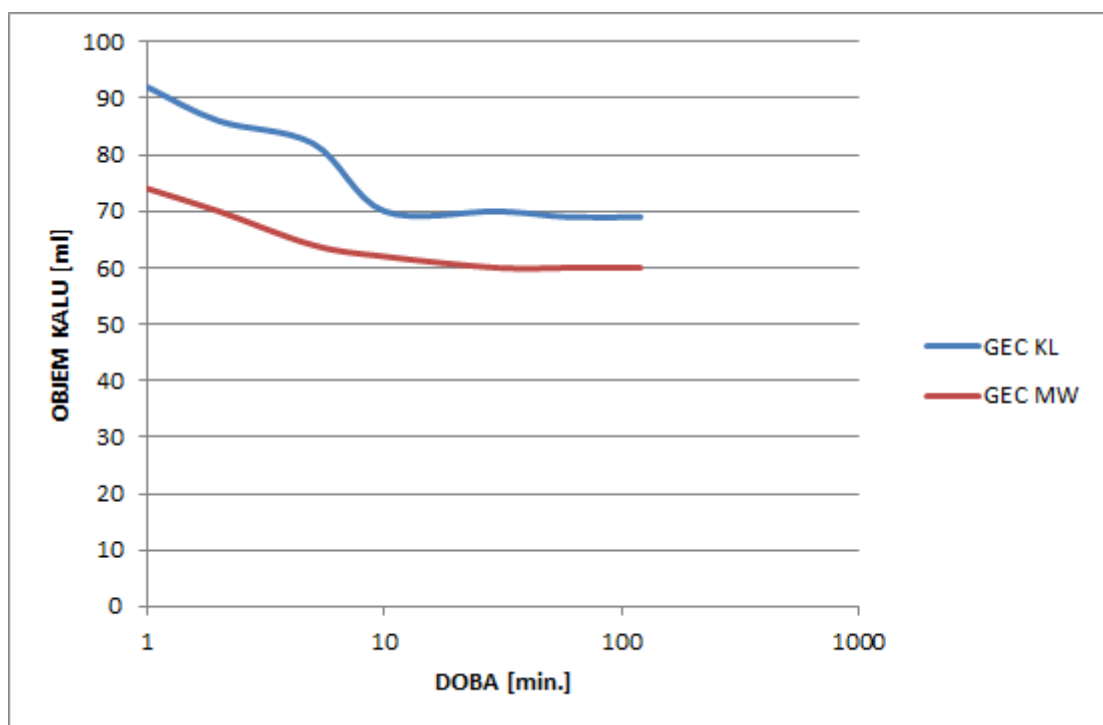
Obr. B2 Difraktogram jílu GEC po mikrovlnné působení s popisem fází .

Příloha B

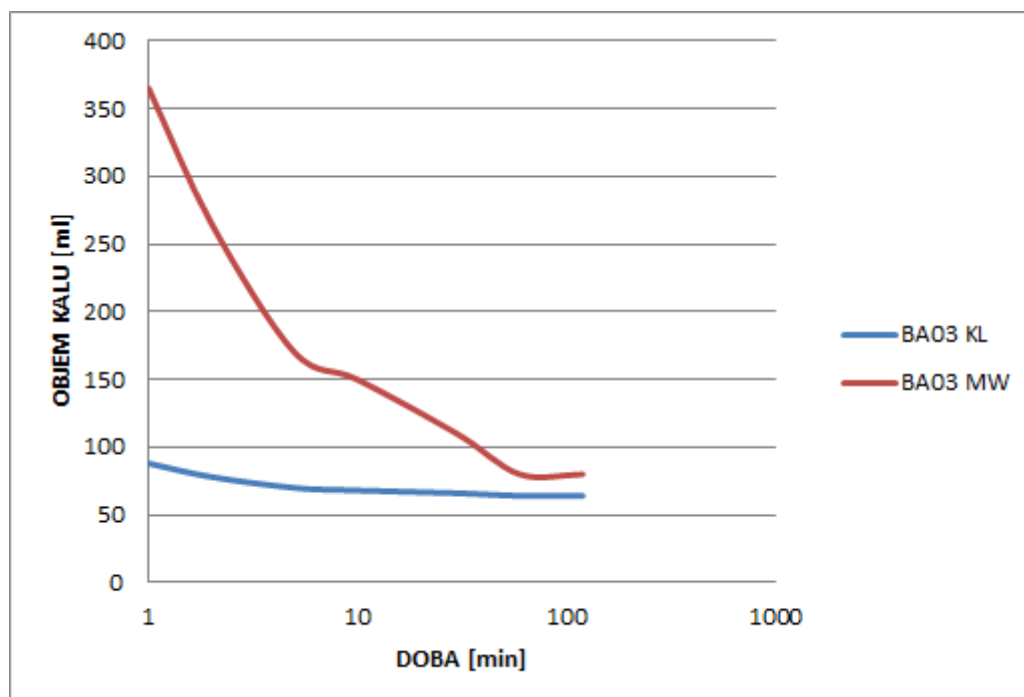


Obr. B3 Difraktogram Cloisitu Na po mikrovlnném působení s popisem fází.

Příloha C

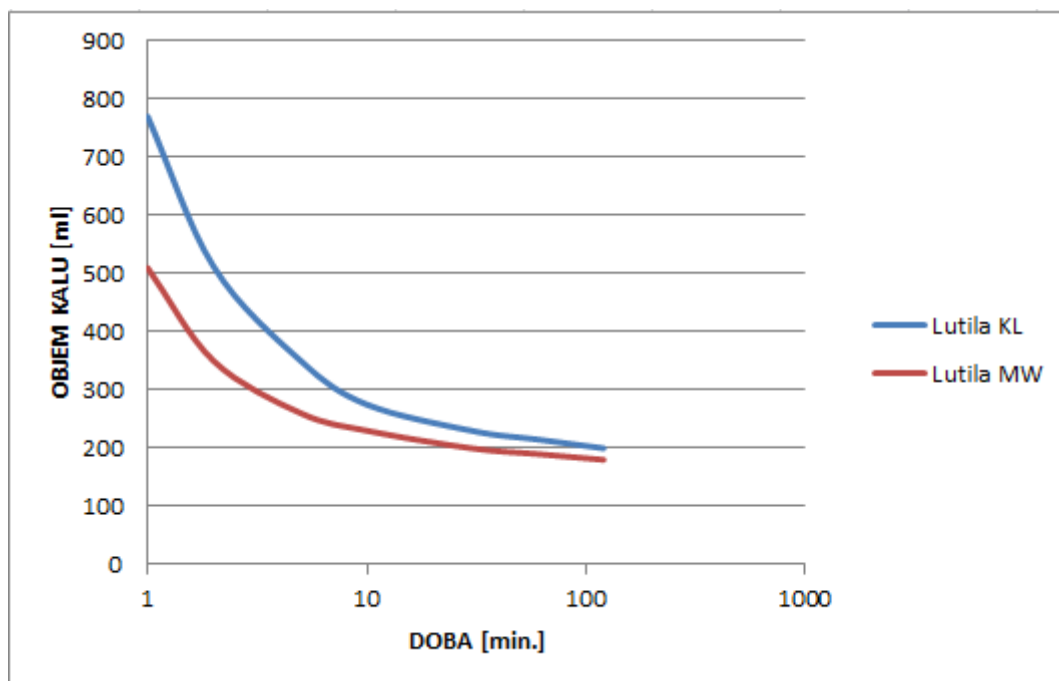


Obr. C1 Sedimentační křivka jíl GEC (modrá křivka – klasická delaminace, červená křivka – mikrovlnná aktivace).



Obr. C2 Sedimentační křivka bentonitu BA03 (modrá křivka – klasická delaminace, červená křivka – mikrovlnná aktivace).

Příloha C



Obr. C3 Sedimentační křivka Lutily (modrá křivka - klasické delaminace, červená křivka - mikrovlnná aktivace).