



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

**HYDRATACE OXIDU HOŘEČNATÉHO V POLOPÁLENÉM
DOLOMITU**

HYDRATION PROCESS OF MAGNESIUM OXIDE FROM PARTLY CALCINED DOLOMITE

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Michal Tišnovský

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

prof. Ing. Petr Ptáček, Ph.D.

BRNO 2019

Zadání bakalářské práce

Číslo práce: FCH-BAK1350/2018 Akademický rok: 2018/19
Ústav: Ústav chemie materiálů
Student: **Michal Tišnovský**
Studijní program: Chemie a chemické technologie
Studijní obor: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů
Vedoucí práce: **prof. Ing. Petr Ptáček, Ph.D.**

Název bakalářské práce:

Hydratace oxidu hořečnatého v polopáleném dolomitu

Zadání bakalářské práce:

- 1) Studium průběhu tepelného rozkladu (kalcinace) dolomitu.
- 2) Určení fázového složení a vlastností produktů kalcinace.
- 3) Studium průběhu hydratace oxidu hořečnatého.

Termín odevzdání bakalářské práce: 24.5.2019:

Bakalářská práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu. Toto zadání je součástí bakalářské práce.

Michal Tišnovský
student(ka)

prof. Ing. Petr Ptáček, Ph.D.
vedoucí práce

doc. Ing. František Šoukal, Ph.D.
vedoucí ústavu

V Brně dne 31.1.2019

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
děkan

Abstrakt

Tato bakalářská práce se zabývá studiem polopáleného dolomitu, jeho tepelným rozkladem (kalcinací) a přípravou směsi hydroxidu hořečnatého a uhličitanu vápenatého srážením. Na začátku experimentální části je vzorek dolomitové suroviny charakterizován. Je zjištěna jeho vlhkost, obsah podvojného uhličitanu vápenato-hořečnatého a dalších uhličitanů. Druhá část se zabývá studiem průběhu výpalu, ve které byl zjištěn vhodný interval teploty kalcinace. Vyšetřením průběhu rozpouštění dolomitu v kyselině chlorovodíkové byla zjištěna kinetika reakce. Pro srážení byla použita metoda založená na povaření suspenze dolomitu v roztoku kyseliny chlorovodíkové pod zpětným chladičem. Produktem srážení byl v tomto případě uhličitan hořečnatý v modifikaci aragonitu.

Klíčová slova

Polopálený dolomit, kalcinace, hydratace, srážení

Abstract

This bachelor thesis deals with the study of half-burnt dolomite, its thermal decomposition (calcination) and preparation of a mixture of magnesium hydroxide and calcium carbonate by precipitation. At the beginning of the experimental part, the dolomite material sample is characterized. Its moisture content, double magnesium carbonate content and other carbonates are found. The second part deals with the study of the burning process in which a suitable interval of thermal treatment temperature was found. The investigation of the dissolution of dolomite in hydrochloric acid revealed the reaction kinetics. For precipitation, a method based on boiling a dolomite suspension in a hydrochloric acid solution under reflux, was used. The precipitation product in this case was magnesium carbonate in the modification of aragonite.

Key words

Half-burned dolomite, calcination, hydration, precipitation

TIŠNOVSKÝ, Michal. *Hydratace oxidu hořečnatého v polopáleném dolomitu*. Brno, 2019. Dostupné také z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/116484>. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav chemie materiálů. Vedoucí práce Petr Ptáček.

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracoval samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citoval. Bakalářská práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího bakalářské práce a děkana FCH VUT.

V Brně, 22.května 2019

.....

Michal Tišnovský

Poděkování

Tímto bych chtěl poděkovat vedoucímu bakalářské práce prof. Ing. Petr Ptáček, Ph.D. za odbornou spolupráci, rady, připomínky, pomoc a trpělivost při realizaci této bakalářské práce.

Obsah

1	Úvod	8
2	Teoretická část	9
2.1	Minerál	9
2.2	Hornina	10
2.3	Strukturní a texturní znaky	11
2.4	Výskyt dolomitů	11
2.5	Vznik dolomitů	12
2.6	Chemické složení, stopové prvky, izotopy, inkluze	15
2.7	Dedolomitizace	15
3	Experimentální část	16
3.1	Stanovení vlhkosti a ztráty žháním	16
3.1.1	Stanovení vlhkosti	16
3.1.2	Stanovení ztráty žháním	17
3.2	Stanovení uhličitánů na vápnoměru dle Janka	17
3.3	TG-DTA a EGA	18
3.4	Kvantitativní analýza s použitím rentgenové práškové difrakce	19
3.5	Infračervená spektroskopie	19
3.6	Studium průběhu kalcinace	20
3.6.1	Příprava vzorků kalcinované dolomitové suroviny	20
3.6.2	Určení množství nerozloženého uhličitánu	20
3.6.3	Reaktivita kalcinátu	20
3.6.4	Srážení $Mg(OH)_2$ z polopáleného dolomitu	21
3.7	Příprava směsi $Mg(OH)_2$ a $CaCO_3$ srážením	21
3.7.1	Kinetika rozpouštění dolomitu v kyselině chlorovodíkové	22
3.7.2	Příprava vzorku pro srážení	23
3.7.3	Srážení $Mg(OH)_2$ a $CaCO_3$ za konstantního pH	24
4	Výsledky a diskuze	25
4.1	Složení a vlastnosti vzorku dolomitové suroviny	25
4.1.1	Stanovení vlhkosti a ztráty žháním	25
4.1.2	Stanovení uhličitánů na vápnoměru dle Janka	26
4.1.3	Termická analýza	27
4.1.4	Kvantitativní fázový rozbor	31
4.1.5	Infračervená spektroskopie	32
4.1.6	Shrnutí dílčích výsledků	33

4.2	Studium průběhu kalcinace	34
4.2.1	Určení obsahu nerozloženého uhličitanu	36
4.2.2	Stanovení reaktivity kalcinátu	37
4.2.3	Srážení $Mg(OH)_2$ z polopáleného dolomitu.....	38
4.2.4	Shrnutí dílčích výsledků.....	43
4.3	Příprava směsi $Mg(OH)_2$ a $CaCO_3$ srážením	44
4.3.1	Mechanismus a kinetika rozpouštění dolomitu v kyselině chlorovodíkové ...	44
4.3.2	Srážení směsi $Mg(OH)_2$ a $CaCO_3$	46
4.3.3	Shrnutí dílčích výsledků.....	48
5	Závěr	50
6	Použitá literatura	51

1 Úvod

Dolomit patří vedle kalcitu mezi nejběžnější a nejrozšířenější přírodní uhličitany (karbonáty). Tvoří dokonce i celá pohoří, jako jsou například Dolomity v Severní Itálii. Podle odhadů tvoří dolomit asi 1 % objemu celé zemské kůry. Dolomitové horniny se tedy těží jako relativně levná surovina. Používají se na výrobu žáruvzdorných hmot (vyzdívky pecí), jako surovina ve sklářském, keramickém a chemickém průmyslu, na výrobu hořečnatých cementů, dolomitických vápen a hydrátů, jako stavební a dekorační kámen, jako průmyslové plnivo (gumy, asfalt), na odsiřování tepelných elektráren a podobně. ¹

Podnětem k této práci bylo právě získání směsi hydroxidu hořečnatého a uhličitanu vápenatého z dolomit, kterou by bylo možné dále využít např. jako zpomalovače hoření pro plastické hmoty. Toto plnivo dosahuje při vyšších stupních plnění stejného požadovaného stupně požární bezpečnosti jako běžná prášková plniva, avšak za nižší cenu. Nevýhodou je zvýšená bazicita tohoto plniva.

V teoretické části se práce zabývá obecným seznámením s dolomitem, jeho charakterizací, vznikem a výskytem. Zajímavé je, že i přes to, jak je tento minerál rozšířen, je kolem jeho vzniku stále spousta nejasností.

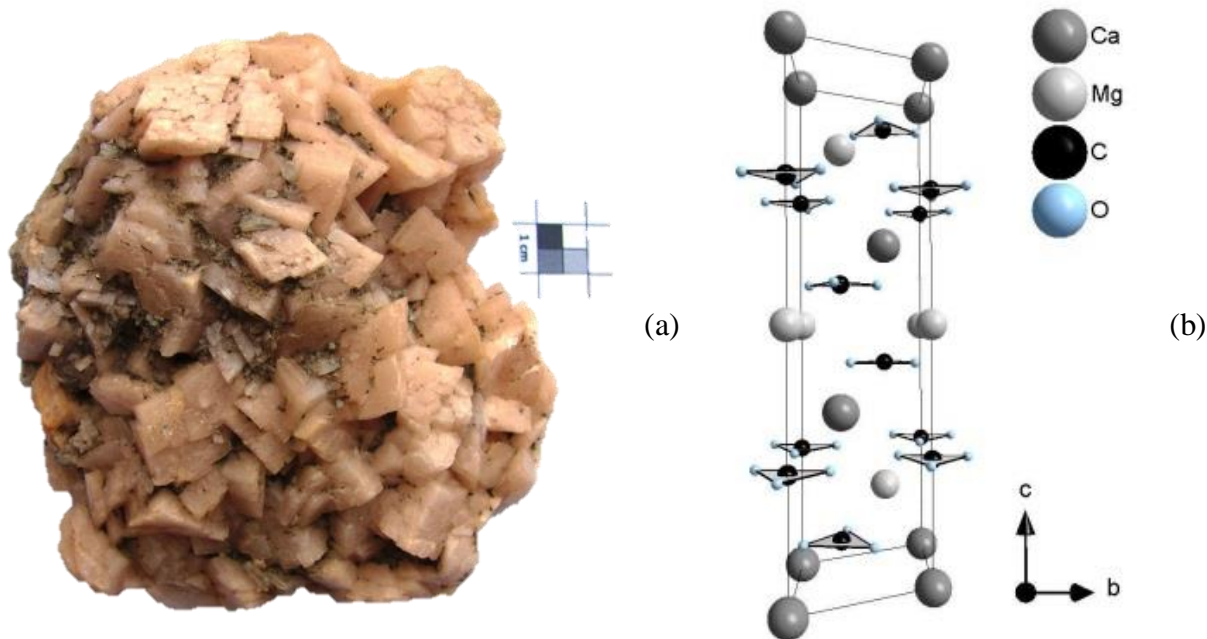
Dále práce přechází v experimentální část, ve které se zprvu zabývá charakterizací složení a vlastností vzorku dolomitové suroviny, který byl pro tuto práci použit. A pokračuje k studium průběhu tepelného rozkladu dolomitové suroviny. Ta se rozkládá ve dvou oddělených krocích. Nejprve vzniká směs oxidu hořečnatého a uhličitanu vápenatého, tj. polopálený dolomit. Později pak následuje tepelný rozklad uhličitanu vápenatého. Jako poslední část experimentální části je příprava směsi $Mg(OH)_2$ a $CaCO_3$ srážením.

2 Teoretická část

2.1 Minerál

Dolomit jako minerál (obr. 1(a)), tedy uhličitan vápenato-hořečnatý trigonální minerál $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$). Byl pojmenován po francouzském geologovi a mineralogovi Deodatovi de Dolomieu v roce 1792. Oproti kalcitu (CaCO_3)₂ zahrnuje navíc ionty Mg. Díky rozdílnému iontovému poloměru Ca a Mg iontů nemohou ionty zaujímat prostor ve stejné vrstvě. Kvůli jejich rozdílné velikosti tvoří hořečnaté ionty Mg^{2+} jednu vrstvu, následovanou vrstvou vápenatých iontů Ca^{2+} . Spojeny jsou anionty CO_3^{2-} . Toto uspořádání nejspíše zajišťuje lepší stabilitu celého systému, který je při vzniku minerálu i energeticky výhodnější. Uhličitanové minerály s principiálně obdobnou stavbou dolomitu, tedy střídavě vrstevnatou strukturou, řadíme do tzv. dolomitové skupiny. Sem patří kromě dolomitu také norsethit $\text{BaMg}(\text{CO}_3)_2$, kutnohorit $\text{CaMn}(\text{CO}_3)_2$, minrecordit $\text{CaZn}(\text{CO}_3)_2$ a ankerit $\text{CaFe}(\text{CO}_3)_2$. [2,3,4]

V ideálním případě je dolomit tvořen 50 mol % MgCO_3 (45,7 % hmotnosti) a 50 mol % CaCO_3 (54,3 % hmotnosti). Je tedy sestaven ze shodného počtu iontů Mg^{2+} a Ca^{2+} v páslech rozdělených rovinami CO_3^{2-} (obr. 1(b)). Krystalová struktura takto chemicky čistého dolomitu je velice dobře definována, avšak v případě přírodních dolomitů toto stechiometrické zastoupení zcela neplatí. Hořčík a vápník tedy nejsou v přesném poměru 50:50 a jejich poměr je vychýlen. U většiny přírodních dolomitů přebývají Ca^{2+} ionty nad Mg^{2+} až v poměru 58:42. Je ale i opačná možnost, nahrazení Ca iontů Mg. Tento přebytek Mg iontů je ovšem velmi omezen a nikdy nepřesahuje 1 %. Obsah Mg^{2+} se nejčastěji pohybuje v rozmezí 48-50 %. V případě nahrazování Ca^{2+} za Mg^{2+} se díky rozdílnému iontovému poloměru zvětšují rozestupy mřížky. Jak je patrné, přírodní dolomit běžně se vyskytující se od čistého liší chemicky i strukturně. [2,3,5,6]



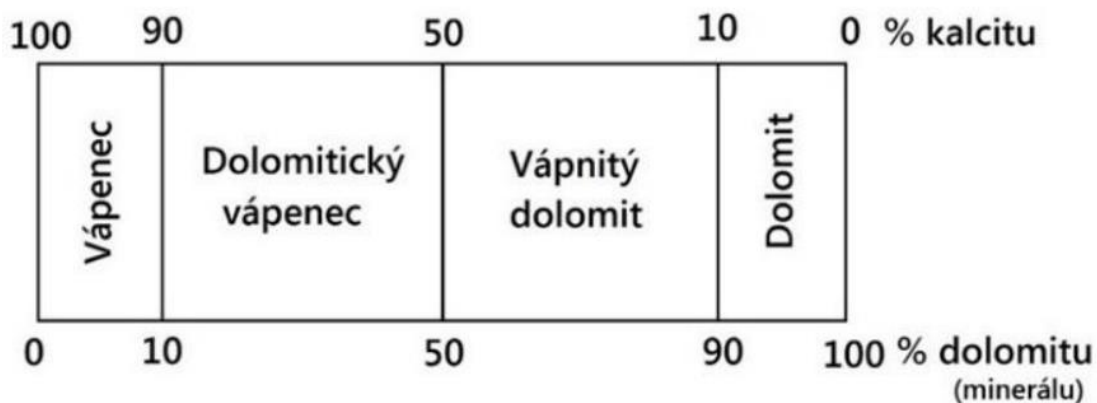
Obr. 1: Minerál dolomit z lokality Shangbao Mine, Čína (a) a struktura dolomitu dle D.L. Grafa (b). [6]

Dolomit je dokonale štěpný a jeho tvrdost dosahuje 3,5-4 na Moshově stupnici. Hustota je ovlivněna obsahem železa v dolomitu a pohybuje se od 2,8-2,9 g·cm⁻³. Tato substituce železem není ojedinělá a v případě, že dolomit obsahuje molárních procent FeCO₃ (3-20 %), můžeme hovořit o železitém dolomitu. Pokud železo nahrazuje více jak 20 % Mg, označujeme jej jako ankerit (CaMgFe(CO₃)₂). Obdobně mohou Mg i Ca nahrazovat i jiné ionty, např. Zn, Na, Co a další, jejich zastoupení je však ve značně menším množství. [3,7]

2.2 Hornina

Název dolomit se užívá i pro horninu z tohoto minerálu složenou. Označujeme tak horniny, které obsahují přes 50 % uhličitanu – kalcitu a dolomitu (ankeritu a aragonitu) – v nichž obsah dolomitu (s ankeritem) převládá nad kalcitem (s aragonitem). Dále je v hornině přítomna větší či menší příměs cizorodých látek, jako např. pyritu, sádrovce, anhydridu, či různých organických látek. Toto obecné pravidlo platí pro horniny složené ze tří nebo více složek. V případě dvoukomponentních hornin, např. dolomit – jílovec, nazýváme jako dolomit horniny, ve kterých zastoupení dolomitu převyšuje 50 %. V obou těchto případech označujeme jako dolomit horniny, jejichž složení zastupuje z 90–100 % minerál dolomit, tedy s obsahem 19,6 – 21,7 % MgO.

Pokud je obsah dolomitu pod 90 %, nazýváme takovou horninu podle druhu příměsi, tedy vápenný či jílovitý dolomit, jak je ukázáno na řadě kalcit-dolomit (obr. 2). Jeli potřeba, je možno ještě oddělit intervaly 5–10 % u vápenec jako vápenec s dolomitickou příměsí a 90–95 % u dolomitu jako dolomit s vápencovou příměsí. Stejný princip názvosloví by byl použit pro řadu dolomitu – jílovec. [3,8,9]



Obr. 2: Názvosloví směsných hornin řady kalcit – dolomit

V přírodě se dolomity díky své pórovitosti jeví jako významné rezervoárové horniny pro plynné i kapalně uhlovodíky. Vytváří dobré kolektory podzemních vod. Je to díky jejich poréznosti, která je důsledkem dolomitizace. Dolomit má uplatnění např. v metalurgii, kde se využívá jako materiál při vyzdívání pecí, nebo může posloužit jako struskotvorná přísada. Dá se využít jako levná stavební přísada, či jako měkké abrasivum k leštění. Někdy je však jejich výskyt nežádoucí. Například u vápenců určených k výrobě cementu a vápna, či u vápenec využívaného k odsiřování spalin uhelných elektráren. [9,10]

2.3 Strukturní a texturní znaky

Struktury dolomitů jsou obdobou struktur vápenců. Není tedy snadné je makroskopicky rozlišit. Díky menší rekrytalizační schopnosti než má např. kalcit, vytváří dolomit pouze zrnité struktury drobnozrné a mikroznité. Ty se dají rozlišovat podle velikosti zrn na zřetelně zrnité – která jsou makroskopicky viditelná, jemnozrné – zrna rozeznatelná pod mikroskopem při slabém zvětšení, a pelitomorfni dolomity – viditelné v mikroskopu pouze se silným zvětšením. Také se dá charakterizovat zrnitost nebo velikost krystalů u hornin dolomitu (dolomikrit, dolorudit, dolarenit, dolosparit). Jemnozrné typy dolomitu (zřetelně zrnité a jemnozrné) mají ve většině případů původ chemogenní (vysrážené). Oproti tomu zřetelně zrnitý typ je původu diagenetického. [5,9,11]

Úlomkovité dolomity jsou taktéž diagenetického původu. Jejich struktura zůstává z původní struktury vápence, který byl dolomitizován. Jejich bližší strukturní typ se určuje podle velikosti a tvaru úlomků. [5,9,10]

Organogenní a organodetrické struktury dolomitu jsou mnohem vzácnější. Jedná se o horniny vzniklé diagenetickou dolomitizací organogenních a organodetrických vápenců. Zkameněliny však byly při vzniku rozrušeny a přítomny jsou již jen jejich obrysy. Větší fosilie jsou zachovány jako dutiny po schránkách vyplněné drúzovitým dolomitem. [9,10]

Textury dolomitů jsou stejně jako struktury podobné vápencům. I zde pozorujeme účinky druhotné dolomitizace a tedy i porušení primárních textur. Toto se projevuje jako různě pokročilým zakrytím původního vrstvení a často také porušením prvotní vrstevnatosti. To má za následek, že se dolomity jeví jako hrubě lavicovitá až nezřetelně vrstevnatá souvrství nebo zcela bez vrstevnatosti. [9,10]

Dalším výrazným znakem dolomitů, především u dolomitů diagenetického původu, je jejich pórovitost. Dolomitizací organogenních vápenců, nebo jejich intenzivním vyloužením rozpustnějších složek dolomitů vzniká velmi pórovitá hornina. Podle svého nápadného vzhledu se označuje jako buněčnatý, či kavernózní dolomit. Obsahuje zřetelné dutinky až i větší dutiny. Takovéto dolomity jsou významnými přírodními rezervoáry uhlovodíků. [8,12]

Dalším druhem dolomitu, který lze zcela jasně rozeznat je dolomitický písek. Jedná se o dosud nezpevněný agregát dolomitových zrn vznikající druhotným vyloužením snáze rozpustného tmelu dolomitových zrn nebo zvětráváním a rozpadem zrnitých dolomitů. [9]

2.4 Výskyt dolomitů

Vzhledem k dnešnímu množství známých dolomitů musela být jeho tvorba mnohonásobně větší než dnes. V porovnání s fosilními sekvencemi je množství dolomitu v recentních a subrecentních systémech menší. Tento jev nazýváme jako tzv. dolomitový paradox. S geologickým stářím tedy procentuální zastoupení dolomitů v karbonátech roste. To bylo dokázáno klesajícím poměrem Mg:Ca od prekambria do kvartéru v karbonátech Severní Ameriky. Toto platí také pro Český masív, především pro paleozoikum, kde právě procento vápenců od ordoviku do devonu roste, a procento dolomitů se snižuje.

Skutečnost, že dolomity jsou častější, než vápence v prekambriu vede k závěrům, že složení mořské vody v tomto období bylo jiné a dovoľovalo dolomitu se vysrážet přímo, jako primární dolomit, nebo mohlo k nahrazení CaCO_3 docházet snadněji. Také je možné, že starší vápence měly jednoduše více času k dolomitizaci (čím delší časový úsek, tím větší možnost k dolomitizaci). V tomto případě by to znamenalo, že většina dolomitů byla utvořena během diagenese a epigenese. [5,10,13]

Dolomity, především chemogenního původu se často vyskytují ve střídajících se vrstvách s vápenci, či s jinými horninami. Hranice u diagenetických dolomitů může probíhat kose na vrstevnatosti. Pozorovat plynulý přechod z dolomitu do vápence lze ve všech terénech. Při porovnání s vápenci jsou dolomity z paleografického hlediska typické pro mělké facie. Dolomitizované karbonáty mohou mít tloušťku od desítek až do stovek metrů, a šířku a délku až od jednotek až do stovek kilometrů. Jejich výskyt je častý na okrajích kontinentálních ker, což ukazuje na jejich vazbu ke změnám mořské hladiny. Jsou tedy příznačné pro útesové facie jak v historii, tak i dnes (např. Bahamské ostrovy). [3,9,14]

2.5 Vznik dolomitů

Dodnes se vedou spory o původním vzniku dolomitů. V laboratoři za nízkých teplot a s použitím přírodních vod se dolomit dá velmi těžce syntetizovat. Oproti tomu příprava dolomitu z horkých roztoků (nad 150 °C) je bezproblémová. Avšak takovéto podmínky neodpovídají reálným podmínkám v přírodě. To nese problémy při upřesnění chemických a fyzikálních faktorů, které se na srážení dolomitu podílejí, a vysvětlení principu tohoto jevu. Dolomity lze rozdělovat dle několika kategorií. Lze je dělit podle prostředí jejich vzniku na mořské (útesové a neútesové), lagunární a jezerní. Důležité rozdělení je podle doby jejich vzniku na primární (syngenetické) a sekundární (diagenetické a epigenetické). U primárních dolomitů došlo k přímému vysrážení z vhodného roztoku, či k sedimentaci materiálu. Vznik sekundárních dolomitů mají za následek druhotné události (dolomitizace). Způsoby vzniku dolomitů můžeme tedy rozdělit na [3,5]:

- **Přímé srážení** – 1) Anorganicky vysrážením z roztoku za vysokých, či nízkých teplot (hydrotermální dolomit). 2) organicky bakteriální krystalizací (biomineralizace) [15]
- **Dolomitizaci** – tedy zatlačování kalcitu novotvořeným dolomitem
- Zpevnění již dříve vzniklých dolomitických částic – vzniká dololit. Tento vznik není příliš častý. Vzniklý dolomit lze dále dělit podle hrubosti na dolomikrit, dolosilit a dolorudit. [16]

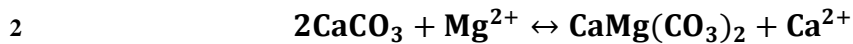
Přímé vysrážení dolomitu, tedy vznik primárního dolomitu, probíhá podle rov. (1). Tato krystalizace za nízkých teplot a tlaku neprobíhá snadno, či vůbec. Jedná se tedy o velmi vzácný jev. I když se ve většině publikacích uvádí, jeho význam je za současných podmínek velmi okrajový. Mořská voda je sice obsahem Mg silně přesycena, ale kinetika této reakce přímému srážení zabraňuje (hydratace Mg^{2+} , vysoká iontová síla mořské vody a nízká aktivita CO_3^{2-}). Z daného roztoku se tedy rychleji i snadněji vysráží např. aragonit či vysocehořecnatý kalcit. Dojde-li přece jen k přímému vysrážení dolomitu, je jeho struktura neuspořádaná a plná krystalových defektů. Důvodem je především hydratace Mg^{2+} iontů, které pak nevstupují do karbonátové mřížky. Tomuto jevu se lze vyhnout zvýšením teploty a tlaku. [2,5]



Jako organický dolomit označujeme dolomity, které vznikly nejen přímým biochemickým srážením, ale i ty k jejichž vzniku přispívaly bakterie sekundárně. Některé druhy bakterií redukuje sulfáty, které jsou kinetickým inhibítozem dolomitizace. [3]

Ve skutečnosti však většina dolomitů vznikla nahrazením již existujících karbonátových minerálů. A to přeměnou původních minerálů (převážně kalcitu) vlivem fluidních roztoků (dle rov.2 a 3). (Mimo kalcit mohou být zatlačeny i sulfáty a jiné soli. Není však jasné, zdali se jedná o přímé nahrazení, či zda předtím nedošlo ke kalcifikaci minerálu). Takto vznikne sekundární dolomit a celý tento proces se označuje jako dolomitizace. Dle časového průběhu

změn v původním materiálu dělíme na epigenetickou, diagenetickou a syngenetickou dolomitizaci. [17,18]



Při dolomitizačním procesu zatlačuje dolomit zrna kalcitu. Výměna iontů neprobíhá v pevném stavu, ale dojde k rozpuštění v hraniční vrstvě mezi kalcitem a roztokem s dolomitizační schopností a k následnému srážení dolomitu. Je třeba, aby byl roztok vůči kalcitu nenasycen (alespoň v hraniční vrstvě). Dolomitizaci ovlivňuje řada fyzikálních, chemických i geologických faktorů, které mají na proces různý vliv v závislosti na typu dolomitizace a dolomitizačních prostředků. Tyto faktory se mohou vzájemně posilovat, ale i zeslabovat. Nejdůležitějšími jsou [2,9]:

- **Poměr Mg/Ca** – Při dolomitizaci ze slané vody hraje hlavní roli. V mořské vodě je poměr okolo 5,5, což nestačí ani k dolomitizaci aragonitového kalu. Naopak v solankách s poměrem nad 11 se dokáže dolomitizovat i čistý kalcit.
- **Salinita roztoku** – Při zvyšování salinity roztoku se dolomitizace zpomaluje až zastavuje, a rapidně roste potřebný poměr Mg/Ca k dolomitizaci. Naopak při ředění roztoku se potřebný poměr snižuje. (obr. 3(a))
- **Koncentrace SO_4^{2-}** – Při srážení sádrovce se snižuje parciální koncentrace SO_4^{2-} a Ca^{2+} . To vede k vzrůstu poměru Mg/Ca
- **pH** – Čím vyšší pH, tím snadnější dolomitizace je (optimální hodnota pH je vyšší než 8,3).
- **Přítomnost řas a bakterií** – Jedná se o řasy, které rozkládají látky obsahující hořčík a tím zvyšují jeho koncentraci. Také snižují hydrataci Mg^{2+} a díky fotosyntéze zvyšují alkalitu prostředí. Dále existují desulfurizační bakterie snižující obsah SO_4^{2-} .
- **Teplota a tlak** – Při vyšších teplotách a tlaku probíhá dolomitizace snadněji.
- **Porozita** – Má velmi důležitou roli pro propustnost dolomitizujícího roztoku horninou.

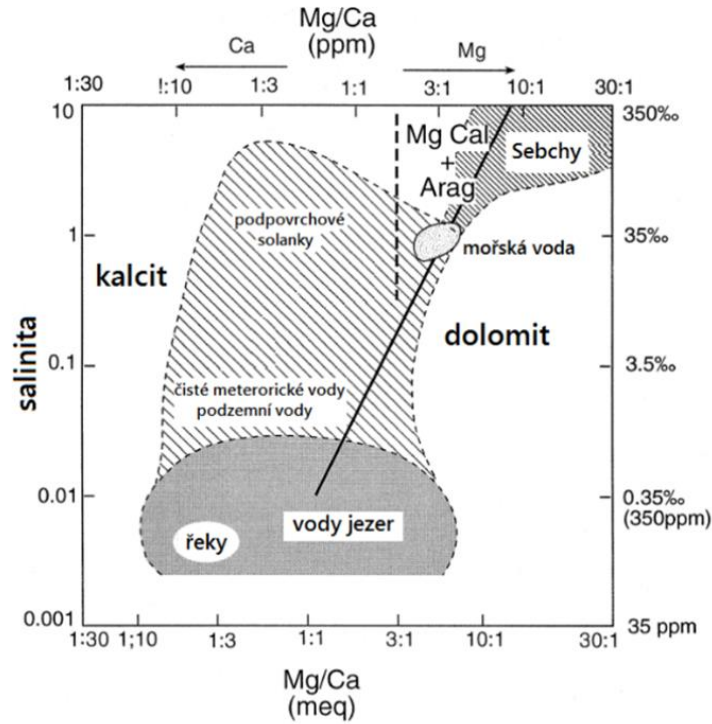
Diagram (obr. 3 (a)), znázorňuje složení v přírodě se vyskytujícími běžnými vodami. Je rozdělen do tří oblastí, na přednostní srážení dolomitu, aragonitu a kalcitu. Čím vyšší je salinita, tím roste počet konkurenčních iontů a vznik dolomitu se stává obtížnější, až se zcela zastaví a začne vznikat kalcit. Blokovaný diagram (obr. 3 (b)) je rozšířením diagramu předchozího o osu z, na které je vyneseno poměry CO_3/Ca . Plocha, která je diagonálně uložena v diagramu, ukazuje hranici mezi srážením dolomitu, kalcitu a hořečnatého kalcitu. Zvýšení poměru Mg/Ca nebo Ca/ CO_3 a snížení slanosti podporuje vznik dolomitu. [19,20]

Dolomitizace zasahuje karbonátové segmenty v různých stupních jejich litifikace. Podle toho dělíme dolomitizaci na tyto typy diagenese:

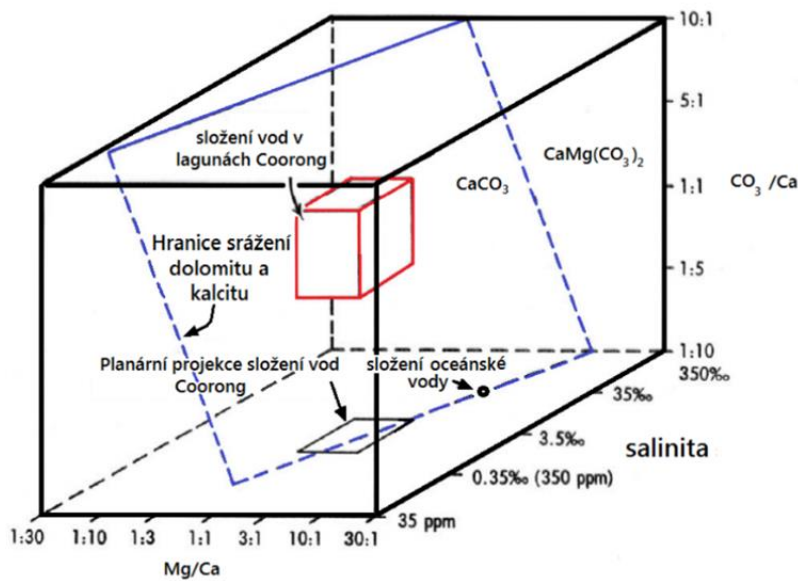
- 1) **Syngenetická dolomitizace** – Pravděpodobně má původ v hypersalinních podmínkách, kde dolomit vzniká přímo při sedimentaci, ve svrchní části nezpevněného sedimentu, na který působí okolní mořská voda, zatlačováním původního atagonitového nebo hořečnatého kalcitového kalu. Takto vzniklý dolomit má pravidelné vrstvy, podloží i nadloží je ostře omezené. Má homogenní texturu a obsahuje menší množství organických zbytků. Krystalky dosahují mikritové velikosti. [3,10]
- 2) **Diagenetická dolomitizace** – Dochází k ní v nezpevněném sedimentu. Probíhá zde iontová výměna mezi minerálními látkami reziduálních roztoků ze sedimentu a

nelitifikovaným sedimentem (kalem). Probíhá od překrytí sedimenty, tedy ranné diagenézi, až po hluboké pohřbení, tedy pozdní diagenézi. Takto vzniklý dolomit má heterogenní strukturu a tvoří nepravidelné čočky a tělesa, která nejsou závislá na jeho zvrstvení. [3,10]

- 3) **Epigenetická dolomitizace** – Probíhá cirkulací roztoků při tektonických deformacích a po nich. Vzniklý dolomit často doprovází zlomy, vrásky a jiné poruchové zóny. Má silně heterogenní texturu. Jeho krystaly dosahují různé velikosti, až centimetrové. [3,5]



(a)



(b)

Obr. 3: a) Diagram závislost poměru Mg/Ca a salinity (podle Warrena) b) Blokový diagram s poměrem Mg/Ca, salinity a poměrem CO₃/Ca [19]

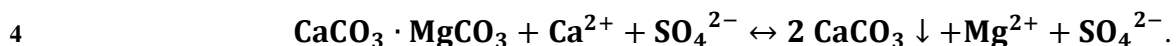
2.6 Chemické složení, stopové prvky, izotopy, inkluze

Při studiu dolomitů a určování jejich geneze využíváme různé metody. Studium stabilních izotopů uhlíku a kyslíku můžeme zjistit v jakém dolomitizačním roztoku vše probíhalo. Zda se jednalo o mořskou nebo meteorickou vodu. Z fluidních inkluzí můžeme zjistit za jakých teplot k dolomitizaci docházelo. Rentgenová difrakce nám ukáže substituce v krystalové mřížce. Za nejdůležitější a nejobsáhlejší analýzu se považuje petrologická a petrografická analýza. Ta ukáže minerální složení, vzájemnou vazbu zrn, texturní a strukturní znaky, kvantitativní a kvalitativní údaje. Termickou analýzou se zjistí, zdali je dolomit stechiometrický. Čistý dolomit má termický rozklad ve dvou stupních, 807 °C a 899 °C. [3,21]

Chemickými analýzami jsou stanovovány obsahy MgO, CaO, CO₂ a někdy i FeO a MnO. Tyto rozbory však poskytují pouze hrubou představu o stupni dolomitizace. Vzorky se rozlišují na rozpustnou a nerozpustnou složku. Tímto se dá zjistit váhový poměr CaO/MgO a následně jej porovnat s čistým dolomitem (stechiometrickým). V případě vyšších poměrů se může jednat o substituci hořčíku vápníkem, či pozůstatek sekundárního kalcitu. Pokud, se poměr CaO/MgO mění v dolomitu při vertikálním postupu, může to indikovat změny klimatu, či kolísání salinity při dolomitizaci. Bylo také zjištěno, že s větším množstvím CaO klesá pórovitost dolomitu. To je důležité, pokud se dolomit hodnotí jako rezervoár uhlovodíků. [3,9,22]

2.7 Dedolomitizace

Dedolomitizací se nazývá zpětná přeměna dolomitu na kalcit. Toto označení bylo prvně použito v roce 1847 v práci Von Morlota [23] k popisu procesu kde rozpuštěním jednoho molu dolomitu vznikají dva moly z roztoku percupujícího kalcitu [24]:



Důkazem této přeměny jsou chemicky čisté vápence, jenž mají velmi obdobnou strukturu jako dolomity. Podmínky, které jsou k takové přeměně nezbytné, jsou však vzácné, a tedy i množství takto kalcifikovaných dolomitů je malé. Mezi tyto podmínky patří nízké pH, nízká teplota, snížený poměr Mg/Ca a zvýšená koncentrace SO₄ a CO₂. Celá přeměna probíhá podle rov. (4). [3,25]

3 Experimentální část

V experimentální části bakalářské práce jsou popsány laboratorní metody a postupy, kterých bylo použito pro:

- 1) Charakterizaci složení a vlastností vzorku dolomitové suroviny.
- 2) Studium průběhu tepelného rozkladu dolomitové suroviny, provedené s ohledem na stanovení množství nerozloženého uhličitanu a reaktivity produktu kalcinace s vodou. Tím je s ohledem na použitou teplotou buď polopálený dolomit nebo doloma (dolomitový kalcinát).
- 3) Příprava směsi hydroxidu hořečnatého a uhličitanu vápenatého srážením (precipitací). Řešení tohoto úkolu, který byl zpracován nad rámec vytčených cílů bakalářské práce, zahrnuje:
 - a) Stanovení mechanismu a kinetiky rozpouštění dolomitové suroviny v kyselině chlorovodíkové.
 - b) Srážení $Mg(OH)_2$ a $CaCO_3$ z roztoku připraveného rozpuštěním dolomitové suroviny v kyselině chlorovodíkové a analýza produktu srážení.

Vedle metody samotné je rovněž specifikovaný postup přípravy vzorku, podmínky při měření a v případě instrumentálně analytických metod také nastavení použitých přístrojů.

3.1 Stanovení vlhkosti a ztráty žháním

3.1.1 Stanovení vlhkosti

U některých vzorků, jako jsou například keramické suroviny, je třeba znát z důvodů zpracování těchto materiálů v technologickém procesu obsah vlhkosti [26]. Vlhkost je pak vlastnost, která je definována jako obsah vody v surovině, směsi, výrobku, odstranitelný sušením [4]. Kvantitativně se vlhkost vyjadřuje jako hmotnostní zlomek, tj. hmotnost vody k:

- 1) hmotnosti sušiny – **vlhkostní poměr (w)**:

$$5 \quad w = 100 \frac{m_w - m_s}{m_s} = 100 \frac{m_{H_2O}}{m_s}$$

- 2) hmotnosti vlhkého materiálu – **vlhkost (W)**:

$$6 \quad W = 100 \frac{m_w - m_s}{m_w} = 100 \frac{m_{H_2O}}{m_w};$$

kde m_w , m_s a m_{H_2O} je hmotnost vlhkého a suchého materiálu, tj. sušiny, a v průběhu sušení odpařené vody [4] **Chyba! Záložka není definována.**, [27]. Přepočítávací vztah mezi oběma veličinami má tvar [27]:

$$7 \quad W = \frac{100 w}{100 + w};$$

a

$$8 \quad w = \frac{100 W}{100 - W}.$$

Sušením se pak rozumí fyzikální proces, při kterém se působením tepla snižuje obsah vlhkosti v materiálu beze změny je chemického složení [27]. Postup stanovení vlhkosti vzorku je tak založený na jeho vysušení do konstantní hmotnosti při teplotě 105 ± 5 °C, kdy

rozdíl mezi prvním a kontrolním vážením nemá být větší než 2 až 10 mg [26,28], případně 0,05 % z hmotnosti původní navážky (ČSN 72 1080).

Vlhkost vzorku zkoumané dolomitové suroviny byla stanovena na analyzátoru vlhkosti (sušící váhy KERN MLS 50-3) s halogenovým ohřevem. 5 g vzorku bylo na hliníkové zkušební misce sušeno při teplotě 105 °C v přednastaveném teplotním profilu „fast“ do dosažení konstantní hmotnosti. Za vlhkost vzorku je pak v této bakalářské práci považována průměrná hodnota ze šesti stanovení.

3.1.2 Stanovení ztráty žiháním

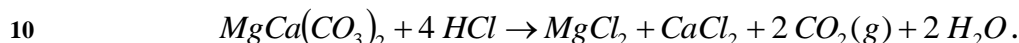
Ztráta žiháním je jedním z fyzikálních stanovení, kterým se zjišťuje obsah vody, sloučenin uhlíku, síry, které odtěkají při vystavení vzorku teplotám v rozmezí 900 až 1 100 °C [4]. Stanovení probíhá tak, že do předem vyžíhaného kelímku (platinového nebo keramického) se naváží 1 až 2 mg vysušeného vzorku (m_s). Ten se žihá do konstantní hmotnosti, kdy rozdíl mezi prvním a kontrolním vážením nemá být větší než 1 až 2 mg [26,28]. Z rozdílu hmotnosti před žiháním a po něm (Δm) se vypočítá ztráta žiháním ($Z\check{Z}$), která se vyjádří v hmotnostních procentech [26]:

$$9 \quad Z\check{Z} = 100 \frac{\Delta m}{m_s}.$$

Ztráta žiháním vzorku zkoumané dolomitové suroviny byla stanovena s použitím vysokého žihacího kelímku z tvrdého porcelánu. Do šesti kelímků, předem vyžíhaných při teplotě 1 000 °C (60 min), bylo po ochlazení v exsikátoru naváženo po 2 g vzorku dolomitové suroviny. Kelímky byly pak umístěny do muflové laboratorní pece s kanthalovým vynutím tak, aby se vzájemně nedotýkaly, a žihány po dobu 60 min při teplotě 1 000 °C. Po ochlazení kelímku v exsikátoru následovalo jejich vážení a kontrolní žihání za výše popsaných podmínek. Ustálené hmotnosti bylo dosaženo až po druhém kontrolním žihání. Za ztrátu žiháním dolomitové suroviny je pak v této bakalářské práci považována průměrná hodnota ze šesti stanovení.

3.2 Stanovení uhličitánů na vápnoměru dle Janka

Stanovení uhličitánů ve dolomitové surovině bylo stanoveno volumetrickým měřením objemu oxidu uhličitého, který vzniká rozpouštěním dolomitu ve kyselině chlorovodíkové (1+3, tj. 9.9 hm. %), za použití za tímto účelem kalibrovaného vápnoměru dle Janka (obr.4). Průběh reakce lze u použité suroviny vystihnout rovnicí:



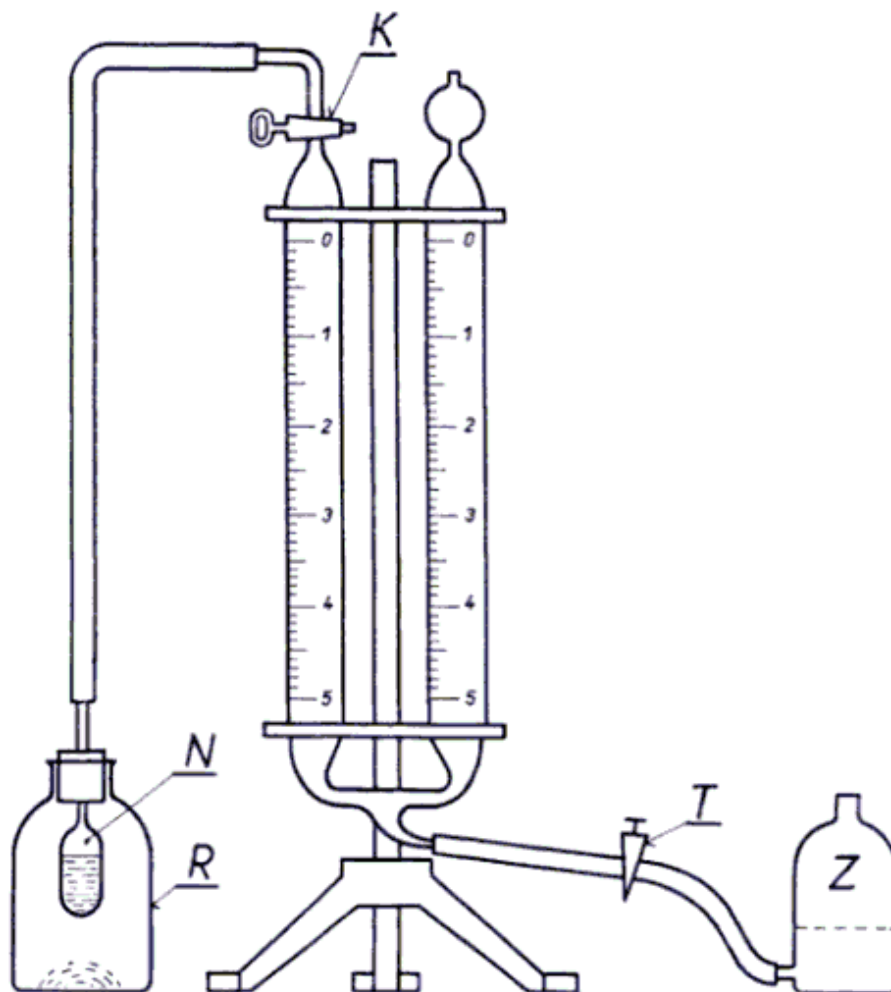
S ohledem na údaj měřený na stupnici vápnoměru dle Janka (H_u) se obsah uhličitánů ve zkoumaném vzorku (w_u [hm. % CaCO₃]) vypočte ze vztahu [29]:

$$11 \quad w_u = f \frac{20 H_u}{m_s};$$

kde m_s označuje hmotnost sušiny ve vzorku použité dolomitové suroviny. Vliv teploty a tlaku na průběh stanovení vyjadřuje korekční faktor (f). Jeho hodnota odpovídá výrazu [29]:

$$12 \quad f = \frac{0,385 p}{273 + t};$$

kde p je atmosférický tlak v torrech ($1 \text{ torr} = 1 \text{ mm Hg} \approx 133,322 \text{ Pa}$) a t je teplota laboratoře ve stupních Celsia.



Obr.4: Vápnoměr dle Janka: rozkladná baňka (R), sklopná pipeta (nádobka) na kyselinu (N), zásobní baňka na vodu (Z), kohout nebo tlačka (T) a trojcestný kohout (K). Vápnoměr dle Janka je také součástí aparatury použité pro studium mechanismu a kinetiky rozpouštění dolomitu v kyselině chlorovodíkové (obr.5).

S ohledem na vysoký obsah uhličitánů ve vzorku, činila použitá navážka pouze $\sim 0,5$ g, tj. hodnota zlomku $20/m_s$ v rov.11 má hodnotu ~ 40 . I přesto, že s ohledem na uvolněné množství oxidu uhličitého je $2 \times 100,09 \text{ g CaCO}_3$ (43,97 hm. % CO_2) ekvivalentní 184,40 g dolomitu (47,73 hm. % CO_2) a tedy $w_u = f(18,424 H_u/m_s)$ [hm. % dolomitu], bude výsledek stanovení vyjádřený ve formě obsahu uhličitánů, který je ekvivalentní CaCO_3 (rov.11). Důvodem je skutečnost, že vedle dolomitu obsahuje vzorek také uhličitany kalcit a ankerit, jak potvrzují výsledky kvantitativního fázového rozboru (obr.14). Za obsah uhličitánů je u zkoumané dolomitové suroviny považována průměrná hodnota ze šesti provedených stanovení.

3.3 TG-DTA a EGA

Termická analýza (TA) je způsob zkoumání chování látek v průběhu jejich plynulého zahřívání, výjimečně chlazení. Slouží jednak k identifikaci látek a jejich složek ve směsi nebo ke studiu reakcí probíhajících v průběhu tepelného zpracování [4]. Pro analýzu vzorku dolomitové suroviny bylo v této práci použité simultánní termogravimetrie, diferenční termické analýzy a efluenční plynové termické analýzy (TG-DTA a EGA).

Termogravimetrická analýza (TGA) je založena na sledování změny hmotnosti vzorku v průběhu zahřívání. Pokles hmotnosti může nastat při rozkladu a úniku plynů ze vzorku. Hmotnost vzorku naopak zvyšuje reakce vzorku s atmosférou, např. oxidace. Závislost rychlosti změny hmotnosti vzorku na čase pak vyjadřuje diferenční termogravimetrická křivka (DTG). Diferenční termická analýza (DTA) zaznamenává rozdíl teploty ve zkoumaném vzorku a vzorku inertním. Tepelně zabarvené efekty (endotermní nebo exotermní) se pak na rozdílové křivce projeví vrcholy (píky). Plynné složky uvolňované, případně z pecní atmosféry na vzorek vázané, v průběhu zahřívání vzorku jsou sledovanou veličinou u efluenční plynové termické analýzy (EGA) nebo také termické analýzy s detekcí uvolněných plynů [4,26,28].

TG-DTA stanovení na vzorku zkoumané dolomitové suroviny bylo provedeno na přístroji STD Q600 (TA Instruments) propojeného přes vyhřívanou kapiláru s infračerveným spektrometrem iS10 (Thermo Scientific). Pro vlastní stanovení bylo do platinového kelímku odváženo 60 mg vzorku suroviny. Teplotní režim TG-DTA zahrnoval ohřev vzorku na teplotu 1 000 °C při použití rychlosti růstu teploty 10 °C·min⁻¹. Do prostoru pece byl přiváděný argon (Ar 5.0) o průtoku 100 cm³·min⁻¹ (CCM). Plynné produkty ve vzorku probíhajících rozkladných dějů byly přes vyhřívanou kapiláru (150 °C) přiváděné do měřicí cely infračerveného spektrometru (FTIR-TGA interface, Thermo Scientific), kde bylo kontinuálně sledováno složení (absorbance) plynné fáze (EGA). Každé spektrum se sestává z 32 skenů měřených v rozsahu vlnočtu od 4 000 do 400 cm⁻¹ při rozlišení 8 cm⁻¹.

V případě TA v atmosféře CO₂, byla provedena pouze TG-DTA. Důvodem je, že CO₂ z nosného plynu by v IČ spektru překryl veškeré efekty spojené s tepelnými přeměnami vzorku. Tepelný režim stanovení zahrnuje ohřev (10 °C·min⁻¹ na teplotu 1 000 °C) a ochlazení (na 500 °C) 30 mg vzorku.

3.4 Kvantitativní analýza s použitím rentgenové práškové difrakce

Kvantitativní fázová analýza rentgenovým zářením (rentgenová difrakční analýza, XRD), která je založená na úměrnosti intenzity difrakčních linií fáze a jejího obsahu ve směsi [26], je vedle stanovení uhličitánů na vápnoměru dle Janka (3.2) a termické analýzy (3.3) jednou z technik použitých pro stanovení fázového složení vzorku dolomitové suroviny.

Před provedením kvantitativní práškové rentgenové difrakční analýzy nebyl vzorek dolomitové suroviny nikterak dodatečně upravován. Vlastní měření pak bylo provedeno na difraktometru X'Pert Empyrean (PANalytical) s Cu rentgenkou (anodou, Cu(K_{α1}) = 1,5405980 Å) při zatížení 40 kV a 30 mA. Pro vyhodnocení difraktografického záznamu pořízeného rozsahu 5 až 90°2θ, je zařízení vybaveno databází 2.1002. Scherrerovou metodou byla dále stanovena průměrná velikost krystalitů.

3.5 Infračervená spektroskopie

Infračervená (IČ) spektroskopie patří k metodám elektromagnetické spektroskopie, kdy absorpce elektromagnetického vlnění v infračervené části spektra vzbuzuje rotační a vibrační stavy molekul. S ohledem na vlnovou délku, a tedy i velikost přenášené energie, se rozlišuje blízká (NIR, 13 000 až 4 000 cm⁻¹), střední (MIR, 4 000 až 200 cm⁻¹) a vzdálená (FIR, 200 až 10 cm⁻¹) infračervená oblast [30]. Často používanou technikou je FT-IR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy) ve střední infračervené části spektra, které je použito i v této bakalářské práci.

Měření absorbance na infračerveném spektrometru iS 10 (Thermo Scientific) byla provedena s použitím dvou metod:

- 1) **Metodou KBr tablety:** Spektrum se sestává ze 128 skenů měřených v rozsahu vlnočtu od 4 000 do 400 cm^{-1} při rozlišení 8 cm^{-1} . Bromid draselný použitý k přípravě tablety (IR grade, Fischer Scientific) byl nejprve vysušený v laboratorní sušárně při teplotě 160°C. Po 60 min sušení byla miska s KBr vložena do exsikátoru, kde se KBr nechal ochladit na laboratorní teplotu. Tableta pro měření lisována ze 130 mg směsi vzorku a KBr (hmotnostní poměr 1:100). Lisování proběhlo ve dvou stupních: 30 s při 40 kN (a) a 60 s při 80 kN (b). Jako pozadí byla za shodných podmínek lisování připravena tableta pouze ze 130 mg KBr. V této bakalářské práci prezentované IČ spektrum dolomitové suroviny (4.1.5) je průměrným spektrem ze šesti takto připravených tablet.
- 2) **Metodou ATR** za použití nástavce Smart iTX (Nicolet) s diamantovým krystalem: Spektrum se sestává z 64 skenů měřených v rozsahu vlnočtu od 4 000 do 400 cm^{-1} při rozlišení 8 cm^{-1} .

Zatímco pro charakterizaci použité suroviny bylo použito první z těchto metod (1), měření ATR spektra se uplatnilo při studiu průběhu kalcinace (3.6) a složení produktu srážení (4.2.3 a 4.3.2).

3.6 Studium průběhu kalcinace

3.6.1 Příprava vzorků kalcinované dolomitové suroviny

Pro studium průběhu kalcinace dolomitové suroviny byly připraveny vzorky kalcinované na různé teploty, které byly následně analyzovány s ohledem na množství nerozloženého uhličitanu (3.6.2) a reaktivitu produktu (3.6.3), tj. polopáleného dolomitu nebo dolomy. Průběh a produkty kalcinace byly také sledovány pomocí infračervené spektroskopie za použití metody ATR (3.5).

Pro přípravu těchto vzorků byla do porcelánové misky s plochým dnem navážena dolomitová surovina o hmotnosti 50 g. Po umístění do laboratorní muflové pece byl vzorek po dobu 60 min kalcinován při teplotě 700, 750, 800, 825, 850, 785, 900 a 1 000 °C. Rychlost růstu teploty, která byla pro dosažení těchto teplot použita, činila 5 °C·min⁻¹. Po ochlazení kelímku v exikátoru následovalo jejich vážení tak, aby mohl být stanoven hmotnostní úbytek spojený s rozkladem dolomitu a ostatních ve vzorku přítomných uhličitanů.

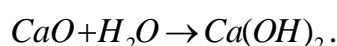
3.6.2 Určení množství nerozloženého uhličitanu

Podíl nerozloženého uhličitanu v kalcinované dolomitové surovině byl vyhodnocený na základě stanovení zbytkového uhličitanu na vápnoměru dle Janka (obr.4), již popsáno v části 3.2. Výsledek je pak vyjádřený ve formě poměru zbytkového obsahu uhličitanů, který je ekvivalentní CaCO_3 (rov.11), a jeho počáteční hodnotě stanovené pro původní vzorek před kalcinací.

3.6.3 Reaktivita kalcinátu

Stanovení reaktivity vápna je založeno na určení množství oxidu vápenatého, které při hydrataci postupně reaguje na hydroxid vápenatý:

13



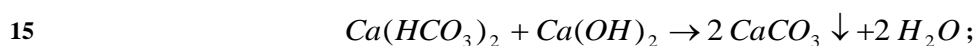
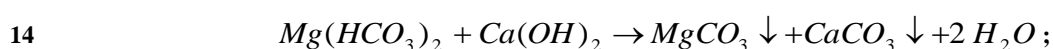
Takto vzniklý $\text{Ca}(\text{OH})_2$ se po dobu 10 min kontinuálně titruje kyselinou chlorovodíkovou o koncentraci 4 $\text{mol} \times \text{dm}^{-3}$ na indikátor fenolftalein. K titraci potřebný objem roztoku HCl se zaznamená každou minutu [31]. Stejného postupu bylo v této práci použito také pro stanovení

reaktivity kalcinované dolomitové suroviny, tj. v závislosti na teplotě buď polopáleného dolomitu nebo dolomy (dolomie).

Pro vlastní stanovení se 5 g vzorku na danou teplotu kalcinované suroviny (3.6.1) rozmíchá v 1 dm³ destilované vody s několika kapkami indikátoru, která byla na elektrickém vařiči předem ohřátá na teplotu 40 °C. Za stálého míchání takto připravené suspenze se pak provede titrace produktů hydratace 4 M roztokem kyseliny chlorovodíkové.

3.6.4 Srážení Mg(OH)₂ z polopáleného dolomitu

S ohledem na zamýšlené využití produktu kalcinace dolomitu pro přípravu zpomalovače hoření pro plastické hmoty, byly provedeny experimenty spočívající ve srážení Mg(OH)₂ z polopáleného dolomitu. K dosažení pH nutného pro srážení hydroxidu hořečnatého (také 3.7.3) postačí i velmi malé množství CaO (rov.13) vzniklého rozkladem CaCO₃ z dolomitu nebo dalších ve vzorku dolomitové suroviny přítomných uhličitánů. Tímto způsobem by mělo dojít k vysrážení hydrogenuhličitanu hořečnatého i vápenatého:



vzniklých případnou reakcí s ve vodě rozpuštěným oxidem uhličitým (CO₂ + H₂O ↔ H₂CO₃). Samotné zvýšení teploty pak vedle rychlosti zmíněných reakcí také podporuje srážení uhličitánů:



Na základě studia průběhu kalcinace dolomitové suroviny (4.2) byly stanoveny vhodné podmínky tepelného zpracování, které zahrnují kalcinaci při teplotě 825 °C po dobu 60 min (3.6.1). Suspenze (vápenné mléko) pro srážení byla připravena smísením kalcinátu a vody v takovém poměru, aby hodnota vodního součinitele (*ws*) činila:

$$17 \quad ws = \frac{m_{H_2O}}{m_K(T)} = 10;$$

kde *m_K* je hmotnost dolomitu kalcinovaného při teplotě *T* a *m_{H₂O}* je hmotnost vody. Po 10 min intenzivního míchání za teploty laboratoře byla tato suspenze přivedena k varu. Var se pak za míchání udržoval dalších 5 min. Po uplynutí této doby a ochlazení suspenze následovala filtrace vápenné vody. Filtrační koláč se následně vysušil při teplotě 105 °C a byl charakterizován pomocí infračervené spektroskopie s použitím metody ATR (3.5), elektronové mikroskopie (SEM, EVO LS 10) a TG-DTA (3.3), kdy 20 mg vzorku bylo zahříváno v proudu N₂ (100 cm³·min⁻¹) na teplotu 1 000 °C za použití rychlosti ohřevu 10 °C·min⁻¹.

3.7 Příprava směsi Mg(OH)₂ a CaCO₃ srážením

Příprava směsi hydroxidu hořečnatého a vápenatého technikou srážení (precipitace) představuje vhodný postup, který je alternativou k hydrataci produktů dolomitového kalcinátu. Zejména pak s ohledem na skutečnost, že odpadá tepelné zpracování dolomitové suroviny. Z tohoto důvodu bylo řešení uvedené problematiky zahrnuto, i když je již nad rámec původně vytčených cílů bakalářské práce.

3.7.1 Kinetika rozpouštění dolomitu v kyselině chlorovodíkové

Izotermní postup stanovení mechanismu (morfoloického modelu) a kinetiky, tj. aktivační energie (E_a) a frekvenčního faktoru (A), reakce rozpouštění dolomitu v kyselině chlorovodíkové (rov.10) vyžaduje vyšetření jejího průběhu při několika teplotách. Z tohoto důvodu byla sestavena aparatura (obr.5), která umožnila temperování rozkladné baňky vápnoměru dle Janka a provést sérii pěti izotermních měření při teplotě 10, 15, 20, 30, 40 a 50 °C. Měřenou vlastností je stejně jako u stanovení uhličitánů (3.2) časová závislost objemu vznikajícího oxidu uhličitého.

Z těchto dat byla vypočtena závislost stupně konverze (α) na čase reakce (t), který se začíná počítat od vylití kyseliny ze sklopné pipety na vzorek dolomitové suroviny. Pro vhodný mechanismus reakce $g(\alpha)$ je pak závislost na čase přímka procházející počátkem [32]:

18

$$g(\alpha) = kt.$$

Směrnice této přímky je pak také rychlostní konstantou děje při dané teplotě (k).



Obr.5: Aparatura použitá pro vyhodnocení mechanismu a kinetiky rozpouštění dolomitu v kyselině chlorovodíkové, která se sestává z termostatu a lázně a vápnoměru dle janka. Protože daný typ termostatu neumožňuje provádět měření za teplot nižších než laboratorní, byl přidán dalších chladicí okruh, který lze připojit na vodovodní řád nebo jiný termostat.

Hodnotu aktivační energie rozpouštění dolomitu v kyselině chlorovodíkové lze pak vyhodnotit z graficky z linearizovaného tvaru Arrheniovy rovnice [32]:

$$19 \quad \ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T};$$

kde R je univerzální plynová konstanta. Směrnice přímky závislosti $\ln k$ na T^{-1} (Arrheniův graf) má hodnotu $-E_a/R$ a průsečík s osou y odpovídá výrazu $\ln A$.

3.7.2 Příprava vzorku pro srážení

Pro přípravu roztoku pro srážení hydroxidu hořečnatého a uhličitanu vápenatého byla vypracována metoda založená na neutralizaci 0,1 M roztoku kyseliny chlorovodíkové nadbytkem dolomitu (oproti stechiometrii rozpouštěcí reakce 10).



Obr.6: Příprava vzorku pro srážení $Mg(OH)_2$ a $CaCO_3$ prováděná s použitím Soxhletova extraktoru (vlevo) a vaření pod refluxem (vpravo).

Vlastní postup přípravy roztoku pro srážení hydroxidu hořečnatého a uhličitanu vápenatého se pak sestává z následujících kroků:

- 1) Do erlenmeyrovky o objemu 1 000 ml se nalije 750 ml roztoku kyseliny chlorovodíkové o koncentraci $0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$.
- 2) Přidá se 12 g dolomitové suroviny a obsah baňky se 10 min intenzivně míchá na magnetické míchačce. S ohledem na vlhkost a obsah dolomitu v použité surovině (4.1.6) jde o množství, které je více jak trojnásobné vzhledem ke stechiometrii rozpouštěcí reakce (rov.10).
- 3) Po uplynutí této doby se na Erlenmeyrovku nasadí zpětný chladič a její obsah se pod refluxem 50 min přes azbestovou síťku zahřívá plynovým kahanem (obr.6).
- 4) Po zchlazení a kontrole neutrálního pH se obsah baňky filtruje přes Büchnerovu nálevku.

Takto získaný filtrát se následně použije pro strážení málo hydroxidu hořečnatého a uhličitanu vápenatého dle níže popsaného postupu (3.7.3).

Testována byla také metoda rozpouštění dolomitu v Soxhletově extraktoru (obr.6), nicméně se ukázala jako značně neefektivní a to z následujících hledisek:

- a) Reakci dolomitu s kyselinou nelze urychlit mícháním.
- b) Při takto nízké koncentraci kyseliny chlorovodíkové v roztoku, který je navíc chladičem extraktoru ochlazený, rozpouštění dolomitu prakticky neprobíhá.

Z tohoto důvodu není metody založené na rozpouštění vzorku dolomitové suroviny v Soxhletově extraktoru v této práci použito.

3.7.3 Srážení $\text{Mg}(\text{OH})_2$ a CaCO_3 za konstantního pH

Aparatura, která byla v této práci navržena a sestavena pro srážení hydroxidu hořečnatého a uhličitanu vápenatého, využívá konstantního pH, které odpovídá nasycenému roztoku hydroxidu vápenatého. To má s ohledem na součin rozpustnosti při teplotě 25 °C ($3,72 \cdot 10^{-6}$) hodnotu 12,29. Konstantní hodnota pH se v průběhu srážení udržuje pomocí vápna, které je od prostoru, kde probíhá srážení odděleno fritou, kterou prochází vápenná voda udržující konstantní pH roztoku. Do míchaného alkalického roztoku se pak pomocí byrety přidává roztok pro srážení (3.7.2).



Obr.7: Aparatura použitá pro srážení hydroxidu hořečnatého a uhličitanu vápenatého z dolomitem neutralizovaného roztoku kyseliny chlorovodíkové.

Pro vysrážení hydroxidu hořečnatého je výše uvedená hodnota pH postačující, neboť při součinu rozpustnosti $1,1 \cdot 10^{-11}$ odpovídá pH nasyceného roztoku hydroxidu hořečnatého hodnotě 10,44. Po vysrážení se do roztoku zavede proud CO_2 a teplota roztoku v duplikátorové kádince se oběhovým termostatem zvýší na 70 °C. V této fázi procesu pak dojde k vysrážení uhličitanu vápenatého. Vzniklá sraženina byla následně odfiltrována a vysušena při teplotě 105 °C. Složení produktu bylo stanoveno s použitím infračervené spektroskopie metodou ATR (3.5) a TG-DTA (3.3), kdy 20 mg vzorku bylo zahříváno v proudu N_2 ($100 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$) na teplotu 1 000 °C za použití rychlosti ohřevu $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$.

4 Výsledky a diskuze

4.1 Složení a vlastnosti vzorku dolomitové suroviny

V této části bakalářské práce jsou popsány a diskutovány výsledky laboratorních rozborů provedených za účelem charakterizace složení a vlastností dolomitové suroviny. Tato data jsou pak v části 4.2 použita pro vyšetření průběhu kalcinace.

4.1.1 Stanovení vlhkosti a ztráty žíháním

Jak plyne z údajů uvedených v tab.1 je vlhkost analyzovaného vzorku dolomitové suroviny velmi nízká, neboť její hodnota činí pouze $0,13 \pm 0,03$ hm. %.

Tab.1: Stanovení vlhkosti dolomitové suroviny.

<i>n</i>	Vzorek (m_w)	Sušina (m_s)	Čas sušení	Vlhkost
	Hmotnost [g]		[s]	[hm. %]
1	5,034	5,029	40	0,10
2	5,034	5,024	55	0,20
3	5,039	5,032	50	0,14
4	5,061	5,056	40	0,10
5	5,038	5,033		
6	5,053	5,045		

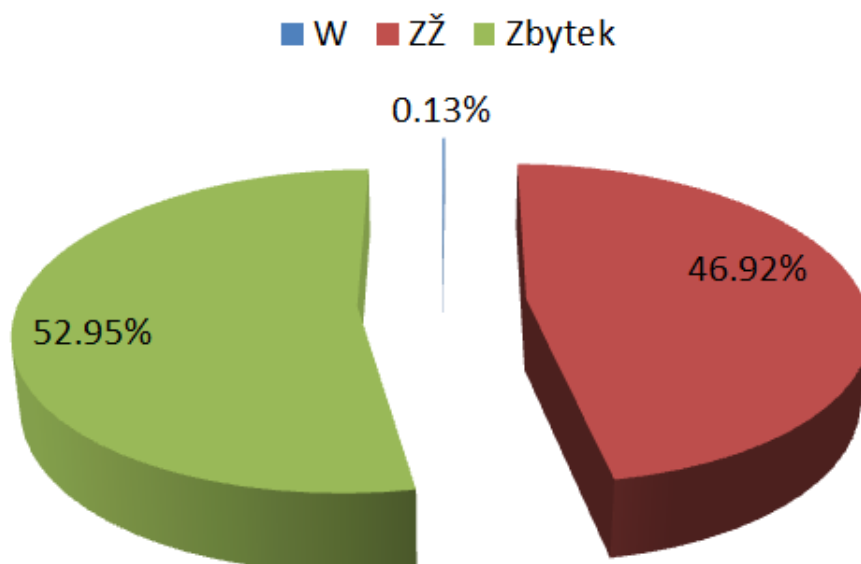
Data získaná v průběhu stanovení ztráty žíháním (ZŽ) na v této práci použitým vzorku dolomitové suroviny shrnuje tab.2.

Tab.2: Stanovení ztráty žíháním.

<i>n</i>	m_s	m_1	m_2	m_3	m_4	Δm	ZŽ
	Hmotnost [g]						[hm. %]
1	1,9669	19,9281	18,0080	19,0389	19,0061	0,0019	46,88
2	1,9770	21,1834	20,2566	20,2873	20,2553	0,0013	46,94
3	1,9884	21,0773	20,1456	20,1774	20,1441	0,0015	
4	2,0238	33,0808	32,1327	32,1637	32,1313	0,0014	46,92
5	1,9532	28,7267	27,8115	27,8432	27,8102	0,0013	
6	1,9649	20,3693	19,4467	19,4789	19,4471	-0,0004	46,93

m_1 ... Hmotnost sušiny a porcelánového kelímku
 m_2 ... Hmotnost po prvním žíhání
 m_3 ... Hmotnost po prvním kontrolním žíhání
 m_4 ... Hmotnost po druhém kontrolním žíhání
 Δm ... Rozdíl m_1 a m_5

Protože při posledním kontrolním žíhání nebyla zjištěna změna hmotnosti (Δm) vyšší než 2 mg, lze hmotnost vzorku považovat za ustálenou. Průměrná ztráta hmotnosti dolomitové suroviny vypočtená z rozdílu před a po stanovení pak činí $46,92 \pm 0,02$ hm. %. Výsledky získané na základě stanovení vlhkosti a ztráty žíháním pak přehledně prezentuje obr.8.



Obr.8: Vlhkost (W) a ztráta žháním (ZŽ) dolomitové suroviny.

4.1.2 Stanovení uhličitánů na vápnoměru dle Janka

Z důvodů blíže vysvětlených v experimentální části této bakalářské práce (3.2), není možné provést jednoduchý přepočítání experimentálních dat na obsah dolomitu ve vzorku zkoumané dolomitové suroviny, neboť ten vedle dolomitu obsahuje také kalcit a ankerit (4.1.4). Proto jsou výsledky získané při stanovení na vápnoměru dle Janka (obr.4) korektně prezentovány jako ve formě obsahu uhličitánů, který je ekvivalentní CaCO_3 . S ohledem na podmínky měření:

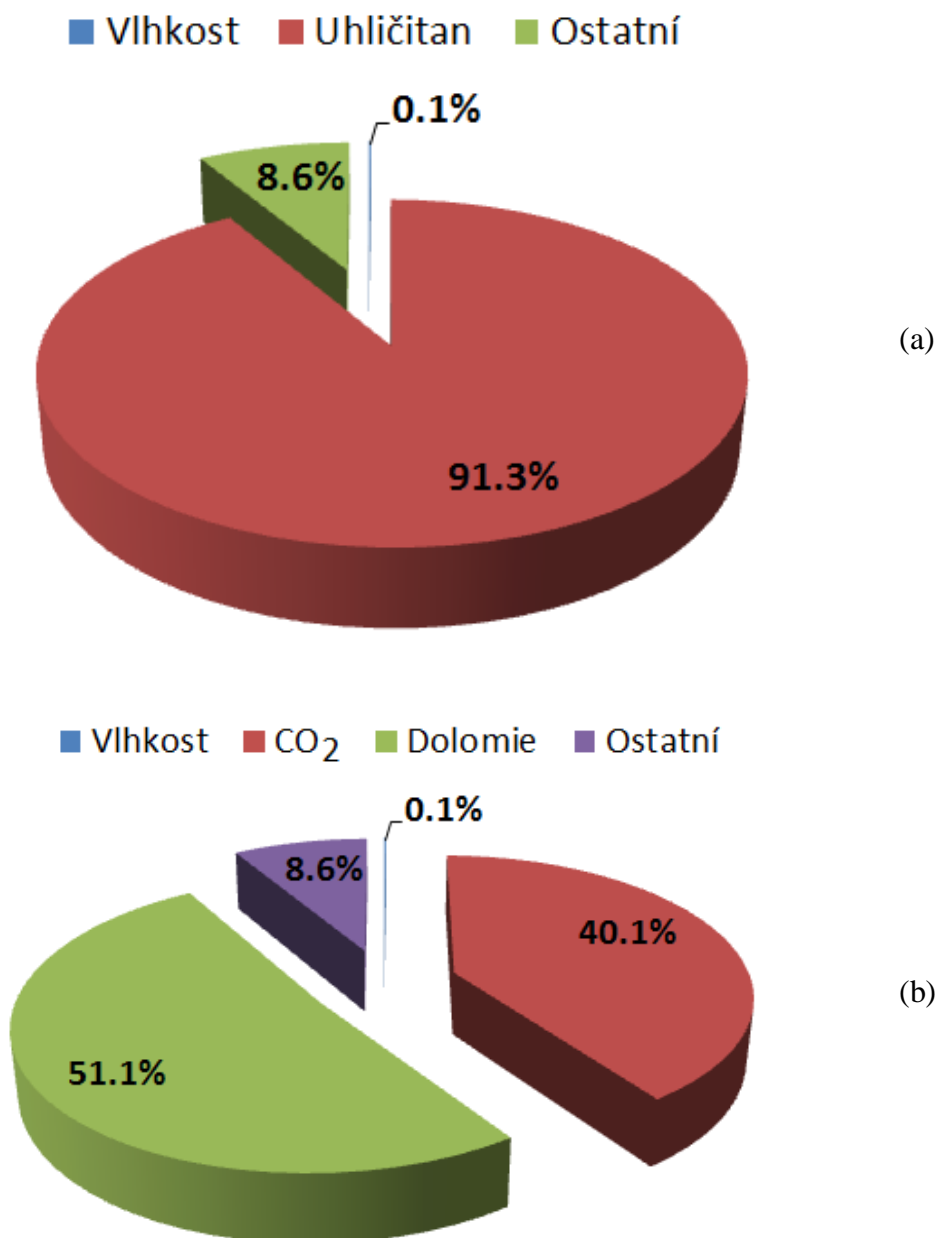
- 1) tlak 98 160 Pa, tj. 736,26 torr
- 2) teplota 24,1 °C

má dle rov.12 korekčního faktor (f) stanovení hodnotu 0,954. Data získaná v průběhu stanovení pak uceleným způsobem prezentuje tab.3, kde výpočet w_u byl proveden podle rov.11.

Tab.3: Výsledky stanovení uhličitánů měřením na vápnoměru dle Janka.

n	m_s	H_u	w_u
	[g]	[hm. % CaCO_3]	
1	0,51	2,45	91,8
2	0,52	2,47	90,8
3	0,50	2,45	93,6
4	0,52	2,46	90,4
5			
6			

Průměrný obsah uhličitánů CaCO_3 ekvivalentních CaCO_3 ve vzorku zkoumané dolomitové suroviny je $91,3 \pm 1,0$ hm. % CaCO_3 . S ohledem na koncentraci CO_2 ve vzorcové jednotce této sloučeniny ($100 \cdot 44,01/100,09 = 43,97$ hm. %), odpovídá tato hodnota 40,1 hm. % CO_2 . Výsledky získané na základě stanovení uhličitánů měřením na vápnoměru dle Janka přehledně shrnuje obr.9.



Obr.9: Stanovení uhličitanů na vápnoměru dle Janka, kde výsledky jsou vyjádřeny formou hm. % uhličitanu vápenatého (a) a CO₂ (b).

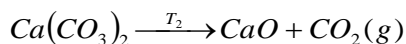
4.1.3 Termická analýza

Průběh tepelného rozkladu (kalcinace) vzorku použitého dolomitu při plynulé změně teploty (10 °C·min⁻¹) byl sledován s použitím simultánní termogravimetrie, diferenční termické analýzy a efluenční plynové termické analýzy (TG-DTA a EGA). Uvedené metody jsou založené na stanovení změn ve hmotnosti vzorku (TG), měření teplotního rozdílu (DTA) oproti referenčnímu (srovnávacímu) vzorku a na určení složení plyných látek, které se ze vzorku uvolňují do okolní pecní atmosféry (EGA).

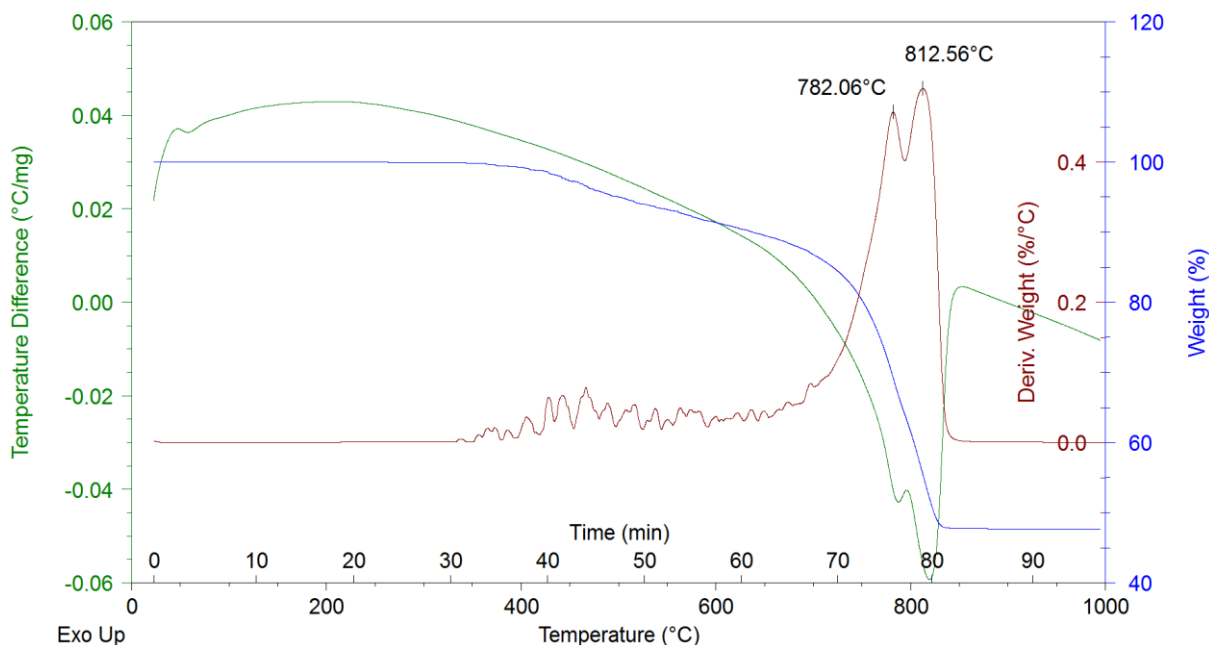
Průběh rozkladné reakce dolomitu, jak názorně ukazují příslušné termografické (TG-DTA) křivky prezentované na obr.10, probíhá ve dvou endotermních krocích:

20





Nejdříve se rozloží uhličitán hořečnatý (rov.20) a teprve potom dochází k tepelnému rozkladu uhličitánu vápenatého (rov.21). Těmto procesům pak na obr.10 odpovídá teplota maxima píku $T_1 = 788^\circ\text{C}$ a $T_2 = 820^\circ\text{C}$. Nad teplotou 830°C již dolomitový kalcinát (dolomie) nedoznává žádných dalších změn.



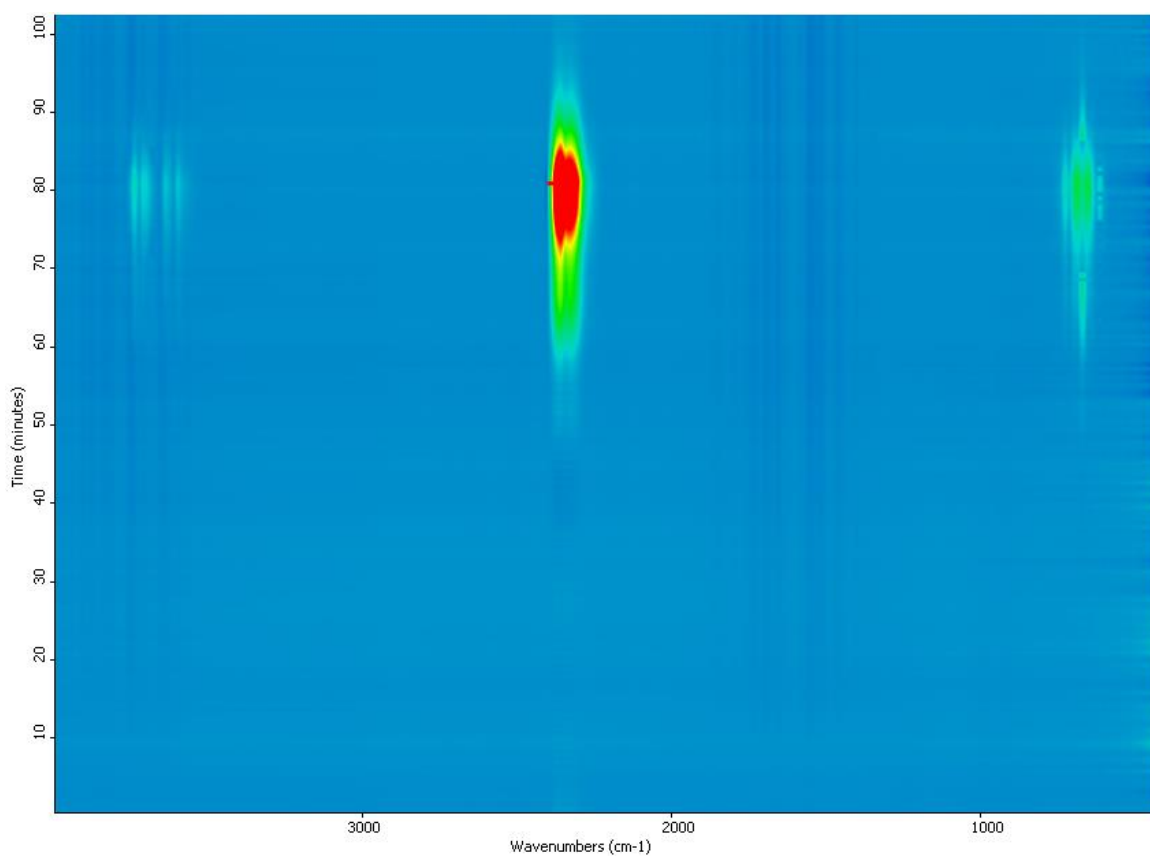
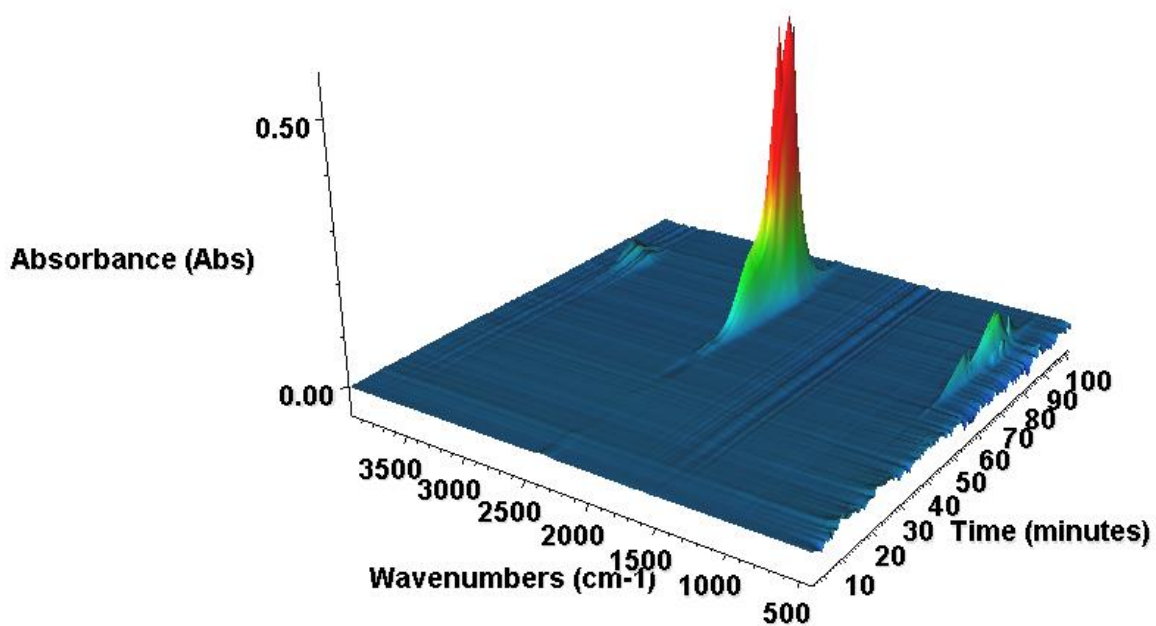
Obr.10: Křivky TG a DTA vzorku dolomitové suroviny. Měřeno v argonu s použitím konstantní rychlosti ohřevu $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

Na obr.10 je vedle termogravimetrické křivky vynesena také její derivace (DTG). Na rozdíl od DTA, poskytuje TG křivka kvantitativní hodnoty, které lze v určitých případech přímo použít pro jednoduché vyhodnocení obsahu látky ve vzorku. S ohledem stanovenou změnu hmotnosti vzorku, která u analyzovaného vzorku činí 43,9 %, a teoretickou hmotnostní ztrátu odpovídající stechiometrii rozkladného děje dle rov.20 a 21 (47,7 %), lze obsah dolomitu v použité surovině stanovit na 92 %. Takto zjištěná hodnota je pak v dobrém souladu s výsledky kvantitativního fázového rozboru (94,7 %), které jsou popsány v části 4.1.4. K podobné hodnotě lze rovněž dojít dosazením do následujícího vzorce:

$$22 \quad \text{Dolomit} = 100 \cdot \frac{\Delta m^{\text{TG}}}{Z\check{Z}} = 100 \cdot \frac{43,9}{46,92} = 93,6 \%$$

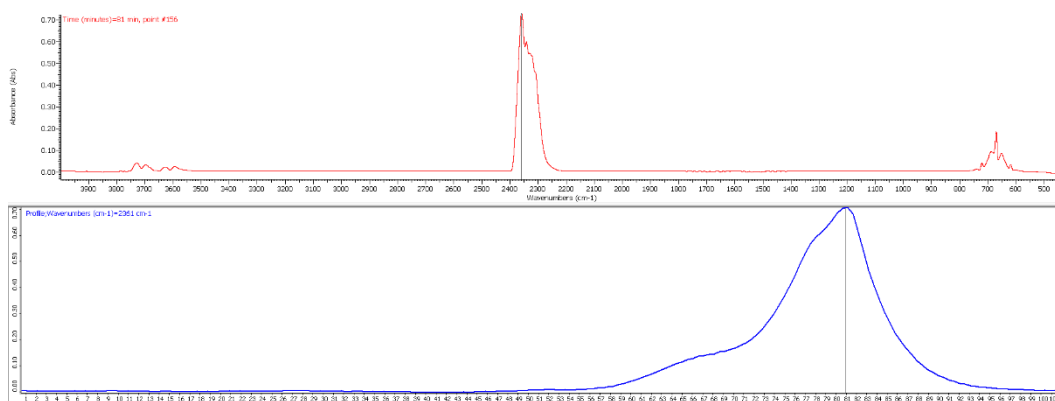
kde Δm^{TG} a $Z\check{Z}$ reprezentuje hmotnostní úbytek měřený na TG křivce a ztrátu žháním (4.1.1).

Termografické křivky také ukazují, že proces tepelného rozkladu dolomitu je ovlivněný rostoucím parciálním tlakem oxidu uhličitého, který se uvolňuje v průběhu kalcinace ve vzorku obsažené příměsi ankeritu. Přítomnost těchto látek v použité dolomitové surovině plyne z výsledků výše zmíněného fázového rozboru. To také vysvětluje, proč rozklad dolomitu probíhá ve dvou krocích (rov.20 a 21) i v případě, že měření probíhalo v argonu, tj. atmosféře bez obsahu oxidu uhličitého.



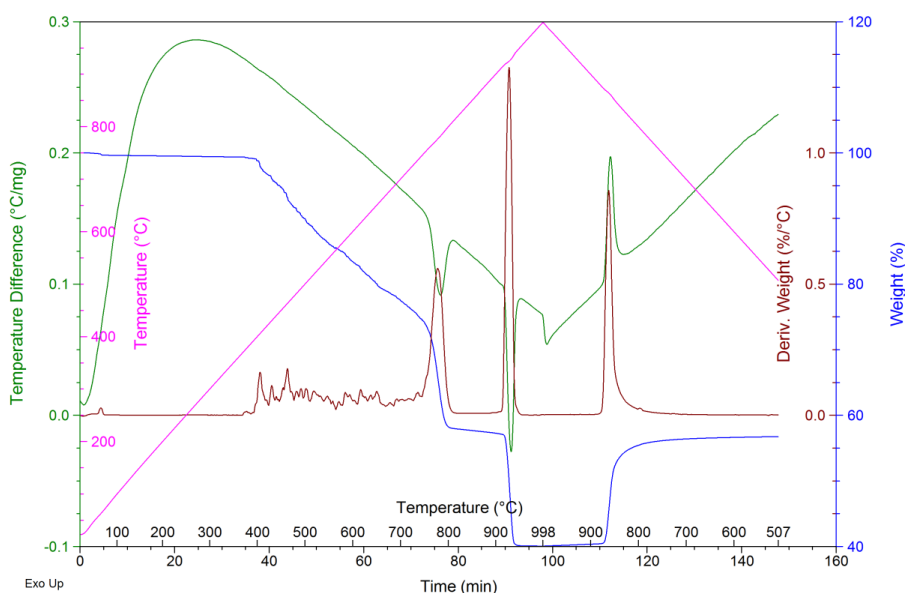
Obr.11: EGA vzorku dolomitové suroviny.

Simultánně s měřením TG-DTA byla také prováděna termická analýza s detekcí uvolněných plynů (EGA). Změnu infračerveného spektra nosného plynu s rostoucí teplotou pak ukazuje obr.11, kde jsou absorpční pásy oxidu uhličitého, zejména pak symetrické valenční vibrace $\nu_3(\text{CO}_2(\text{g}))$ na vlnočtu 2361 cm^{-1} (obr.12). S požitím této vibrace byl čas, kdy koncentrace oxidu uhličitého dosahuje svého maxima určený na 81 min stanovení.



Obr.12: Spektrum plynné fáze v čase odpovídajícímu maximální intenzitě vývoje oxidu uhličitého ze vzorku.

Z ostatních vibračních módů oxidu uhličitého se ve spektru plynné fáze nachází základní deformační frekvence ν_2 , která svého maxima dosahuje na vlnočtu 670 cm^{-1} . Nad oblastí spektra v rozmezí vlnočtu od 3750 do 3550 cm^{-1} se pak nachází kombinální pásy $\nu_1 + \nu_3$ a $2\nu_2 + \nu_4$.

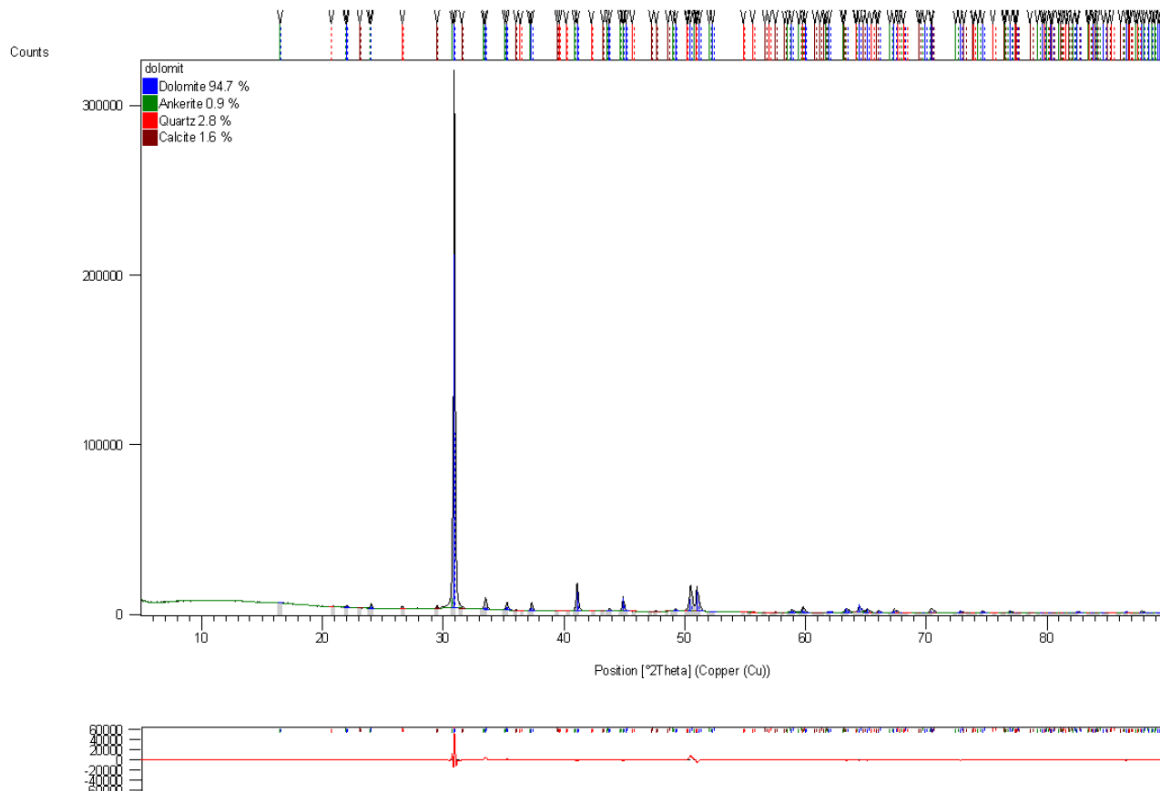


Obr.13: Křivky TG a DTA vzorku dolomitové suroviny. Měřeno v oxidu uhličitém s použitím konstantní rychlosti ohřevu a chlazení $10 \text{ °C} \cdot \text{min}^{-1}$.

Výsledky termické analýzy vzorku dolomitové suroviny probíhající v atmosféře oxidu uhličitého ukazuje obr.13. Srovnáním s termogravimetrickými křivkami na obr.10 je na první pohled zřejmé, že dochází k výraznému oddělení obou kroků rozkladného procesu dolomitu. Maximální rychlosti tepelného rozkladu uhličitanu hořečnatého (rov.20) odpovídá na derivaci termogravimetrické křivky (DTG) pik při teplotě 777 °C . Vzniklý uhličitan vápenatý je pak stabilní až do teploty 916 °C (extrapolovaný počátek píku). DTG pik odpovídající procesu rozkladu CaCO_3 (rov.21) pak dosahuje maxima při teplotě 925 °C . Hmotnost vzorku se v průběhu tohoto děje snižuje o $17,34 \%$. Při chladnutí dolomie v CO_2 atmosféře pak dochází k suché karbonataci CaO (864 °C), zatímco MgO s oxidem uhličitým z atmosféry nereaguje. Vznikem uhličitanu vápenatého se hmotnost vzorku zvyšuje o $16,10 \%$. Rozdíl hmotnostní změny v průběhu rozkladu CaCO_3 a suché karbonatace CaO ($17,34 - 16,10 = 1,24 \%$) je pak vysvětlitelný reakcí části CaO s dalšími složkami vzorku, např. s SiO_2 (4.1.4), anebo produkty tepelného rozkladu ankeritu ($\text{Ca}(\text{Fe}^{2+}, \text{Mg})(\text{CO}_3)_2$).

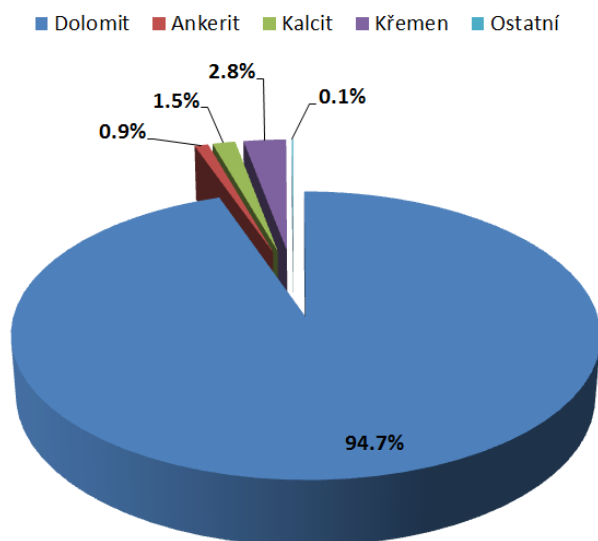
4.1.4 Kvantitativní fázový rozbor

Výsledky kvantitativní fázové analýzy rentgenovým zářením (XRD) vzorku dolomitové suroviny jsou zobrazené na obr.14. Obsah dolomitu ve vzorku suroviny byl stanovený na 94,7 %. S ohledem na klasifikační diagram dle Petránka (obr.18) jde tedy o dolomit (4.1.6).



Obr.14: Rentgenogram vzorku dolomitové suroviny s difrakčními liniemi dolomitu, ankeritu, kalcitu a křemene.

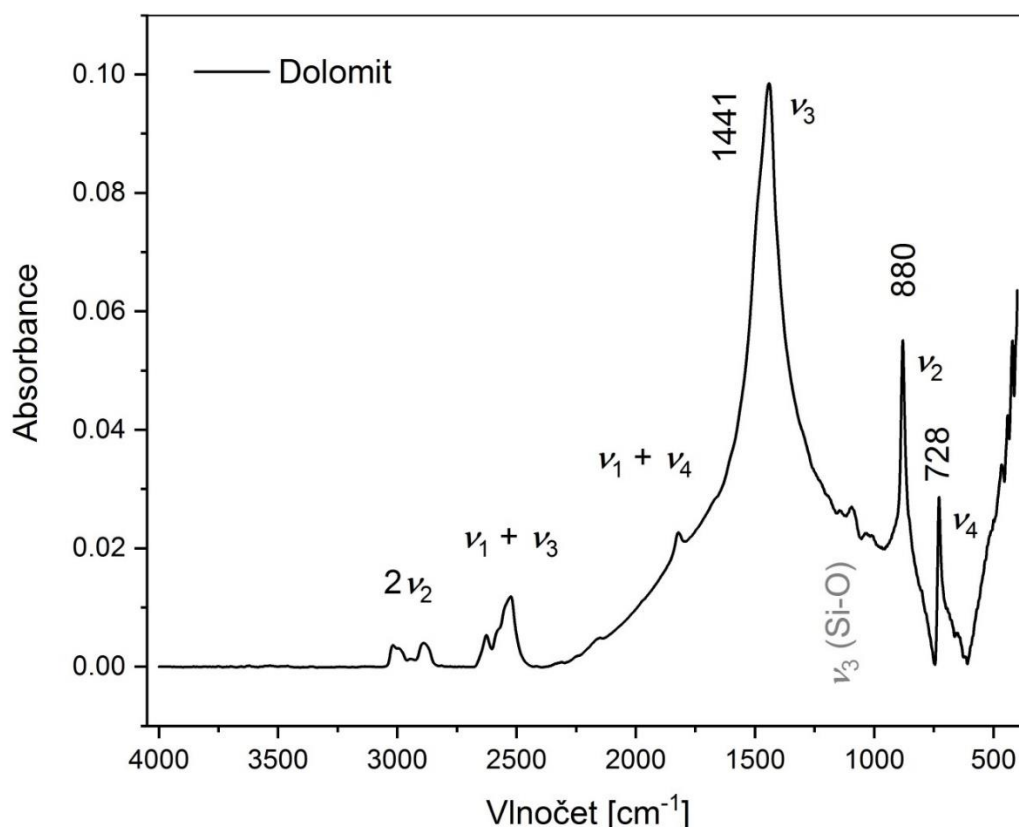
Vedle dolomitu byly ve vzorku dolomitové suroviny identifikovány další uhličitany, kterými jsou ankerit (0,9 %) a kalcit (1,6 %), a křemen (2,8 %). Velikost krystalitů ve vzorku dolomitu pak byla stanovena hodnotu 971 Å. Výsledky získané na základě kvantitativní rentgenové difrakce přehledně prezentuje obr.15.



Obr.15: Stanovení mineralogického složení vzorku analyzované dolomitové suroviny.

4.1.5 Infračervená spektroskopie

Infračervené spektrum (FT-IR) vzorku dolomitové suroviny (obr.16) potvrzuje závěry předchozích rozborů a zkoušek, které za základní složku určují trigonální minerál dolomit. Pro větší názornost a snazší určení absorpčních pásů příměsového minerálu (akcesorie) křemene jsou na obr.17 vynesena také infračervená spektra minerálů kalcitu (trigonální CaCO_3 , Lažánky, ČR), aragonitu (ortorombický CaCO_3 , La Pesquera, Španělsko) a magnezitu (trigonální MgCO_3 , Bernartice, ČR). S ohledem na popsany mechanismus tepelného rozkladu dolomitu (rov.20 a 21), je toto srovnání rovněž důležité pro interpretaci experimentální dat získaných při výzkumu průběhu kalcinace (4.2).

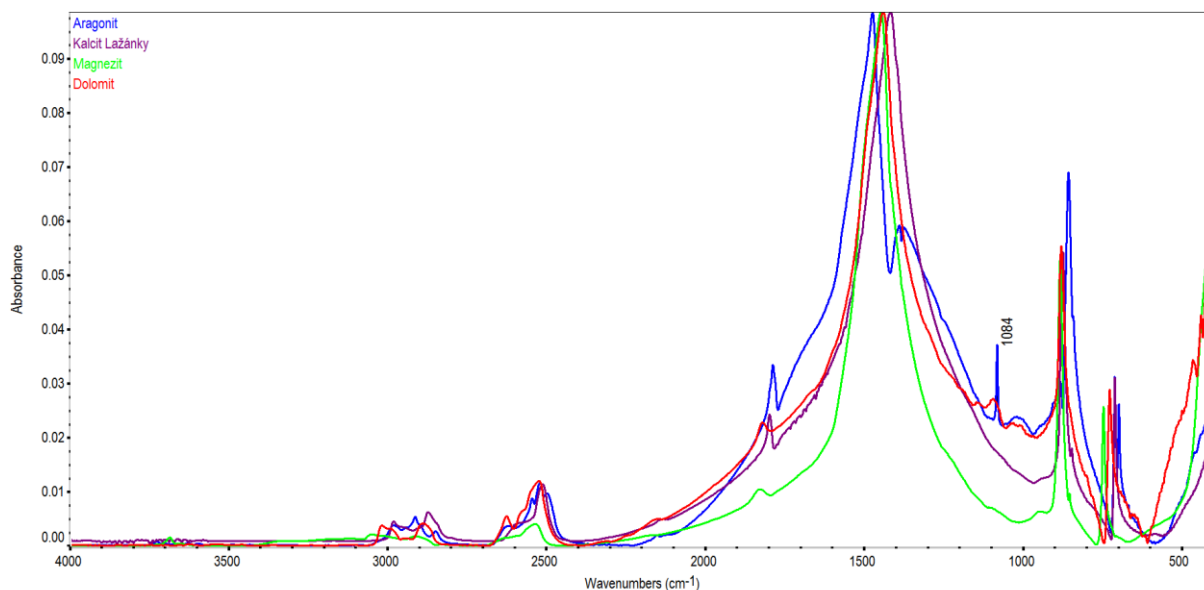


Obr.16: Infračervené spektrum vzorku dolomitové suroviny.

Ve spektru planárních aniontů CO_3^{2-} se šest normálních vibrací projeví čtyřmi fundamentálními frekvencemi [33]:

- 1) Plně symetrická valenční vibrace $\nu_1(A'_1)$
- 2) Mímorovinná vibrace $\nu_2(A''_1)$
- 3) Degenerovaná valenční vibrace $\nu_3(E')$
- 4) Degenerovaná valenční vibrace $\nu_4(E')$

Analyticky nejvýznamnější pás infračerveného spektra uhličitánů (a planárních aniontů XO_3 obecně) je pás vibrace ν_3 , kterému ve spektru vzorku v této práci použitého dolomitu (obr.16) přísluší vlnočet 1441 cm^{-1} . Absorpční pásy vibrací ν_2 a ν_4 se pak nachází na vlnočtech 880 a 728 cm^{-1} . Plně symetrická valenční vibrace ν_1 není v infračerveném spektru trigonálních uhličitánů aktivní, v Ramanově spektru má však vysokou intenzitu [33]. Tento mód je také aktivní v infračerveném spektru uhličitánů s ortorombickou strukturou aragonitu (1084 cm^{-1} na obr.17), kde jsou také rozštěpeny pásy ν_3 a ν_4 . Z vyšších harmonických (overtony) a kombinačních frekvencí je v případě uhličitánů analyticky významný pouze pás $\nu_1 + \nu_4$ [33], který se ve spektru dolomitu nachází na vlnočtu 1822 cm^{-1} .



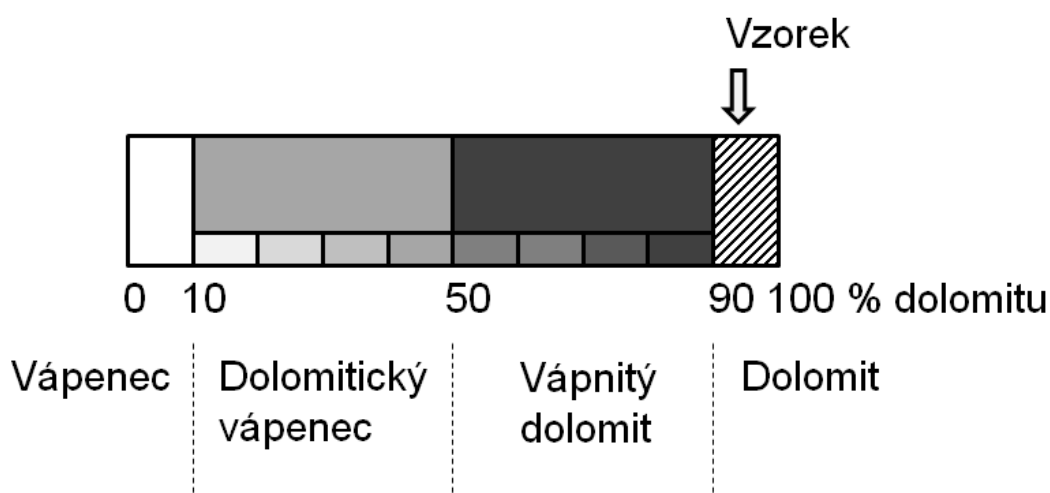
Obr.17: Srovnání infračerveného spektra vzorku dolomitové suroviny se spektrem kalcitu, aragonitu a magnezitu.

Podle klesajícího vlnočtu analyticky nejvýznamnějšího pásu ν_3 v infračerveném spektru uhličitánů na obr.17 lze sestavit následující řadu:

Magnezit – Dolomit – Kalcit – Aragonit.

4.1.6 Shrnutí dílčích výsledků

Na základě diskuze výše prezentovaných výsledků, lze konstatovat, že vzorek v této bakalářské práci použité dolomitové suroviny má nízkou vlhkost ($0,13 \pm 0,03$ %). Obsah dolomitu, tj. podvojného uhličitánu vápenato-hořečnatého, činí $93,4 \pm 1,5$ %. Vedle dolomitu jsou rovněž přítomné další uhličitany, které byly identifikovány jako anakerit a kalcit, a také malé množství křemene. S ohledem na terminologii pojmenování přechodných členů řady vápenec – dolomit (podle Petránka, 1963) lze vzorek v této práci použité suroviny klasifikovat jako dolomit (obr.18), tj. karbonátový sediment tvořený především minerálem dolomitem ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ [4]).



Obr.18: Klasifikační diagram přechodných členů řady vápenec – dolomit s vyznačením průměrného obsahu dolomitu ve vzorku dolomitové suroviny.

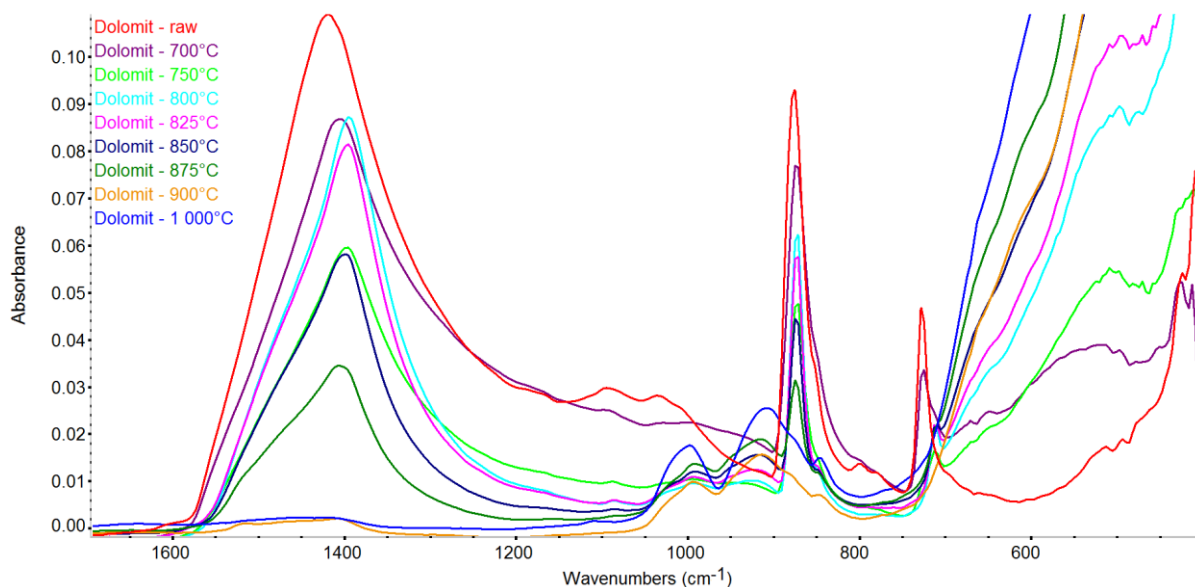
Na základě této skutečnosti (obr.18) budou v následujícím textu této bakalářské práce pojmy „dolomitová surovina“ a dolomit považovány za vzájemně zaměnitelné, tj. synonyma.

4.2 Studium průběhu kalcinace

Studiem průběhu tepelného rozkladu (kalcinace) dolomitové suroviny bylo zjištěno, že obsah dalších uhličitánů, tj. ankeritu a kalcitu, má za následek to, že proces probíhá ve dvou krocích i v atmosféře původně bez oxidu uhličitého. Podle použité teploty kalcinace je potom možné připravit produkt obsahující vyšší podíl nerozloženého uhličitánu vápenatého (polopálený dolomit) nebo dollomii. Pro určení fázového složení a vlastností produktů kalcinace byla v laboratorní muflové peci vypálena série vzorků na teploty 700, 750, 800, 825, 850, 875, 900 a 1000 °C.

U těchto vzorků byl studován vliv teploty na průběh kalcinace a na vápnoměru dle Janka stanoven obsah nerozloženého podílu uhličitánu (4.2.1). Průběh hydratace produktu kalcinace byl pak vyšetřován metodou vypracovanou pro stanovení reaktivity vápna (4.2.2). Na toto stanovení pak navazuje srážení hydroxidu hořečnatého ze vzorku připraveného za podmínek (teplota kalcinace dolomitu), které byly na základě těchto výsledků vyhodnoceny jako optimální (viz tab.4). Tyto výsledky jsou dále popsány a diskutovány s ohledem na to, že provedený výzkum má za cíl připravit směs hydroxidu hořečnatého a uhličitánu vápenatého, kterou je možné využít např. jako zpomalovače hoření pro plastické hmoty.

K popisu semikvalitativního průběhu kalcinace dolomitu byla použita infračervená spektroskopie (FT-IR) s použitím metody ATR (3.5). Změnu infračerveného spektra produktu kalcinace s rostoucí teplotou ukazuje obr.19.



Obr.19: Infračervené spektrum produktu kalcinace dolomitu kalcinovaného na danou teplotu po dobu 60 min s použitím rychlosti ohřevu 5 °C·min⁻¹. Vyneseno je také spektrum původního, tj. tepelně neupraveného, dolomitu.

Následující popis průběhu kalcinace je založen na změnách absorbance a vlnočtu (tab.4) ve spektru nejvýznamnější degenerované valenční vibrace $\nu_3(E_g)$. Při teplotě kalcinace 700 °C se již malá část uhličitánů, pravděpodobně ankeritu (4.1.3), ve vzorku rozloží, jak také potvrzují výsledky stanovení nerozloženého uhličitánu (4.2.1) a reaktivity produktu kalcinace (4.2.2). V infračerveném spektru se to projeví snížením vlnočtu a poklesem intenzity pásu ν_3 . V rozmezí teploty 750 až 825 °C se spektrum dolomitu mění na spektrum kalcitu, což se projeví dalším poklesem vlnočtu (srovnání spektra dolomitu a kalcitu na obr.17), ale zároveň nárůstem intenzity tohoto pásu.

S rostoucí teplotou kalcinace, tj. rozkladem kalcitu, se vlničet degenerované valenční vibrace $\nu_3(E')$ opět zvyšuje, klesá však jeho intenzita. V rozmezí teploty kalcinace 900 a 1 000 °C je pak proces rozkladu zcela dokončen, takže u vzorku upraveného při teplotě 1 000 °C již nejsou žádné pásy uhličitánů ve spektru rozpoznatelné a rozklad vzorku je tak úplný.

Tab.4: Změna vlničetu základních pásů anionu CO_3^{2-} v závislosti na teplotě kalcinace dolomitu.

T [°C]	---	700	750	800**	825**	850	875	900	1 000	
ν_3	[cm ⁻¹]	1 420	1 406	1 398	1 396	1397	1 400	1 407	1 409	---***
ν_2		877	873	873	873	873	874	875	---***	
ν_4		728	726	712	711	712	710	---***		
Proces		Rozklad MgCO_3 (rov.20)			Rozklad CaCO_3 (rov.21)				Doloma	

* Spektrum pro tepelně neupravený vzorek. Oproti vzorku měřenému technikou KBr (obr.16) jsou vlničety pásů ν_3 a ν_2 nižší.

** Teplota kalcinace dolomitu, která byla vyhodnocena jako optimální pro srážení hydroxidu hořečnatého z polopáleného dolomitu (4.2.3).

*** Pás této vibrace již není ve spektru rozpoznatelný, tj. vzorek je směsí MgO a CaO (doloma nebo také dolomie).

Na základě výše uvedeného rozboru vlivu teploty na průběh kalcinace dolomitu lze odvodit, že optimální teplota kalcinace pro přípravu polopáleného dolomitu ($\text{MgO} \cdot \text{CaCO}_3$) se nachází v rozmezí teploty 800 až 825 °C. Důvodem je, že v uvedeném teplotním rozmezí se vedle uhličitánu hořečnatého rozloží i malá část kalcitu, který svou hydratací zajistí pH vhodné pro srážení hydroxidu hořečnatého.

Kvantitativní pohled na průběh tepelného zpracování pak vedle níže popsaného stanovení obsahu nerozloženého uhličitánu (4.2.1) poskytuje také změna hmotnosti dolomitu v závislosti na teplotě, kterou uvádí tab.5. Podmínky posledního výpalu se shodují se stanovením ztráty žiháním (4.1.1) a srovnatelný je tak také hmotnostní úbytek vzorku v průběhu jeho výpalu.

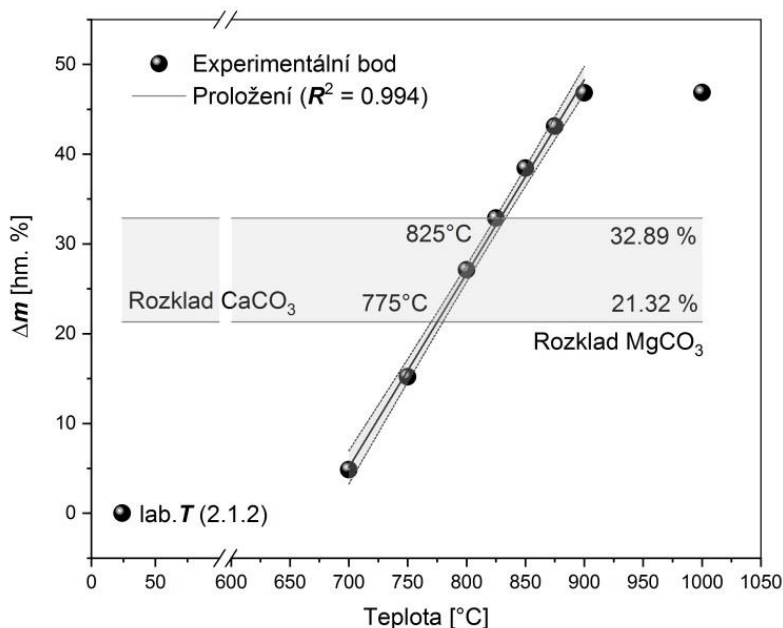
Tab.5: Úbytek na hmotnosti produktu kalcinace v závislosti na použité teplotě kalcinace.

T [°C]	lab.T	700	750	800*	825*	850	875	900	1 000
Δm [%]	0	4,86	15,20	27,10	32,89	38,45	43,11	46,83	46,87**
Proces		Rozklad MgCO_3 (rov.20)			Rozklad CaCO_3 (rov.21)				Doloma

* Teplota kalcinace dolomitu, která byla vyhodnocena jako optimální pro srážení hydroxidu hořečnatého z polopáleného dolomitu (4.2.3).

** Srovnatelné s výsledky stanovení ztráty žiháním (obr.8).

S ohledem na zastoupení MgCO_3 ve vzorcové jednotce dolomitu ($100 \cdot 84,31/184,40 = 45,72 \text{ hm. } \%$), stanovený obsah dolomitu ve vzorku (4.1.6) a jeho vlhkost (4.1.1), je zřejmé, že při hmotnostním úbytku odpovídajícímu teplotě v rozmezí 800 až 825 °C (tab.5), bude vedle magnezitu rozložena také část kalcitu. To lze dovodit ze skutečnosti, že hmotnostní úbytek příslušející tepelnému rozkladu magnezitu ve vzorku dolomitu (rov.20) je $50 \cdot (84,31/184,40) \cdot 0,934 \cdot 0,9987 = 21,32 \text{ hm. } \%$. Uvedená skutečnost tak opět potvrzuje interval teploty 800 až 825 °C jako vhodný pro přípravu vzorku pro srážení hydroxidu hořečnatého (4.2.3).

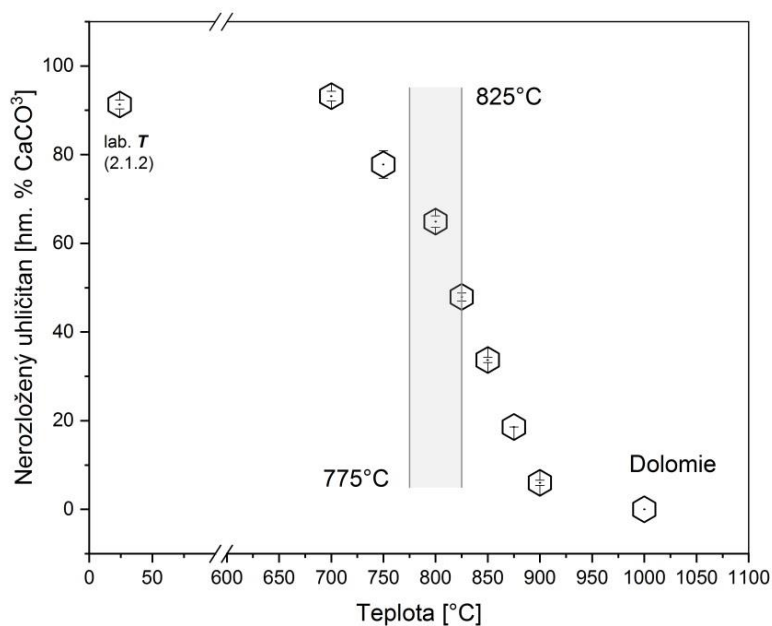


Obr.20: Úbytek hmotnosti vzorku v závislosti na použité teplotě kalcinace.

Vzhledem k tomu, že kompletní rozklad MgCO₃ ve vzorku dolomitu lze očekávat při výše vypočteném hmotnostním úbytku alespoň 21,3 hm. %, lze vhodné rozmezí teploty kalcinace dolomitu rozšířit, a to proložením dat z tab.5. Na základě tohoto postupu (obr.) lze tak uzavřít, že vhodné interval teploty pro přípravu polopáleného dolomitu je 775 až 825 °C.

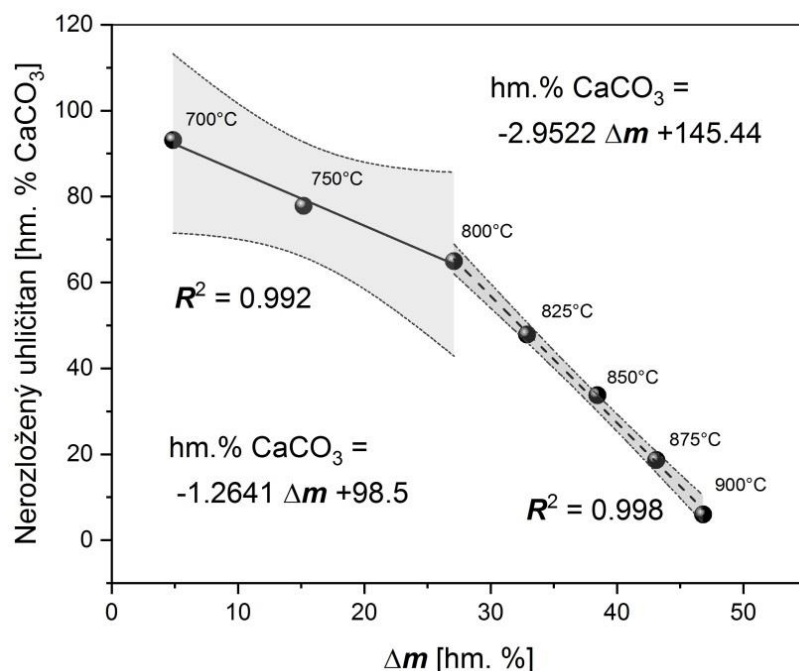
4.2.1 Určení obsahu nerozloženého uhličitanu

Určení obsahu uhličitanu, který zůstal nerozložen při kalcinaci dolomitu na danou teplotu (3.6.1), bylo stanoveno měřením na vápnoměru dle Janka (obr.4). Tyto výsledky (obr.21) jsou s ohledem na přítomnost dalších uhličitanů ve vzorku (3.2) vyjádřeny ve formě hmotnostní koncentrace uhličitanů, které jsou ekvivalentní uhličitanu vápenatému.



Obr.21: Vliv teploty kalcinace na obsah nerozloženého uhličitanu. Na obrázku je vyznačen interval teplot určený (obr.20) jako vhodný pro přípravu polopáleného dolomitu.

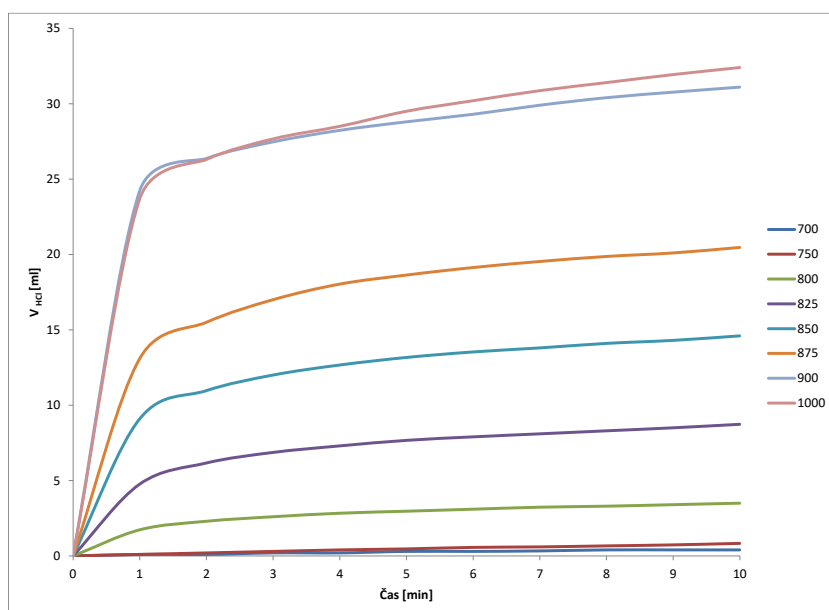
Vzájemná závislost obsahu nerozloženého uhličitanu (obr.21) na úbytku hmotnosti dolomitu v průběhu kalcinace (obr.20) je znázorněna na obr.22. Přičemž je zřejmé, že směrnice této závislosti závisí na probíhajícím kroku rozkladného děje (rov.20 a 21).



Obr.22: Lineární závislost obsahu nerozloženého uhličitanu na úbytku hmotnosti během kalcinace.

4.2.2 Stanovení reaktivity kalcinátu

Reaktivita kalcinátu byla stanovena titrací produktu jeho reakce s vodou (hydratace, rov.13) 4 M roztokem kyseliny chlorovodíkové dle postupu popsaného v 3.6.3. Ze závislosti spotřeby roztoku kyseliny chlorovodíkové na čase reakce (obr.23) plyne, že reaktivita produktu kalcinace se s teplotou obecně zvyšuje. Tento trend začne být obzvláště zřetelný při teplotě kalcinace, která odpovídá druhému kroku tepelného rozkladu dolomitu (rov.21).

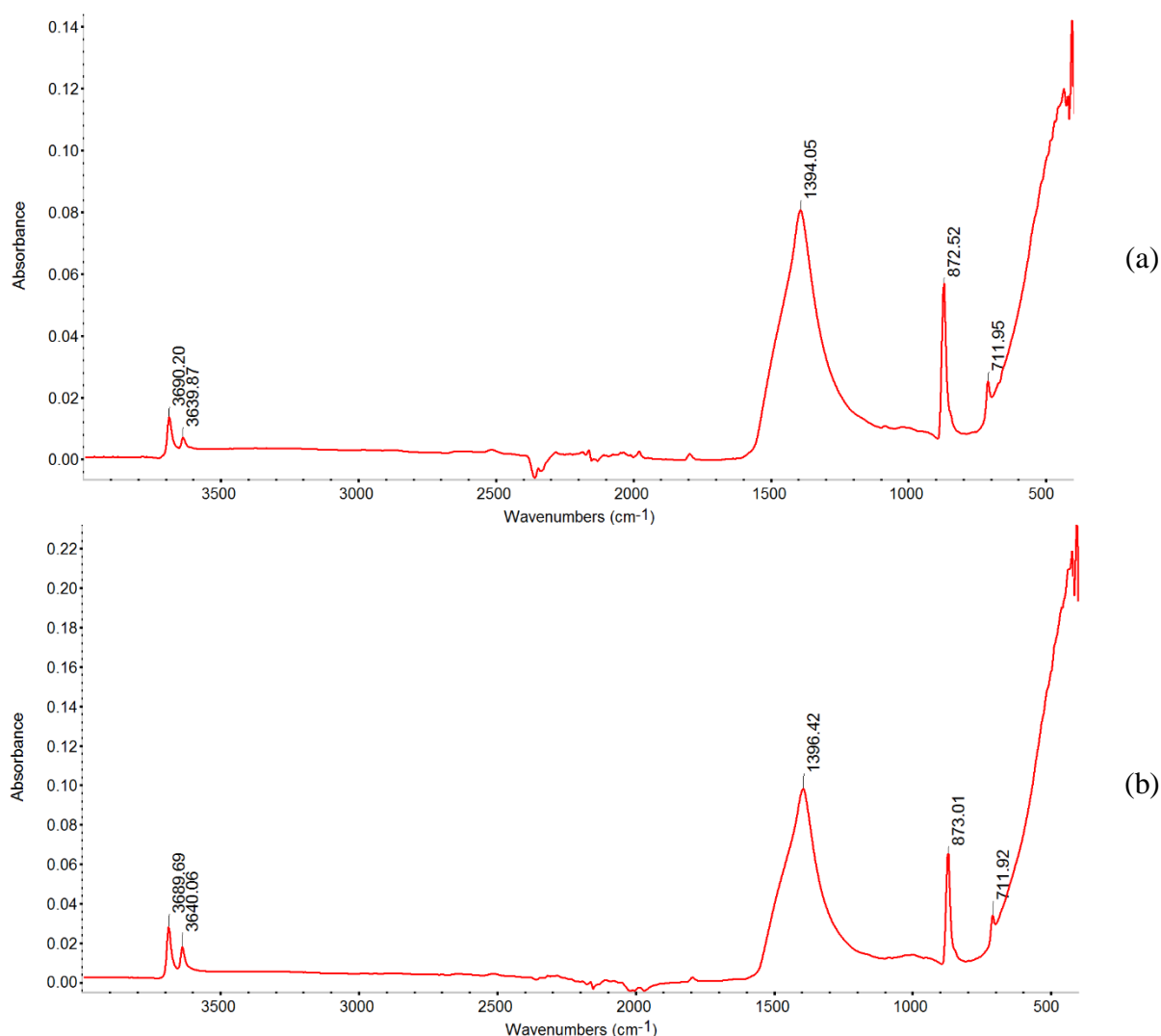


Obr.23: Vliv teploty kalcinace na reaktivitu produktu.

Na základě vyšetření reaktivity produktu kalcinace s vodou plyne, že rozkladem uhličitanu vápenatého výrazně vrůstá reaktivita kalcinátu páleného nad teplotu 750 °C. S ohledem na skutečnost, že vhodné podmínky pro srážení hydroxidu hořečnatého zajišťuje hydratace oxidu vápenatého (rov.13), který je rovněž příčinou rostoucí reaktivity produktu kalcinace s vodou (obr.23). Skutečnost, že vhodná teplota kalcinace je vyšší než 750 °C, potvrzuje závěry o vhodném intervalu teploty (775 až 825 °C), které byly učiněny na základě sledování úbytku hmotnosti vzorku (obr.20) a stanovení obsahu nerozloženého uhličitanu (obr.21).

4.2.3 Srážení $Mg(OH)_2$ z polopáleného dolomitu

Na základě studia průběhu kalcinace byly nalezeny vhodné podmínky tepelného zpracování pro přípravu polopáleného dolomitu za účelem srážení hydroxidu hořečnatého. V tomto ohledu se jako nevhodnější jeví polopálený dolomit připravený kalcinací na teploty 800 a 825°C, kdy je $MgCO_3$ z dolomitu již rozložený (rov.20) a zároveň vzniká určité množství CaO , který svou hydratací (13) vytvoří pH vhodné pro srážení $Mg(OH)_2$ (3.7.3).



Obr.24: Infračervené spektrum produktu srážení připraveného s použitím polopáleného dolomitu kalcinovaného při teplotě: 800 °C (a) a 825 °C (b). Měřeno technikou ATR.

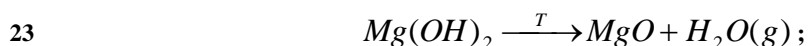
Infračervené spektrum produktu srážení provedeného dle postupu popsaného v části 3.6.4 ze vzorku dolomitu kalcinovaného při teplotě 800 °C je na obr.24(a). Ve spektru se nachází pásy:

- 1) Hydroxidu hořečnatého (brucitu): $\nu(\text{OH})$ při vlnočtu 3690 cm^{-1}
- 2) Hydroxidu vápenatého (portlanditu): $\nu(\text{OH})$ při vlnočtu 3640 cm^{-1}
- 3) Kalcinací nerozloženého (původního) uhličitanu vápenatého: ν_3 (1 394 cm^{-1}), ν_2 (873 cm^{-1}) a ν_4 (712 cm^{-1})

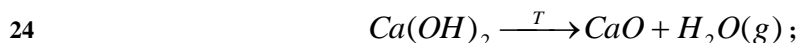
Tyto výsledky dokazují, že bylo dosaženo podmínek vhodných k hydrataci a následné precipitaci hydroxidu hořečnatého.

S navýšením teploty kalcinace na 825 °C (obr.24(b)) dochází pouze k posunu vlnočtu ν_3 CaCO_3 k vyšším vlnočtům tak, jak lze pro vznik kalcitu při tepelném rozkladu dolomitu (rov.20) očekávat (viz diskuze obr.17). Poměr intenzity pásů brucitu a portlanditu ($\nu_{(\text{OH})}^{\text{Mg}(\text{OH})_2} / \nu_{(\text{OH})}^{\text{Ca}(\text{OH})_2}$) má hodnotu 1,99 pro teplotu kalcinace 800 °C a 1,56 pro teplotu 825 °C. Tato hodnota se snižuje, protože s klesajícím obsahem nerozloženého uhličitanu dochází k navýšení intenzity pásu portlanditu, a s tím jak roste množství hydroxidu vápenatého v produktu hydratace.

Uvedené závěry o složení produktu potvrzují také výsledky TG-DTA (obr.25), které také umožňují přesněji určit kvantitativní složení produktu. Endotermním procesu tepelného rozkladu hydroxidu hořečnatého (brucitu):



odpovídá DTG pík při teplotě 380 °C. Na tento pík navazující endotermní proces rozkladu hydroxidu vápenatého (portlanditu):



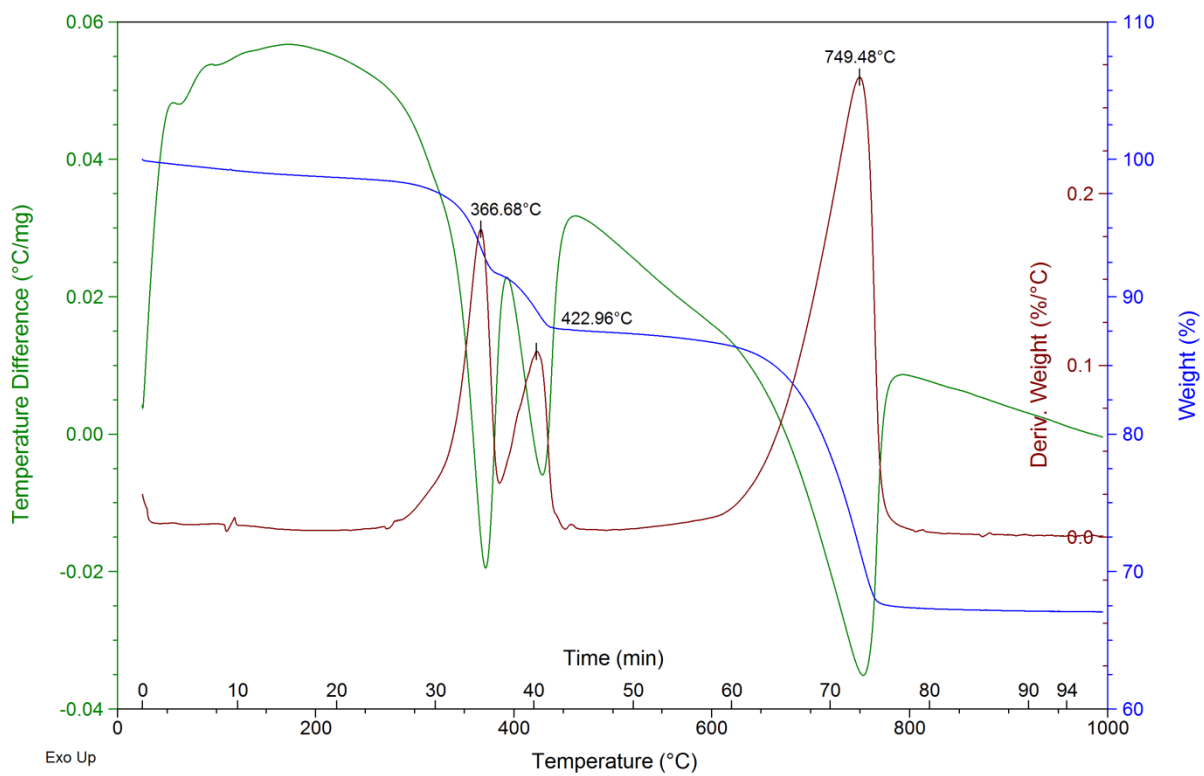
který má teplotu maxima DTG píku 408 °C. Při teplotě 764 °C pak dosahuje teploty maxima DTG píku endotermního procesu rozkladu kalcitu (rov.21). S rostoucí teplotou kalcinace dolomitu se teplota píku, který přísluší rozkladu uhličitanu v precipitátu, snižuje s tím, jak z dolomitu vzniká stále větší množství kalcitu. Jde tedy o ten samý proces, který se v IČ spektru (obr.24) projevil posunem pásu $\nu_3(\text{CO}_3^{2-})$ k vyššímu vlnočtu.

Porovnáním měřeného hmotnostního úbytku, který provází výše popsané rozkladné děje (obr.25), a teoretické ztráty žíháním, která plyne ze stechiometrie těchto reakcí:

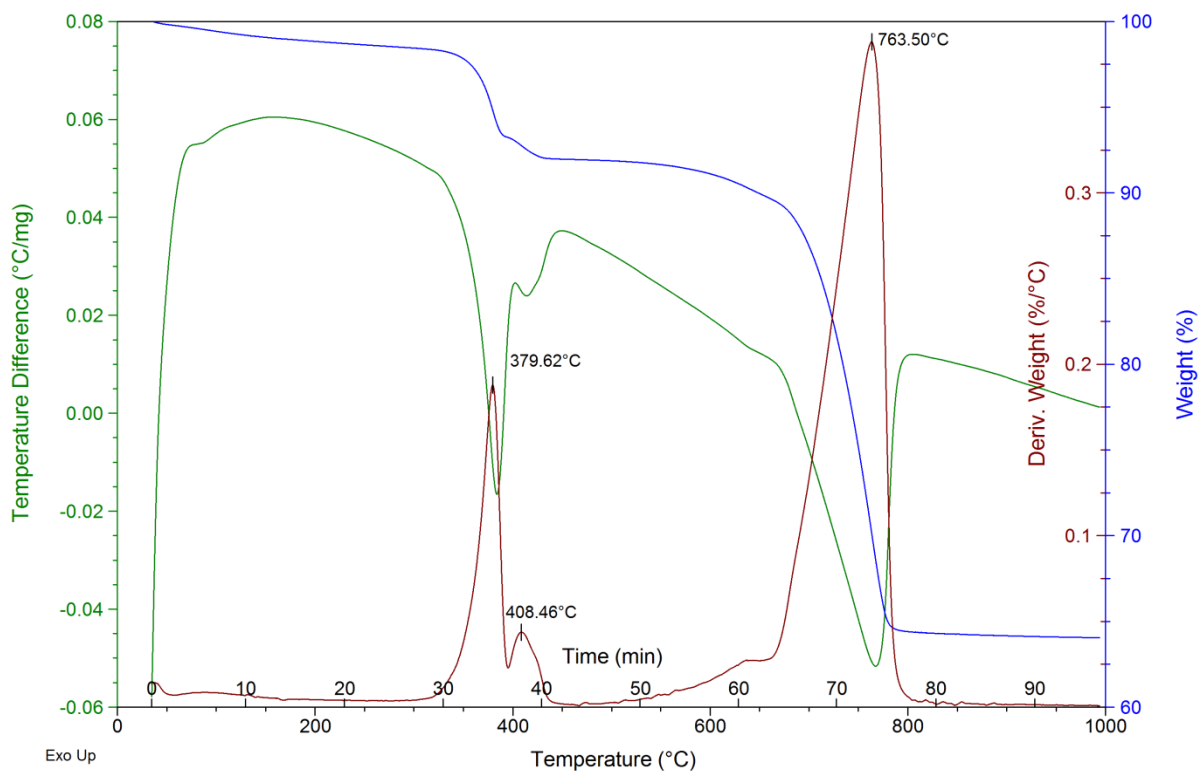
- 1) Tepelný rozklad hydroxidu hořečnatého (rov.23): 30,89 hm. %
- 2) Tepelný rozklad hydroxidu vápenatého (rov.24): 24,31 hm. %
- 3) Tepelný rozklad uhličitanu vápenatého (rov.21): 43,97 hm. %

Lze kvantifikovat obsah jednotlivých fází v precipitátu. Za předpokladu, že hmotnostní změna, která předchází rozkladu hydroxidu hořečnatého je považována za vlhkost, shrnuje fázové složení precipitátu obr.26.

Je zřejmé, že se zvyšující se teplotou kalcinace dolomitu roste množství hydroxidu vápenatého (a tedy zároveň klesá množství kalcitu) v produktu precipitace. Vyšší teplota kalcinace však také zvyšuje podíl hydroxidu hořečnatého mezi produkty precipitace. Z těchto údajů také plyne, že významný podíl MgO není za použitých podmínek srážení hydratovaný a tedy ani vysrážený. Navýšení stupně konverze MgO na hydroxid hořečnatý, tj. studium vlivu použité teploty a času (3.6.4) na průběh srážení, bude předmětem dalšího výzkumu, navazujícího na tuto bakalářskou práci.

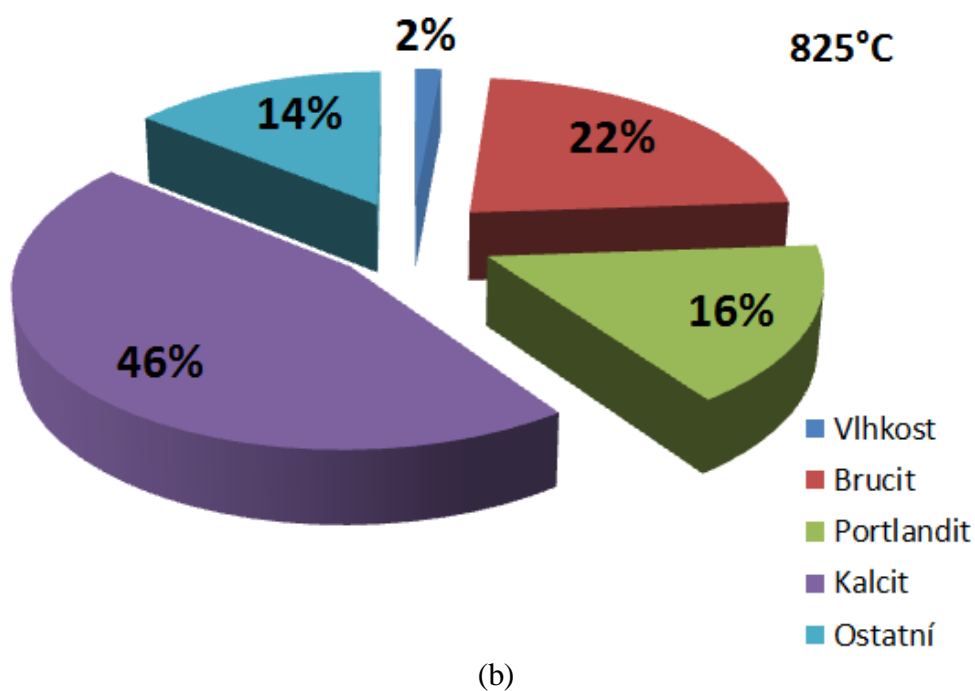
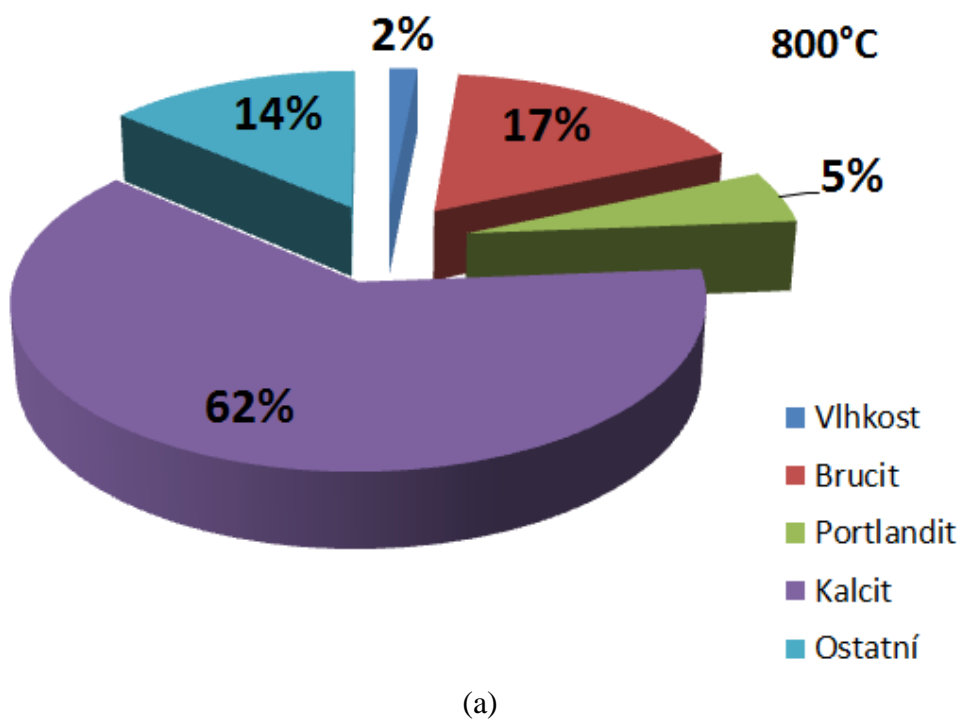


(a)



(b)

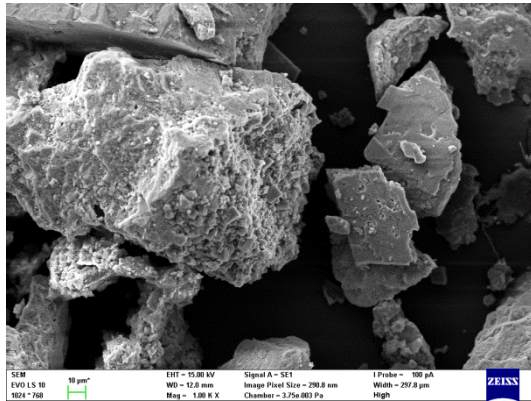
Obr.25: TG-DTA produktu srážení připraveného s použitím dolomitu kalcinovaného při teplotě 800 (a) a 825 °C (b).



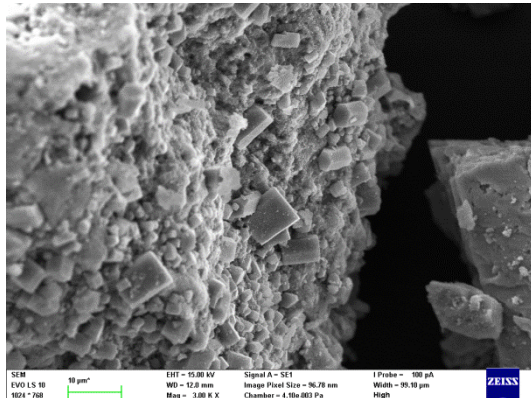
Obr.26: Shrnutí výsledků termické analýzy produktu srážení připraveného s použitím dolomitu kalcinovaného při teplotě 800 a 825 °C.

Elektronová mikroskopie produktu srážení z kalcinátu tepelně upraveného při 800 a 825 °C je na obr.27. Povrch tvořených pseudomorfózami původních aglomerátů dolomitu je pokrytý produkty srážení, ve kterých převažují hexagonální hydroxidy. Při velkých zvětšeních je dobře patrná vrstevnatá struktura těchto částic s hexagonálním omezením.

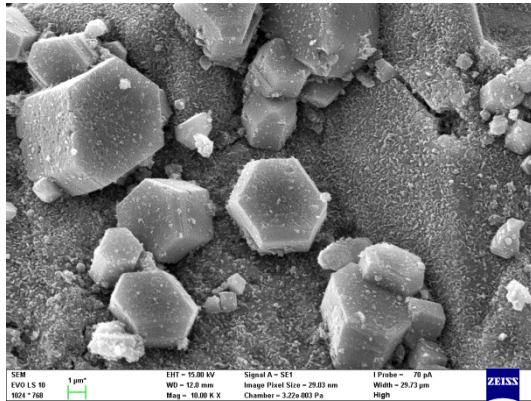
Teplota kalcinace 800 °C



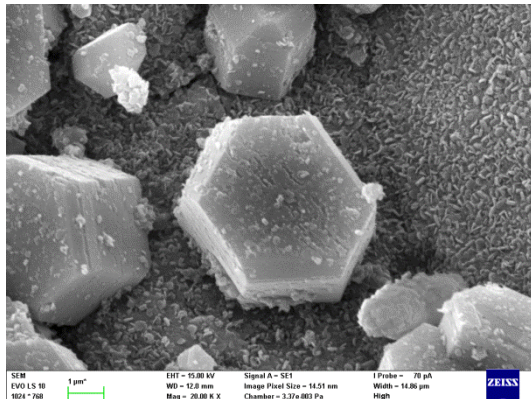
1 000×



3 000×

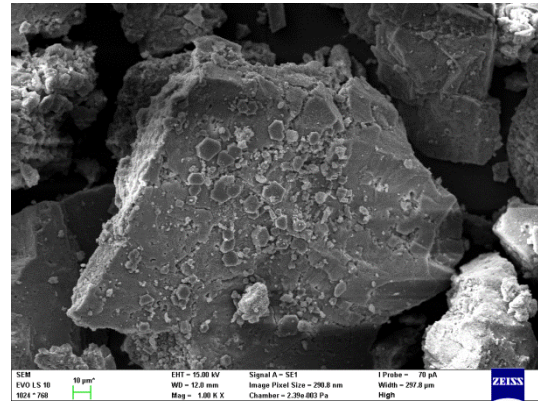


10 000×

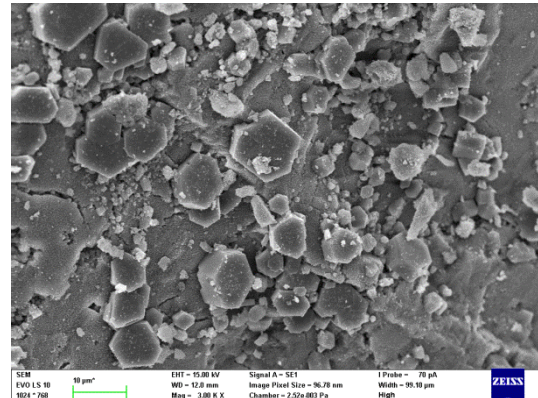


20 000×

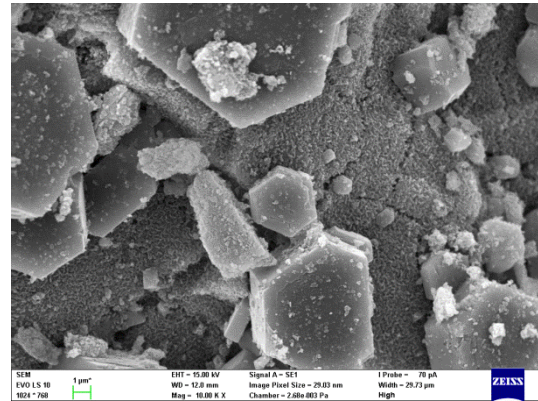
Teplota kalcinace 825 °C



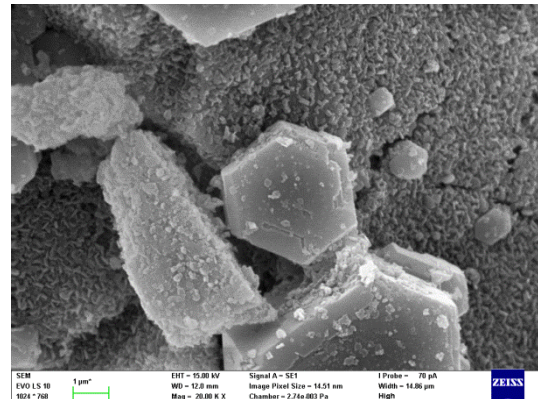
1 000×



3 000×



10 000×



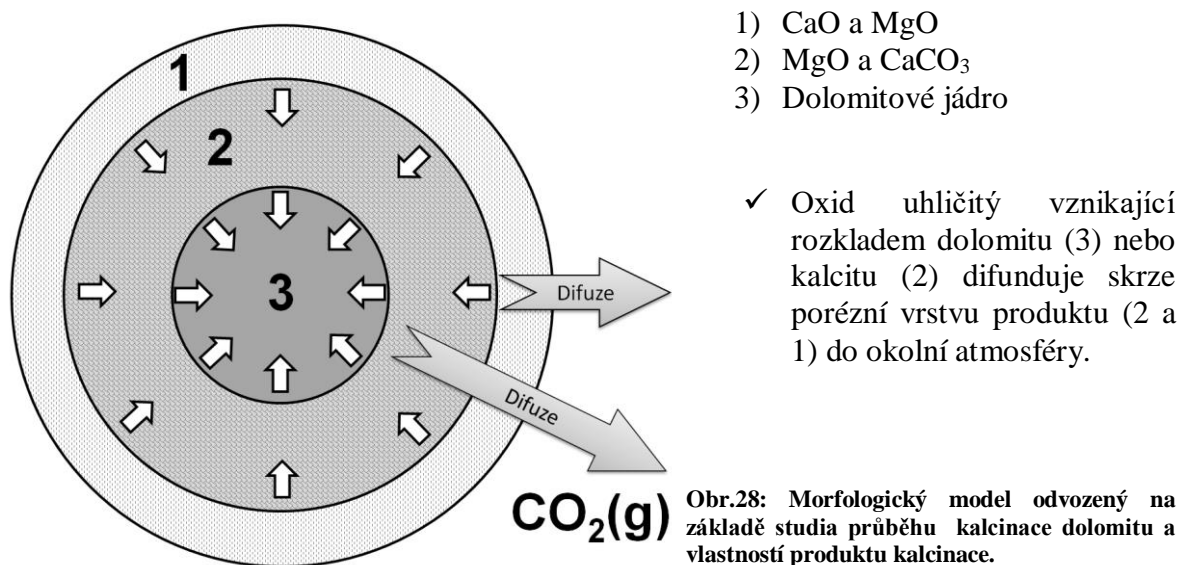
20 000×

Obr.27: Elektronová mikroskopie produktu srážení připraveného s použitím dolomitu kalcinovaného při teplotě 800 a 825 °C.

4.2.4 Shrnutí dílčích výsledků

Studiem průběhu výpalu byl stanoven vhodný interval teploty kalcinace dolomitu na rozmezí 775 až 825 °C. Za těchto teplot je rozklad uhličitanu hořečnatého už dokončen a rozložený je také určitý podíl kalcitu. Reakcí CaO vzniklého rozkladem kalcitu s vodou (hydratací) lze zajistit pH dostatečné pro srážení hydroxidu hořečnatého, zatímco větší část uhličitanu vápenatého zůstává dosud nerozložena. S rostoucí teplotou tepelného zpracování pak roste i reaktivita polopáleného dolomitu, případně dolomie s vodou s tím, jak vzrůstá množství oxidu vápenatého v produktu kalcinace. Se vzrůstající teplotou kalcinace dolomitu také roste podíl hydroxidu hořečnatého mezi produkty precipitace.

Takové chování je možné interpretovat za použití následujícího modelu (obr.28), kde jednotlivé vrstvy geometrickým tvarem koule aproximované dolomitové částice postupně prorůstají k jejímu středu, zatímco průměr původního dolomitového jádra (3) se postupně zmenšuje. Jde tedy o uspořádání (morfológický model), který se nazývá „model smršťujícího se jádra“. Nerozložený dolomit je pokrytý vrstvou MgO a CaCO₃ (2), takže na rozhraní 2-3 probíhá reakce 20. Svrchní vrstvu (1) pak tvoří dolomitový kalcinát (dolomie či doloma, tj. směs MgO a CaO). Na rozhraní 1-3 tak probíhá reakce 21.



S tím, jak ubývá jádro nerozloženého dolomitu (3), se do hydratačních procesů skrze porézní vrstvu produktu může dostat více MgO, zároveň tím však roste podíl portlanditu mezi produkty hydratace (obr.26). Vedle změn ve složení precipitátu je důkazem takového průběhu i posun vlnočtu $\nu_3(\text{CO}_3^{2-})$ v IČ spektru produktu srážení směrem ke kalcitu (obr.26).

Navržený postup tepelného zpracování dolomitu a srážení hydroxidu hořečnatého z vápeného mléka byl úspěšně odzkoušen s tím, že vznikají podmínky vhodné pro srážení (precipitaci) hydroxidu hořečnatého (brucitu). Vedlejším produktem procesu srážení je hydroxid vápenatý, tj. portlandit. S ohledem na zamýšlené využití produktu tj. zpomalovače hoření pro plastické hmoty, kde tepelně nerozložený CaCO₃ poslouží jako plnivo, není přítomnost Ca(OH)₂ na závadu. Pokusy o dodatečné srážení hydroxidu vápenatého probubláváním suspenze CO₂, případně s použitím roztoku uhličitanu sodného, provedeny nebyly. Budou však předmětem výzkumu navazujícího na závěry této bakalářské práce.

4.3 Příprava směsi $Mg(OH)_2$ a $CaCO_3$ srážením

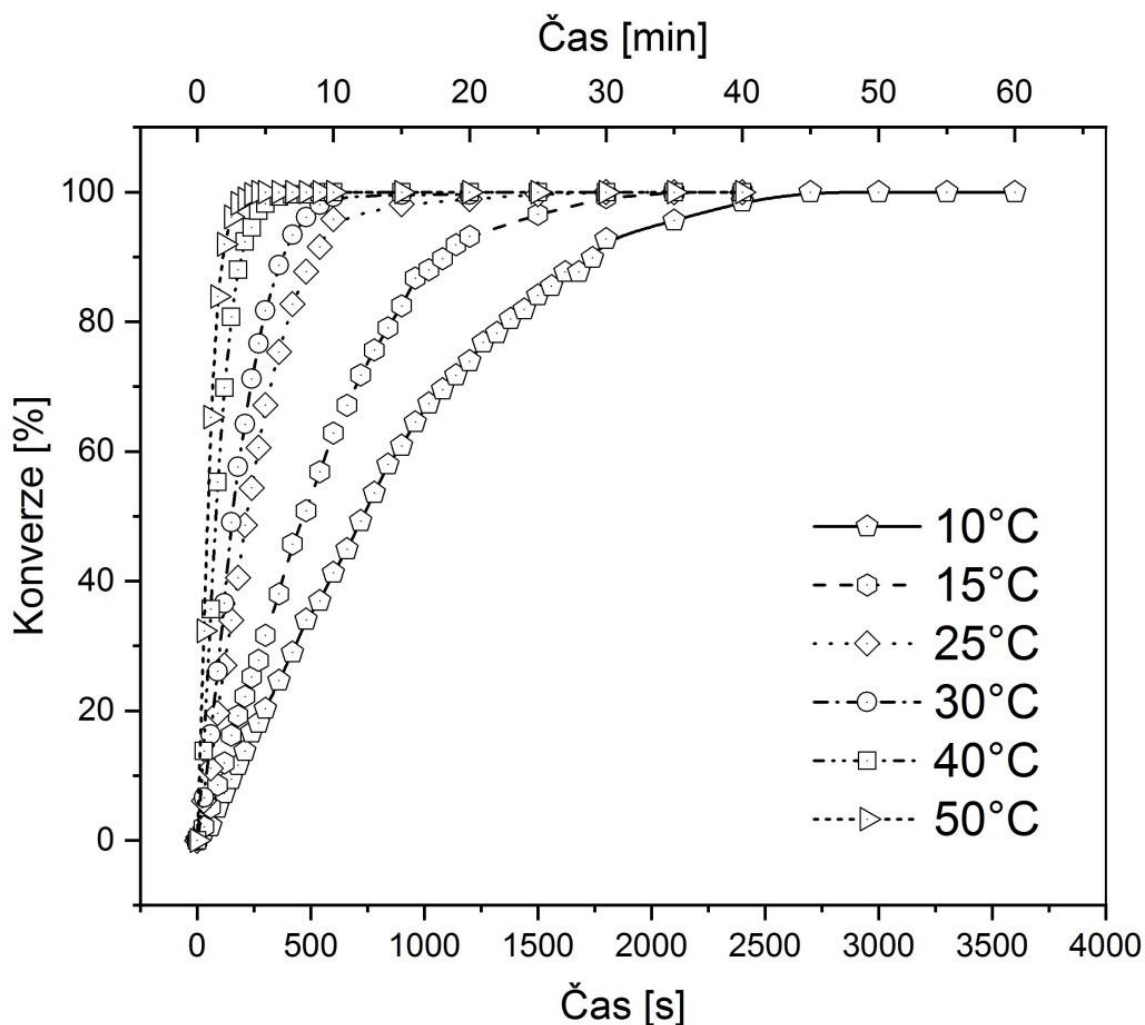
S ohledem na cíl práce, kterým je metodika přípravy směsi hydroxidu hořečnatého a uhličitanu vápenatého. Tu je možné využít např. jako zpomalovače hoření pro plastické hmoty. Z tohoto důvodu byla nad rámec cílů práce do ní zahrnuta metodika přípravy založená na rozpuštění dolomitu (4.3.1) a precipitaci žádaných fází z roztoku (4.3.2).

4.3.1 Mechanismus a kinetika rozpouštění dolomitu v kyselině chlorovodíkové

Vyšetření průběhu reakce rozpouštění dolomitu v kyselině chlorovodíkové (rov.10) bylo provedeno měření zbytkového $CaCO_3$ ekvivalentního uhličitanu s použitím vápnoměru dle Janka (3.7.1). Na základě těchto výsledků byl stupeň konverze vyjádřený ve formě následující rovnice:

$$\alpha = 100 \frac{[hm. \% CaCO_3]_t}{[hm. \% CaCO_3]_f} \quad [\%];$$

kde číselník a jmenovatel vyjadřují koncentraci uhličitanu ekvivalentního $CaCO_3$ v obecném čase reakce (t) a při jejím dokončení (f). Výsledky izotermních stanovení, které byly provedeny v rozmezí teploty 10 až 50 °C, jsou vyneseny na obr.29.



Obr.29: Vliv teploty na průběh rozpouštění dolomitu v kyselině chlorovodíkové.

Na základě hodnoty koeficientu determinismu ($D = R^2$, tab.6) byla jako nejvíce pravděpodobný mechanismus reakce ($R^2 \rightarrow 1$) určena kinetická rovnice:

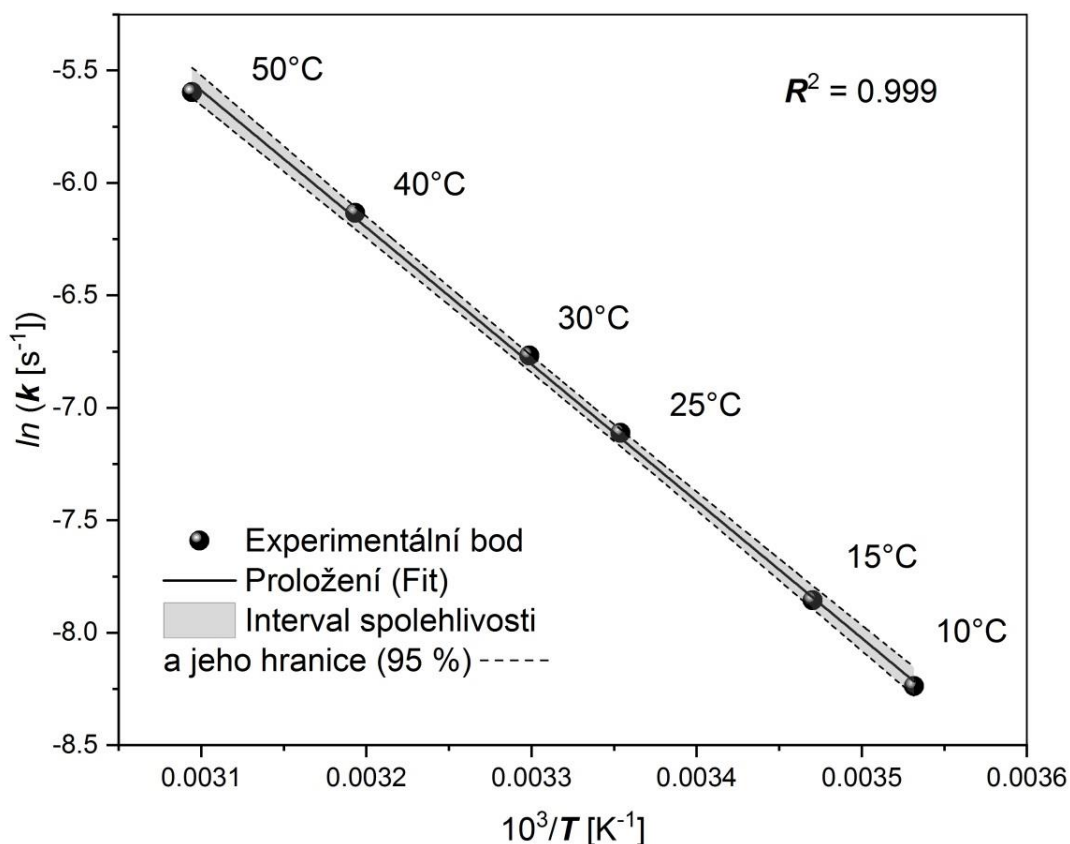
$$26 \quad g(\alpha) = 1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{4}} = kt;$$

která odpovídá mechanismu $F_{3/4}$, tj. kinetice reakce $3/4$ řádu. Rychlostní konstantu reakce (k) lze pro daný izotermní experiment stanovit jako směrnici závislosti $g(\alpha) = kt$ (přímka procházející počátkem soustavy souřadnic).

Tab.6: Hodnota rychlostní konstanty reakce rozpouštění dolomitu v kyselině chlorovodíkové.

Teplota			Rychlostní konstanta			R^2 pro $F_{3/4}$
[°C]	[K]	[K ⁻¹]	k [s ⁻¹]	$\ln(k$ [s ⁻¹])		
10	283,15	3,532	2,645	$\times 10^{-4}$	-8,238	0,995
15	288,15	3,470	3,874		-7,856	0,992
25	298,15	3,354	8,149		-7,112	0,984
30	303,15	3,299	1,149	$\times 10^{-3}$	-6,769	0,995
40	313,15	3,193	2,170		-6,133	0,994
50	326,15	3,095	3,709		-5,597	0,991

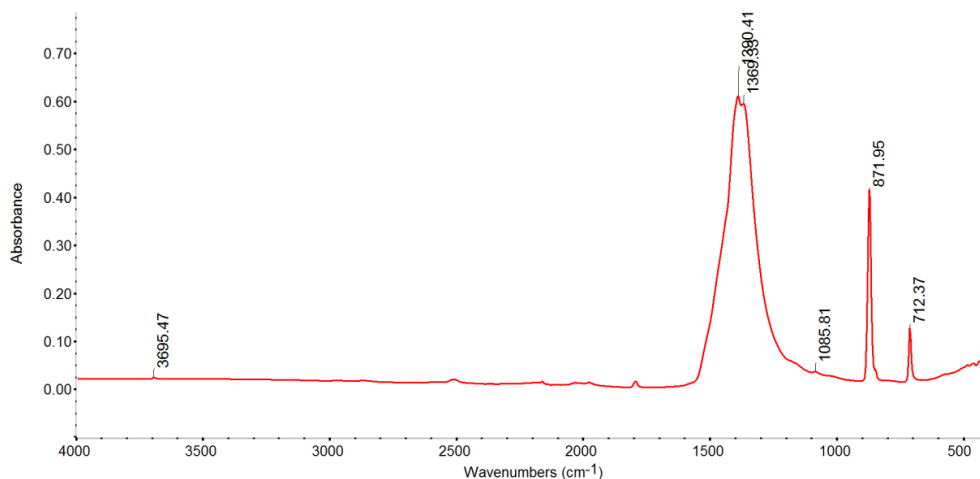
Hodnoty rychlostní konstanty jsou pro jednotlivé teploty uvedeny v tab.6. Hodnota aktivační energie (E_a) a frekvenčního faktoru (A) reakce rozpouštění dolomitu v kyselině chlorovodíkové byla pak stanovena graficky (obr.30) s použitím linearizovaného (logaritmovaného) tvaru Arrheniovy rovnice (rov.19) na hodnotu $50,6 \pm 0,7$ kJ·mol⁻¹ a $(5,9 \pm 1,8) \cdot 10^5$ s⁻¹.



Obr.30: Grafické stanovení aktivační energie a frekvenčního faktoru.

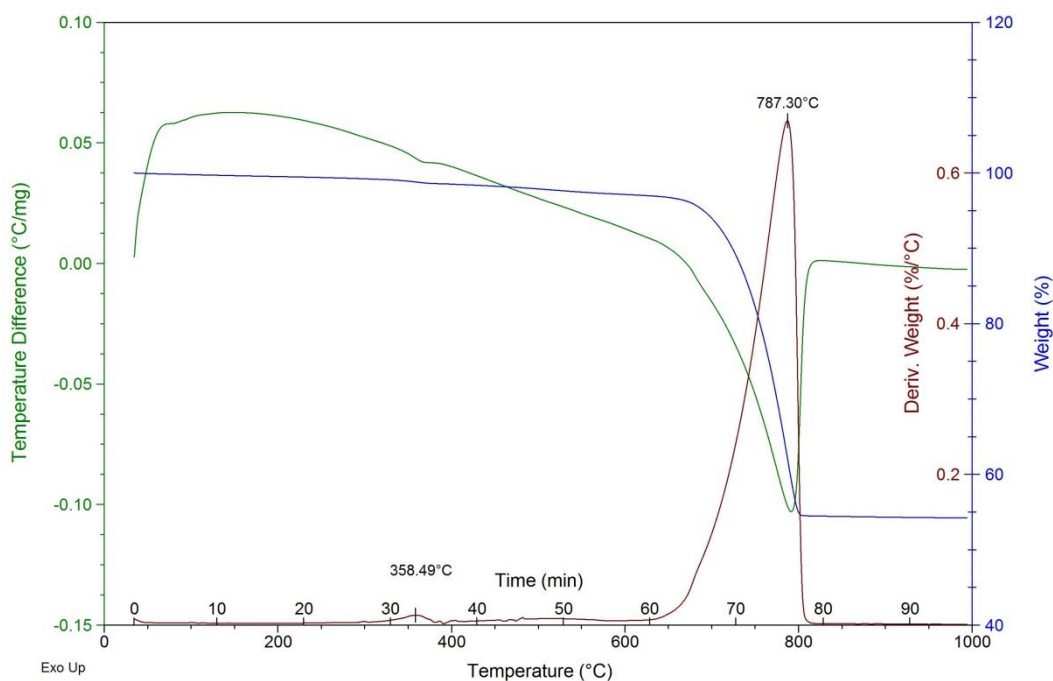
4.3.2 Srážení směsi $\text{Mg}(\text{OH})_2$ a CaCO_3

Srážení směsi hydroxidu hořečnatého a uhličitanu vápenatého bylo provedeno se vzorkem připraveným neutralizací 0,1 M roztoku kyseliny chlorovodíkové dolomitem (3.7.2) s použitím za tímto účelem zkonstruované aparatury (obr.7) dle postupu specifikovaného v experimentální části této bakalářské práce (3.7.3).



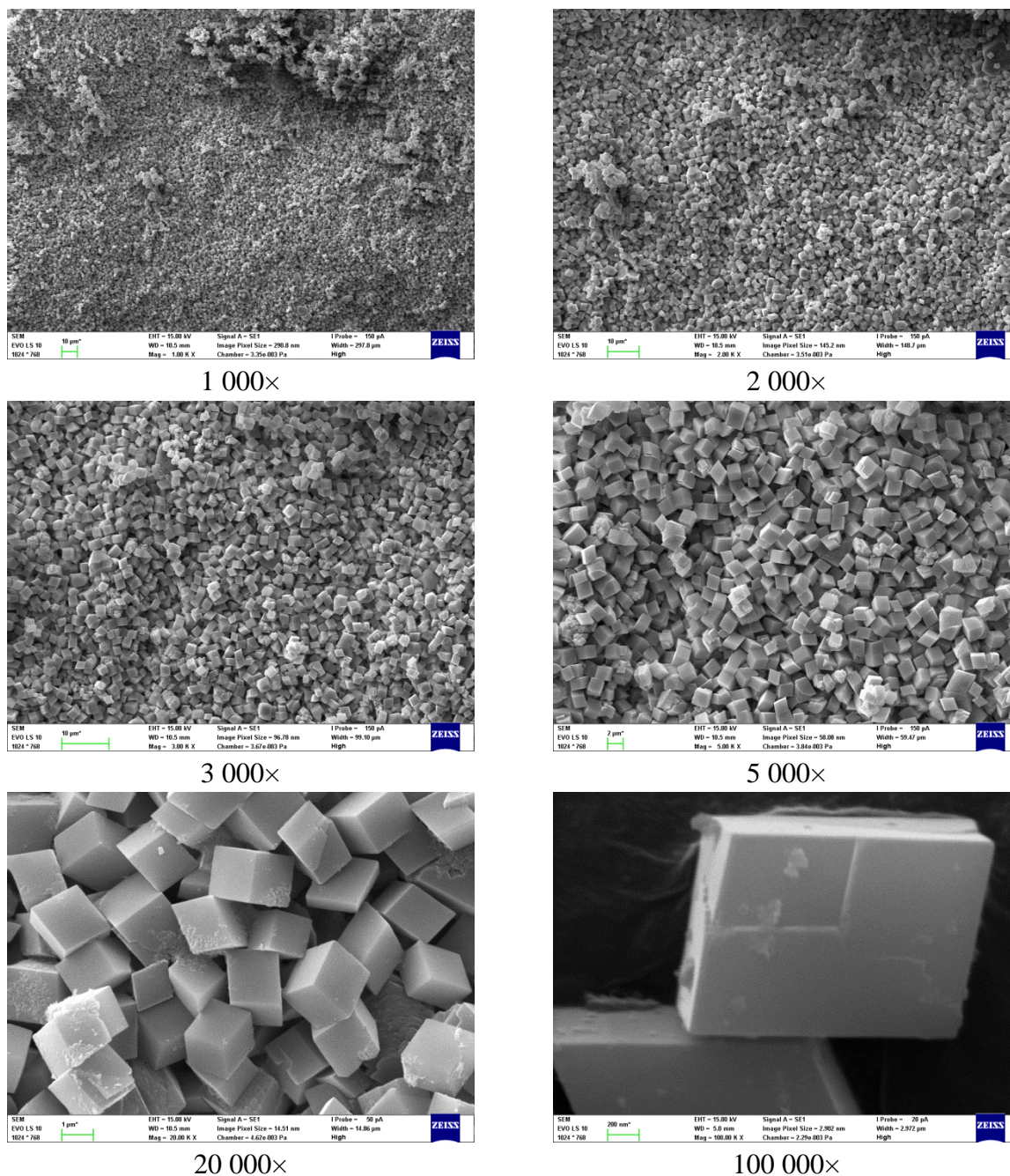
Obr.31: Infračervené spektrum produktu srážení z roztoku. Měřeno technikou ATR.

Infračervené spektrum produktu srážení je na obr.31. Porovnáním s produkty srážení polopáleného dolomitu (obr.24) je na první pohled zřejmé, že pás vibrace $\nu_3(\text{CO}_3^{2-})$ je rozštěpený (1390 a 1369 cm^{-1}) a ve spektru se na vlnočtu 1086 cm^{-1} nachází fundamentální frekvence $\nu_1(\text{CO}_3^{2-})$. Tento mód však není v infračerveném spektru uhličitanů s trigonální strukturou kalcitu aktivní (srovnání s obr.17). Z toho tedy plyne, že vedle kalcitu, vzniká také uhličitan vápenatý ortorombické modifikaci aragonitu. Produkt srážení z roztoku obsahuje pouze $\nu(\text{OH})$ hydroxidu hořečnatého (brucitu). Pás $\nu(\text{OH})$ portlanditu přítomen není a vzorek jej tedy neobsahuje. To je ve shodě s tím, že pH filtrátu je neutrální. Pokud by vzorek precipitátu $\text{Ca}(\text{OH})_2$ obsahoval, bylo by pH filtrátu silně alkalické (3.7.3).



Obr.32: TG-DTA produktu srážení hydroxidu hořečnatého a uhličitanu vápenatého z roztoku.

TG-DTA produktu srážení je na obr.32. Termografické křivky ve shodě s výsledky infračervené spektroskopie ukazují pouze dvojici endotermních dějů, které přísluší tepelnému rozkladu hydroxidu hořečnatého (359 °C) a uhličitanu vápenatého v modifikaci aragonitu (787 °C). S ohledem na malé množství vznikajícího $Mg(OH)_2$ však nejde o metodu ani zdaleka tak efektivní jako je srážení z polopáleného dolomitu (4.2.3).



Obr.33: Elektronová mikroskopie produktu srážení.

Elektronová mikroskopie produktu srážení z dolomitem neutralizovaného roztoku kyseliny chlorovodíkové je na obr.33. Tyto výsledky ukazují, že typickým produktem srážení jsou dobře vyvinuté klece kalcitu. Dále je zřejmé, že distribuce velikostí takto vznikajících krystalů je relativně úzká, takže vizuálně nejsou patrné výrazné rozdíly v jejich tvaru ani velikosti.

4.3.3 Shrnutí dílčích výsledků

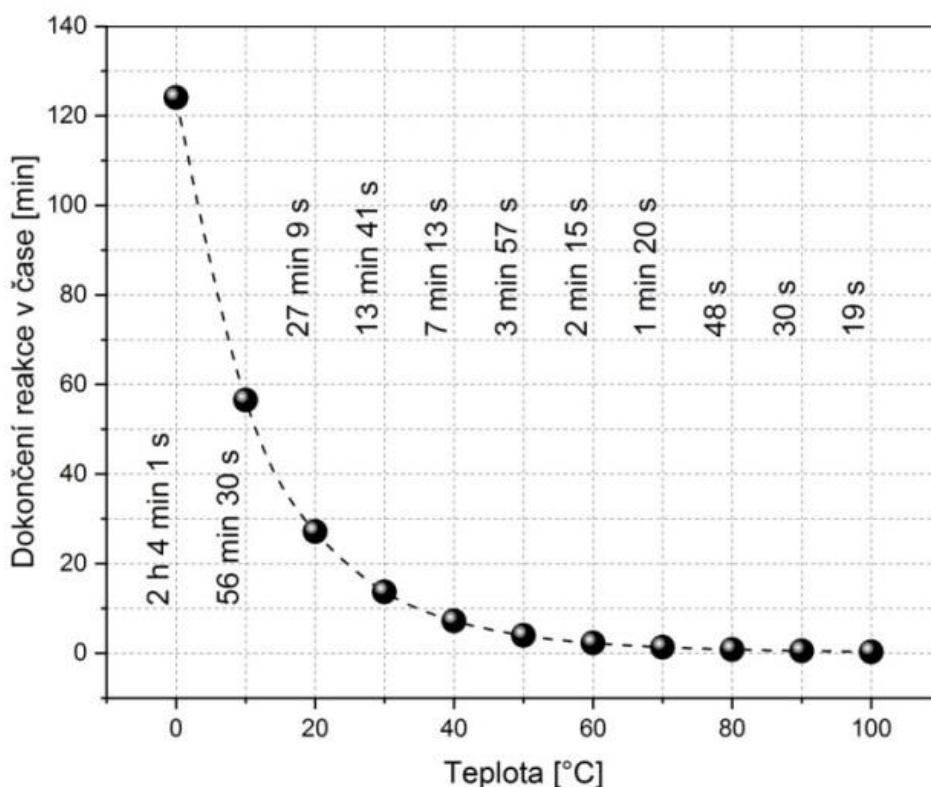
Vyšetřením průběhu rozpouštění dolomitu v kyselině chlorovodíkové (rov.10), bylo zjištěno, že jde o proces, který odpovídá kinetice reakce $\frac{3}{4}$ řádu, kterou vystihuje rovnice 26. Proces vyžaduje aktivační energii (E_a) $50,6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ a frekvenční faktor (A) děje má hodnotu $5,9\cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$. Protože ze spojení rov.19 a 26 plyne vztah:

$$27 \quad g(\alpha) = 1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{4}} = k(T)t = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)t;$$

pro výpočet stupně konverze za zvolené teploty (T [K]) ve zvoleném čase (t [s]) pak platí:

$$28 \quad \alpha = -(k(T)t)^4 + 4(k(T)t)^3 - 6(k(T)t)^2 + 4k(T)t.$$

Například při teplotě $100 \text{ }^\circ\text{C}$ bude vzorek dolomitu rozpuštěn za pouhých 19 s, zatímco při teplotě odpovídající trojnému bodu vody ($T_{BV} = 0,01 \text{ }^\circ\text{C} = 273,16 \text{ K}$) bude potřebný čas činit 2 hodiny a 4 minuty. V závislosti na zvolené teplotě, pak rozpouštění bude úplné, tj. $\alpha = 100 \%$, v čase dle obr.34.



Obr.34: Vliv teploty na čas potřebný k dokončení reakce rozpouštění dolomitu v kyselině chlorovodíkové.

Z obr.34 plyne, že proces přípravy roztoku pro srážení lze výrazně urychlit zvýšením teploty. Z tohoto hlediska je metoda založená na povaření suspenze dolomitu v roztoku kyseliny chlorovodíkové pod zpětných chladičem (refluxem) efektivní technikou přípravy roztoku pro srážení (3.7.2). Hlavní složkou precipitátu, získaného srážením dle navrženého postupu (3.7.3) je:

- ❖ Uhličitan vápenatý v modifikaci kalcitu
- ❖ Uhličitan vápenatý v modifikaci aragonitu
- ❖ Hydroxid hořečnatý

V druhém kroku precipitace použité podmínky srážení pak mají za následek, že uhličitan vápenatý vzniká vedle kalcitu i v ortorombické modifikaci aragonitu. Zásadním rozdílem metody srážení z roztoku (4.3.2) a metody založené na srážení $Mg(OH)_2$ z polopáleného dolomitu (4.2.3) jsou tedy následující skutečnosti:

- 1) Produkt získaný srážením z roztoku neobsahuje $Ca(OH)_2$, přítomen je pouze $Mg(OH)_2$.
- 2) Uhličitan vápenatý vzniká vedle kalcitu i v modifikaci aragonitu.

Lze tak uzavřít, že příprava směsi $Mg(OH)_2$ a $CaCO_3$ z dolomitem neutralizovaného roztoku kyseliny chlorovodíkové je možná, ale není ve srovnání s metodou srážení z polopáleného dolomitu ani zdaleka tak efektivní. To lze kombinací výsledků infračervené spektroskopie (obr.31), termické analýzy (TG-DTA na obr.32) a elektronové mikroskopie (obr.33) vysvětlit tak, že roztok pro srážení neobsahuje téměř žádný hořčík, tj. dochází k inkongruentnímu rozpouštění dolomitu:



To tedy znamená, že nerozpuštěný zbytek se obohacuje o hořčík, zatímco zatím co vápník přechází do roztoku.

Použitá metoda přípravy roztoku pro srážení se tak ukazuje jako účinný postup zvýšení koncentrace hořčíku v použité surovině, kterou je možné následně kalcinovat za podmínek vhodných pro přípravu polopáleného dolomitu (4.2). Srážení $Mg(OH)_2$ (4.2.3) z produktu kalcinace hořčíkem obohacené suroviny by mělo za následek vyšší podíl hydroxidu hořečnatého (brucitu) v produktu.

5 Závěr

Na základě provedených rozborů a zkoušek bylo zjištěno, že dolomitová surovina, které je v této bakalářské práci použito pro studium průběhu tepelného rozkladu a stanovení vlastností produktu kalcinace, obsahuje $93,4 \pm 1,5$ hm. % uhličitanu vápenato-hořečnatého, tj. minerálu dolomitu ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$). Z hlediska petrologické klasifikace přechodných členů řady vápenec – dolomit se tak jedná o dolomit.

Průběh tepelného zpracování (kalcinace) dolomitu probíhá ve dvou krocích, které zahrnují rozklad uhličitanu hořečnatého (1) a uhličitanu vápenatého (2). V závislosti na složení plynné fáze, tj. parciálnímu tlaku oxidu uhličitého, na sebe tyto procesy bezprostředně navazují (obr.10) nebo jsou dokonce odděleny (obr.13). Této skutečnosti je pak možné využít v přípravě polopáleného dolomitu, tj. směsi MgO a CaCO_3 , dolomitového kalcinátu (dolomie či doloma), tj. směsi CaO a MgO . Pro přípravu směsi hydroxidu hořečnatého a uhličitanu vápenatého, kterou je možné následně využít jako zpomalovače hoření nebo plnivo pro plastické hmoty, je přirozeně vhodnější první z těchto možností, tedy polopálený dolomit.

Studiem průběhu výpalu byl stanoven vhodný interval teploty kalcinace dolomitu na rozmezí 775 až 825 °C. Za teplot, které odpovídají horní hranici tohoto intervalu je rozklad uhličitanu hořečnatého prakticky dokončen. Rozložený je také určitý podíl uhličitanu vápenatého. To je důležité s ohledem na skutečnost, že reakce CaO s vodou (hydratace) zajišťuje pH vhodné pro srážení brucitu (hydroxidu hořečnatého). Větší část uhličitanu vápenatého však zůstává dosud nerozložena.

S tím, jak teplota kalcinace roste směrem k horní hranici (825 °C) doporučeného rozmezí teplot, roste podíl hydroxidu hořečnatého mezi produkty precipitace (obr.26). Takové chování lze pak vysvětlit na základě morfologického modelu smršťujícího se jádra (obr.28), kdy se do hydratačních procesů skrze porézní vrstvu produktu kalcinace může dostat více MgO . Srážení hydroxidu hořečnatého z vápenného mléka bylo úspěšně odzkoušeno s tím, že vznikají podmínky vhodné pro srážení (precipitaci) hydroxidu hořečnatého (brucitu).

Vyšetřením průběhu rozpouštění dolomitu v kyselině chlorovodíkové bylo zjištěno, že jde o proces, který odpovídá kinetice reakce $\frac{3}{4}$ řádu s aktivační energií $50,6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ a frekvenčním faktorem $5,9\cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$. Proces přípravy roztoku pro srážení lze výrazně urychlit zvýšením teploty a z tohoto hlediska je metoda založená na povaření suspenze dolomitu v roztoku kyseliny chlorovodíkové pod zpětných chladičem (refluxem) vhodnou technikou přípravy roztoku pro srážení.

Vlastním produktem srážení je v tomto případě uhličitan hořečnatý v modifikaci kalcitu i aragonitu. Na rozdíl od precipitátu připraveného z polopáleného dolomitu nevzniká portlandit a tvoří se pouze velmi malé množství hydroxidu hořečnatého. Z tohoto důvodu není možné uvedenou metodu považovat za efektivní pro přípravu směsi uhličitanu vápenatého a hydroxidu hořečnatého srážením. Důvodem je, že při neutralizaci roztoku kyseliny chlorovodíkové nadbytkem dolomitu (3.7.2) probíhá rozpouštění dolomitu inkongruentně, tj. nerozpuštěný zbytek se obohacuje o hořčík, zatímco do roztoku přechází prakticky pouze vápník (rov.29).

Takový průběh procesu však poskytuje účinnou metodu předúpravy dolomitu, tj. zvýšení koncentrace hořčíku v surovině, před kalcinací. Při reakci takto upraveného produktu kalcinace s vodou lze očekávat vyšší podíl hydroxidu hořečnatého (brucitu) v produktu.

6 Použitá literatura

- [1] Velebil D., Minerály pod nohama, v průmyslu a ve sbírkách. Nakladatelství Academia, Praha, 2012, ISBN: 978-80-200-2093-2.
- [2] Hladil J., Karbonátová sedimentární tělesa. Jejich vznik a vývoj. Masarykova univerzita, Brno, 1996. ISBN: 80-210-1321-4.
- [3] Skoček V., Vznik dolomitů a současný stav jejich výzkumu. Časopis pro mineralogii a geologii. 30, 2, 113-130. Praha, 1985.
- [4] Buriánek M. a kol., Výkladový slovník z oborů keramiky, žárovzdorných materiálů, skla a maltovin. 2. vydání. Silikátová společnost ČR, Praha, 2018. ISBN: 978-80-02-02798-9.
- [5] Tucker M.E., Wright P., Carbonate sedimentology, Blackwell, Oxford, 1990.
- [6] Graf D.L., Crystallographic tables for the rhombohedral carbonates, American Mineralogist 46, 1961.
- [7] Bernard J.H., Rost R. Encyklopedický přehled minerálů. Academia, Praha, 1992.
- [8] Warren J., Dolomite: occurrence, evolution and economically important associations. EarthScience Reviews, 2000.
- [9] Petránek J., Usazené horniny. Jejich složení, vznik a ložiska. Nakladatelství Československé akademie věd, Praha, 1963.
- [10] Kukul Z., Základy sedimentologie. Academia, Praha, 1986.
- [11] Wilson E.N., Hardie L.A., Phillips O.M., Dolomitization front geometry, fluid flow patterns, and the origin of massive dolomite: the Triassic Latemar buildup, northern Italy. American Journal of Science, 1990, 290(7), 741-796. DOI: 10.2475/ajs.290.7.741. ISSN 0002-9599.
- [12] Gregg J.M., Sibley D.F., Classification of dolomite rocks textures. Journal of Sedimentary Petrology, 57: 967-975, 1987.
- [13] Given R.K., Wilkinson B.H., Dolomite abundance and stratigraphic age: constraints on rates and mechanisms of Phanerozoic dolomite formation. Journal of Sedimentary Petrology, 57: 1068-1078, 1987.
- [14] Wenk H.R., Bulakh A., Minerals. Their constitution and origin. Cambridge University Press, Cambridge, 2004.
- [15] Van Lith Y., Vasconcelos C., Warthmann R., Martins J.C.F., McKenzie J.A., Bacterial sulfate reduction and salinity: two controls on dolomite precipitation in Lagoa Vermelha and Brejo do Espinho (Brazil). Hydrobiologia, 485, 35-39, Zürich, 2002.
- [16] Petránek J., Březina J., Břízová E., Cháb J., Loun J., Zelenka P., Encyklopedie Geologie. Česká geologická služba, Praha, 2016.
- [17] Gary N., Sedimentology and stratigraphy. Blackwell, Oxford, 2009.
- [18] Kachlík V., Geologický vývoj území České republiky, doplněk k publikaci „Příprava hlubinného úložiště radioaktivního odpadu a vyhořelého jaderného paliva“. SÚRAO, Praha, 2003.
- [19] Folk R.L., Land L.S., Mg/Ca ratio and salinity: two controls over crystallization of dolomite. Bull. American Association of Petroleum Geologists 59: 60-68, 1975.
- [20] Rieder, M., Povondra P., Fázové rovnováhy v geologii 2. vydání. Univerzita Karlova, Karolinum, Praha, 1997.
- [21] Wright, V.P., A revised classification of limestones. Sedimentary Geology, 76: 177-186, 1992.

-
- [22] Sherman L.A., Barak P., Solubility and dissolution kinetics of dolomite in Ca-Mg-HCO₃/CO₃ solutions at 25°C and 0,1MPa carbon dioxide. *Soil Science Society of America Journal*, 64: 1959-1968, 2000.
- [23] Von Morlot A., Über Dolomit und seine künstliche Darstellung aus Kalkstein. Haidinger, aus den *Naturwissenschaftlichen Abhandlungen*, Band 1. Wien, 1847.
- [24] Schoenherr J., Reuning L., Hallenberger M., Lüders V., Lemmens L., Biehl C.B., Lewin A., Leupold M., Wimmers K., Strohmenger J.C., Dedolomitization: review and case study of uncommon mesogenetic formation conditions. *Earth-Science Reviews* 1875: 780-805, 2018.
- [25] Gary N., *Sedimentology and stratigraphy*. Blackwell, Oxford, 2009.
- [26] Šašek L. a kol., *Laboratorní metody v oboru silikátů*. Nakladatelství technické literatury (SNTL), Praha, 1981.
- [27] Habykýř V., Kutzdörfer J., *Technologie keramiky*. První vydání, Silikátový svaz, Vega, s.r.o., Hradec Králové, 2000, ISBN: 80-900-860-6-3 .
- [28] Rath J., Pospíšil Z., a kol. *Jemná keramika. Metodika měření a zkoušek*, Nakladatelství technické literatury (SNTL), Praha, 1988.
- [29] Ptáček P., Opravil T., Šoukal F., Havlica J., *Praktikum z preparativních a testovacích metod II. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Brno, 2012, ISBN: 978-80-214-4335-5.*
- [30] Toužín J., Příhoda J., *Spektrální a magnetické metody studia anorganických sloučenin*. SNTL, Praha, 1986.
- [31] Ptáček P., Opravil T., Šoukal F., Havlica J., *Praktikum z preparativních a testovacích metod I. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Brno, 2012, ISBN: 978-80-214-4392-1.*
- [32] Šatava V., *Fyzikální chemie silikátů I. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Fakulta chemické technologie (VŠCHT) Praha, Praha, 1991, ISBN: 80-7080-119-0.*
- [33] Horák M., Papoušek D., *Infračervená spektra a struktura molekul. Použití vibrační spektroskopie při určování struktury molekul*. Academia, nakladatelství Československé akademie věd, Praha, 1976.