



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

MOŽNOSTI SEPARACE SLOUČENIN ŽELEZA Z CHEMOSÁDROVCE Z VÝROBY TITANOVÉ BĚLOBY

POSSIBILITIES OF SEPARATING IRON COMPOUNDS FROM CHEMOGYPSUM FROM THE PRODUCTION OF TITANIUM WHITE

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Štěpán Loprais

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

doc. Ing. Tomáš Opravil, Ph.D.

BRNO 2026

Zadání diplomové práce

Číslo práce: FCH-DIP2179/2025 Akademický rok: 2025/26
Ústav: Ústav chemie materiálů
Student: **Bc. Štěpán Loprais**
Studijní program: Chemie a technologie materiálů
Studijní obor: bez specializace
Vedoucí práce: **doc. Ing. Tomáš Opravil, Ph.D.**

Název diplomové práce:

Možnosti separace sloučenin železa z chemosádrovce z výroby titanové běloby

Zadání diplomové práce:

1. Literární rešerše

Vypracování literární rešerše na téma „Vedlejší produkty z výroby titanové běloby a jejich následné využití“. Rešerše bude obsahovat popis výroby titanové běloby, současný stav využívání vedlejších produktů z této výroby, plusy a mínusy vznikajících chemosádrovců vzhledem k jejich využití.

2. Závěrečná práce bude mít tyto hlavní úkoly:

- analyzovat množství především sloučenin železa, ale i dalších přítomných barevných sloučenin v chemosádrovcích z výroby titanové běloby
- navrhnout a laboratorně otestovat různé způsoby separace barevných sloučenin především z „červeného chemosádrovce“ Prestabu

3. Pokyny ke zpracování dat

Student bude hodnotit především analytická data získaná z analýz především metodou ICP–OES, AAS, kde budou sledovány obsahy hlavních barvicích prvků. Dále bude hodnocena barevnost a vliv konkrétní separační metody na tuto vlastnost.

Výsledkem bude návrh, doporučení vhodné metody pro separaci barvicích sloučenin v Prestabu.

Termín odevzdání diplomové práce: 11.5.2026

Toto zadání je součástí diplomové práce.

Bc. Štěpán Loprais
student

doc. Ing. Tomáš Opravil, Ph.D.
vedoucí práce

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

V Brně dne 3.2.2026

prof. Ing. Stanislav Obruča, Ph.D.
děkan

ABSTRAKT

Tato diplomová práce se zabývá možností separace sloučenin železa a dalších složek z červeného chemosádrovce Prestab. Cílem práce je určení nejvhodnější metody pro separaci železa, ale i dalších příměsí v Prestabu.

V teoretické části práce jsou popsány výroby titanové běloby a železných pigmentů. Dále se práce zabývá vedlejšími produkty výroby titanové běloby a jsou zde popsány použité analytické metody (XRF, XRD, ICP-OES, SEM-EDS, laserová difrakce). Hlavním cílem práce je prověření možností odstranění kovových prvků, především železa z chemosádrovce Prestab chemickou cestou a možnostmi redukce těchto kovů pomocí magnetického pole.

Klíčová slova

Prestab, titanová běloba, železné pigmenty, magnetická separace, extrakce, sádrovec, červený chemosádrovec, ICP-OES, XRF, XRD, SEM-EDS, Laserová difrakce

ABSTRACT

This thesis examines the possibility of separating iron compounds and other components from Prestab red gypsum. The aim of the thesis is to determine the most suitable method for separating iron as well as other impurities in Prestab.

The theoretical section of the thesis describes the production of titanium white and iron pigments. Furthermore, the thesis addresses the byproducts of titanium white production and describes the analytical methods used (XRF, XRD, ICP-OES, SEM-EDS, laser diffraction).

The main objective of the thesis is to investigate the possibility of removing metallic elements, primarily iron, from Prestab chemogypsum by chemical means and the possibilities of reducing these metals using a magnetic field.

Key words

Prestab, titanium white, iron pigments, magnetic separation, extraction, gypsum, red gypsum, chemogypsum, ICP-OES, XRF, XRD, SEM-EDS, Laser Diffraction

BIBLIOGRAFICKÁ CITACE

LOPRAIS, Štěpán. *Možnosti separace sloučenin železa z chemosádrovce z výroby titanové běloby*. Diplomová práce. Tomáš OPRAVIL (vedoucí práce). Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2026

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem *diplomovou* práci na téma „*Možnosti separace sloučenin železa z chemosádrovce z výroby titanové běloby*“ vypracoval samostatně s použitím odborné literatury a pramenů, uvedených v seznamu, který tvoří přílohu této práce.

.....
Datum

Jméno a příjmení

PODĚKOVÁNÍ

Děkuji tímto doc. Ing Tomáš Opravil, Ph.D. za cenné připomínky a rady, které mi poskytl při vypracování závěrečné práce. Děkuji také Ing. Pavel Šiler Ph.D. za pomoc s XRF měřením. Obzvlášť děkuji Ing. Jaromír Pořízka Ph. D. za měření na ICP-OES.

OBSAH

1	Úvod	6
2	Výroba titanové běloby	7
2.1	Výroba titanové běloby síranovým způsobem	7
2.1.1	Vedlejší produkty výroby titanové běloby síranovým způsobem	10
2.2	Výroba titanové běloby chloridovým způsobem.....	10
3	Sádrovec a chemosádrovec.....	13
3.1	Sádrovec	13
3.2	Energosádrovec	14
4	Pigmenty oxidu železa.....	15
4.1	Železitá červeň – hematit.....	15
4.2	Železitá žluť – goethit.....	16
4.3	Železitá čern – magnetit	17
4.4	Železitá hněd – maghemit.....	17
5	Odželeznění	18
5.1	Magnetická separace	18
5.1.1	Jonesův vysoko-intenzivní magnetický separátor	19
5.1.2	SLon vertikální prstenec a pulzačně vysoko-gradientní magnetický separátor	20
5.2	Flotace	21
5.3	Chemická separace	22
6	Cíl práce.....	24
7	Experimentální část	25
7.1	Metodika.....	25
7.2	Metody analýzy – spektrometrie	25
7.2.1	XRF	26
7.2.2	SEM-EDS	28
7.2.3	ICP-OES	32
7.3	XRD.....	32
7.4	Laserová difrakce	33
7.5	Prestab – analýzy	34
8	Výsledky a diskuse	37
8.1	Extrakce v kyselině sírové.....	37
8.2	Extrakce v kyselině chlorovodíkové.....	46
8.3	Reakce s uhličitánem sodným	56
8.4	Využití magnetické separace k odstranění Fe složek	61
9	ZÁVĚR.....	64
	SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ.....	66
	SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK.....	69

1 Úvod

Výroba titanové běloby čili oxidu titaničitého produkuje řadu vedlejších produktů. Nejčastější metodou produkce je sulfátová (ilmenitová) metoda jejichž hlavní vedlejší produkty jsou zelená skalice a znečištěný roztok kyseliny sírové o koncentraci 20 %, který nemá komerční využití. Ten se neutralizuje vápencem za vzniku chemosádrovců. Takto vzniklý chemosádrovec je typicky červený. Červené zbarvení těchto chemosádrovců způsobují oxidy železa, toto červené zbarvení je nežádoucí v stavebním průmyslu a kontaminace železem je negativní pro chemický průmysl. Úkolem praktické části je tedy zanalyzovat složení vzniklého chemosádrovce Prestab a navrhnout efektivní způsob oddělení nežádoucích nebo cenných složek.

Nalezení cenově efektivního způsobu oddělení nežádoucích složek by bylo velmi výhodné z důvodu, že současně se červené chemosádrovce skládají po celém světě. Světová roční produkce sádry byla v roce 2019 odhadnuta na 140 milionů tun [3]. Bez nežádoucích složek by Prestab a další podobně znečištěné chemosádrovce představovali žádanou surovinu pro výrobu sádry. Podobně jako to bylo s vysokopecní struskou, která byla prakticky bezcenná, dokud se nezačala používat do příměsových cementů CEM III.

Teoretická část práce se zaměřuje na výrobu titanové běloby sulfátovým a chloridovým způsobem a vedlejší produkty. Následně se zaměřuje na sádrovce a chemosádrovce a železné oxidy a jejich výrobu.

V experimentální části jsou popsány metodika experimentu a analytické metody použité pro analýzu vzorků vzniklých experimentem. Analytické metody, které byly použity jsou *ICP-OES*, *XRF*, *XRD*, *SEM-EDS*. Ve výsledcích a diskuzi jsou rozebrány výsledky výše zmíněných analytických metod.

2 Výroba titanové běloby

Provádí se hlavně dvěma způsoby, a to síranovou metodou a chloridovou metodou. Síranová metoda může využít jako svou surovinu pouze ilmenit nebo titanovou strusku. Kvůli tomu že rutilová ruda je jen pomalu rozpustná v kyselině sírové není možné použít rutilovou rudu pro síranovou metodu z ekonomického důvodu. Oproti tomu chloridová metoda může zpracovat všechny typy rud, ale z ekonomických důvodů se typicky využívá jen rutilové rudy a vysoko-kvalitní titanové strusky. Chloridová metoda je zdrojem 60 % světové produkce, zatímco síranová pokrývá zbytek.

Celková roční produkce v roce 2024 na světě dle odhadů se odhaduje na 9,93 milionů tun [6]. Poprvé titanová běloba byla vyrobena v roce 1916 nezávisle na sobě v Americe a v Norsku síranovým způsobem. V Českých zemích první výroba začala v roce 1923-1924 v Ústí nad Labem, další výroby vznikly 1939-40 Ostrava-Hrušov, 1965 Přerov. Dnes se vyrábí titanová běloba v České republice už jen v Přerově ve firmě Precheza a.s.

Oxid titaničitý se vyskytuje ve dvou krystalografických konfiguracích a třech polymorfních modifikacích, rutil a anatas mají soustavu tetragonální a brookit má soustavu klencovou. Jako pigment se používá pouze rutil a anatas. Anatas je inkongruentně tající a přechází při vysokých teplotách na rutil. [7] [8][24]

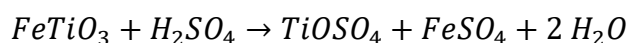
2.1 Výroba titanové běloby síranovým způsobem

Prvním krokem výroby oxidu titaničitého je těžba ilmenitu nebo rutilu. Titan jako prvek je v zemské kůře relativně dobře zastoupený (0,25 % mol). Pro síranový způsob je hlavní zdrojem titanu hornina ilmenit nazvaná dle uralského pohoří tzv. Ilmenských hor. Jedná se o podvojný oxid $FeTiO_3$ nazýván trioxid železato-titaničitý. Ilmenit se většinou nenachází jako čistá hornina, ale má příměsi magnetitu, hematitu ale i rutilu. Chemické složení materiálu je tedy kolísavé a koncentrace oxidu titaničitého se pohybuje v rozmezí 43-61 % hm. a oxidu železa v rozmezí 34-49 %. Ilmenit může obsahovat příměsi i dalších prvků jako jsou křemík, mangan, chrom, vanad, hliník, vápenec, hořčík, zirkon etc.

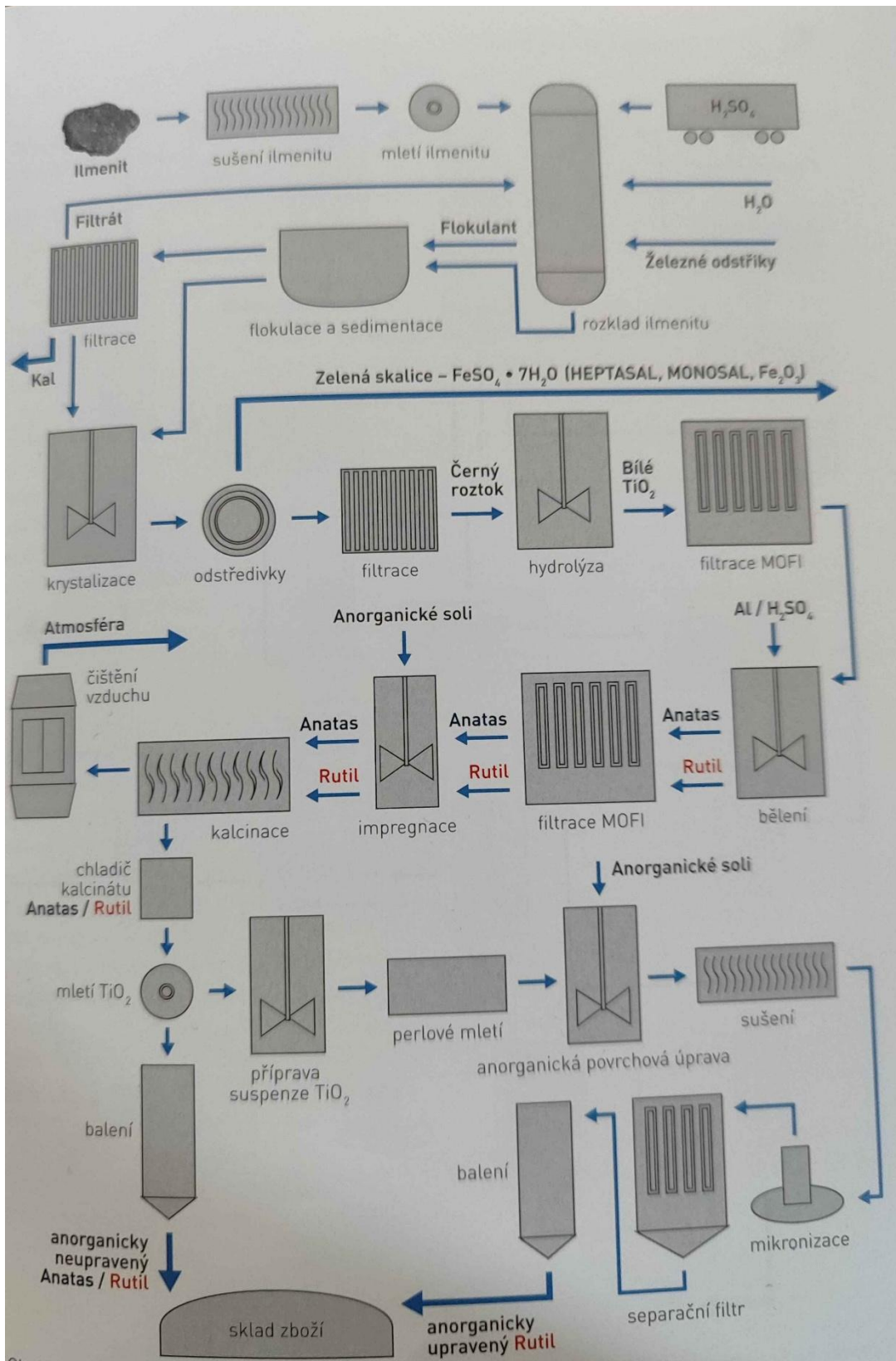
Pokud je koncentrace železa vyšší v ilmenitu může se před výrobou síranovou metodou tzv. odželeznit (metalurgicky zpracovat) v elektrotermické peci. Proces probíhá při teplotě 1200-1600 °C kde ilmenit s příměsí koksu či antracitu dochází k redukci oxidů železa na surové železo a titanovou strusku. Tato titanová struska má koncentraci TiO_2 v rozmezí 70-85 % hm. a železa v rozmezí 5-8 % hm. a zpracovává se nadále stejně jako ilmenit. Tato technologie má nevýhodu vysoké spotřeby elektrické energie a je převážně používána v Kanadě a Norsku, kde elektrická energie je levná.

Dalším krokem je sušení a mletí ilmenitu. Rozklad ilmenitu je heterogenní reakce probíhající na rozhraní pevné a kapalné fáze. Velikost částic ilmenitu má velký vliv na rychlost rozpouštění ilmenitu v kyselině sírové.

Proces výroby je založen na rozkladu ilmenitu v koncentrované kyselině sírové popsáno rovnicí.

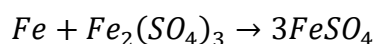


Jedná se o exotermní proces s entalpií $-146 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Vzniká síran titanilu a síran železnatý. Proces je potřeba iniciovat zahřátím a většinou probíhá při teplotě 180-200 °C. Hlavní metoda je smíchání ilmenitu s oleem a následné přidání vody či vodní páry, aby došlo k zahřátí na potřebnou teplotu. Ilmenity s vysokým procentem obsahu oxidu titaničitého mají nižší výtěžky kvůli obsahu rutilu, který je v kyselině sírové jen pomalu rozpustný.

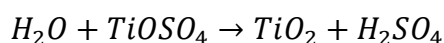


obrázek: 1 Schéma výroby titanové běloby síranovým způsobem. Převzato z Pretiox titanová běloba [19]

Vzniklá reakční hmota se následně rozpouští ve vodě a vzniká takzvaný „titanový louh“. Část rutilu zůstává jako nerozpuštěný zbytek. V tomto roztoku se vyskytuje jak síran železnatý, tak i síran železitý. Síran železitý je velmi dobře rozpustný ve vodě na rozdíl od síranu železitého. Jelikož chceme oddělit od roztoku železné sloučeniny je nutné převést síran železitý na síran železný. Dochází k tomu oxidačně redukční reakci přidáním železných hoblin do roztoku. To je popsáno dle zjednodušené rovnice.



Takto připravený roztok se odděluje od nezreagovaných zbytků ilmenitu filtrací nebo čířením. Dalším krokem je vykrystalizování zelené skalice neboli heptahydrátu síranu železnatého ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$). Probíhá v teplotách pod 15 °C ve vakuových krystalizátorech. Krystalky se oddělují vakuovou filtrací. Vzniklý roztok se koncentruje odpařením. Protože teplota nesmí překročit 70 °C proces musí probíhat ve vakuové odparce. Při překročení této teploty by docházelo k předčasnému hydrolytickému rozkladu síranu titanylu. Vzniklý zahuštěný roztok jde na kontrolní filtraci, kde se zbavuje těch nejjemnějších nečistot. Následně se roztok hydrolyzuje popsáno rovnicí.



Tato reakce se provádí v nádobách opatřených k míchadly a probíhá při bodu varu roztoku (109 °C). Při hydrolyze dochází ke krystalizaci oxidu titaničitého. Přidávají se zárodky, aby lépe vznikala zvolená struktura anatasu nebo rutilu o požadované velikosti krystalků.

Anatasové zárodky se vyrábějí tak že se část matečného roztoku oddělí a zneutralizuje se. Poté se vzniklá suspenze zahřeje na teplotu 80-90 °C a dochází k vykrystalizování krystalků o velikosti 1 nm s polymorfní modifikací anatasu. Ty se používají jako zárodky v koncentraci 0,5-1 % (ku TiO_2) při krystalizaci matečného roztoku při výrobě titanové běloby anatasového typu. Při této metodě krystalizace trvá 3-6 hodin.

Rutilové zárodky se připravují v prostředí jednosytných kyselin typicky v kyselině chlorovodíkové. Mají strukturu hydrosolů, při jejich využití vzniká gel hydratovaného oxidu titaničitého. Ten se lépe kalcinuje na rutilovou bělobu z důvodu, že snižuje potřebnou teplotu vzniku rutilové struktury z 1000 °C na teplotu 900-930 °C.

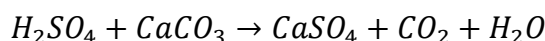
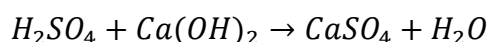
Gel se odděluje v rotačních vakuových filtrech nebo v Moorových filtrech od roztoku kyseliny sírové který má koncentraci 20-25 %. Čímž se zamezuje zpátečnímu rozpouštění oxidu titaničitého kyselinou sírovou. Část kyseliny sírové zůstává v gelu i po důkladné propírce a odstraňuje se až při kalcinaci. Následně se přidávají i aditiva pro zlepšení vlastností vzniklého pigmentu.

Takto připravený gel se nejprve vysouší při teplotách 200-300 °C, kdy dochází k odpaření vody a síranových iontů, oxid sírový se uvolňuje až při teplotách 480-800 °C. Produkt nabývá krystalické struktury při teplotě 480 °C. Kalcinace anatasu probíhá při teplotách 800-850 °C. Rutil se kalcinuje při teplotách 900-930 °C. Při těchto teplotách kalcinace vznikají částice s ideální velikostí 200-400 nm.

Vzniklý produkt se následně chladí a kvůli vzniku nežádoucích agregátů se mele na požadovanou velikost. Poté se buď již expeduje nebo dochází k povrchové úpravě. O důležitosti povrchové úpravy pro některé využití jsem již hovořil ve své bakalářské práci na téma UV stabilizace PVC. [7][8][19]

2.1.1 Vedlejší produkty výroby titanové běloby síranovým způsobem

Samotnou výrobou vznikají dva vedlejší produkty heptahydrátu síranu železnatého (zelená skalice) (více o využití viz kapitola 4 Pigmenty oxidu železa) a znečištěný roztok kyseliny sírové (přezdívaná silná kyselina) o koncentraci 20 až 25 %, který byl oddělen po vykrytalizování oxidu titaničitého. Historicky se ekonomičností a ekologičností tohoto odpadního roztoku kyseliny sírové moc nezabývali, takže bylo zcela běžné tyto odpady vypouštět do moře, typicky dva kilometry od pobřeží, ale třeba španělská produkce v Huelvě v 70 letech byla postavena v té době relativně nadstandardně, a tedy tento odpad byl vypouštěn celých 40 kilometrů od Cádizkého pobřeží. Naštěstí tato tragická situace skončila v 90 letech kdy Evropská unie tyto praktiky zakázala. Od té doby se tato „silná“ kyselina neutralizuje pomocí vápna či vápence a vznikají chemosádrovce popsáno rovnicí.



Vzniká červený chemosádrovec který zatím většího využití nenašel i když se jeho využití zkoumá u nás, ve Španělsku i v Číně. Většinou se jedná o využití ve stavebním a cementářském průmyslu.

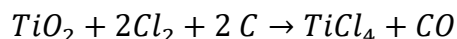
Prozatím se červený chemosádrovec skládkuje nebo se využívá k rekultivaci krajiny.[7][8][9]

2.2 Výroba titanové běloby chloridovým způsobem

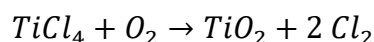
Chloridová metoda pokrývá 60 % světové produkce, avšak v česku se nepoužívá.

Základní podmínkou výroby je vysoká čistota titanové rudy, proto se používá rutilová ruda anebo speciálně připravené titanové strusky s vysokým obsahem oxidu titaničitého a nízkým obsahem látek které nepodléhají rozkladu v chloru jako křemičitany, a zirkoničitany.

Proces je náročný na konstrukční materiály, ale produkt je kvalitnější a rutilové polymorfní modifikace. Reakce probíhá ve fluidním reaktoru s plynným chlorem a uhelným koksem, aby docházelo k redukční reakci. Reakce probíhá při teplotách 800-1200 °C. Reakční teplo se dodává přidáváním kyslíku, ale redukční atmosféra musí být zachována. Dochází k reakci dle zjednodušené rovnice.

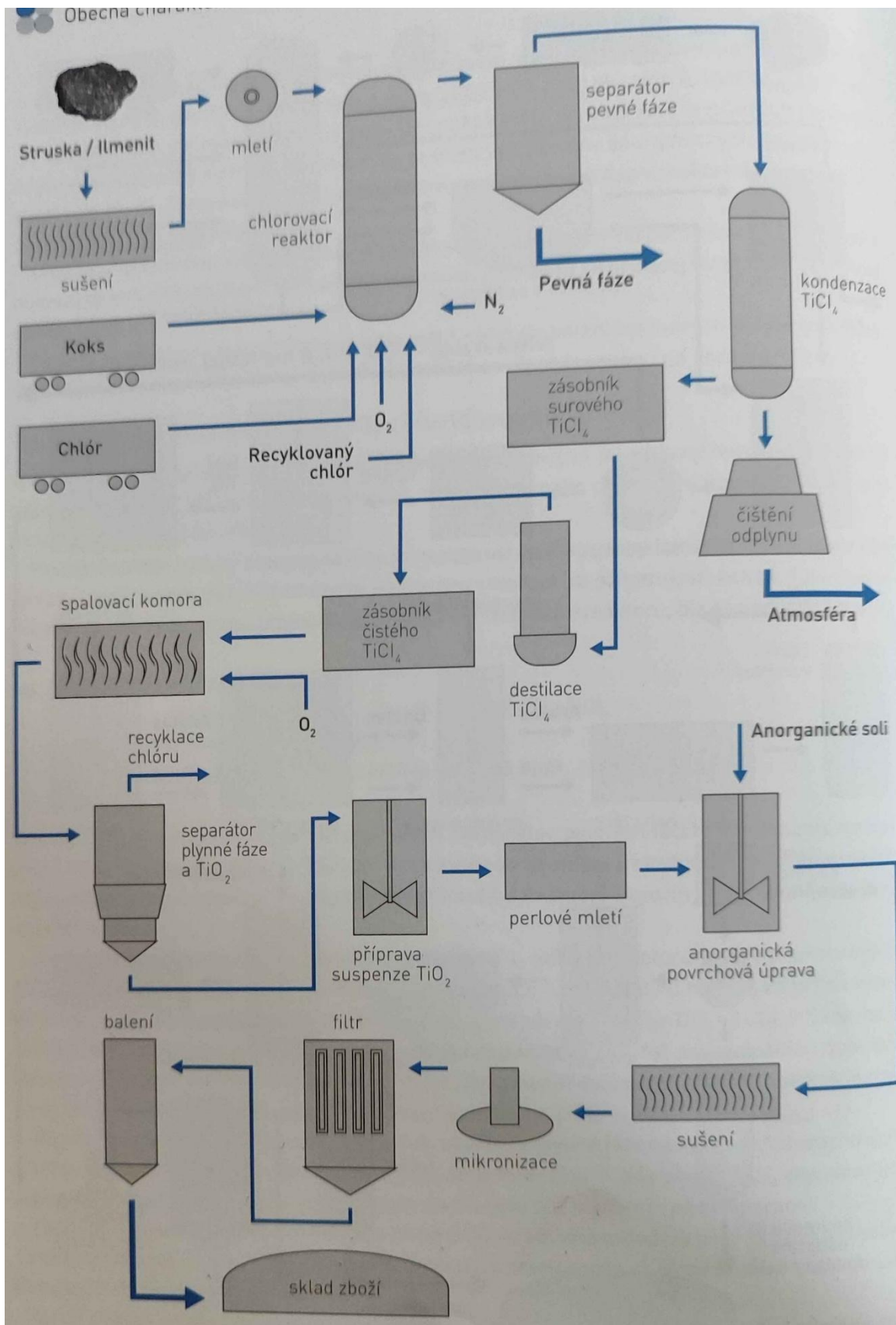


Ochlazením směsi se vyloučí pevné chloridy nečistot klasicky chloridy železa a následným s chlazením pod nulu se kondenzuje vzniklý chlorid titaničitý ($TiCl_4$), který se frakční destilací přečišťuje od nečistot. Tento předestilovaný chlorid titaničitý se oxidačně štěpí v reaktoru. Zdroje se zde rozcházejí dle českého zdroje [7] technologie anorganických pigmentů reakce probíhá při teplotách 900-1400 °C v kyslíku s příměsí vodní páry. Zatímco [10] Australané uvádí pouze kyslíkovou atmosféru a teplotu přes 1500 °C. Nejnovější český zdroj [19] uvádí teploty 1300-1600 °C. Je těžké určit, jestli se jedná o alternativní technologie, nebo postupný vývoj. Vzniká rutilový modifikace oxidu titaničitého dle rovnice.



Oxid titaničitý se následně dle českého zdroje čistí od zbytků chloru a pak kalcinuje mele a povrchově upravován dle potřeby. Australský a nejnovější český způsob umožňuje přeskočit kalcinační krok.

Celkové vedlejší produkty tvoří chloridy kovů a kyselina chlorovodíková. Vzniklé nežádoucí vedlejší produkty se také neutralizují vápencem či vápnem a také se skládkují.
[7][9][10][19]



obrázek: 2 Schéma výroby titanové běloby chloridovým způsobem. Převzato z Pretiox titanová běloba [19]

3 Sádrovec a chemosádrovec

Sádrovec je minerál, který je chemicky nazýván dihydrát síranu vápenatého ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Alternativa sádrovce, který vzniká lidskou činností se nazývá „chemosádrovec“, jelikož vzniká chemickými reakcemi. Typické chemosádrovce činí tzv. energosádrovec vznikající při odsíření spalín v uhelných elektrárnách, fosfosádrovec vznikající při výrobě fosfátových hnojiv, titanosádrovec vzniklý při výrobě oxidu titaničitého etc. Podobný minerál sádrovci je anhydrit což je síran vápenatý (CaSO_4) a často se nacházejí společně protože obě formy mohou metamorfovat dle přírodních podmínek. a při těžbě sádrovce je anhydrit brán jako znečištění. [1]

3.1 Sádrovec

Sádrovec má monoklinickou krystalickou strukturu, je snadno odlišitelný od anhydritu svojí měkkostí na Mohsově škále tvrdosti (2,0 oproti 3,5 anhydritu) a hustotou (2,24 oproti $2,97\text{ g/cm}^3$). Čistý sádrovec je bezbarvý ale nečistoty mohou zbarvovat sádrovec do žluté, červené nebo hnědé barvy. Sádrovec je relativně rozpustný ($0,2\text{ g} / 100\text{ g H}_2\text{O}$) a snadno podléhá erozi, což je výhodné při rekultivaci.



obrázek: 3 Sádrovcová (selenitová) jeskyně v Mexiku fotka převzata od La Venta Esplorazioni geografiche [38]

Jsou dva hlavní způsoby těžby sádrovce. Tedy v lomu a podzemní těžba. Při těžbě v lomu je potřeba odizolovat hlušiny¹ jako jsou břidlice, jílovce, pískovce, šterk a vápence. Potřeba kvalitního čištění sádrovce záleží na finální využití pro sádrokarton, cementářské či pro agrikulturní využití není potřeba vysoké kvality čištění, oproti využití v medicíně a dalších vysoko kvalitních potřeb kde dochází k složitějšímu čištění. V lomech se typicky těží využitím výbušnin pomocí odpalů. Průměrně je potřeba 1 kg výbušnin na 1 tunu sádrovce. Alternativní metodou je těžba pomocí exkavátorů, které mají výhodu, že se eliminuje potřeba exploziv a lépe se vyhýbá hlušině. Podzemní těžba je vzácnější a v Americe se typicky využívá starší komorovací metoda o těžbě v Evropě se zdroj nezmiňuje, ale předpokládám, že se využívá modernější technologie stěnování.

Následně vytěžený materiál je drcen. Pokud je požadována vyšší čistota, většinou dochází k separaci od nečistot dle velikosti, kde se zbavuje určité frakce, většinou se používají buď síta nebo vzdušné metody (typicky cyklony). Následně může být sádrovec (dihydrát síranu vápenatého) použit jako zpomalovač tvrdnutí cementu, potravin, přísada sklářského kmene, agrikulturně a v dalších využití. Častěji však bývá kalcinován na hemihydrát síranu vápenatého neboli sádru. [1]

3.2 Energosádrovec

Anglicky FGD gypsum (flue gas desulfurization) neboli sádrovec vzniklý při odsíření spalin uhelných elektráren kvůli zamezení vzniku kyselých dešťů. Vzniká chemickou reakcí vápna (hydroxidu vápenatého) nebo vápence (uhličitanu vápenatého) a oxidů síry. Nejčastější používanou metodou je mokrá vápencová vypírka, ale existují i alternativy ve formách mokré a suché vápenné vypírky. Oba procesy jsou si velmi podobné kdy spaliny jdou naproti rozstříklým kapičkám suspenze vápence či vápna které zachytávají oxidy síry. V suché variantě jsou spaliny navlhčeny přidáním vodní páry a spaliny jsou přiváděny do fluidizovaného reaktoru s hašeným vápnem. V obou případech dochází k reakci, při které vznikají sírany a siřičitany vápenaté.

Tento energosádrovec je hojně využíván díky své vysoké čistotě až 98 % a bývá často využíván na výrobu sádry a nahrazuje v hojně míře přírodní sádrovec jako zdroj materiálu. V roce 2014 v USA bylo 50 % [1] sádry na výrobu sádrokartonů vyrobeno ze syntetických zdrojů, ale produkce této sádry bude klesat s plánovanou uzavírkou uhelných elektráren a přestupem na zemní plyn. [1] [18]

¹ Lepší termín by byl jalovina, jelikož hlušina je definovaná jako nezužitkovatelná hornina při podzemní těžbě, zatímco jalovina je pouze nezužitkovatelná hornina těžená spolu s nerosty, ale většinou se používají jako synonyma.

4 Pigmenty oxidu železa

Jak již bylo zmíněno v předešlé kapitole, 2.1.1 Vedlejší produkty výroby titanové běloby síranovým způsobem, hlavní dva vedlejší produkty jsou silná kyselina sírová a zelená skalice. Zelená skalice z výroby titanové běloby má řadu využití. Přímé dvě využití této zelené skalice dle společnosti precheza je jako doplněk krmiva pro hospodářská zvířata a jako doplněk do cementů pro redukci toxického šestimocného chromu [22]. Další hlavním využitím je výroba železných pigmentů, která v této kapitole bude rozebrána.

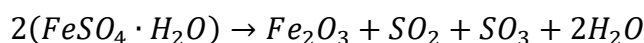
Pigmenty oxidů železa jsou jedny z nejstarších využívaných pigmentů v historii lidstva a jejich využití sahá do pravěku. Ve světě se nachází řada přírodních ložisek těchto pigmentů, ale jejich kvalita je horší než u synteticky vyrobených pigmentů oxidu železa. Typicky se synteticky vyrobené pigmenty oxidu železa používají v lokalitách, kde přírodní pigmenty nejsou dostupné. První syntetické pigmenty oxidu železa vznikaly při výrobě kyseliny sírové z břidlic jako vedlejší produkt.

Existuje 5 hlavních pigmentů oxidu železa. Alfa oxid-hydroxid železitý (α -FeO(OH)), v přírodě vyskytující se jako minerál goethit, je žluté barvy. Gama oxid-hydroxid železitý (γ -FeO(OH)), v přírodě vyskytující se jako minerál lepidokrokrit, je oranžové barvy. Alfa oxid železitý (α -Fe₂O₃), v přírodě vyskytující se jako minerál hematit, je červené barvy. Gama oxid železitý (γ -Fe₂O₃), v přírodě vyskytující se jako minerál maghemit, je hnědé barvy. Podvojný oxid železnato-železitý (Fe₃O₄), v přírodě vyskytující se jako minerál magnetit, je černé barvy. [7][20]

4.1 Železitá červen – hematit

Jedná se o alfa modifikaci oxidu železitého (α -Fe₂O₃) neboli minerál hematit. Je připravitelný v řadě odstínů od červených až po fialové. Různé odstíny se připravují pomocí změny velikosti částic, úpravou tvaru a stavem povrchu. Menší částičky tvoří světlé odstíny (okolo 500 nm), větší částičky tvoří odstíny tmavší (až 2,5 μ m). Jedná se o pigment odolný vůči vodě a povětrnostním vlivům a po úpravě přežíháním za vyšších teplot i vůči kyselinám. Při žíhání nad 1400 °C přechází na magnetit (Fe₃O₄). Připravuje se buď termickým rozkladem a nebo chemicky srážením.

Termická metoda vyžaduje předpřípravu zelené skalice, protože zelená skalice se typicky vyskytuje ve formě heptahydrátu (FeSO₄·7H₂O) a při ohřevu by přecházela prvně na tetrahydrát při 57 °C a poté na monohydrát při 67 °C. Velké množství simultánně uvolněné vody by bylo technologicky problematické. Buď se tedy zelená skalice pedsušuje, nebo se krystalická voda vylučuje v roztoku za zvýšené teploty či okyselením roztoku kyselinou sírovou. Termický rozklad se provádí typicky v rotační peci vytápěné protiprouděným plynem při teplotách 700-800 °C. Dochází k rozkladu dle zjednodušené rovnice.

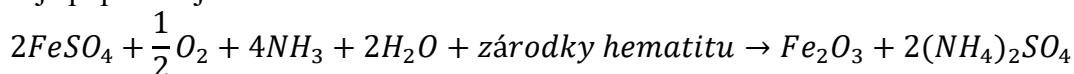


Kalcinační teplota má velký vliv na velikost částí čímž ovlivňuje i odstín vzniklého pigmentu. Mohou se přidat i redukující přísady jako pyrit či dřevěné piliny, dalšími přísady mohou být mineralizátory, které ovlivňují růst a tvar vznikajících krystalků. Typicky se jedná o alkalické sírany/chloridy. Vzniklý kalcinát se čistí rozplavením od rozpustných látek jako jsou soli železa a dalších doprovodných prvků. Následně se pigment mele za mokra, suší se, a pak za sucha se mele a třídí dle velikosti částic. Některé nerozpustné oxidy (typicky oxidy manganu) mohou ovlivňovat barevný odstín pigmentu většinou do hněda. Tento jev je nežádáný. Existují další termické metody přípravy železité červeně. Druhá metoda využívá hydratované oxidy železa, které jsou vedlejší produkt vznikající při výrobě anilinu a mohou být

podobně zpracovány. Třetí metoda je nepraktická, ale poskytuje nejkvalitnější pigment. Jedná se o spalování pentakarbonylu železa ($\text{Fe}(\text{CO})_5$) v proudu vzduchu.

Metody přímého srážení využívají roztoku síranu železnatého (nebo jiných železnatých solí). Při hydrotermální metodě dochází k oxidaci železnaté soli na železitou sůl, která se sráží alkáliemi za vzniku hydratovaného oxidu železitého ve formě gelu. Tento gel se za zvýšeného tlaku a teplotách okolo $150\text{ }^\circ\text{C}$ dehydratuje na bezvodý oxid železitý a při dobré regulaci vznikají rovnou krystalky oxidu železitého s pigmentovými vlastnostmi.

Druhá metoda využívá předem připravených zárodků hematitu, které se dávkuje do roztoku síranu železnatého vycházejícího přímo z výroby titanové běloby síranovým způsobem. Tento roztok se oxiduje vzdušným kyslíkem při teplotě nad $95\text{ }^\circ\text{C}$. Vznikající kyselina sírová se neutralizuje plynným amoniakem, který je dávkován spolu s kyslíkem. Reakce je popsána zjednodušenou sumární rovnicí.



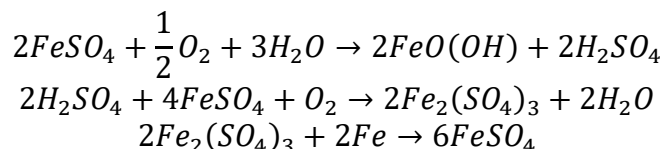
Hematitové zárodky vznikají kontinuální přeměnou gelů hydratovaného oxidu železitého při teplotě $170\text{ }^\circ\text{C}$ a tlaku $0,75\text{ MPa}$. Vzniklá suspenze se promývá a suší v rozprašovací sušárně a za sucha se mele na požadovanou velikost částic.

Existuje i metoda využívající chloridu železnatého (FeCl_2) který se vysráží hydroxidem vápenatým ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) za vzniku hydroxidu železnatých které se pak kalcinují obdobně jako při termické metodě. [7] [20]

4.2 Železitá žlut' – goethit

Jedná se o Alfa oxid-hydroxid železitý ($\alpha\text{-FeO}(\text{OH})$), neboli minerál Goethit. Jako všechny barevné pigmenty odstín je závislý na velikosti částic ($200\text{--}600\text{ nm}$) barevné odstíny jsou od citronově žluté po tmavě okrovou. Typické uplatnění je ve stavebnictví díky své stálosti na vzduchu, alkalické odolnosti i povětrnostním podmínkám a vodě. Použitelný je do teploty $180\text{ }^\circ\text{C}$, nad tuto teplotu přechází na oxid železitý. Existují dva hlavní způsoby produkce železité žluti. Oxidací kovového železa v elektrolytu a oxidací vodných suspenzích železnatých solí.

Oxidace kovového železa v elektrolytu je nejčastěji používaný výrobní způsob. Probíhá v roztoku síranu železnatého a předem připravených zárodků Goethitu a kovového železa, za probublávání roztoku kyslíkem. Příprava zárodků má největší vliv na kvalitu finálního produktu. Zárodky se připravují srážením síranu železnatého roztokem hydroxidu vápenatého ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), čímž vzniká suspenze hydroxidu železnatého ($\text{Fe}(\text{OH})_2$), která se oxiduje probubláváním na goethit. Velký vliv na kvalitu zárodků hraje koncentrace a teplota. Takto připravená suspenze zárodků se vede do reaktoru s výše zmíněnými složkami, kde při teplotách v rozmezí $70\text{ až }90\text{ }^\circ\text{C}$. Dochází k níže uvedeným reakcím, které vedou ke vzniku železité žlutě při spotřebování roztoku síranu železitého, který je neustále regenerován rozkladem kovového železa.



Po skončení reakce se suspenze propírá a filtruje kvůli odstranění rozpustných solí. Vzniklá pasta se suší při teplotách nižší než $150\text{ }^\circ\text{C}$ a následně mele na požadovanou velikost. Alternativně lze oxidovat kovové železo nitrobenzen který se redukuje na anilin. Tímto postupem lze buď získat železitá žlut' nebo dále zmíněná železitá čern.

Druhá metoda je založena na oxidaci vodných suspenzí železnatých solí typicky chloridu železnatého (FeCl_2). Hlavní využití takto vzniklé železité žlutě je na fasádní barvy. Výroba je založena na srážení chloridu železnatého hydroxidem vápenatý za probubláváním vzduchem při laboratorní teplotě. Vzniká žlutá sraženina, která se propírá a sedimentuje před sušením v sušárnách při teplotách nižších než $120\text{ }^\circ\text{C}$. [7] [20]

4.3 Železitá čern – magnetit

Železitá čern je oxid železnato-železitý (Fe_3O_4) jedná se o minerál ze skupiny spinelů dle struktury AB_2X_4 . Spinely jsou často magnetické a jak název minerálu napovídá magnetit není výjimkou jedná se totiž o ferrimagnetikum. Železitá čern má skvělou barvivost a krycí schopnost je dobře odolná alkáliím a povětrnostním podmínkám ale je termicky nestabilní. Rozkládá se již při $110\text{ }^\circ\text{C}$ na gama oxid železitý a následně při $400\text{ }^\circ\text{C}$ na alfa modifikaci oxidu železitého. Připravuje se třemi hlavními způsoby. Redukcí železitých žlutí za tepla v redukční atmosféře. Oxidací a precipitací z roztoků železnatých solí. Oxidací kovového železa aromatickými sloučeninami typicky při výrobě anilinu.

Při oxidaci chloridu železnatého se postupuje obdobně jako při výrobě železité žlutě. Chlorid železnatý se sráží hydroxidem vápenatým a následně se roztok částečně oxiduje za normální teploty profukováním vzduchem. Prvně do poměru 1:1 železnatých a železitých iontů a následně se přidává další hydroxid vápenatý a dooxiduje se směs při teplotě $90\text{ }^\circ\text{C}$ do finálního poměru 1:2 železnatých a železitých iontů. Následně se suspenze promyje, dekantuje, filtruje, a nakonec suší při teplotě $100\text{ }^\circ\text{C}$. Po usušení se mele za sucha na potřebnou velikost. [7] [20]

4.4 Železitá hněd – maghemit

Železité hnědě se připravují rozdílně než ostatní pigmenty oxidů železa, protože se připravují smíšením železitých černí, červení a žlutí. Typicky se mísí před sušením ve formě suspenzí a suší se při teplotách nižších než $100\text{ }^\circ\text{C}$. Také jsou další hnědě přiměsí jiných oxidů typicky oxidu manganatého a oxidu titaničitého, které se připravují termickým rozkladem směsi monohydrátu síranu železnatého, síranu manganatého a gelu oxidu titaničitého při 850 až $950\text{ }^\circ\text{C}$. Výhodou takto připravené hnědi je lepší termická odolnost. Syntetické železité hnědě nejsou tedy maghemitem.

Maghemit neboli gama modifikace oxidu železitého ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) vzniká nízkoteplotní oxidací nebo zvětráváním magnetitu a jedná se tedy o oxid železitý s defektní spinelovou strukturou díky které se jedná o ferrimagnetikum. Je typické že minerál je hnědé barvy. [7] [20][23]

5 Odželeznění

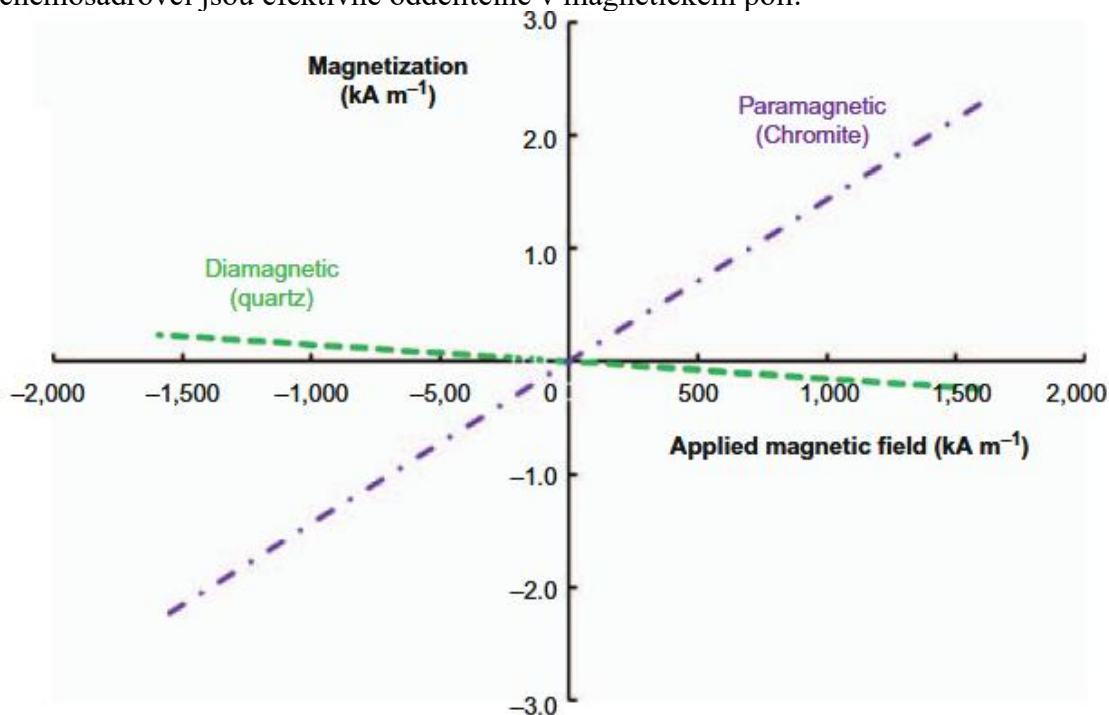
Při odželeznění materiálů a rud se používají hlavně metody magnetické separace, elektrické separace, flotace, gravitační/odstředivé rozdělování. Další způsoby jsou na základě chemické reakce a při mém výzkumu jsem se setkal i s mikrobiální separací železa z kaolínu [4] [5].

5.1 Magnetická separace

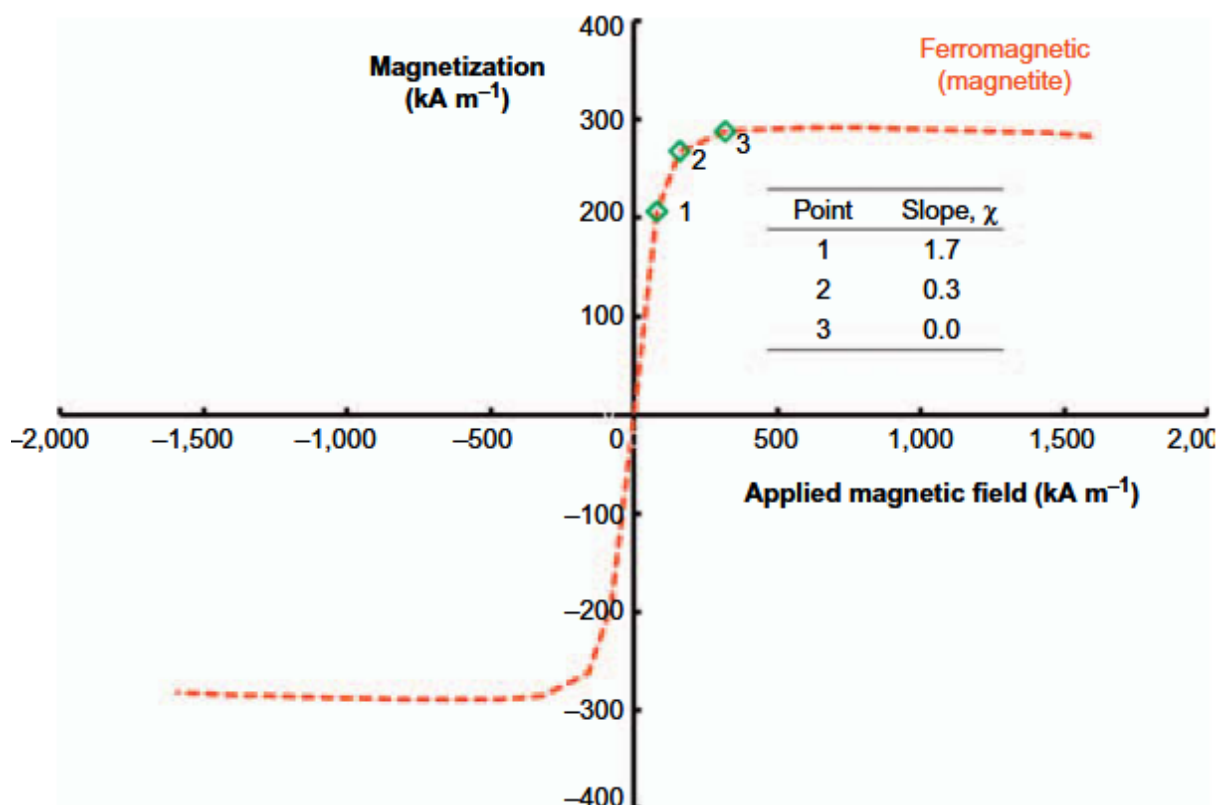
Magnetické separátory využívají rozdílné magnetické vlastnosti materiálů a rud, aby docházelo k magnetické separaci. Jsou dva základní typy magnetických vlastností látek diamagnetické a paramagnetické. Diamagnetika jsou z magnetického pole vypuzovány. Paramagnetika jsou na rozdíl od diamagnetik do magnetického pole přitahovány. Při výrobě titanové běloby je magnetická separace běžně používána pro separaci ilmenitu (FeTiO_3) a rutilu (TiO_2) od hlušiny (vytěžený materiál který neobsahuje, nebo má pouze malý obsah cílové složky).

Speciální formou paramagnetik jsou takzvaná feromagnetika, která se vyznačují vyšším magnetickým momentem a magnetickou susceptibilitou což jsou obě velmi důležité veličiny pro schopnost rozřídovat materiál. Magnetické vlastnosti jsou určovány množstvím nepárových elektronů, které daná látka má. Typicky paramagnetické látky mají jeden nepárový elektron, diamagnetické látky mají pouze párové elektrony a feromagnetické látky mají více nepárových elektronů. Feromagnetické látky jsou tedy rozřiditelné nízkointenzivními magnetickými separátory, zatímco paramagnetické vyžadují vysoko-intenzivní magnetické separátory.

V případě této diplomové práce bylo tedy důležité zjistit, jestli železné sloučeniny v chemosádrovci jsou efektivně oddělitelné v magnetickém poli.



obrázek: 4 Rozdíl magnetických vlastností paramagnetik a diamagnetik (převzáno z Wills 2016 [5])

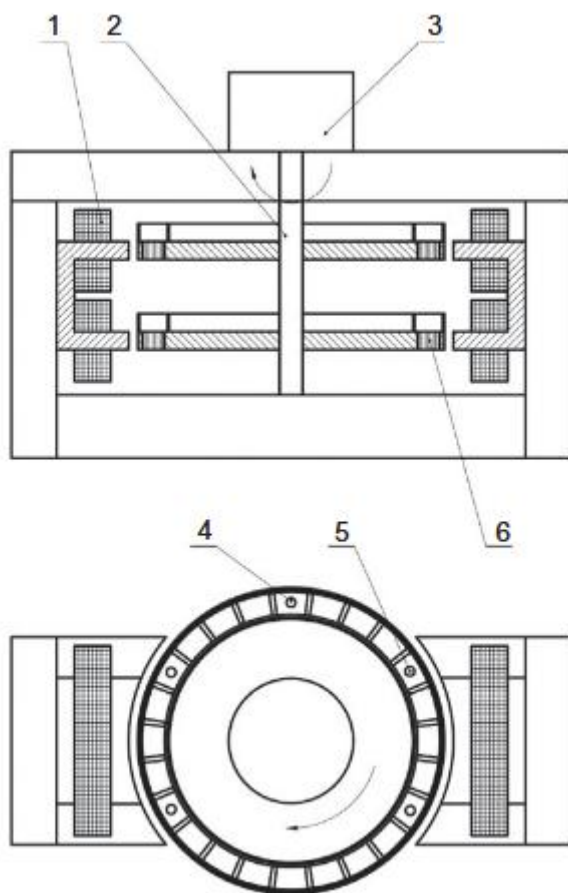


obrázek: 5 Magnetické vlastnosti feromagnetik (převzáno z Wills 2016 [5])

Základním elementem všech magnetických separátorů je to že magnetické pole musí mít silný gradient, jelikož kdyby magnetické pole bylo uniformní docházelo by pouze k orientaci částic. Výhodou magnetických separátorů je, že díky nastavení síly pole lze oddělit částice o požadované koncentraci magnetické složky. Nevýhodou je vysoká energetická náročnost procesu u slabě magnetických paramagnetických materiálu, kde je nutné použít velmi silné magnetické pole, což může být energeticky náročné a dost často drahé kvůli potřebě chlazení. Jelikož budeme zpracovávat materiál v suspenzi, se budu dále zabývat pouze vlhkými magnetickými separátory.[5]

5.1.1 Jonesův vysoko-intenzivní magnetický separátor

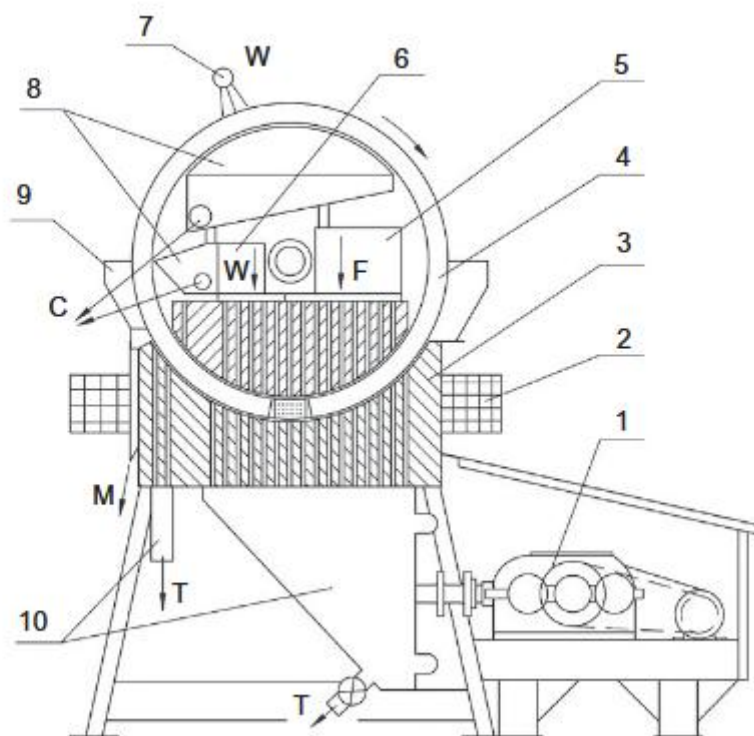
Pravděpodobně se jedná o nejznámější vlhký magnetický separátor, který inspiroval svým designem řadu novějších magnetických separátorů. Vyvinut byl v roce 1956, skládá se z železných elektromagnetů, ocelovou vertikální šachtou se separujícími prstenci, motorem a zařízením na dodávání a odebírání separovaného materiálu. Schéma přístroje je na obrázek: 6. K oddělení magnetické složky dochází na drážkovaných ocelových plátech z magneticky vodivé nebo nerezové oceli. Ty zesilují magnetický gradient elektromagnetů a na drážkách se zachytává magnetická složka suspenze. V provozu se hřídel vertikálně otáčí s prstenci, na které se zachytává magnetická složka suspenze dodávaná do přístroje vertikálně gravitační silou, zatímco nemagnetická složka protéká bez zdržení. Při otáčení prstenců se magneticky zachycený materiál dostává doprostřed mezi magnety, kde je magnetické pole nulové, a tedy magnetická složka není držena a je smývána vysokotlakým proudem vody. Ze separátoru máme dvě oddělené suspenze dle magnetických vlastností. [5] [11]



obrázek: 6 Jonesův magnetický separátor převzato z [10] (1) elektromagnety (2) hřídel a separační prstence (3) motor (4) odebrání produktu (5) přívod suspenze (6) magnetická matrice

5.1.2 SLon vertikální prstenec a pulsačně vysoko-gradientní magnetický separátor

Jedná se o velmi efektivní a spolehlivý přístroj, který je jeden z nejpobulárnějších magnetických separátorů pro zlepšování kvality z oxidovaných železných rud, proto předpokládám jeho aplikovatelnost při zpracování červeného chemosádrovce. SLon využívá jak magnetického pole, tak i pulsujících kapalin, aby oddělovali nemagnetickou hlušinu. Skládá se z 10 hlavních částí viz obrázek: 7. Na periferii separačního prstence jsou matrice vyrobené z magnetické nerezavé oceli o poloměru 1 až 5 mm dle zpracovaného materiálu. Při průchodu elektrického proudu cívkou vzniká nastavitelné magnetické pole o síle 0,1-2 T. Suspenze je dodávána na obou stranách prstence do separační zóny a magnetické složky suspenze se zachytávají na matrici prstence a jsou jim unášeny. Nemagnetická část suspenze mezitím protéká do odběru nemagnetické. Když se magnetický materiál dostane na vrchol prstence, magnetické pole je prakticky nulové. Tento materiál je poté smýván proudem vody do odběru magnetické fáze. Pulsování napomáhá průtoku a rozrušuje částice suspenze od sebe, což slouží snadnějšímu oddělení a zamezuje ucpání přístroje. [5] [11]



obrázek: 7 Slon magnetický separátor převzat z [10] (1) pulsační mechanismus, (2) energizující cívka, (3) magnetické jho, (4) separační prstenec, (5) přívod suspenze, (6) promývací box, (7) smívací tryska pro magnetickou fázi, (8) odebrání magnetické fáze, (9) odebrání směsné fáze, (10) odměr nemagnetické fáze, F přívod, W voda, C magnetický koncentrát, M směsná fáze, T nemagnetická fáze

5.2 Flotace

První technologie flotace byla patentována v Německu v roce 1877 pro zušlechtní grafitové rudy, ale krátce po svém objevu byla zapomenuta kvůli nalezení lepších ložisek grafitu na Ceylonu, které nebylo potřeba zušlechtnit. Jako místo, kde se flotace znovu objevila byla Austrálie kde se rapidně rozvíjela v letech 1900 až 1910 její využití bylo separace sulfidických rud od roku 1911 se metoda rozšířila do spojených států amerických a pak do celého světa.

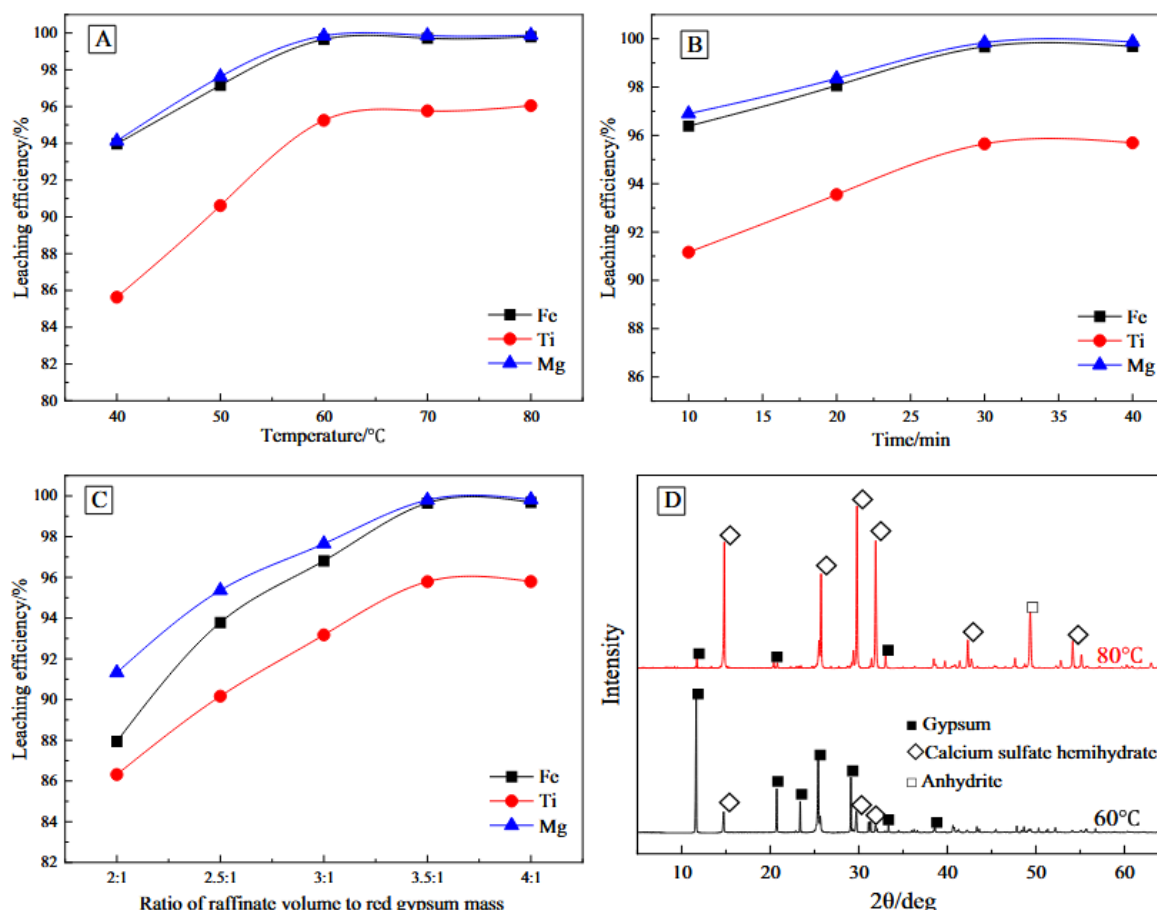
Flotace je technika, která využívá povrchových vlastností materiálů. Vytváří se kapalné prostředí, kde dochází k separaci vyplavením na povrch za pomoci probublávání kapalného prostředí. Nežádaná látka klesá na spod nádrže (reverzní flotace odděluje kýženou látku vyplavením nečistot na povrch). Důležitou součástí procesu jsou chemické reagenty, které se navážou na povrch látky a pomáhají ji vyplavat tím že hydrofobizují povrch. Celý proces je tedy založen na nutnosti najít chemický reagent který se naváže na povrch zušlechťovaného produktu (nebo na povrch nečistoty v případě reverzní flotace).

Flotace se používá pro zpracování celé řady materiálů a je nutné ji upravovat pro specifickou rudu. Hojně se využívá k úpravě železných rud, je řada výzkumů a zpracování rud síranových, ale nenarazil jsem ve svém bádání jedinou studii, která by zkoumala flotaci dihydrátu síranu vápenatého s železnou rudou (hydroxidy/oxidy železa). Je tedy zajímavou otázkou, jestli by bylo vytvořit takovou metodu a jestli by byla lukrativní? [12]

5.3 Chemická separace

Chemická separace je proces, při kterém od sebe oddělíme látky pomocí látky jiné. Výroba titanové běloby je formou chemické separace.

Existuje řada vědeckých prací, které se zabývají separací látek, a především železných sloučenin z červeného chemosádrovce s využitím kyselin. Nejvíce mě zaujali práce „Approach for Separation and Recovery of Titanium, Scandium, Iron from Acidic Wastewater and Red Gypsum Utilization“ [13] a „Efficient removal of iron from red gypsum via synergistic regulation of gypsum phase transformation and iron speciation“ [14]. Důležitým poznatkem obou prací je nutnost udržení pH 1 a nižší pro efektivní extrakci. V první uvedené práci využívali roztok kyseliny sírové na extrakci železa a dalších nečistot z červeného chemosádrovce. Zkoušeli kombinace teploty, koncentrace louhovacího činidla a doby louhování pro maximální extrakci železa a dalších nečistot. Při teplotě 80 °C došli k zajímavému nálezu, že docházelo k přeměně hemihdrátu síranu vápenatého na anhydrit. Jelikož to výzkumníci brali jako nechtěný efekt, nepokračovali dál při teplotě 80 °C. Výsledky jejich experimentu viz obrázek: 8. Nej efektivní metoda byla při teplotě 60 °C době louhování 30 minut a poměru roztoku kyseliny k pevné fázi 3,5:1. Kdy vyextrahovali 99,65 % železa, 95,79 % titanu a 99,80 % hořčíku.



obrázek: 8 Převzaté výsledky studie [13] experimentu louhování železa, hořčíku a titanu kyselinou sírovou. (A) vliv teploty, (B) doba louhování, (C) vliv poměru louhu na efektivnost louhování, (D) Výsledky XRD měření dvou vzorků chemosádrovce louhované při různé teplotě.

Druhá práce k separaci využívala kyselinu chlorovodíkovou. Zkoušeny byly tři metody. První metoda byla propláchnutí vodou, druhá metoda byla louhování s kyselinou chlorovodíkovou za laboratorní teploty a třetí byla za zvýšené teploty při využívání fázové transformace. V čisté vodě se snížilo množství železa ve vzorku o 3 %, ve druhé metodě při pokojové teplotě 1 molární roztok vyextrahoval 30,4 % železa a 1,5 molární roztok vyextrahoval 62,1 % železa. Třetí metoda využívala zvýšené teploty a dosáhla svého teoretického maxima v 1,5 molárním roztoku kyseliny chlorovodíkové při teplotě 140 °C a času 6 hodin a poměru kapalně fáze ku pevné 10/1, množství vyextrahovaného železa bylo 99,2 %. Za stejných podmínek při využití 1 molárního roztoku kyseliny chlorovodíkové bylo vyluhováno 49,2 % železa. Výsledkem této práce byl vznik bílého anhydritu síranu vápenatého.

Další zajímavá práce byla od Ing. Lukáše Zájedy který zpracoval bakalářskou a diplomovou práci na téma příprava alfa sádry beztlakovou metodou v roztoku H_2SO_4 [15] a studium procesu dehydratace sádrovce v roztocích kyselin [16]. Ve které použil bílý chemosádrovec Prestab společnosti Precheza a.s. a v roztoku kyseliny sírové dehydratoval dihydrát síranu vápenatého na hemihydrát síranu vápenatého a anhydrit II síran vápenatý za atmosférického tlaku. Je teoreticky možné zkombinovat oba poznatky a pravděpodobně by došlo k odželeznění červeného chemosádrovce za výše zmíněné podmínky $pH \leq 1$ a nebylo by potřeba využití autoklávu jako při standardní výrobě alfa sádry.

6 Cíl práce

Úkolem diplomové práce bylo vyextrahování příměsí s obsahem železa z červeného chemosádrovce Prestabu. Se zaměřením na odstranění železných sloučenin oxidu železitého a oxidu železito-železnatého. Vedlejším cílem je extrahování dalších cennějších příměsí je s ohledem na vznik sekundárních surovin, které mohou být využitelné pro cirkulární ekonomiku budoucnosti.

7 Experimentální část

7.1 Metodika

Byly zvoleny tři extrakční činidla: kyselina sírová, kyselina chlorovodíková a uhličitan sodný (Na_2CO_3). Byly zvoleny čtyři koncentrace. Pro kyselinu sírovou to byly hm. koncentrace 5 %, 10 %, 20 % a 40 %, pro kyselinu chlorovodíkovou to byly hm. koncentrace 5 %, 10 %, 20 % a 30 %, pro technickou sodu byly zvoleny koncentrace 5 %, 10 %, 15 % a 20 %. Všechny koncentrace byly extrahovány při čtyřech teplotách laboratorní (25 °C), 50 °C, 80 °C, var (100 °C)², po dobu 2 hodin. Složení extrakční směsi sestávalo ze 150 ml extrakčního činidla a 15-17 g vlhkého vzorku.

Teplota a vzorky pro analýzu ICP-OES byly měřeny a odebírány v intervalech 20 minut, 40 minut, 1 hodiny a 2 hodin. Vzorky pro analýzu ICP-OES byly 10 ml roztoku. Extrakční směsi po 2 hodinách byly zchlazeny na laboratorní teplotu a vakuově filtrovány. Nerozpuštěný podíl byl následně sušen po dobu alespoň 24 hodin při teplotě 60 °C, než byl zvážen a uložen pro následné analýzy. Reakční aparatura sestávala z magnetické míchačky, kulaté baňky se zábrusem s plochým dnem, refluxem. Celkově bylo připraveno 192 vzorků pro analýzu na ICP-OES, 48 výtěžků a roztoků extrakčního činidla. V případě extrakce v kyselině chlorovodíkové, pokud došlo k vykrystalizování krystalků došlo k přefiltrování roztoku a k oddělení krystalků, jejichž složení bylo dále analyzováno metodou XRF.

Z analýzy ICP-OES byl stanoven obsah prvků vápníku, titanu, hliníku, manganu a železa, byly přepočítána na oxidy oxid vápenatý, oxid titaničitý, oxid hlinitý, oxid manganatý a oxid železitý. Hodnoty byly přepočítány na jednotku g/kg (mg/kg) uvádí teoretické množství látky které by bylo vyextrahováno z 1 kg vlhkého Prestabu za daných podmínek.

Všechna XRF měření byla prováděna na ručním přístroji XRF VANTA Olympus. Práškové vzorky byly měřeny v držátku pro vzorky skrz folii. Vzorky, které nebyly práškové, typicky se jednalo o filtrační koláče na filtru, byly měřeny v uzavíratelných plastových pytlíkách.

Měřená data o sledovaných prvcích vápníku, titanu, hliníku, manganu a železa byly přepočítána na oxidy oxid vápenatý, oxid titaničitý, oxid hlinitý, oxid manganatý a oxid železitý. Ve vzorku se spíše vyskytovali síran vápenatý, uhličitan vápenatý místo oxidu vápenatého ale z XRF analýzy nelze určit poměr těchto sloučenin.

Odparky zvolených vzorků byly připraveny odebráním 10 ml filtrátu a sušením při 105 °C. Následně tyto odparky byly analyzovány XRF metodou.

7.2 Metody analýzy – spektrometrie

Aplikované analytické metody XRF, SEM-EDS, ICP-OES, fungují na stejném základním principu. Atomy všech prvků se skládají z atomového jádra a elektronového obalu, který se skládá z elektronových orbitalů. Elektronové orbitály jsou kvantované, to znamená že elektrony v nich mohou mít pouze diskrétní energii pro určitý orbital. Pro přechod elektronu z těchto kvantovaných orbitalů je nutné dodat nebo vyzářením odebrat tuto kvantovanou energii. Každý prvek má jiné energetické hladiny. Měřením energie těchto přechodů ve formě elektromagnetického záření lze analyzovat složení látek. Tato měření poskytují výsledky ve formě elektromagnetických spekter. Výše zmíněné analytické metody využívají stejného

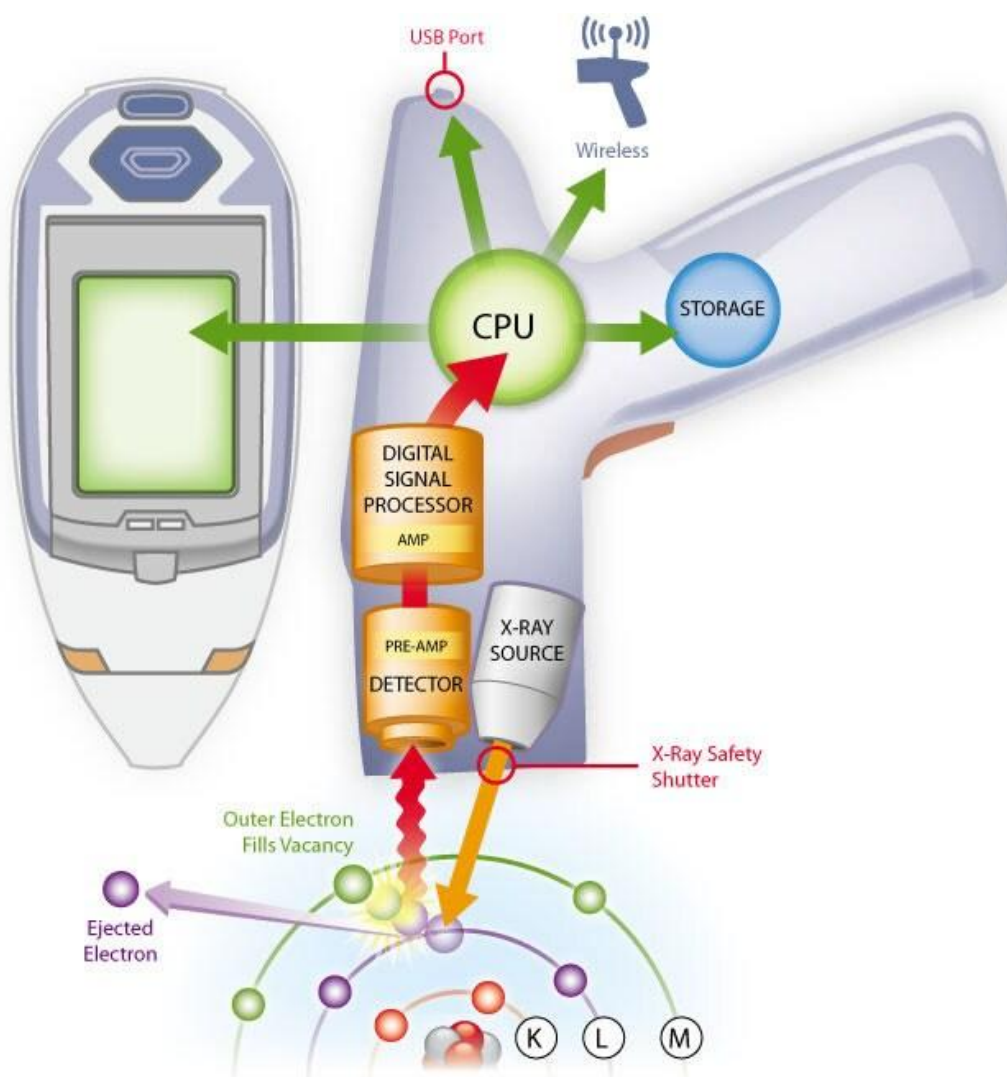
² Roztoky kyselin nemají bod varu 100 °C, ten mění se podle koncentrace kyselin. Var/100 °C je pouhé formální zjednodušení.

principu, ale jiné instrumentace k analýze materiálu. Každá spektrometrická metoda má své výhody a nevýhody kterým se budu věnovat v následující kapitole.[26]

7.2.1 XRF

XRF je zkratka pro *X-ray radiation fluorescence* český ekvivalent je *rentgenová fluorescenční spektrometrie*. Metoda je založená na tom že přístroj vyvine rentgenové záření, které dopadá na analyzovaný materiál kde dochází k vyražení elektronu z elektronové slupky³. V elektronovém orbitalu vzniká vakance, která je následně zaplněna elektronem z vyšší elektronové vrstvy. Rozdíl mezi kvantovanými energetickými hladinami je vyzářen ve formě charakteristického rentgenového záření, které je specifické pro každý prvek. Následně záření dopadá na detektor. Pro měření radiačních spekter materiálů se používají dva detektory WDS (*wavelength dispersive spectrometry*) a EDS (*energy dispersive spectrometry*). Oba detektory mají své výhody a nevýhody v této kapitole bude rozebrán WDS (EDS viz následující kapitola SEM-EDS).

³ Samozřejmou podmínkou je že rentgenové záření musí mít vyšší energii, než je energie orbitalu.

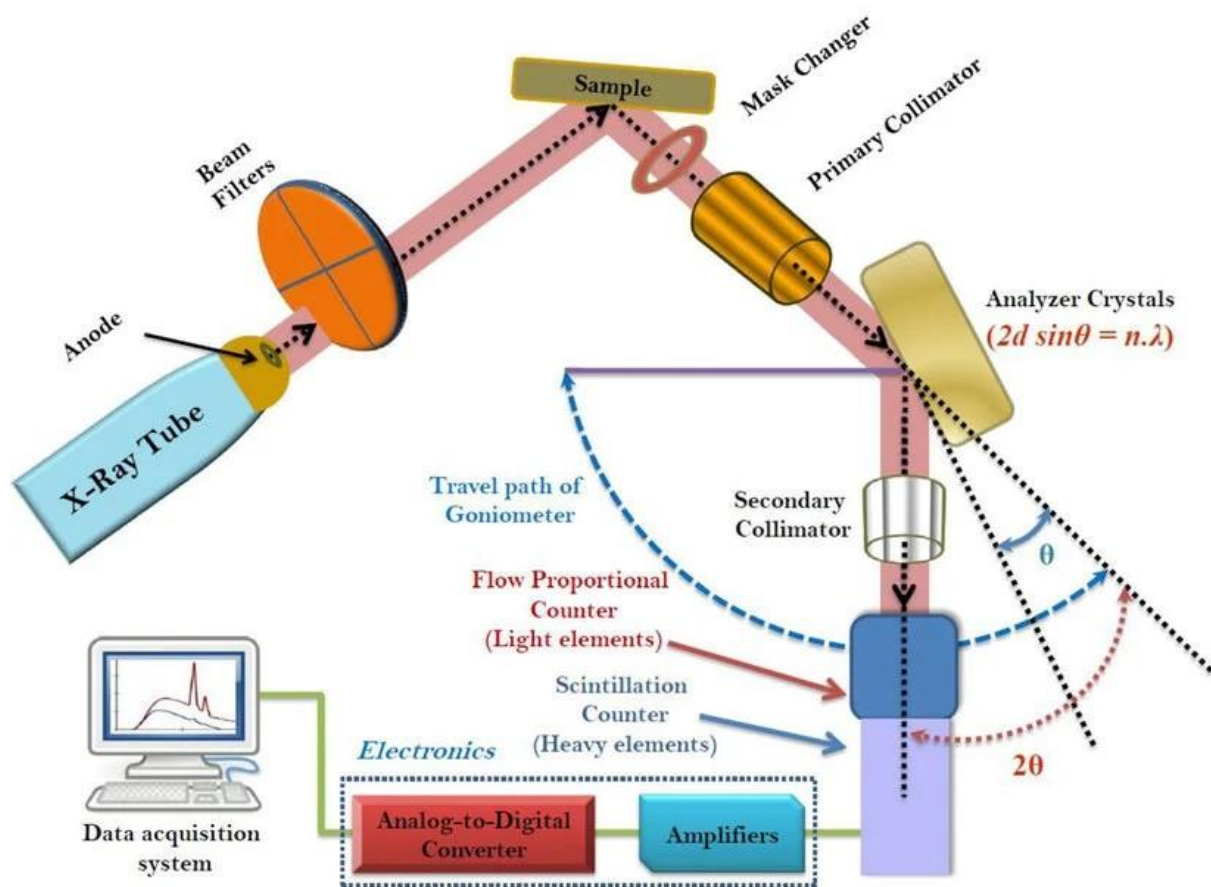


obrázek: 9 Schéma ručního XRF přístroje převzato z [25]

Výhody této metody jsou: Rychlá a přesná kvantitativní a kvalitativní analýza. Nedestruktivní metoda. V případě ručních přístrojů jednoduchost měření. Jednoduchá příprava vzorků. Velmi nízké detekční limity. Možnost ručních přístrojů XRF.

Nevýhody: Pouze prvkové složení. V případě ručních detektorů limitované hloubka měření v rámci nanometrů a nemožnost rozlišení lehkých prvků (kyslík, dusík) kvůli interferenci vzduchu.

WDS (*wavelength-dispersive spectrometry*) je detektor který využívá k analýze goniometr a krystal. Fluorescenční rentgenové záření vzorku je fokusováno kolimátorem na krystal. Krystal odráží záření pod různým úhlem v závislosti na energii záření (vlnové délce) (viz Braggův zákon více informací v kapitole 6.4 XRD). Detektor se následně pohybuje na goniometru, aby zachytil všechny úhly/vlnové délky záření. Typické pro tento detektor jsou dva módy měření pro lehké a těžké prvky. Typ měření se mění změnou krystalu. Vlnová délka záření podává informaci, o jaký prvek se jedná. Množství dopadeného záření podává informaci o kvantitě. Výhodou WDS je vysoká přesnost a malé překrytí různých prvků. Nevýhodou je vyšší cena a delší doba měření oproti EDS. [26]

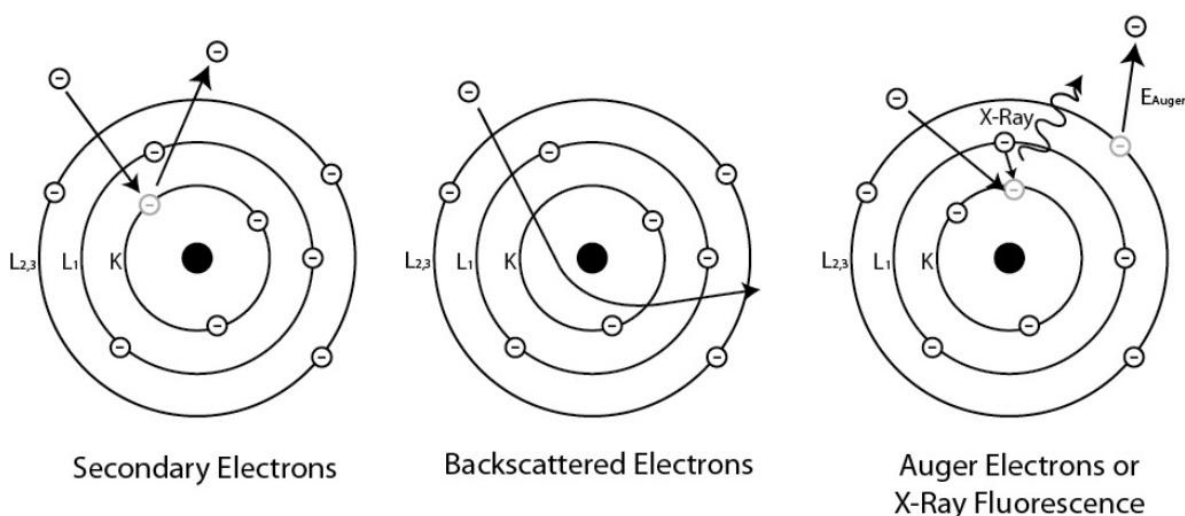


obrázek: 10 schéma WDS detektoru převzato z [27]

7.2.2 SEM-EDS

Skenovací elektronový mikroskop neboli rastrovací elektronový mikroskop je jedna z metod poskytující velmi vysoké zvětšení pozorovaného vzorku. Rozlišovací schopnost těchto přístrojů je v řádu nanometrů. Celá metoda je založena na tom, že elektronový mikroskop dokáže vytvořit elektronový paprsek který dopadá na vzorek. Tento paprsek je zaostřený pomocí elektromagnetických cívek, které umožňují volitelně nastavit vlastnosti tohoto paprsku a umožňují s ním skenovat/rastrovat. Vlastnosti, které se nastavují jsou akcelerační napětí, doba setrvání paprsku na jednom bodě (rychlost skenování) a velikost skenovaného bodu (pixelu) atd. Obraz vzniká tím, že paprsek elektronů přejíždí bod po bodu vzorku a z přijímaného signálu se formuje obraz. Tři nejpoužívanější formy detektorů jsou detektory sekundárních elektronů (SE), zpětně odražených elektronů (BSE) a rentgenových paprsků (EDS/EDXS). Každý z detektorů pozoruje jiný jev, ke kterému dochází při interakci elektronu z paprsku s atomy vzorku. Detektor sekundárních elektronů detekuje elektrony, které jsou vyraženy z elektronového obalu atomů. Vyražené elektrony jsou specifické svou nízkou energií, která se pohybuje okolo 5 eV. Kvůli nízké energii mohou uniknout ze vzorku a být detekovány pouze sekundární elektrony vzniklé blízko povrchu. Sekundární elektrony nám tedy poskytují obraz topografie vzorku. Zpětně odražené elektrony jsou elektrony paprsku, které jsou odraženy zpět při průletu kolem jádra atomů vzorků. Nejlépe se to dá představit jako by elektrony byly komety které přilétají ke hvězdě. Čím těžší je atom (slunce) tím větší je šance

že si k sobě přitáhne elektron (kometu) z paprsku a změní jeho trajektorii (zpátky ho odrazí). Detektor zpětně odražených atomů nám formuje obraz na základě těžkosti prvků vzorku, kde světlejší jsou těžší prvky a tmavší jsou lehké prvky. Charakteristické rentgenové záření vzniká podobně jako u XRF metody, jediný rozdíl je v tom že elektron ze slupky je vyražen elektronem z elektronového paprsku. Je ovšem důležité zmínit že kromě charakteristického rentgenového záření vzniká i tzv. brzdné záření⁴. Brzdné záření vzniká, když elektron paprsku ztratí část své kinetickou energii, aniž by ji předal jiné částici. Vyzařují ho zpětně odražené elektrony, když jejich trajektorie je ovlivněna jádrem atomu vzorku a kvůli tomu ztratí část své kinetické energie. Brzdné záření vytváří rentgenový šum pro EDS analýzu. Viz obr. obrázek: 11



obrázek: 11 Znáznornění interakcí elektronů paprsku s atomy vzorku. Převzato z [26]

Pro změření vzorků samotných je nutné je správně připravit a ujistit se že vzorky jsou vhodné na pozorování pod SEM. První podmínkou je, že se musí jednat o pevné látky. Druhou podmínkou je nutná stálost vzorku. V elektronovém mikroskopu je potřeba udržovat velmi kvalitní vakuum pohybující se v řádu 10^{-6} Pa. Vzorek samotný je bombardován elektrony, které jsou urychlovány napětím v řádu 5-30 keV.⁵ Vzorek by měl odolat obou vlivům pro čas měření. Další podmínkou je že povrch vzorku musí být uzemněn. Pro vodivé vzorky to není problém. U nevodivých vzorků je potřeba vytvořit povrchovou vodivou vrstvu. Typicky se povrch buď pozlacuje nebo pokrývá uhlíkem. Následně se vzorek uzemňuje typicky skrz uhlíkovou pásku⁶ k nosiči. Pokud by tomu tak nebylo, mohlo by docházet k hromadění elektronů na vzorku, což by znemožňovalo nebo alespoň zhoršovalo pozorování. Podle stálosti vzorků je potřeba volit výše zmiňované urychlovací napětí. Typické pro plasty je urychlovací napětí mezi 5-10 keV a u kovů a dalších stálých látek je běžné měřit v 20-30 keV rozpětí.

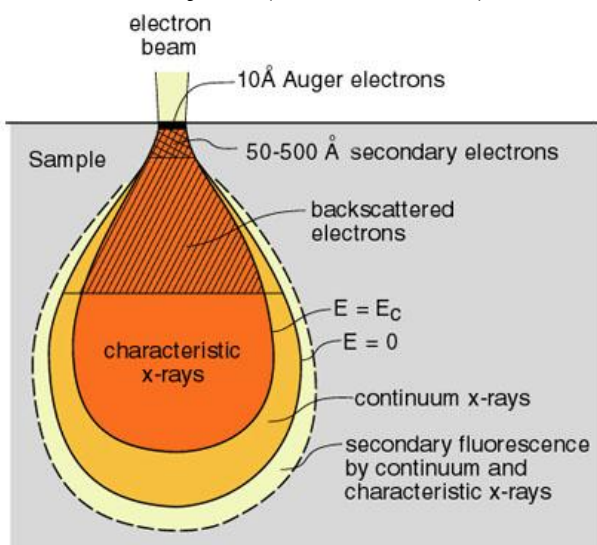
Interakční objem je objem vzorku, se kterým interagují elektrony paprsku. Závisí na vlastnostech materiálu a urychlovacím napětí. Vyšší urychlovací napětí má užší paprsek a vyšší rozlišení, ale interaguje s větší hloubkou materiálu. Tento jev je si potřeba

⁴ Anglicky nazývané braking radiation. Často se však využívá i německého termínu Bremsstrahlung.

⁵ Nejvyšší teoreticky možné urychlovací napětí je 50 eV, ale typicky se měří ve výše zmíněném rozpětí 5-30 keV.

⁶ Práškové vzorky se typicky nanášejí na uhlíkovou pásku, která je přilepená k vodivému nosiči.

uvědomit při pozorování u SE, BSE a EDS. Každý detektor zachytává jinou hloubku interakčního objemu (viz. obrázek: 12).

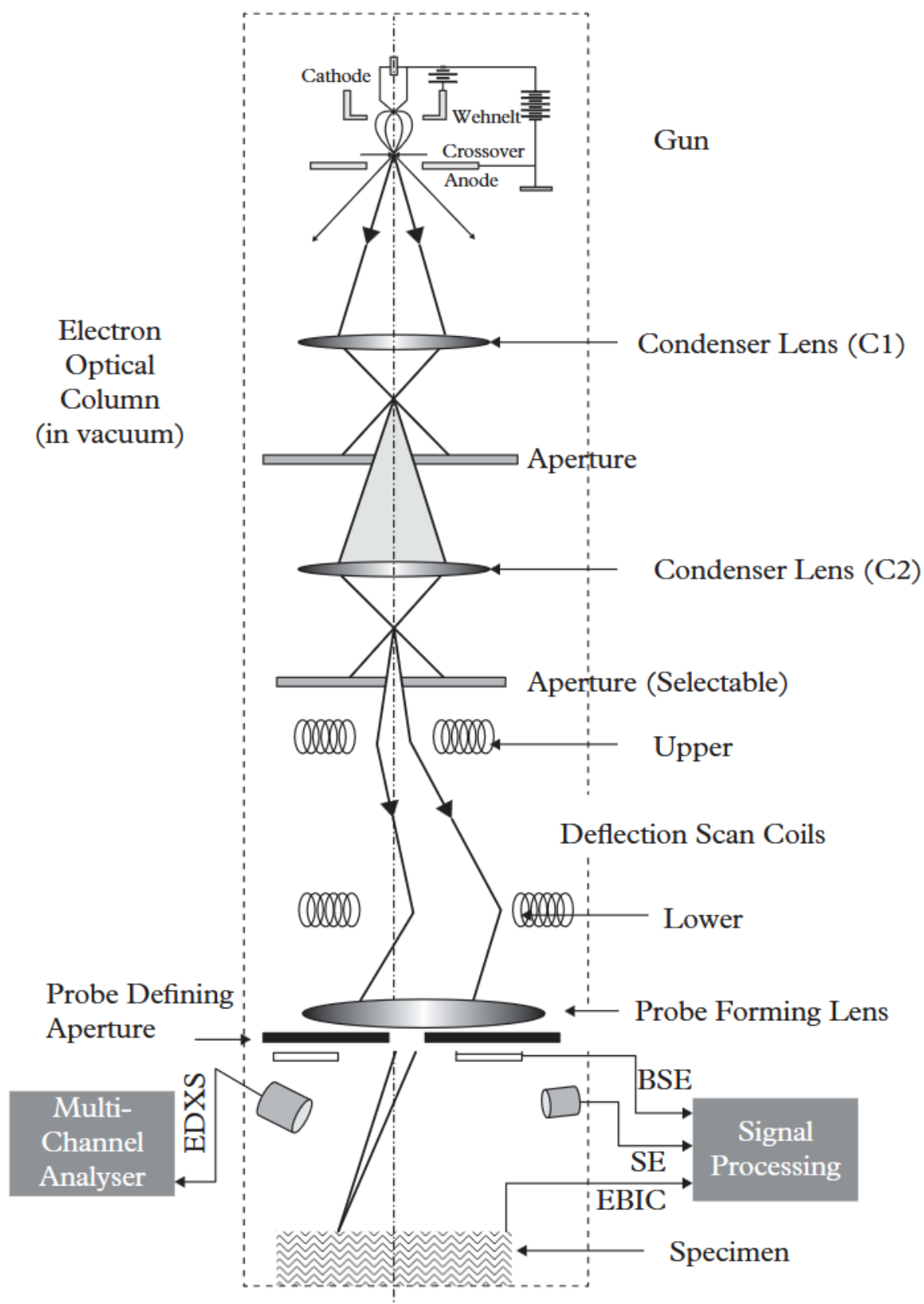


obrázek: 12 Interakční objem elektronového paprsku v SEM. Převzato z [28]

ED(X)S je anglická zkratka pro *energy dispersive x-ray spectrometry*, česky *energeticky disperzivní (rentgenová) spektrometrie*. Hlavním rozdílem proti WDS je že signál je měřen dle energie záření místo vlnové délky. Což má zásadní výhodu urychlení detekce signálu, která je klíčová pro aplikaci v SEM. V EDS detektoru jsou zachyceny všechny rentgenové vlny a vyhodnoceny dle jejich energie a četnosti, což umožňuje vyhodnocení každého bodu (pixelu) měřeného vzorku v reálném čase. Energie rentgenového záření přináší informace o kvalitativních vlastnostech vzorku a množství záření dané energie přináší informace o kvantitativních vlastnostech vzorku. Lze kombinovat obraz SE a BSE detektorů s EDS. Můžeme tedy vzorek i jeho složení ve velkém rozlišení. Výhodné je to u malých částic, kdy můžeme rozlišit, jestli se jedná o homogenní či heterogenní částice o stejné velikosti, nebo jak se mění koncentrace prvků. Další výhodou je že můžeme měřit prakticky všechny prvky, protože měříme ve vakuu⁷. Nevýhodou EDS je že může docházet k překryvu energetických vrcholů (peaků) ve spektru. Schopný operátor, který má dostatečné informace o vzorku, ale většinou dokáže pomocí softwaru tento signál rozložit. Další nevýhodou je že stopová množství prvku mohou být překryta brzdným zářením.

WD(X)S lze taky teoreticky použít k analýze, ale jedná se spíše o výjimku potvrzující pravidlo. Kvůli velikosti detektoru a času, kterého by analýza jediného snímku zabrala. [26][28][29][30]

⁷ Nastávají dvě výjimky. Pokud je povrch vzorku nevodivý a byl tedy pozlacen či pokryt uhlíkem kvůli vodivosti není možné určit přesnou koncentraci zlata či uhlíku v materiálu. Druhá výjimka je, pokud se jedná o práškový materiál anebo velmi tenký vzorek, který je měřen na uhlíkové páse. Dochází k často k zachytávání i rentgenového záření uhlíkové pásky. To znamená že je nutné s tím počítat a nelze tedy přesně měřit množství uhlíku ve vzorku v těchto případech.



obrázek: 13 Schéma skenovacího elektronového mikroskopu. Převzato z [30]

7.2.3 ICP-OES

ICP-OES je zkratka pro *inductively coupled plasma orbital emission spektrometry*, český překlad je indukčně vázaná plazma s orbitální (optickou) emisní spektrometrií. Plazma v ICP přístroji je vytvářeno pomocí elektromagnetického pole s vysokou frekvencí (okolo 40 MHz). Plazma, je tvořeno argonovým plynem a dosahuje teplot až 10 000 K. Hlavní podmínkou pro analýzu vzorků je že se musí jednat o kapalné vzorky. Pokud tomu tak není je nutné vzorky do kapalného stavu převést. Tyto roztoky vzorků jsou v nebulizéru (rozprašovači/zmlžovači) rozprašeny na aerosol v plynném argonu. Aerosol vstupuje do hořáku, kde je nosný plyn argon ohříván na plazma. Molekuly vzorku jsou následně atomizovány v plazmě. Valenční elektrony atomů měřeného vzorku jsou excitovány teplem. Následná deexcitace těchto elektronů vede k vyzařování světla anebo záření v blízkosti viditelného spektra. Vzniklé spektrum je následně analyzováno. Vlnová délka vyzařovaného světla podává informaci o složení vzorku a intenzita záření podává informace o kvantitativním složení vzorku.

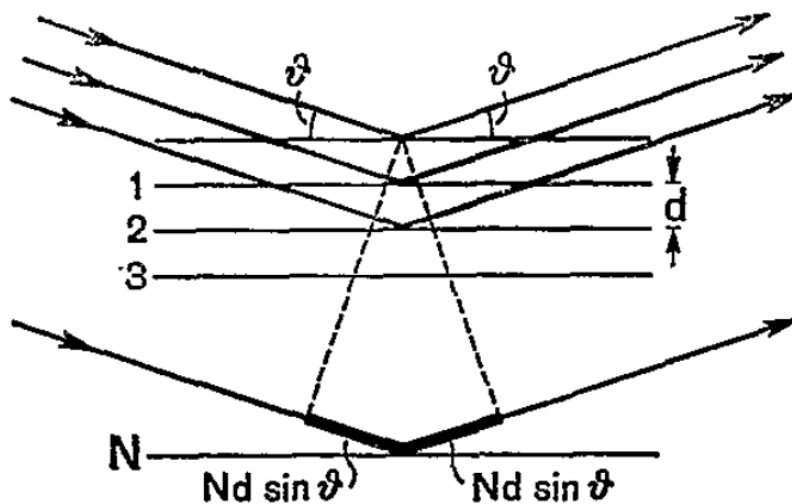
Velkou výhodou ICP-OES jsou velmi nízké detekční limity, vysoká přesnost měření, vysoká selektivita, přes 70 analyzovatelných prvků touto metodou. [26]

7.3 XRD

XRD je anglická zkratka pro *X-ray diffraction*, český překlad je rentgenová difrakce. Jedná se o metodu, která slouží k analýze krystalických látek. Metoda je založena na tzv. Braggově zákoně.

$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

Kde n je řád odraženého paprsku, λ je vlnová délka, d je vzdálenost mezi atomy a θ je úhel odrazu.



obrázek: 14 Znárodnění Braggova zákona převzato z [32]

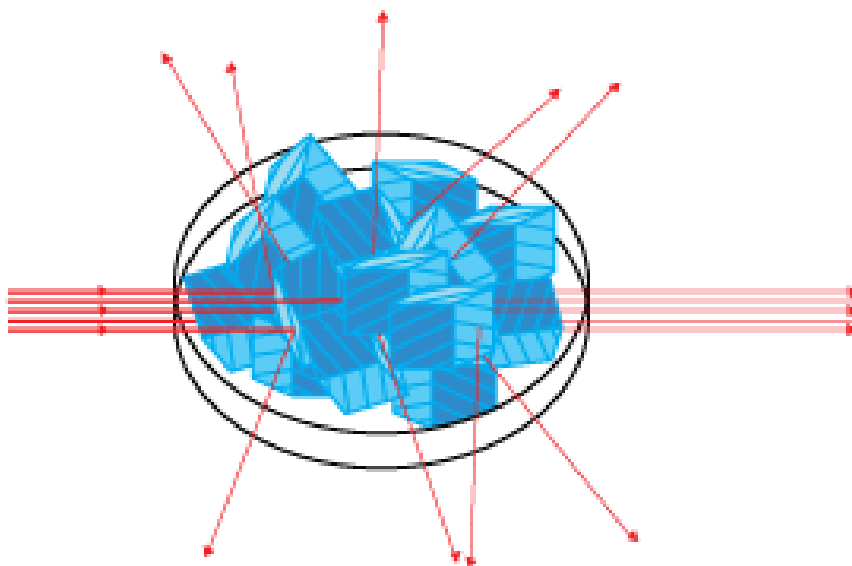
Část záření, které dopadá na pevnou látku je elasticky odrazené od atomů látky. Jelikož záření se odráží od různých atomů vzorku, musí záření urazit jinou vzdálenost, než je zpátky vyzářeno z látky. Tento jev vede k posuvu amplitudy v kmitání elektromagnetického záření. Tyto vlny při odrazu se následně spojují s ostatními odraženými vlnami o stejné vlnové délce a dochází k interferenci. V závislosti na posuvu amplitudy dochází buď k destruktivní nebo konstruktivní interferenci. V případě že se jedná o rentgenové záření je délka záření podobná vzdálenosti atomů a tento jev lze pozorovat. Pro amorfni látky je interference čistě náhodná. Krystalické látky mají přesně určenou vzdálenost vazeb a vazebných úhlů atomů.

Můžeme na ně tedy aplikovat Braggův zákon a vypočítat neznámou která nás zajímá v analytické metodě. Při XRD metodě máme konstantní vlnovou délku rentgenového záření a měříme úhel odrazu, abychom určili vzdálenost a úhly mezi atomy

. Poměřením daného spektra s knihovnou změřených vzorků získáme informace o krystalickém složení látky. Amorfni látky tvoří šum a z poměru signálu k šumu lze určit poměr krystalické a amorfni fáze. Při XRF-WDS se využívá Braggova zákona k rozdělení rentgenového záření dle vlnové délky. Jelikož v analytických krystalech je konstantní vzdálenost atomů dokážeme vypočítat závislost vlnové délky (energie) záření na úhlu odrazu dle Braggova zákona.

XRD se dělí na dvě metody dle studovaného materiálu na monokrystalickou a práškovou difrakci. Monokrystalická difrakce je zajímavá pro studium vzdálenosti atomů a úhlů atomů, krystalických mřížek. K analýze neznámého materiálu je ale nevhodná, protože prakticky všechny krystalické materiály jsou polykrystalické.

Prášková difrakční metoda se využívá se k analýze složení polykrystalických látek, poměrů krystalické fáze s amorfni, pozorování změn fází při změně teploty, k pozorování krystalizace atd. Ideální vzorek je homogenní o velikosti částic v rozmezí 2 až 5 μm . Takový prášek je lisován do držátka vzorků s cílem vytvořit hladký povrch. Následně je vzorek měřen pomocí monochromního kolimovaného rentgenového paprsku. Vzorek je rotován a nasnímám pomocí detektoru na goniometru pro všechny úhly. Typicky se měří v rozmezí od 5° do 70° . Naměřené spektrum záření se následně poměruje s databázemi a dochází k analýze krystalického složení. Ke kvantitativní analýze se využívá Rietveldovy metody. [26][31][32]

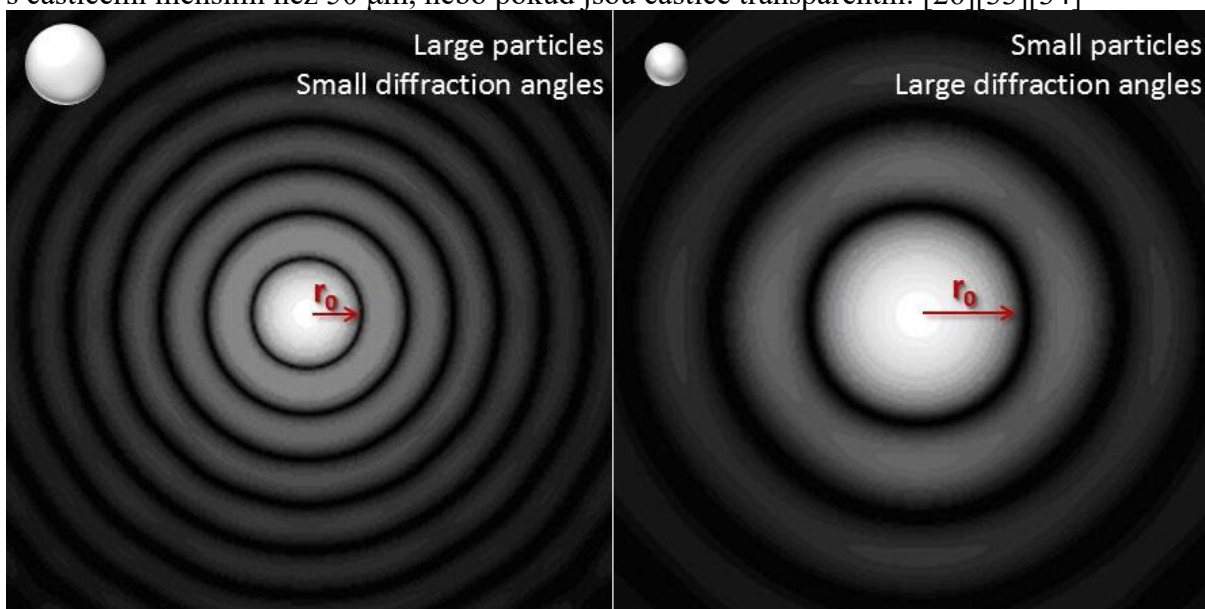


obrázek: 15 Difrakce rentgenového záření při práškové difrakci [31]

7.4 Laserová difrakce

Laserová difrakce je analytická metoda, která analyzuje velikost částic. Používá se k analýze prášků, aerosolů, suspenzí a emulzí. Velikost částic je určena pomocí měření úhlu rozptýleného světla laseru, který je rozptýlen pomocí dispergovaného (rovnoměrně rozprášeného) vzorku. Velké částice rozptylují světlo pod malým úhlem. Malé částice rozptylují světlo pod velkým úhlem. Tato data jsou pak z analyzovaná pomocí jedné ze dvou teorií Mieovy nebo Fraunhoferovy teorie. Mieova teorie podává přesnější informace o analyzovaném vzorku, ale

vyžaduje znalost optických vlastností měřených částic a dispergačního činidla. Většinou tyto informace jsou jednoduše získatelné z databází nebo mohou být zjištěny pomocí iterace či měřením. Fraunhoferova aproximace nevyžaduje znalost optických vlastností vzorku pro určení velikosti částic. Využívá se k analýze velkých částic. Není přesná pro vzorky s částicemi menšími než 50 μm , nebo pokud jsou částice transparentní. [26][33][34]



obrázek: 16 Difrakce světla malými a velkými částicemi. Převzato z [34]

7.5 Prestab – analýzy

Chemosádrovec Prestab je materiál vzniklý neutralizací tzv. silné kyseliny sírové při výrobě ilmenitu ve firmě Precheza a.s. Typicky se používá pro rekultivaci krajiny a zatím žádné další významné využití nemá. V suché formě se jedná o červený měkký hrudkovitý materiál připomínající hlínu, ve formě vlhké se jedná o vlhké červené bláto, které při rozříznutí odhalí černý vnitřek.

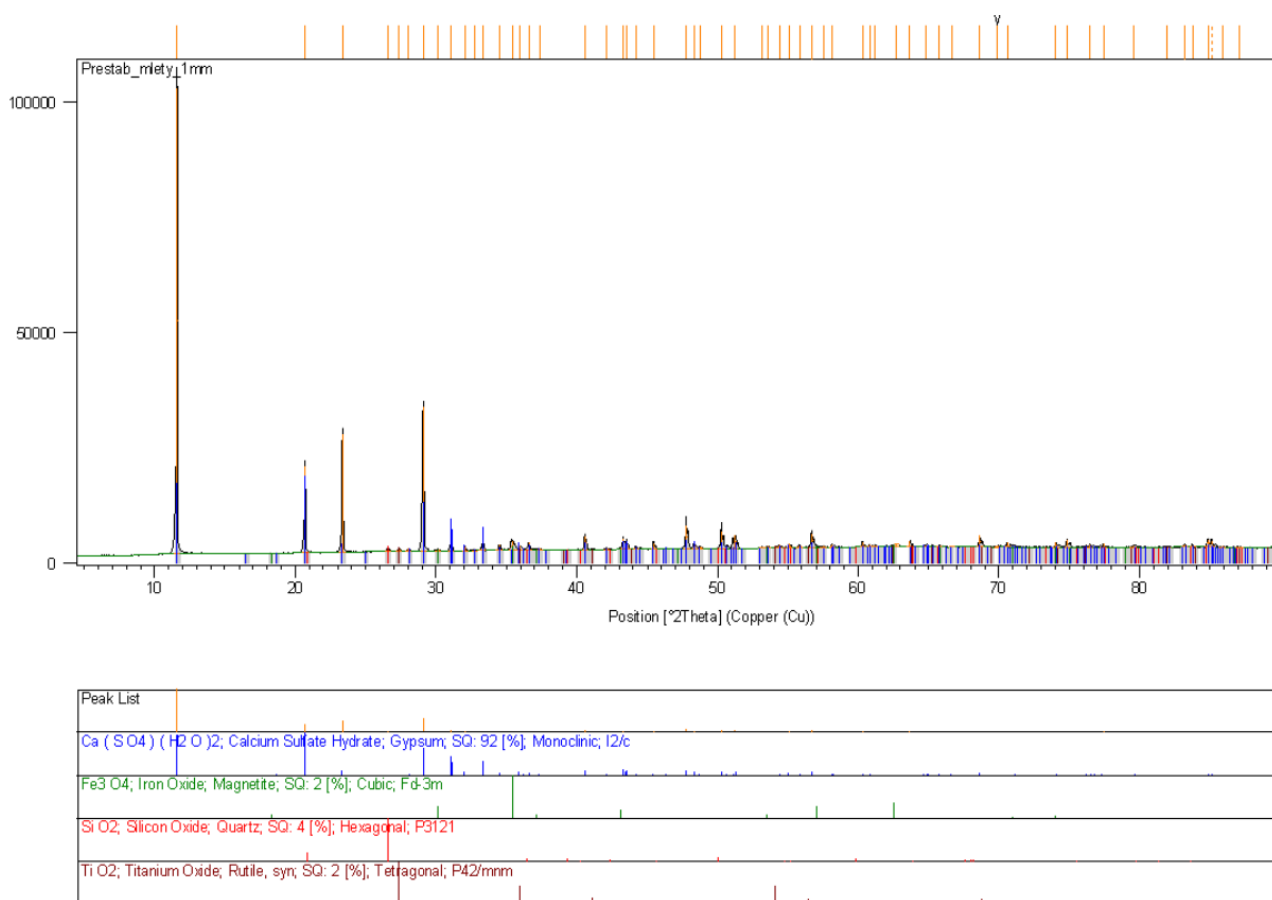
Prestab je složen hlavně ze síranu vápenatého a nezreagovaného uhličitanu vápenatého, další hlavní složky činí oxidy železa, oxid titaničitý a v menší míře oxid hlinitý a manganatý.

Tabulka 1: Složení Prestabu dle prvkové analýzy (procentuální poměr atomů)

Al (%)	Si (%)	Ca (%)	S (%)	Ti (%)	Mn (%)	Fe (%)	LE (%)
0,15	0,27	15,94	14,14	1,64	0,35	12,06	55,28

Tabulka 2: složení Prestabu dle XRF analýzy přepočítaná na sledované oxidy (hmotnostní %)

CaO (hm. %)	TiO ₂ (hm. %)	Fe ₂ O ₃ (hm. %)	MnO (hm. %)	Al ₂ O ₃ (hm. %)
21,48	4,49	16,83	0,43	0,29

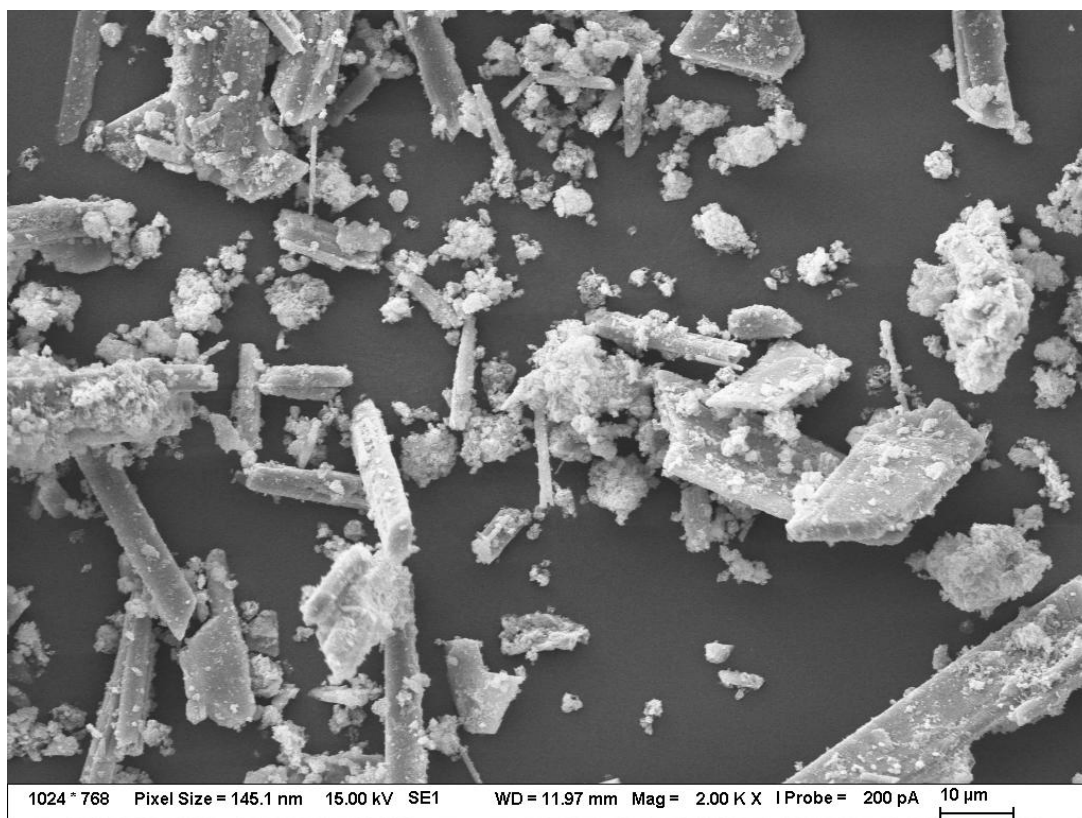


obrázek: 17 Difraktogram z XRD analýzy krystalických fází Prestabu

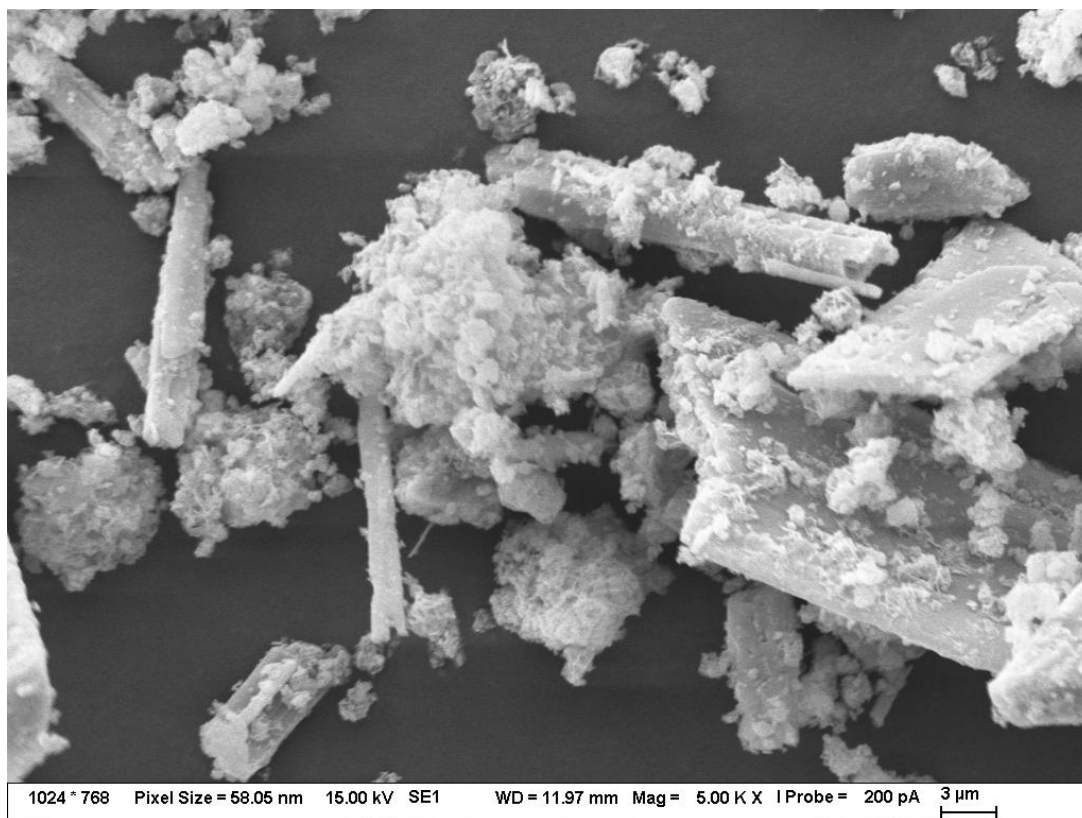
Fázové složení Prestabu se skládá ze čtyř krystalických fází z 92 % se jedná o dihydrát síranu vápenatého, z 2 % se jedná o ferrimagnetický magnetit, z 4 % se jedná o oxid křemičitý a ze 2 % se jedná o rutilovou modifikaci oxidu titaničitého. Jak již bylo dříve zmíněno jedná se o semikvantitativní analýzu.

Vlhkost mokrého chemosádrovce Prestab byla stanovena pomocí tří navážek o hmotnostech 10 g, 30 g, 50 g. Které byly sušeny při teplotě 60 °C a váženy po 24 hodinách a následně v 12 hodinových intervalech do konstantní hmotnosti. Měrná vlhkost mokrého Prestabu byla stanovena na 99%.

Charakteristické pro dihydrát síranu vápenatého je jehličkovitý tvar krystalků, který lze pozorovat pod elektronovým mikroskopem viz obrázky obrázek: 18 obrázek: 19.



obrázek: 18 Snímek Prestabu SEM sekundárními elektrony. 2000krát zvětšen



obrázek: 19 Snímek Prestabu SEM sekundárními elektrony. 5000krát zvětšen

8 Výsledky a diskuse

Tato kapitola se shrnuje a popisuje a diskutuje naměřená data z extrakcí chemosádrovce Prestabu do vybraných činidel za stanovených podmínek. Následně jsou zde data získaná metodami analýzy XRF, XRD, ICP-OES, vyhodnocena a diskutována s již publikovanými výsledky.

Typické zbarvení reakčního roztoku/suspenze na počátku bylo červené/červenohnědé až černé (viz. kapitola 4 Pigmenty oxidu železa) díky oxidům železa.

8.1 Extrakce v kyselině sírové

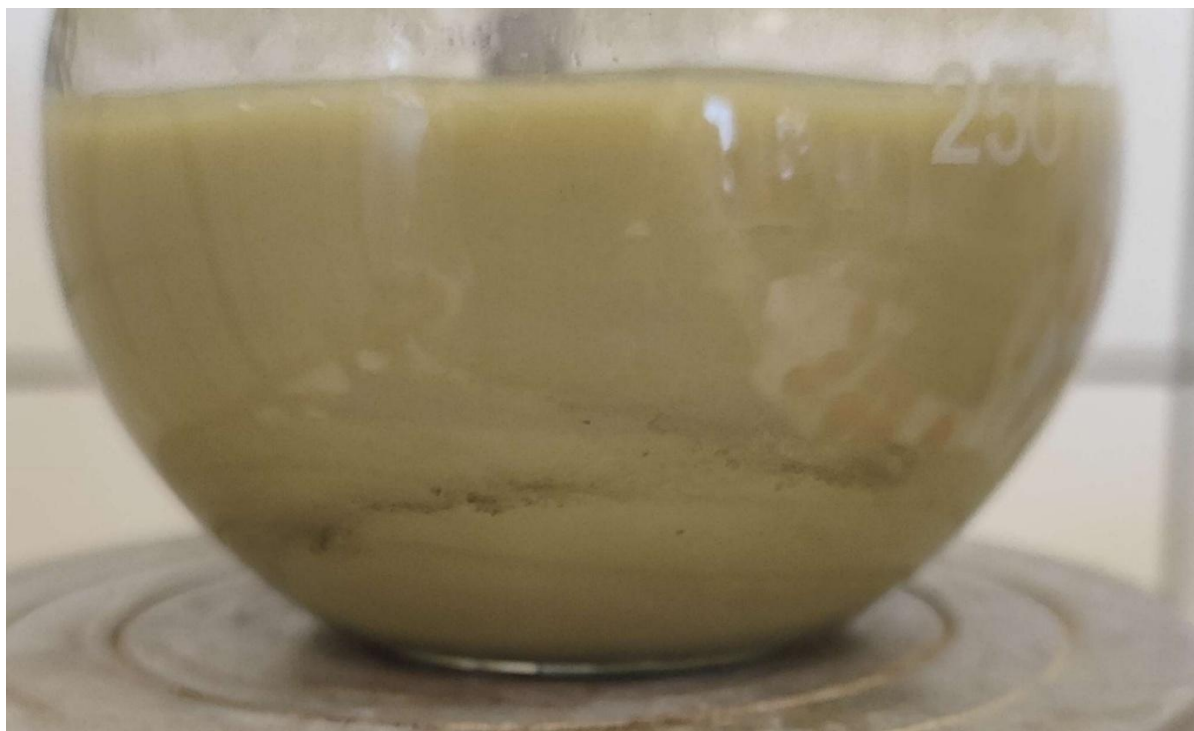
Při extrakci v kyselině sírové docházelo k postupnému odbarvení do šedobílé barvy což by odpovídalo barvě samotného sádrovce. Při reakci byly pozorovány také výskyt černých částic v reakční směsi což by odpovídalo oxidu železnato-železitému který má ferrimagnetické vlastnosti. Tyto částičky se po reakci zachytávali na magnetickém míchadélku⁸. Pro příští práce a experimenty by bylo praktické ferrimagnetické částičky oddělit pomocí magnetické separace, jelikož se jedná o permanentní magnety měli by být dobře oddělitelné.

Nerozpuštěný zbytek (Graf 1) má dva hlavní trendy první, že reakce při laboratorní teplotě má vysoký podíl pevné fáze po skončení reakce, jelikož nedocházelo k dostatečnému rozpuštění oxidů železa při nižších koncentracích kyseliny sírové, které zůstávaly v pevné fázi, což během práce šlo pozorovat červeným zbarvením pevného podílu. Druhým trendem byly rostoucí podíl pevné fáze s rostoucí koncentrací kyseliny sírové, tento jev je kvůli tomu že síran vápenatý je rozpustný ve vodě a při vyšších koncentracích kyseliny sírové je nižší obsah vody v roztoku, a tedy je menší množství vody která by rozpouštěla síran vápenatý. Druhý trend je že při vyšších koncentracích kyseliny sírové 20 % a 40 % může zůstat vyšší množství kyseliny sírové ve filtračním koláči.

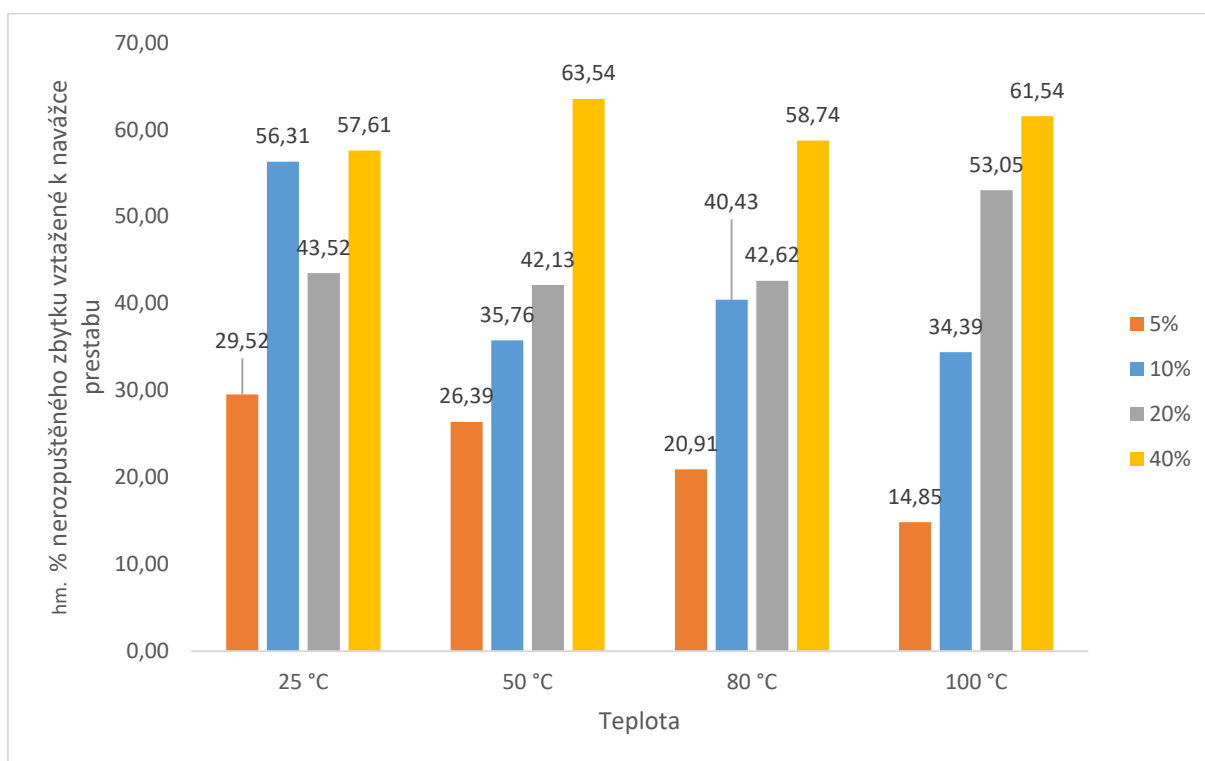
⁸ Magnetická míchadélka jsou také nazývaná včelka/včelky.



Obrázek: 20 Extrakční aparatura během extrakce Prestabu 20 % roztokem kyseliny sirové.



obrázek: 21 : Pozorované černé ferrimagnetické částičky železnato-železitého oxidu.

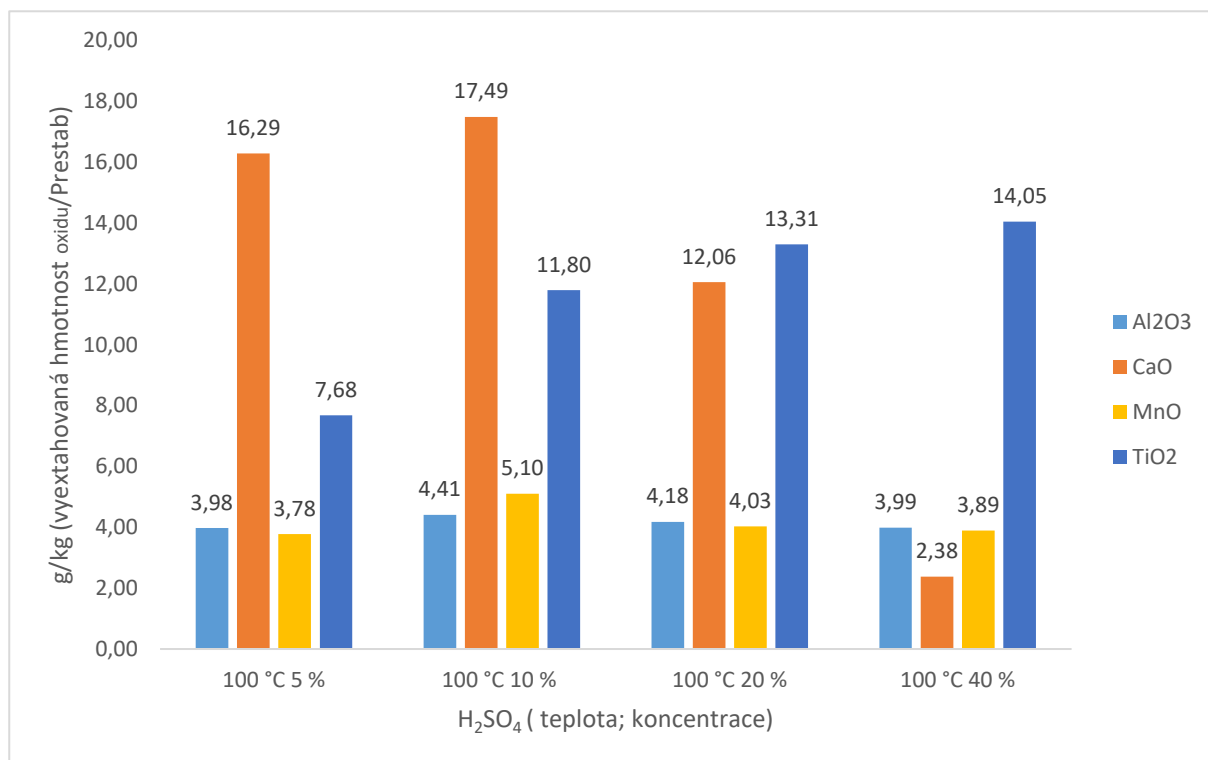


Graf 1: grafické znázornění hm. % nerozpuštěného zbytku vztaheného k navážce Prestabu po extrakci kyselinou sírovou při různých koncentracích a teplot.

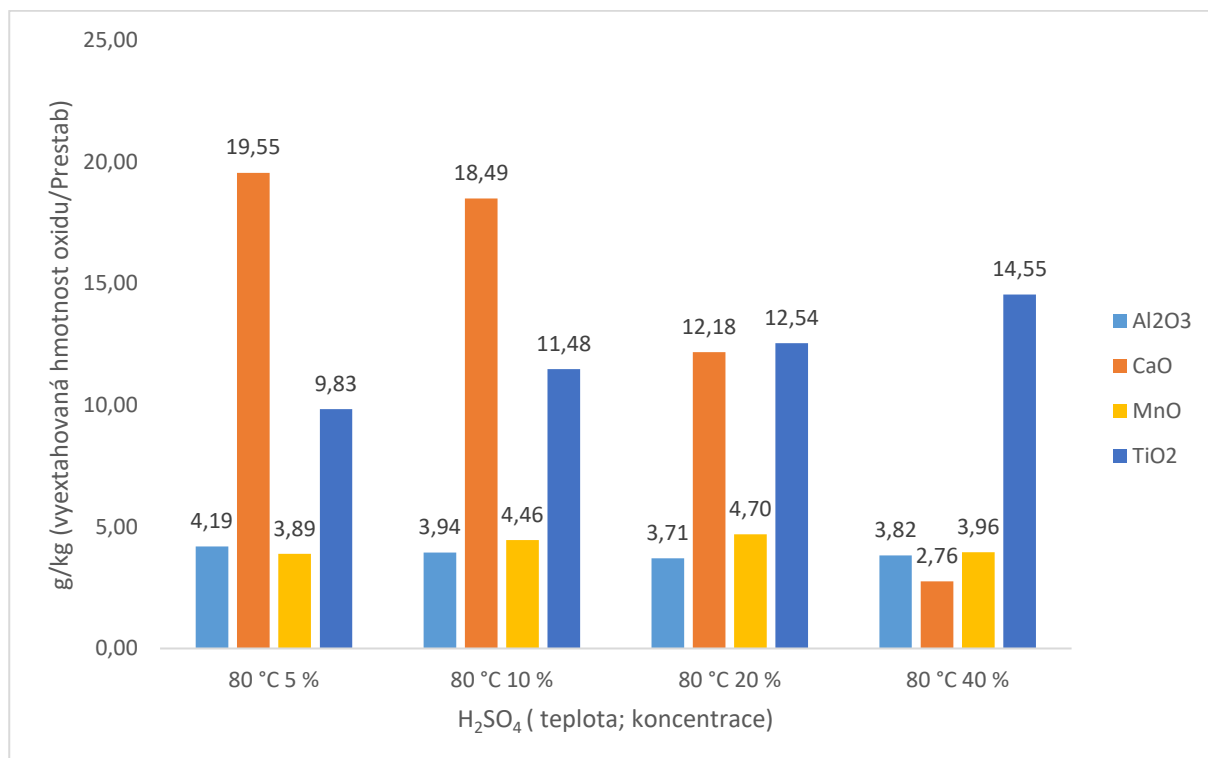
Data z měření ICP-OES, byla přepočtena na hmotnost vyextrahovaných oxidů odpovídající 1 kg vysušeného Prestabu. Data jsou prezentována níže. Z dat byly odstraněny hodnoty pro extrakci 5 % kyselinou sírovou při teplotě 25 °C kvůli hrubé chybě.

Změřených dat byly určeny tři trendy. Vyšší koncentrace kyseliny sírové vede k nižšímu rozpouštění vápenné složky v roztoku a vyšší koncentrace kyseliny sírové zvyšuje množství vyextrahovaného titaničité složky, ale většina titaničité složky zůstává ve filtračním koláči.

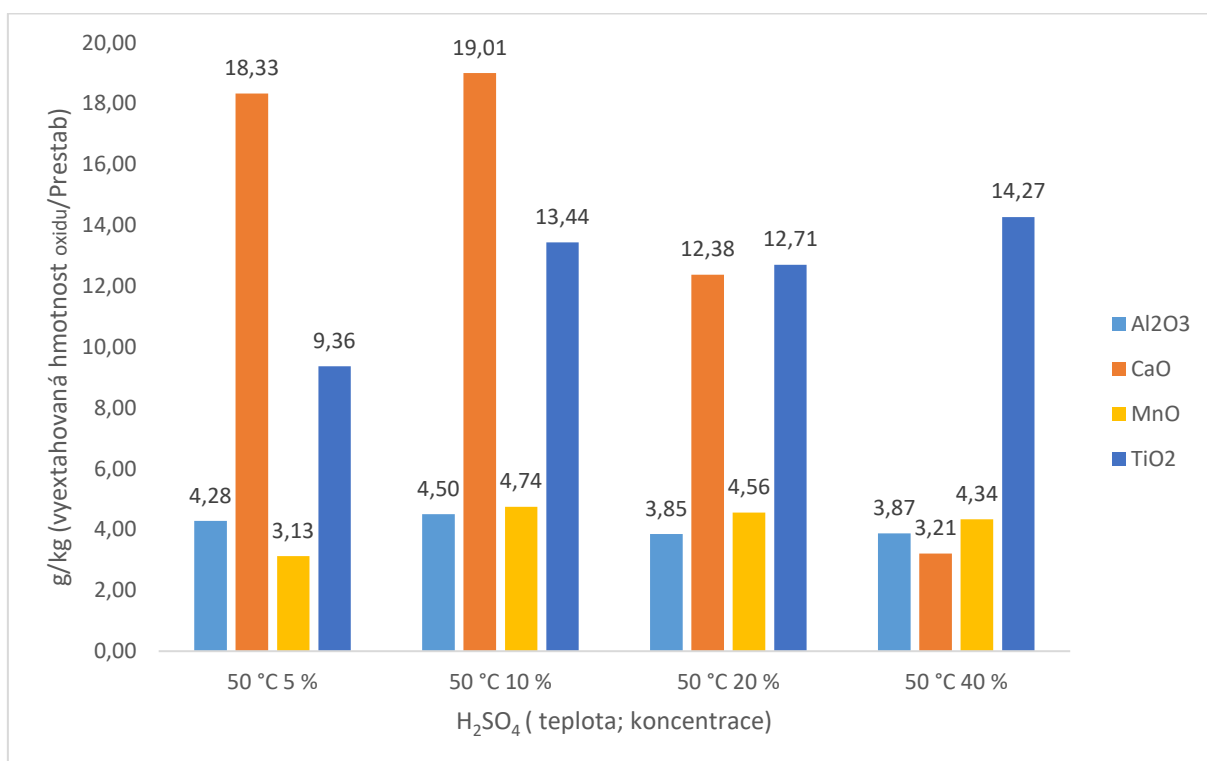
Extrakce železité složky byla efektivnější při nižších koncentracích kyseliny sírové. Zvyšování koncentrace kyseliny sírové na 20 % a 40 % hm. vedlo k nižšímu množství vyextrahované Fe složky. Nejlepších výsledků dosahovali roztoky o koncentracích 5 % až 10 % hm. kyseliny sírové. Extrakce při 5 % hm. a teplotách 50 °C a 80 °C a extrakce roztoků 10 % hm kyseliny při teplotách 100 °C a 50 °C vedli k výtěžkům extrakce v rozmezí 155-158 g/kg železné složky. Všechny tyto extrakční koncentrace a teploty byly tedy ideální volbou pro extrakci. Množství vyextrahované manganaté a hlinité složky vypadá konstantní napříč koncentracemi a teplotami.



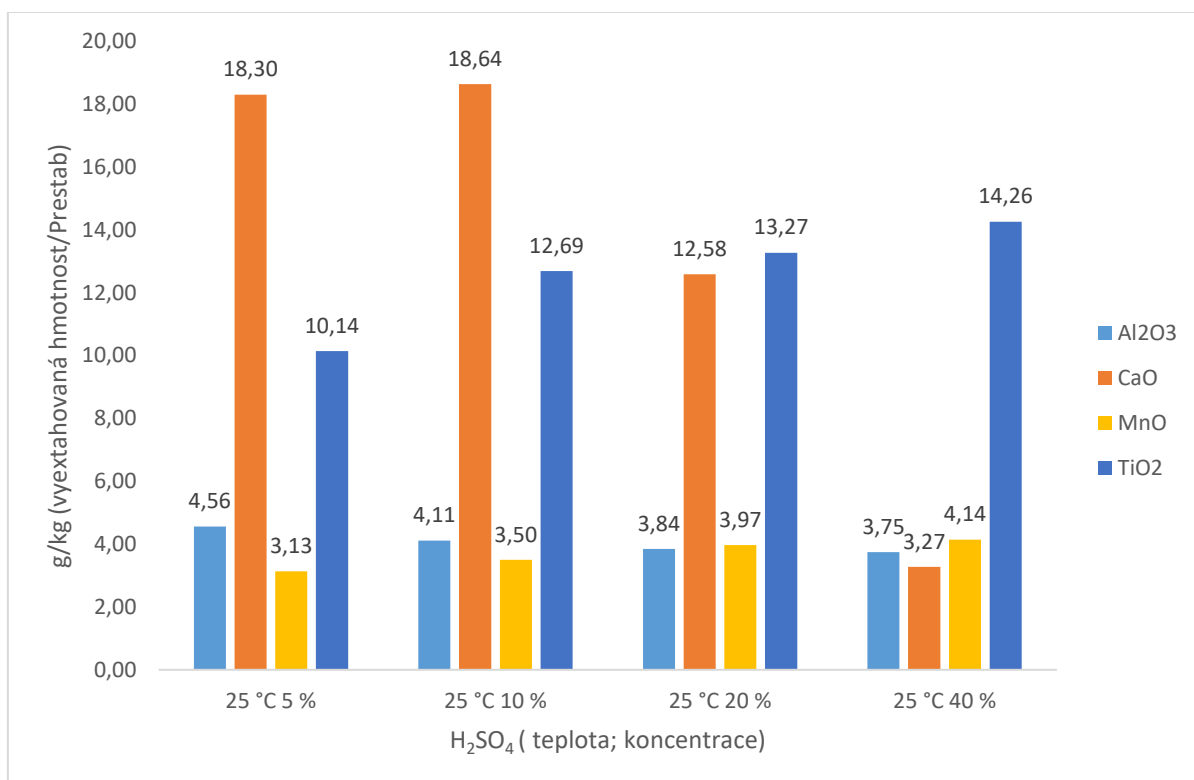
Graf 2: Grafické znázornění vyextrahovaných sledovaných složek při extrakci do roztoku kyseliny sírové při teplotě 100 °C.



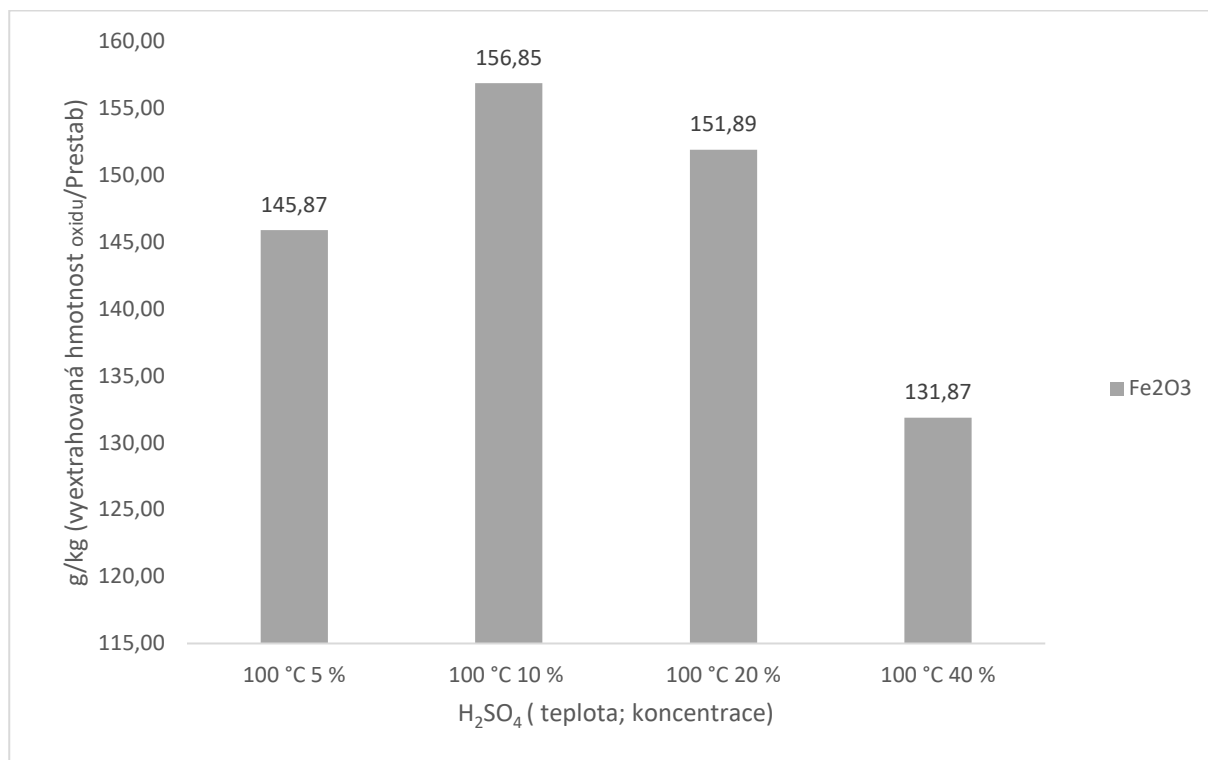
Graf 3: Grafické znázornění vyextrahovaných sledovaných složek při extrakci do roztoku kyseliny sírové při teplotě 80 °C.



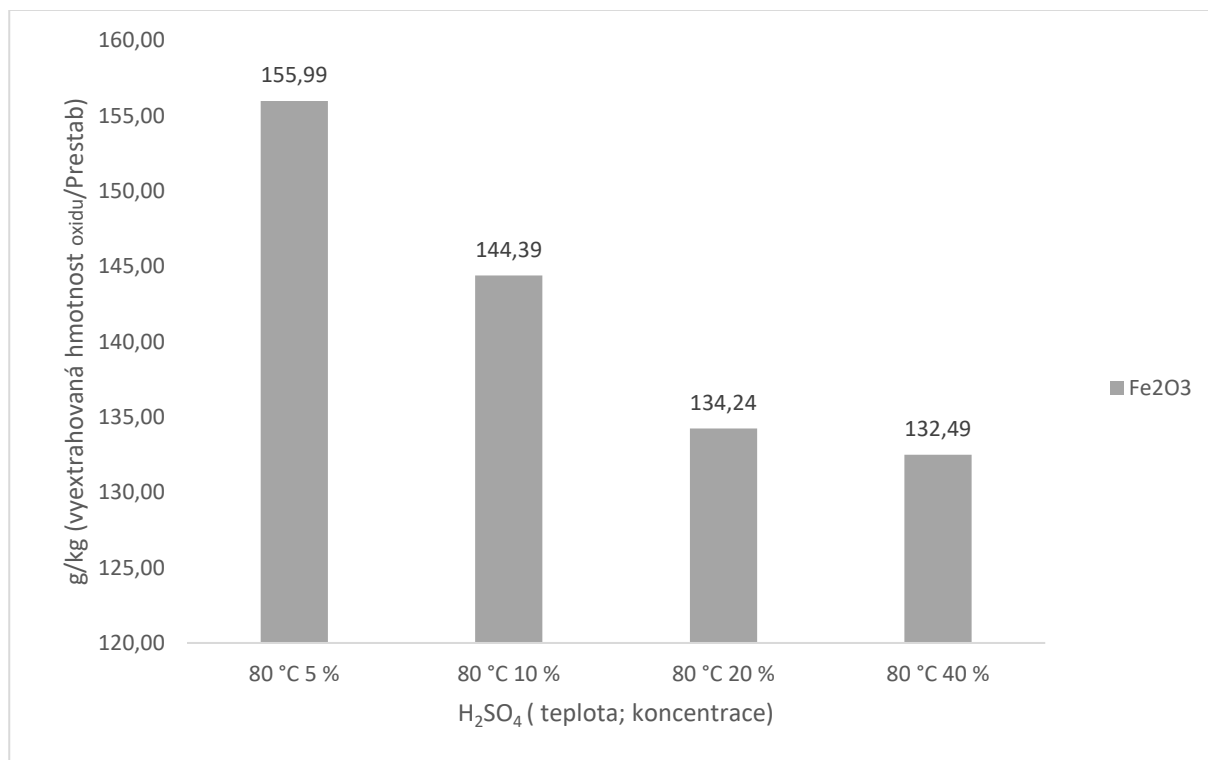
Graf 4: Grafické znázornění vyextrahovaných sledovaných složek při extrakci do roztoku kyseliny sírové při teplotě 50 °C.



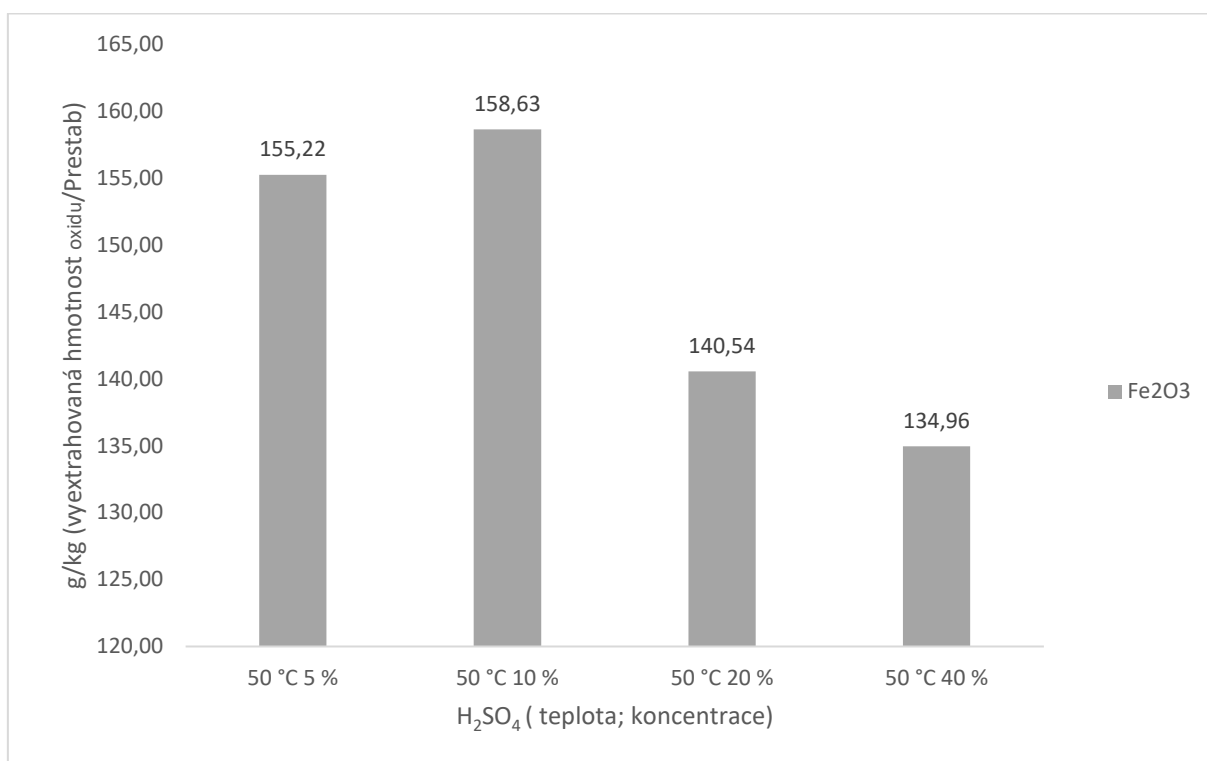
Graf 5: Grafické znázornění vyextrahovaných sledovaných složek při extrakci do roztoku kyseliny sírové při teplotě 25 °C



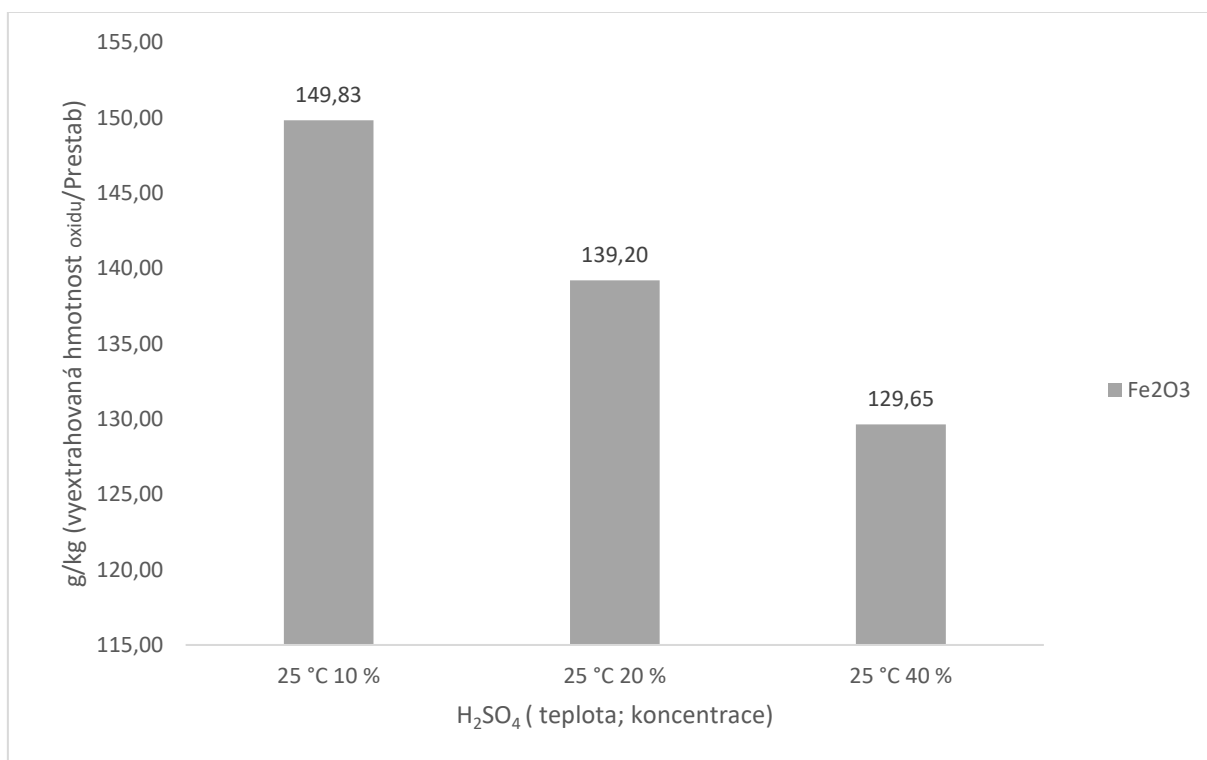
Graf 6: Grafické znázornění vyextrahovaných složek s obsahem Fe, přepočteno na oxid železitý při extrakci do roztoku kyseliny sírové při teplotě 100 °C.



Graf 7: Grafické znázornění vyextrahovaných složek s obsahem Fe, přepočteno na oxid železitý při extrakci do roztoku kyseliny sírové při teplotě 80 °C.



Graf 8: Grafické znázornění vyextrahovaných složek s obsahem Fe, přepočteno na oxid železitý při extrakci do roztoku kyseliny sírové při teplotě 50 °C



Graf 9 : Grafické znázornění vyextrahovaných složek s obsahem Fe, přepočteno na oxid železitý při extrakci do roztoku kyseliny sírové při teplotě 25 °C

Měřená data XRF pro extrakci v kyselině sírové ukazují jasný trend, kdy s rostoucí teplotou a koncentrací kyseliny sírové klesá poměr extrahovaného železa ve vzorcích.

Výsledky extrakce pro 5% kyseliny sírové (viz Tabulka 3) ukazuje že teplota má velký vliv na efektivitu extrakce. Extrakce při laboratorní teplotě vedla spíše k rozpuštění oxidu vápenatého než k extrakci železa. Jen malé zvýšení teploty z laboratorních 25 °C má velký vliv na efektivitu extrakce. Při 50 °C dochází k vyextrahování 12 % železná a k zvýšení koncentrace vápenné složky, většina manganaté a všechna hlinitá složka je vyextrahována. Extrakce při 80 °C vede také k dobrým výsledku, ale nejlepší výsledky má extrakci při varu kdy železná složka má pouze 1 % zastoupení. Koncentrace manganaté složky ve všech měřeních osciluje mezi 0,01-0,04 % nelze určit, jestli se jedná o chybu měření či nehomogenitu výtěžků.

Při extrakci 10 % roztokem kyseliny sírové dochází ke zlepšení extrakce Fe kdy dochází k značné extrakci železité složky i při laboratorní teplotě. Nejlepší výsledky extrakce z celé reakce mají teploty 80 °C a var kdy dochází k vyextrahování většiny Fe a ve vzorcích zůstává jen 0,75 % a 0,71 % železité složky. S tím že množství vyextrahovaného železa se liší jen o 0,04 % bych prohlásil extrakci při 80 °C v 10 % koncentraci za nejvýhodnější extrakci s kyselinou sírovou.

Vyšší koncentrace kyseliny (20 % a 40 %) sírové zlepšuje extrakci železa při nízkých teplotách, ale zhoršuje ji při vyšších, a ve filtračním koláči zůstává kyselina sírová v nezanedbatelném množství. Velký vliv na koncentraci titaničité složky má ale procentuální výtěžek probíran v předešlé části kde nízké % hm. výtěžky korelují se zvýšenou koncentrací titaničité složky.

Extrakce kyselinou sírovou je vhodnou metodou pro extrakci Fe, Mn a Al. Pro extrakci železité složky dle dat z XRF je nejvhodnější koncentrace kyseliny sírové o 10 % a teplotách v rozmezí 80 °C až 100 °C. Nejedná se však o vhodnou metodu pro extrakci titaničité složky, který zůstává převážně s vápenatou složkou v nerozpuštěném zbytku.

Tabulka 3: Procentuální zastoupení sledovaných prvků přepočítaných na oxidy po extrakci kyselinou sírovou.

Měřeno metodou XRF

koncentrace roztoku	teplota (°C)	CaO (hm. %)	TiO ₂ (hm. %)	Fe ₂ O ₃ (hm. %)	MnO (hm. %)	Al ₂ O ₃ (hm. %)
5 %	25 °C	17,71	2,97	14,28	0,23	0,24
5 %	50 °C	31,06	3,44	3,68	0,07	0,00
5 %	80 °C	36,39	4,69	1,57	0,03	0,00
5 %	100 °C	38,04	3,65	1,02	0,02	0,00
10 %	25 °C	28,74	4,77	3,99	0,07	0,00
10 %	50 °C	34,42	5,23	1,30	0,02	0,00
10 %	80 °C	39,12	3,20	0,75	0,01	0,00
10 %	100 °C	39,48	3,66	0,71	0,01	0,00
20 %	25 °C	34,85	4,47	1,52	0,03	0,00
20 %	50 °C	36,21	4,09	1,09	0,02	0,00
20 %	80 °C	37,27	4,09	1,06	0,02	0,00
20 %	100 °C	12,26	3,29	1,99	0,04	0,00
40 %	25 °C	21,54	3,63	1,30	0,03	0,00
40 %	50 °C	18,93	2,61	1,15	0,02	0,00
40 %	80 °C	25,36	3,46	1,10	0,04	0,00
40 %	100 °C	23,81	2,70	0,78	0,02	0,00

Bylo odebráno několik zvolených vzorků 10 ml filtrátu po extrakci kyselinou sírovou a filtrát byl vysušen (v případě 40 % kyseliny sírové zahuštěn) a odparky byly změřeny metodou XRF. Naměřené hodnoty jsou uvedeny v tabulce 4.

Tabulka 4 Procentuální zastoupení sledovaných prvků přepočítaných na oxidy ve zvolených odparcích filtrátu po extrakci kyselinou sírovou.

Měřeno metodou XRF.

	teplota	CaO (hm. %)	TiO ₂ (hm. %)	Fe ₂ O ₃ (hm. %)	MnO (hm. %)	Al ₂ O ₃ (hm. %)
5% H ₂ SO ₄ odparek	50 °C	1,28	1,35	17,69	0,35	0,19
5% H ₂ SO ₄ odparek	80 °C	0,85	0,77	9,80	0,24	0,19
5% H ₂ SO ₄ odparek	100 °C	1,22	0,62	8,20	0,21	0,15
40% H ₂ SO ₄ odparek	50 °C	0,00	0,13	5,14	0,03	0,00
40% H ₂ SO ₄ odparek	80 °C	0,00	0,18	6,00	0,03	0,00
40% H ₂ SO ₄ odparek	100 °C	0,00	0,17	5,88	0,03	0,00

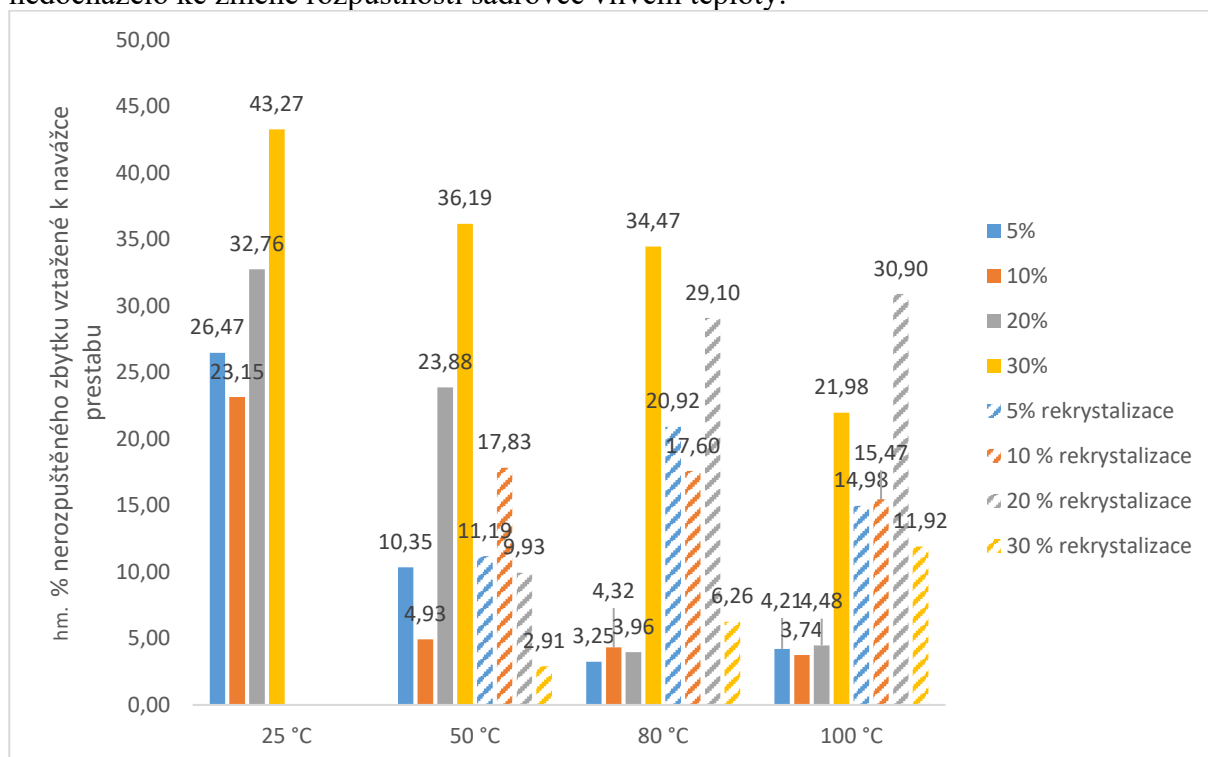
Rozdíl mezi výsledky měření v diplomové práci a v „Approach for Separation and Recovery of Titanium, Scandium, Iron from Acidic Wastewater and Red Gypsum Utilization“ [13] kde bylo dosaženo extrakce 99,65 % železa a 95,79 % byl způsoben rozdílným složením červeného chemosádrovce. Prestab je složen převážně z oxidů. Jejich červených

chemosádrovec byl jimi předpřipraven do lépe rozpustné formy hydroxidů železa. Jejich vzorek také obsahoval méně železa 7,12 % a méně titanu 0,82 %.

Podobná práce „Synthesis of anhydrite from red gypsum and acidic wastewater treatment“ [35]. Měla podobnější složení chemosádrovce Prestabu skládající se z 26,36 % hm. oxidu vápenatého, 16,04 % hm. oxidu železitého a 0,98 % hm. oxidu hlinitého a 0,32 % hm. oxidu manganatého a 0,76 % hm. oxidu titaničitého. Výsledné složení jejich dvouhodinové extrakce kyselinou sírovou o koncentraci 35 % při 85 °C byl 39,77 % hm. oxidu vápenatého, 0,57 % hm. oxidu železitého a 0,29 % hm. oxidu hlinitého a 0,06 % hm. oxidu manganatého a 0,3 % hm. oxidu titaničitého. Výsledné hodnoty nebyly moc vzdálené od změřených hodnot této diplomové práce při koncentraci 10 % H₂SO₄ a teplotě 80 °C (viz Tabulka 3). Hlavní rozdíl činní vyšší koncentrace železa (0,75 % hm.) a oxidu titaničitého (3,2 % hm.) Rozdíl byl pravděpodobně způsoben vysokou koncentrací oxidu titaničitého v Prestabu.

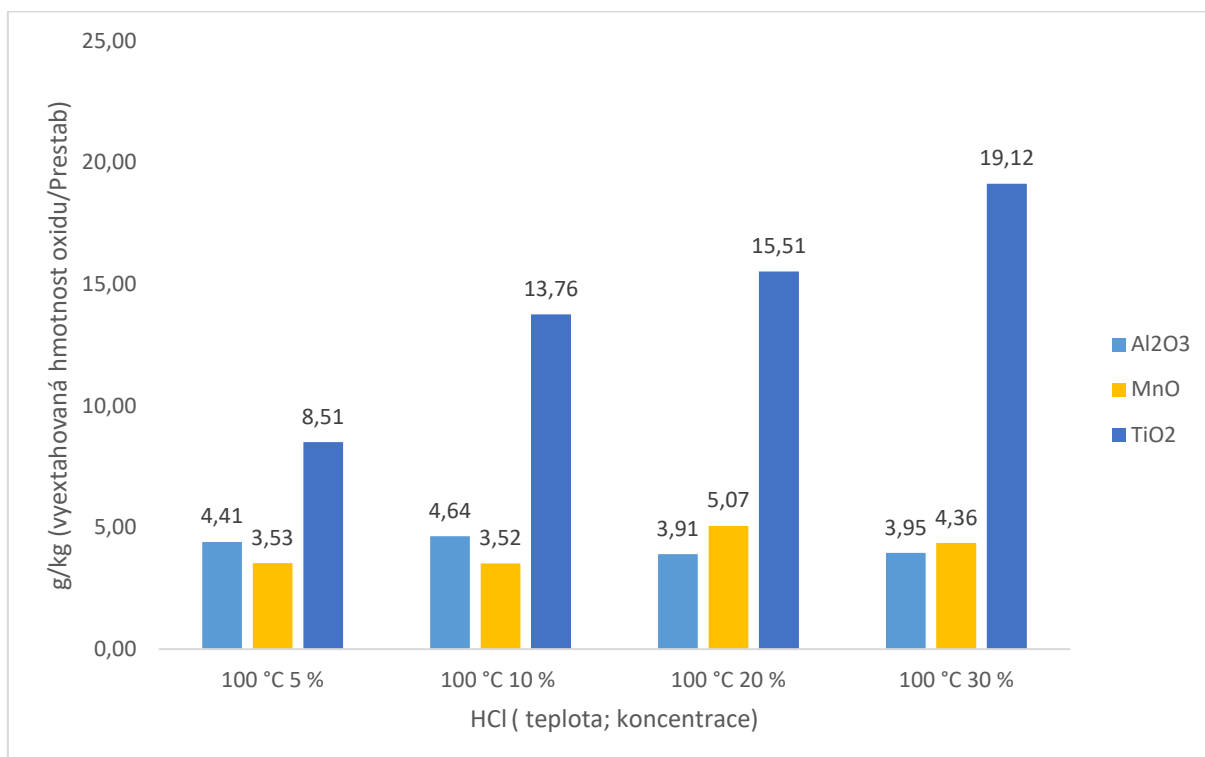
8.2 Extrakce v kyselině chlorovodíkové

Změny při extrakci v kyselině chlorovodíkové bylo možné pozorovat barevně ale šednutí pevné fáze bylo přebyto žloutnutím roztoku. Tento jev byl způsoben vznikem chloridu železitého, který měl charakteristickou žlutou barvu. Druhý jev, který byl problematický při práci je že síran vápenatý je rozpustný v horké kyselině chlorovodíkové. I po zchlazení nedocházelo k okamžitému vyloučení pevné fáze a docházelo často k vykrytalizování až po filtraci či dokonce přes noc v uchovaném roztoku. Kvůli tomuto jevu sloupcový graf má dvě hodnoty první filtrace po reakci a druhé filtrace po vykrytalizování sádrovce. Částečně tento efekt byl snížen důkladným zchlazením před filtrací. Výtěžky byly nižší kvůli rozpustnosti sádrovce v kyselině chlorovodíkové než při extrakci kyselinou sírovou. Při laboratorní teplotě nedocházelo k prakticky k jevu krystalizace/vysrážení, jelikož nedocházelo ke změně rozpustnosti sádrovce vlivem teploty.

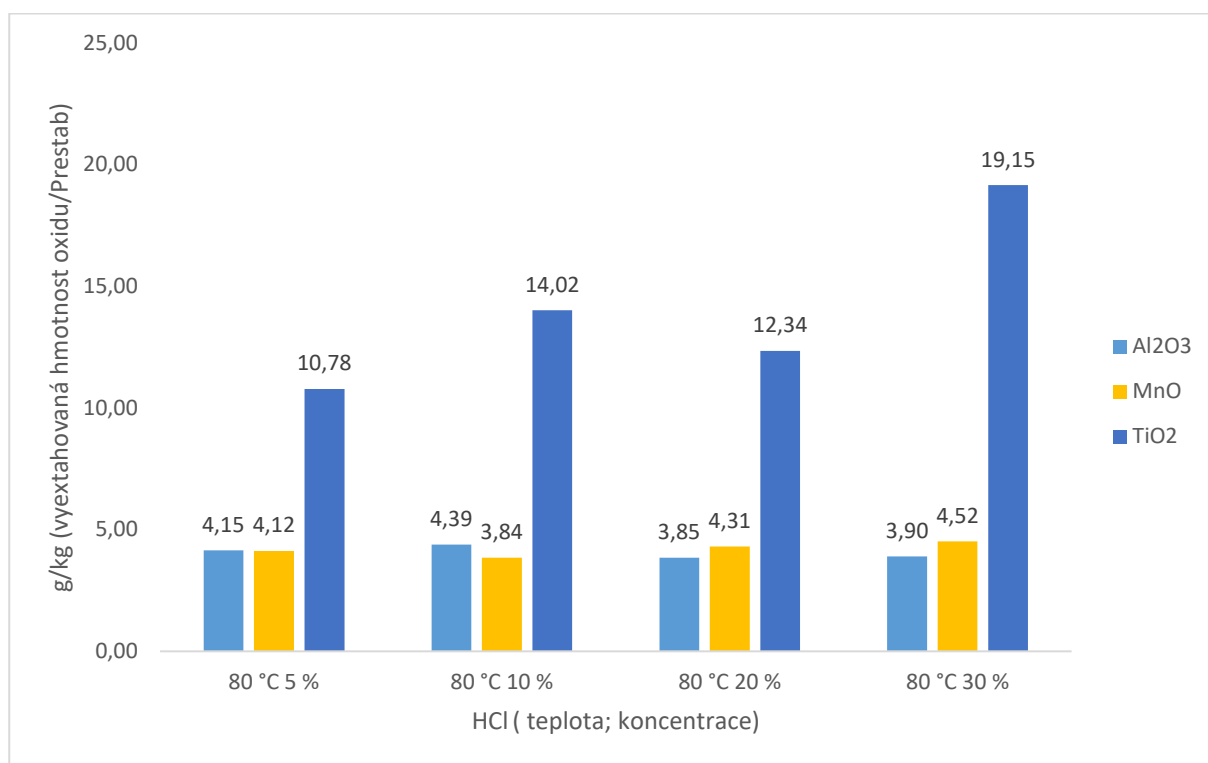


Graf 10: grafické znázornění hm. % nerozpuštěného zbytku a rekrytalizovaných krystalů vztáženého k navážce Prestabu po extrakci kyselinou chlorovodíkovou při různých koncentracích a teplotách.

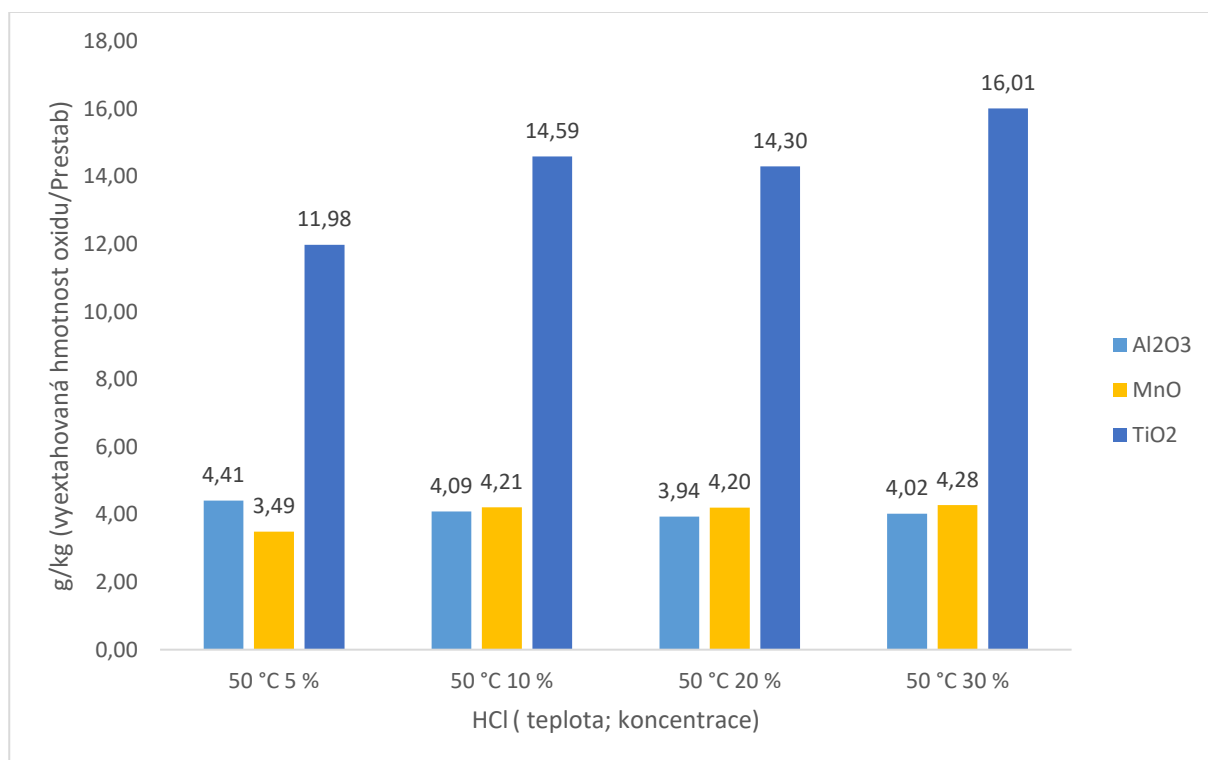
Data z měření ICP-OES, byly přepočteny na hmotnost vyextrahovaných oxidů odpovídající 1 kg suchého Prestabu. Data jsou prezentována níže. Hodnoty vyextrahované hlinité složky byly prakticky konstantní napříč teplotami a koncentracemi kyseliny chlorovodíkové v rozmezí 3,78-4,64 g/kg. Manganatá složka byl na tom podobně v rozmezí 3,53-5,07 g/kg. Titaničitá složka měl nejvyšší extrakci při koncentraci 30 % kyseliny chlorovodíkové a teplotách 100 °C a 80 °C na hodnotách 19,12 g/kg a 19,02 g/kg. Vyšší teplota a koncentrace kyseliny chlorovodíkové zlepšovala extrakci titaničité složky. S výjimkou při koncentraci 20 % hm. a teplotách 80 °C, 50 °C a 25 °C, kdy docházelo k snížení vyextrahovaného podílu oproti 10 % hm. Množství vyextrahované vápenné složky v roztoku při pokojové teplotě dosahuje maximální hodnoty (114-116 g/kg) při 10 % hm. koncentraci kyseliny chlorovodíkové. Při vyšších koncentracích kyseliny chlorovodíkové množství vyextrahované vápenaté složky klesá až na své minimum při 30 % hm. HCl rozpustnost vápenaté složky je však velmi proměnlivá s teplotou, jak již bylo debatováno dříve v textu. Minimum (32,34 g/kg) je při 80 °C a 30 % hm. HCl ale pořád se jedná o téměř dvojnásobnou hodnotu rozpuštěné vápenaté složky než v kyselině sírové. Vyextrahované množství železné složky kyselinou chlorovodíkovou klesá s rostoucí koncentrací a při 25 °C. V rozmezí teplot 50-100 °C je extrakce takřka nezávislá na teplotě. Vyextrahovaná Fe maxima má při koncentraci 5 % hm. kyseliny chlorovodíkové a teplotách 100 °C (161,63 g/kg) a 50 °C (162,28 g/kg).



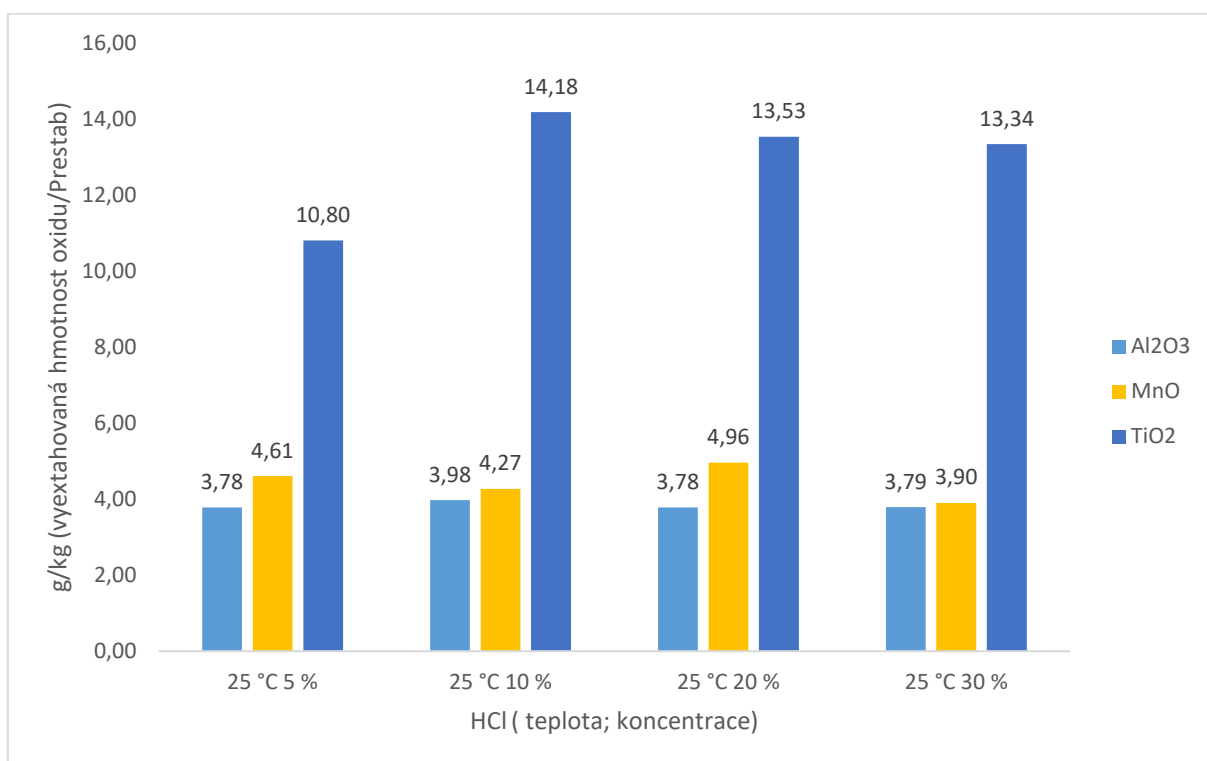
Graf 11: Grafické znázornění vyextrahovaných sledovaných složek při extrakci do roztoku kyseliny chlorovodíkové při teplotě 100 °C.



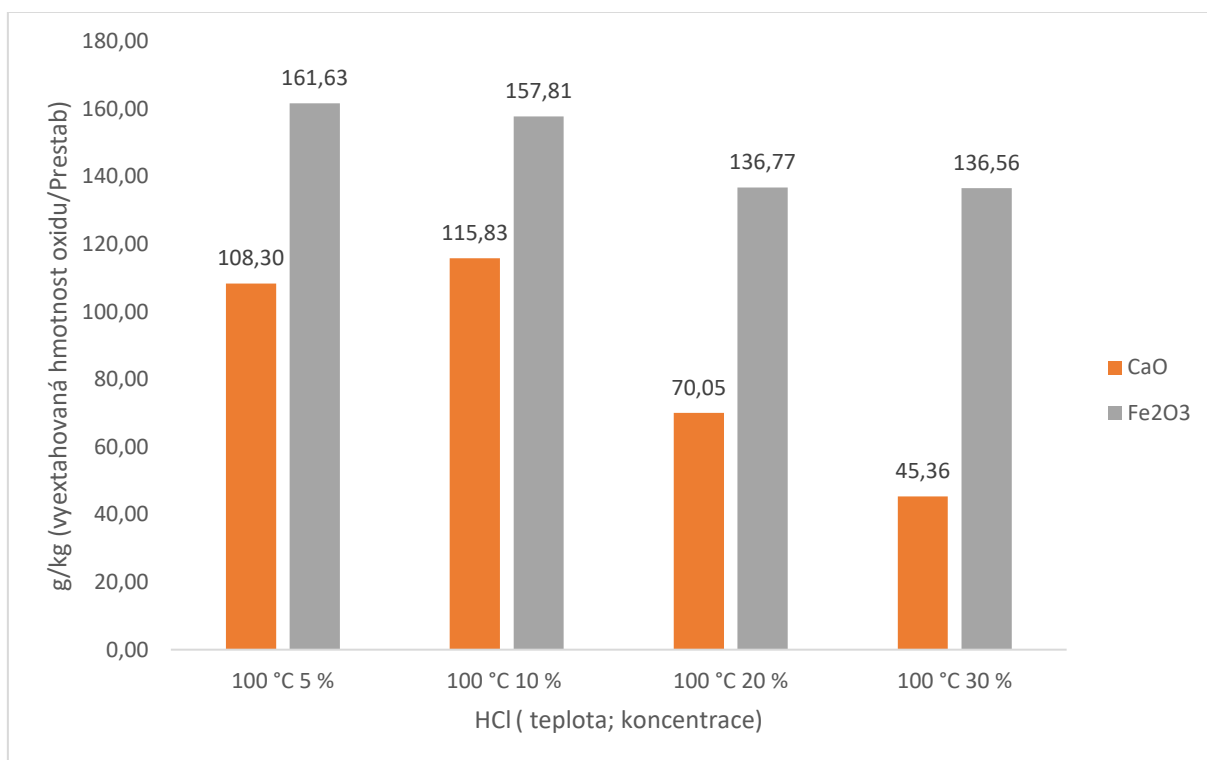
Graf 12 Grafické znázornění vyextrahovaných sledovaných složek přepočtených na oxidy při extrakci do roztoku kyseliny chlorovodíkové při teplotě 80 °C.



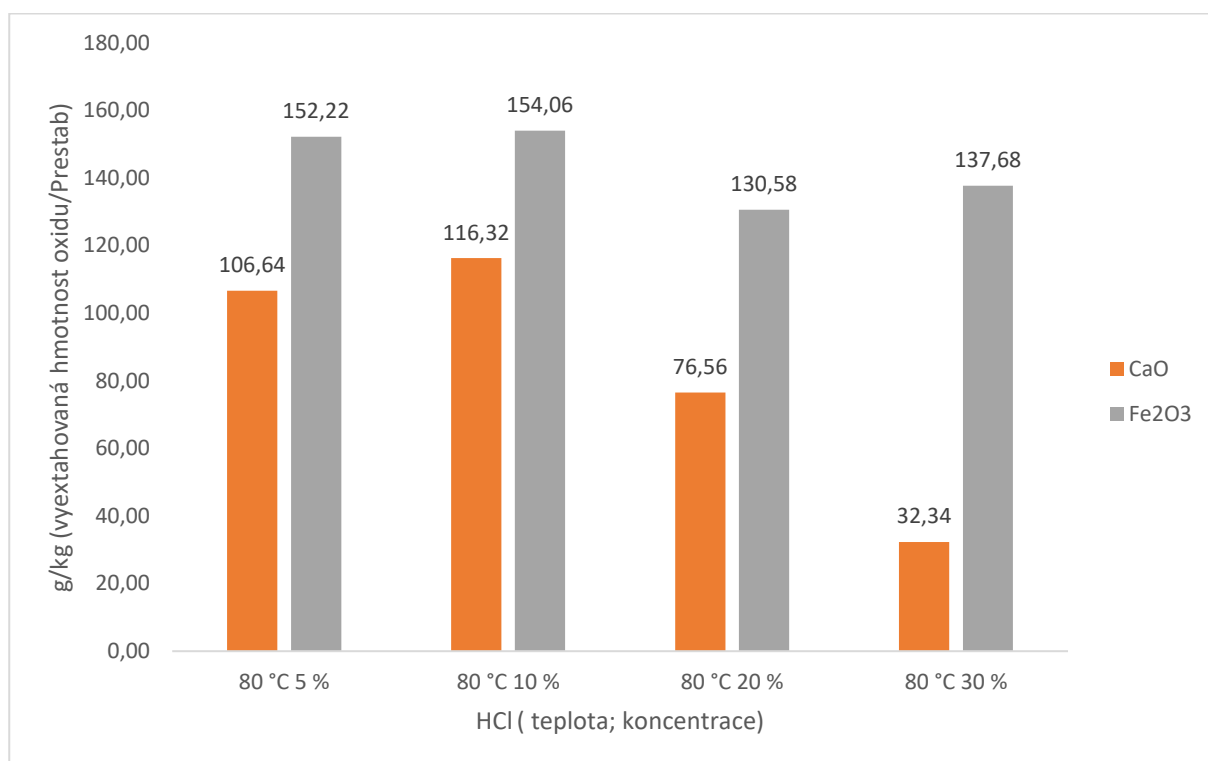
Graf 13: Grafické znázornění vyextrahovaných sledovaných složek přepočtených na oxidy při extrakci do roztoku kyseliny chlorovodíkové při teplotě 50 °C.



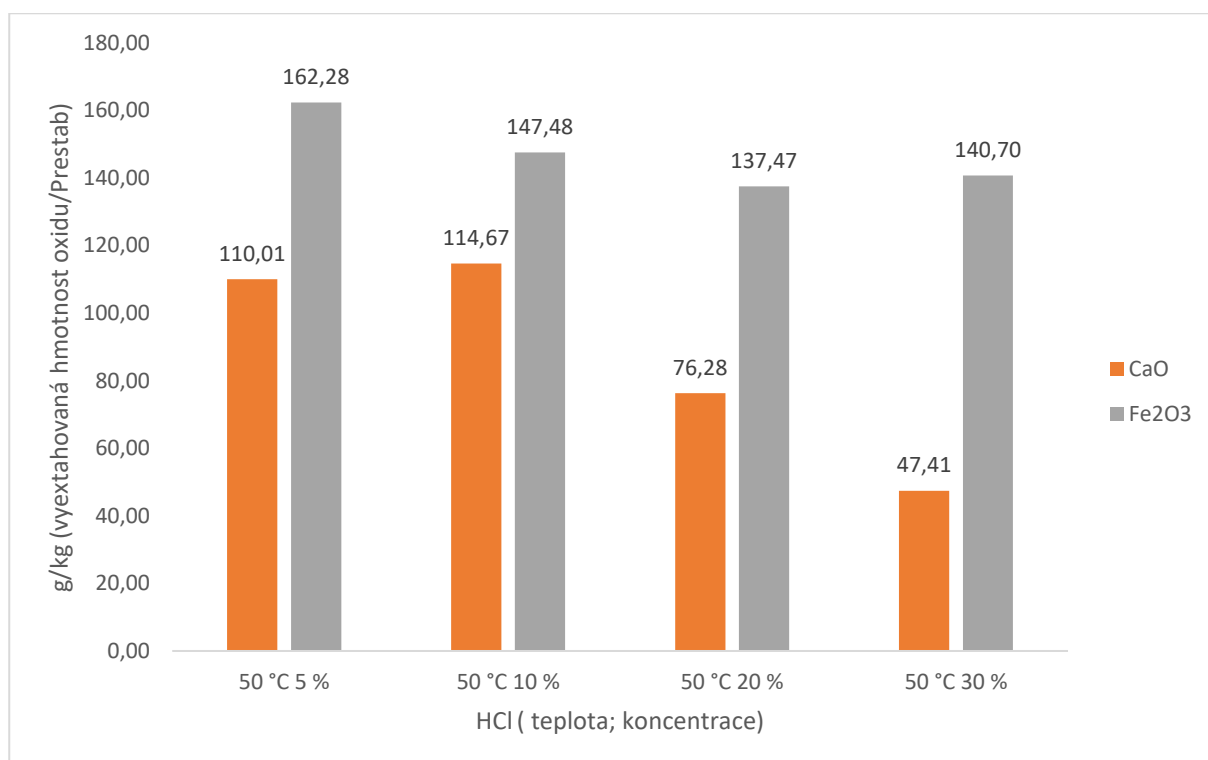
Graf 14: Grafické znázornění vyextrahovaných sledovaných složek přepočtených na oxidy při extrakci do roztoku kyseliny chlorovodíkové při teplotě 25 °C.



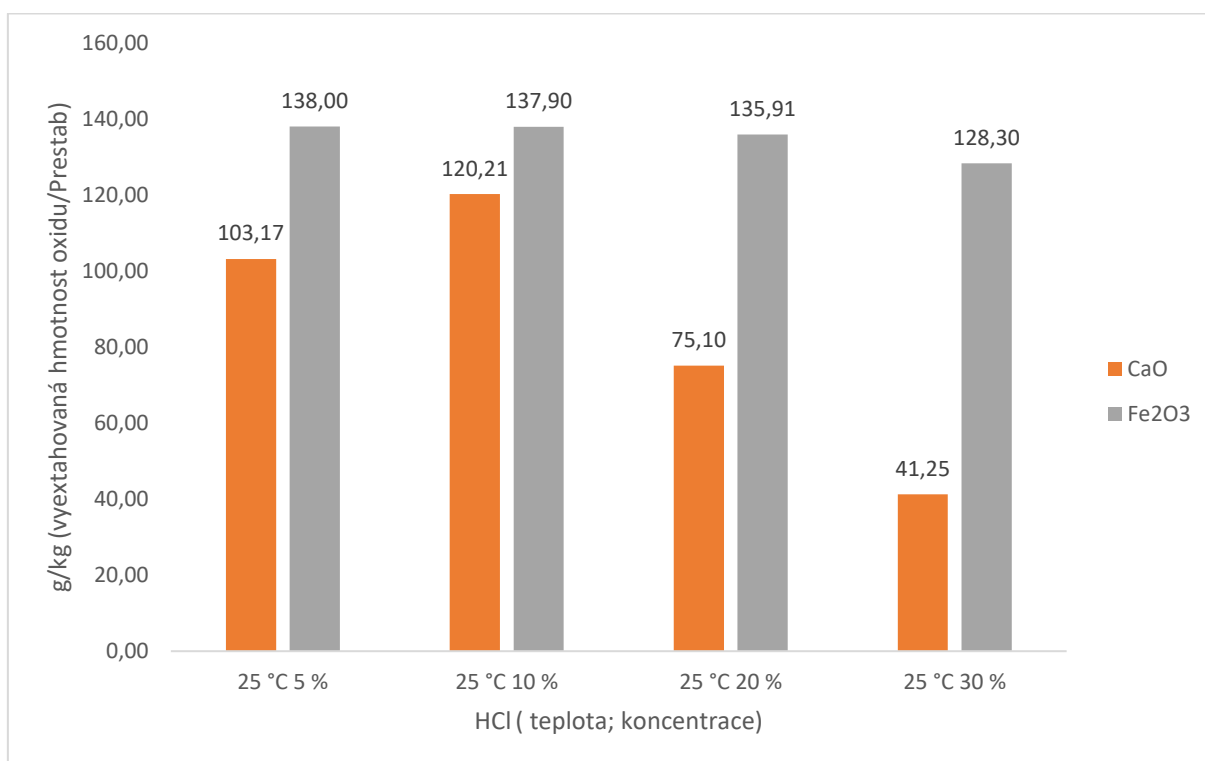
Graf 15 Grafické znázornění vyextrahovaných složek Fe a Ca přepočtených na oxid železitý a oxid vápenatý při extrakci do roztoku kyseliny chlorovodíkové při teplotě 100 °C



Graf 16: Grafické znázornění vyextrahovaných složek Fe a Ca přepočtených na oxid železitý a oxid vápenatý při extrakci do roztoku kyseliny chlorovodíkové při teplotě 80 °C



Graf 17: Grafické znázornění vyextrahovaných složek Fe a Ca přepočtených na oxid železitý a oxid vápenatý při extrakci do roztoku kyseliny chlorovodíkové při teplotě 50 °C



Graf 18 : Grafické znázornění vyextrahovaných složek Fe a Ca přepočtených na oxid železitý a oxid vápenatý při extrakci do roztoku kyseliny chlorovodíkové při teplotě 25°C

Výsledky XRF měření byly rozděleny do dvou tabulek. První tabulka (Tabulka 5) má hodnoty pro filtrační koláč nerozpuštěného zbytku po reakci. Druhá tabulka (Tabulka 6) má hodnoty po rekrystalizaci v roztoku.

Zajímavým jevem byl u extrakce v kyselině chlorovodíkové že v řadě filtračních koláčů po extrakci docházelo k velkému zkoncentrování titaničité složky. Tento jev silně koreloval s nízkými hmotnostními výtěžky v nerozpuštěném zbytku po extrakci. I při snahách, aby docházelo k minimální opožděné rekrystalizaci, vždy docházelo ke vzniku rekrystalizované fáze při změně teploty. Výsledky extrakce v kyselině chlorovodíkové ve filtračním koláči po extrakci vždy mají horší výsledky extrakce složek železa a titanu než extrakce kyselinou sírovou. Některé rekrystalizované fáze mají však vyšší čistotu než při extrakci kyselinou sírovou. Místo extrakce kyselinou chlorovodíkovou by pravděpodobně bylo lukrativnější zaměřit se na rekrystalizaci. Vznikly by tak dvě fáze zkoncentrovaná fáze se složkami titanu a železa a fáze s prakticky čistým síranem vápenatým.



obrázek: 22 Vykrytalizované krystalky dihydrátu síranu vápenatého ve zfiltrovaném roztoku

Tabulka 5: Procentuální zastoupení oxidů v nerozpuštěném zbytku po extrakci kyselinou chlorovodíkovou. Měřeno metodou XRF

koncentrace roztoku	teplota (°C)	CaO (hm. %)	TiO ₂ (hm. %)	Fe ₂ O ₃ (hm. %)	MnO (hm. %)	Al ₂ O ₃ (hm. %)
5 %	25 °C	28,51	6,87	4,66	0,08	0,00
5 %	50 °C	12,66	12,76	8,42	0,21	0,36
5 %	80 °C	2,87	23,83	8,08	0,12	0,66
5 %	100 °C	3,16	32,87	9,12	0,12	0,72
10 %	25 °C	27,06	12,25	4,45	0,10	0,00
10 %	50 °C	9,20	20,78	8,20	0,15	0,78
10 %	80 °C	3,98	21,28	8,51	0,15	0,73
20 %	25 °C	30,91	5,91	1,18	0,02	0,00
20 %	50 °C	37,13	6,10	1,21	0,02	0,00
20 %	80 °C	15,85	16,19	6,30	0,12	0,21
20 %	100 °C	11,80	16,66	4,95	0,10	0,48
30 %	25 °C	29,82	3,13	0,92	0,02	0,00
30 %	50 °C	36,41	5,00	1,06	0,01	0,00
30 %	80 °C	34,73	7,56	1,70	0,04	0,00
30 %	100 °C	32,99	5,86	1,23	0,03	0,00

Tabulka 6: Procentuální zastoupení oxidů v rekrystalizované fázi po rekrystalizaci kyselinou chlorovodíkovou. Měřeno metodou XRF.

koncentrace roztoku	teplota (°C)	CaO (hm. %)	TiO ₂ (hm. %)	Fe ₂ O ₃ (hm. %)	MnO (hm. %)	Al ₂ O ₃ (hm. %)
5 %	50 °C	34,95	3,91	0,85	0,01	0,00
5 %	80 °C	34,15	2,67	0,68	0,01	0,00
5 %	100 °C	24,96	2,45	0,45	0,01	0,00
10 %	50 °C	34,59	2,16	1,12	0,02	0,00
10 %	80 °C	34,27	0,43	0,76	0,02	0,00
10 %	100 °C	33,23	1,10	0,44	0,01	0,00
20 %	50 °C	34,65	0,81	0,84	0,02	0,00
20 %	80 °C	39,39	0,08	0,44	0,01	0,00
20 %	100 °C	34,99	0,09	0,20	0,00	0,00
30 %	50 °C	35,29	0,12	0,31	0,01	0,00
30 %	80 °C	34,27	3,38	0,66	0,01	0,00
30 %	100 °C	30,63	0,24	0,67	0,02	0,00

XRF měření odparků odpovídalo výsledkům z ICP-OES. Kde došlo k získání železité a vápenaté složky při nízkých koncentracích kyseliny chlorovodíkové. Odparky z roztoku 30 % hm. kyseliny chlorovodíkové měly jen nízké zastoupení vápenaté složky. Vysoce zastoupeny byla hlinitá a železitá složka což odpovídá výsledkům ICP-OES.

Tabulka 7 Procentuální zastoupení sledovaných prvků přepočítaných na oxidy ve zvolených odparcích filtrátu po extrakci kyselinou chlorovodíkovou.

Měřeno metodou XRF.

	teplota	CaO (hm. %)	TiO ₂ (hm. %)	Fe ₂ O ₃ (hm. %)	MnO (hm. %)	Al ₂ O ₃ (hm. %)
5% HCl odparek	25 °C	12,58	1,12	15,81	0,52	1,24
5% HCl odparek	50 °C	7,34	0,78	10,48	0,22	1,26
5% HCl odparek	80 °C	9,15	0,91	16,61	0,44	1,59
5% HCl odparek	100 °C	10,46	0,46	17,79	0,37	1,38
30% HCl odparek	25 °C	0,91	0,64	18,04	0,39	4,42
30% HCl odparek	80 °C	1,36	1,00	16,11	0,41	4,10
30% HCl odparek	100 °C	3,35	2,22	18,30	0,56	2,73

Výzkum, který se již věnoval extrakci železa v kyselině chlorovodíkové byly „Efficient removal of iron from red gypsum via synergistic regulation of gypsum phase transformation and iron speciation“ [14] a „Extraction of calcium from red gypsum for calcium carbonate production [36]“. První práce [14] extrahovala hydrotermální metodou železnou složku v teflonové nádobě při teplotách 140 °C a době extrakce 6 hodin v 1 molárním a 1,5 molárním roztoku kyseliny chlorovodíkové. S 1 g červeného chemosádrovce na 10 ml a při pokojové teplotě při stejných koncentracích a časech. Při těchto podmínkách dosáhli odstranění 49,2 % železa v 1 molárním roztoku a 99,9 % v 1,5 molárním roztoku. Při pokojové teplotě dosáhli 30,4 % odstranění v 1 molárním roztoku a 62,1 % odstranění v 1,5 molárním roztoku. Složení červeného chemosádrovce, se kterým pracovali nevedli. Pro jejich 1,5 molární hydrotermální metodu uvedli hodnoty extrakce hliníku a titanu. Hliníku vyextrahovali 91,41 % a titanu méně než 10 %. Druhá práce „Extraction of calcium from red gypsum for calcium carbonate production“ [36] zpracovávala červený chemosádrovce o složení CaO 32,2 %, Fe₂O₃ 28,9 % a TiO₂ 3,4 % využívali roztoky o koncentracích 0,1 až 4 molární po dobu 1 hodiny a pak testovaly 2 molární kyseliny (což odpovídá 7 % hm.) po dobu dvou hodin na 10 g chemosádrovce při různých teplotách. Jejich extrakce dosáhla maxima při 70 °C viz obrázek: 23. kdy došlo k vyextrahování 73,5 % železa. V mé práci odpovídají vyextrahované hodnoty 152-154 g/kg. Při této teplotě došlo k plnému rozpuštění pevné fáze což by odpovídalo pozorování této práce.

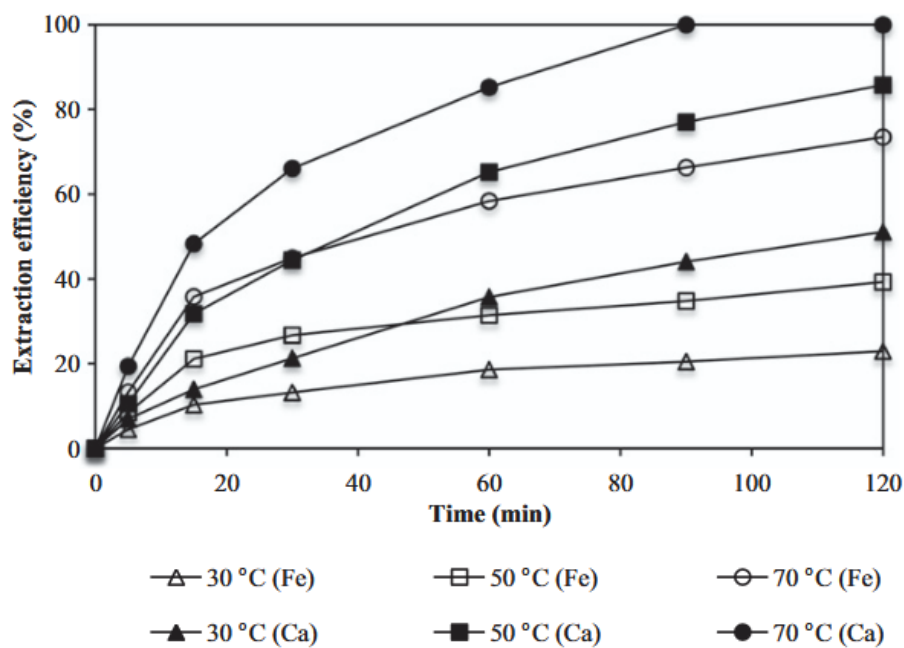
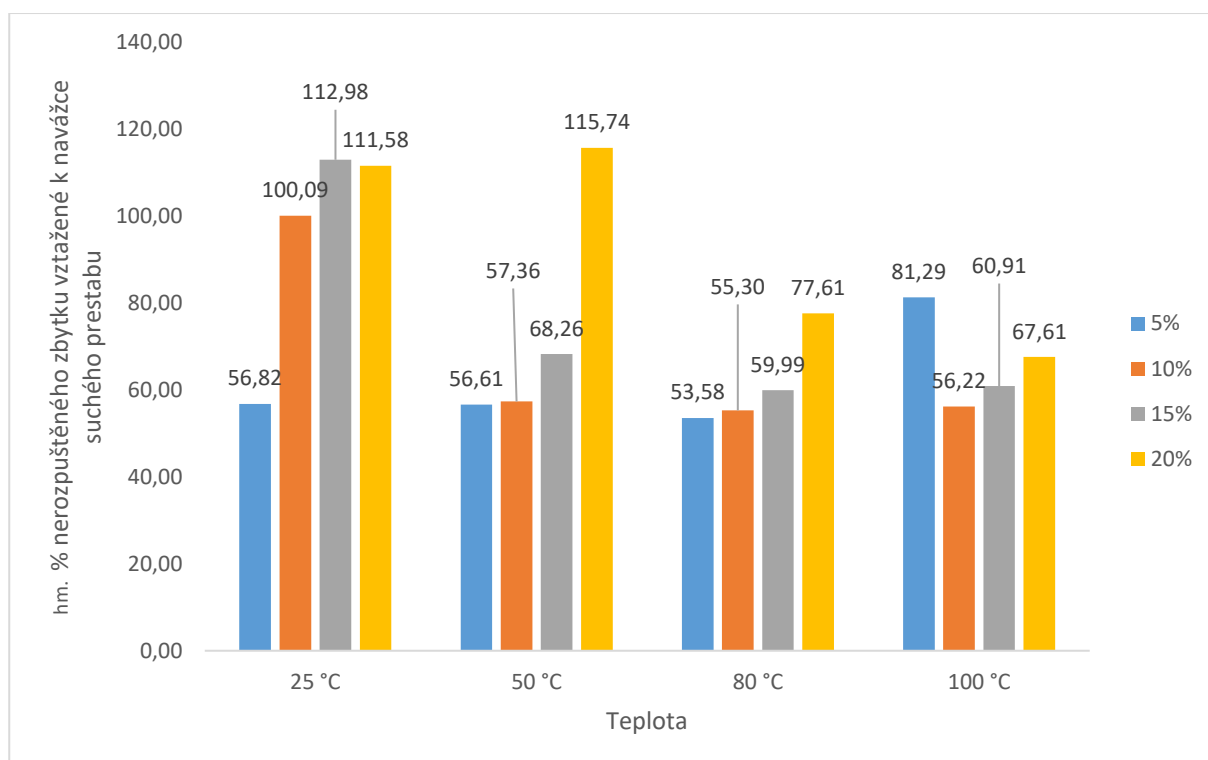


Fig. 7. Calcium and iron extraction efficiency from red gypsum using 2 M HCl solvent.

obrázek: 23 Výsledky extrakce kyselinou chlorovodíkovou práce [36]

8.3 Reakce s uhličitanem sodným

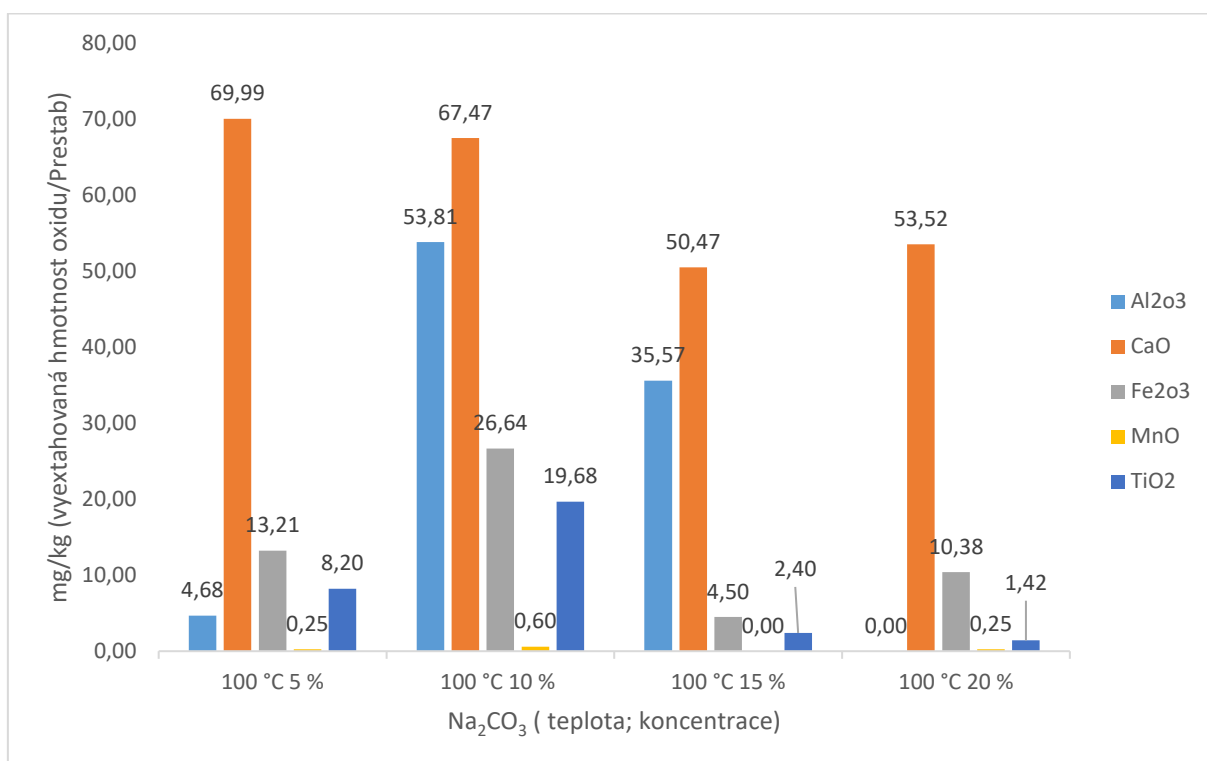
Na rozdíl od ostatních reakcí nebyl předpoklad, že by docházelo k rozpouštění železných oxidů, ale spíše dochází k přechodu železitých oxidů na oxidy železnato-železité. Tento jev byl pozorovatelný změnou barvy nerozpuštěné fáze, kdy docházelo k barevné změně z červené na charakteristickou černou. Využití reakce by bylo že ferrimagnetický železnato-železitý by se následně odstranily pomocí magnetické separace. Tento oxid má komerční využití jako černá netoxická barva, anglicky nazývána „mars black“⁹, český ekvivalent jest železná čern. Barevný přechod byl pozorovatelný při varu a při 80 °C. Problémem je že pravděpodobně dochází při sušení k oxidaci oxidu železnato-železitého na oxid železitý. Další reakce, ke které dochází je přechod síranu vápenatého na uhličitan vápenatý a pravděpodobný přechod železitých oxidů na FeCO₃ siderit. Změny hmotnosti mohou být vysvětleny výše zmíněnými chemickými reakcemi a vyloučením uhličitanu sodného z roztoku.



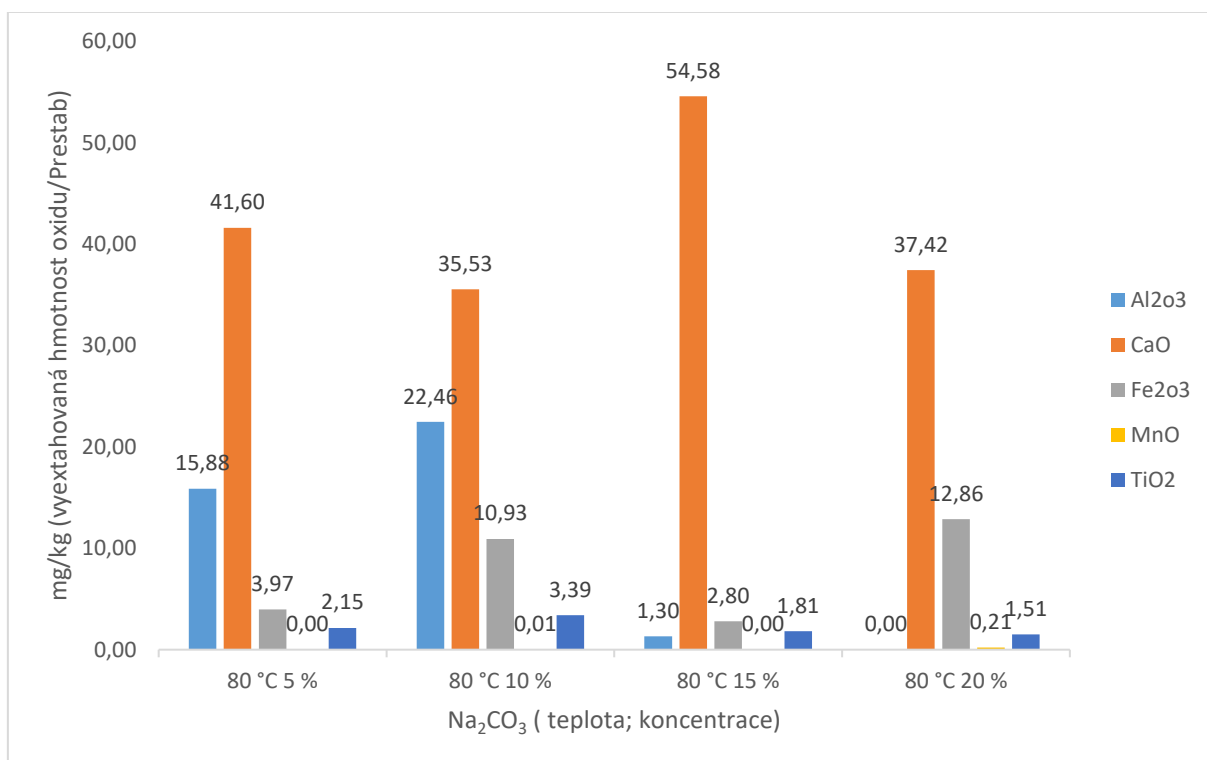
Graf 19: grafické znázornění hm. % nerozpuštěného zbytku vztáženého k navážce Prestabu po reakci s uhličitanem sodným při různých koncentracích a teplot

Data z měření ICP-OES, byly přepočteny na hmotnost vyextrahovaných oxidů odpovídající 1 kg suchého Prestabu. Data jsou prezentována níže. (pozor grafy jsou v jednotkách mg/kg). Ze zjištěných hodnot šlo pozorovat, že prakticky nedochází k rozpouštění měřených prvků v roztocích. S rostoucí teplotou roste mírně rozpustnost oxidu vápenatého a železitých oxidů. Vyextrahované množství látek je o několik řádů nižších než v předešlých analýzách. Uhličitan sodný tedy jak bylo předpokládáno není vhodné extrakční činidlo.

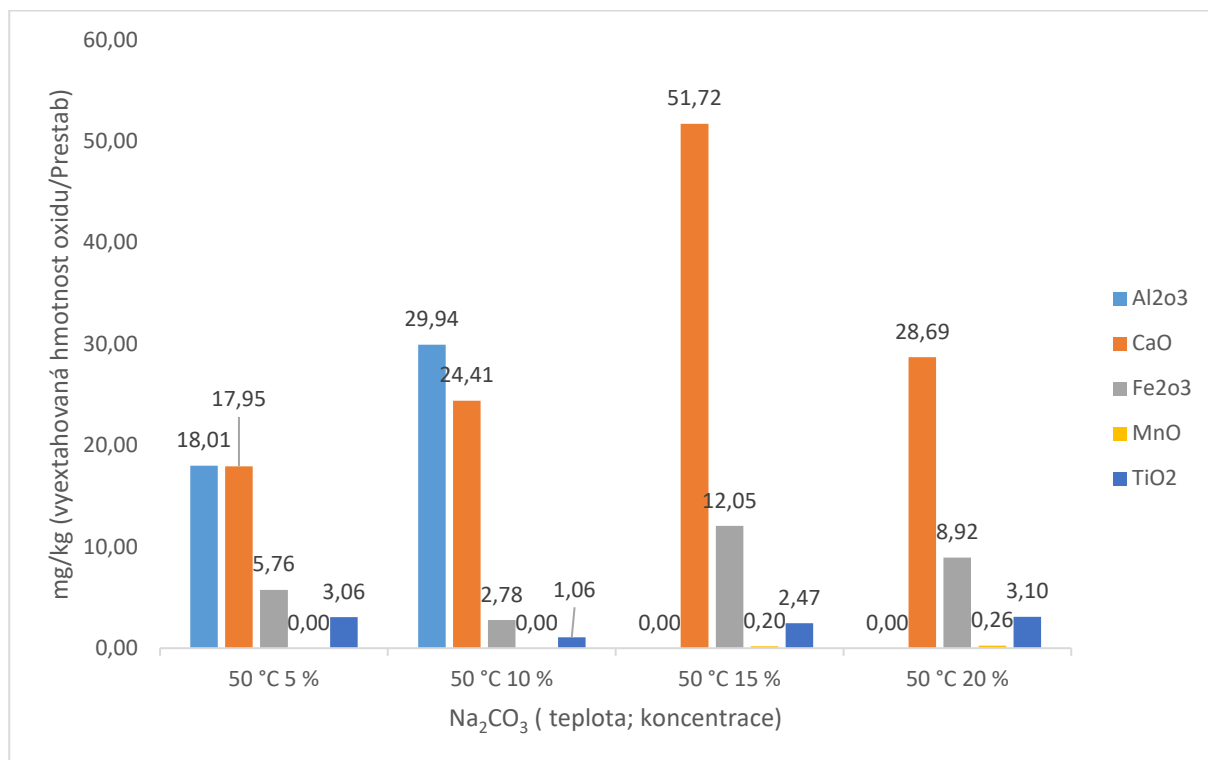
⁹ Jméno nese po římském bohu Marsovi bohu války a patron železa.



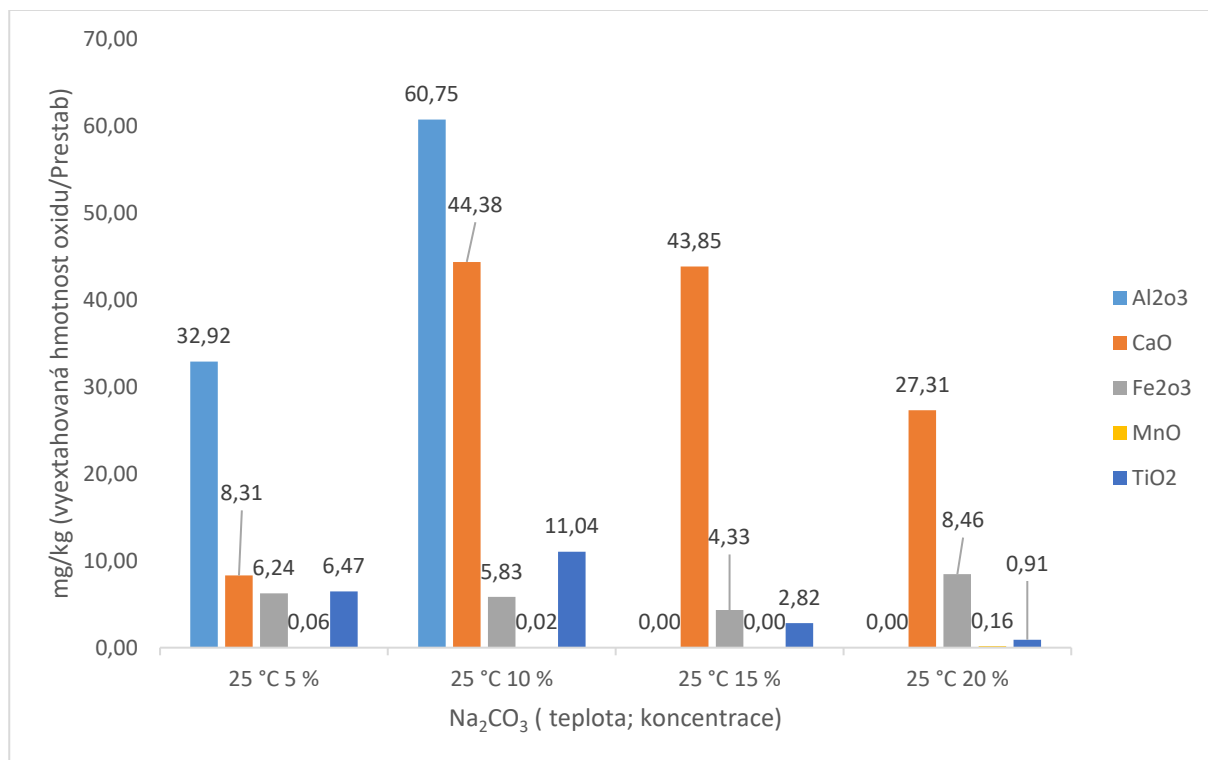
Graf 20: Grafické znázornění vyextrahovaných sledovaných složek při reakci do roztoku uhličitanu sodného při teplotě 100 °C



Graf 21 Grafické znázornění vyextrahovaných sledovaných složek při reakci do roztoku uhličitanu sodného při teplotě 80 °C



Graf 22: Grafické znázornění vyextrahovaných sledovaných složek při reakci do roztoku uhličitanu sodného při teplotě 50 °C



Graf 23: Grafické znázornění vyextrahovaných sledovaných složek při reakci do roztoku uhličitanu sodného při teplotě 25 °C

XRF analýza nerozpuštěného zbytku nepoukazuje na rozpouštění fází žádného z prvků a shoduje se tedy z ICP-OES analýzou. Změny koncentrací jsou pravděpodobně způsobené nehomogenitou vzorků viz Tabulka 8 níže.

Tabulka 8: Procentuální zastoupení oxidů v nerozpuštěném zbytku po reakci s uhličitánem sodným. Měřeno metodou XRF

koncentrace roztoku	teplota (°C)	CaO (hm. %)	TiO ₂ (hm. %)	Fe ₂ O ₃ (hm. %)	MnO (hm. %)	Al ₂ O ₃ (hm. %)
5 %	25 °C	21,61	5,56	19,94	0,59	0,33
5 %	50 °C	22,05	5,58	20,35	0,66	0,43
5 %	80 °C	25,15	6,30	20,94	0,74	0,54
5 %	100 °C	20,72	5,13	11,02	0,22	0,00
10 %	25 °C	14,62	3,93	13,07	0,39	0,45
10 %	50 °C	22,40	5,20	18,88	0,61	0,47
10 %	80 °C	24,25	6,78	21,41	0,61	0,53
10 %	100 °C	26,17	6,33	21,32	0,62	0,53
15 %	25 °C	8,13	3,35	10,34	0,33	0,34
15 %	50 °C	18,27	6,71	17,17	0,47	0,44
15 %	80 °C	20,90	6,24	18,44	0,52	0,36
15 %	100 °C	21,60	6,44	19,35	0,57	0,49
20 %	25 °C	16,55	5,40	10,45	0,31	0,21
20 %	50 °C	10,06	3,18	10,71	0,27	0,37
20 %	80 °C	13,76	7,45	11,91	0,31	0,35
20 %	100 °C	21,57	9,24	18,43	0,49	0,44

XRF měření odparek odpovídalo výsledkům z ICP-OES. Byly naměřeny jen stopové hodnoty sledovaných oxidů nebo nulové viz Tabulka 9 níže.

Tabulka 9: Procentuální zastoupení sledovaných prvků přepočítaných na oxidy ve zvolených odparcích filtrátu po reakci s uhličitánem sodným. Měřeno metodou XRF

	teplota	CaO (hm. %)	TiO ₂ (hm. %)	Fe ₂ O ₃ (hm. %)	MnO (hm. %)	Al ₂ O ₃ (hm. %)
5 % Na ₂ CO ₃ odparek	25 °C	0,24	0,00	0,17	0,00	0,00
5 % Na ₂ CO ₃ odparek	80 °C	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
5 % Na ₂ CO ₃ odparek	100 °C	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00
20 % Na ₂ CO ₃ odparek	25 °C	0,15	0,00	0,04	0,00	0,14
20 % Na ₂ CO ₃ odparek	50 °C	0,05	0,00	0,00	0,00	0,00
20 % Na ₂ CO ₃ odparek	80 °C	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00
20 % Na ₂ CO ₃ odparek	100 °C	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

Jak již bylo dříve zmíněno síran vápenatý přechází na uhličitan vápenatý. Tento jev byl pozorovatelný úbytkem síry v nerozpuštěném zbytku. Pro orientační přehled byla vápenatá složka přepočítána na uhličitan vápenatý a síran vápenatý dle koncentrace síry ve vzorku viz. Tabulka 10. Ve vzorku 5 % a varu uhličitanu sodného pravděpodobně došlo k hrubé chybě či k anomálii kterou nedokážu vysvětlit.

Tabulka 10: Orientační procentuální zastoupení Ca a S v nerozpuštěném zbytku přepočítána na síran vápenatý a uhličitan vápenatý.

koncentrace roztoku	teplota (°C)	Ca (%)	S (%)	CaSO ₄ (hm. %)	CaCO ₃ (hm. %)
5 %	25 °C	15,44	4,79	16,26	26,60
5 %	50 °C	15,75	3,96	13,46	29,44
5 %	80 °C	17,97	1,20	4,09	41,86
5 %	100 °C	14,80	15,13	50,28	0,00
10 %	25 °C	10,44	1,41	4,77	22,56
10 %	50 °C	16,00	2,62	8,91	33,41
10 %	80 °C	17,32	0,90	3,05	41,01
10 %	100 °C	18,70	0,52	1,76	45,39
15 %	25 °C	5,81	3,23	10,98	6,43
15 %	50 °C	13,05	1,46	4,96	28,95
15 %	80 °C	14,93	2,02	6,86	32,24
15 %	100 °C	15,43	1,66	5,63	34,38
20 %	25 °C	11,82	0,33	1,11	28,70
20 %	50 °C	7,19	0,79	2,70	15,97
20 %	80 °C	9,83	1,35	4,59	21,17
20 %	100 °C	15,41	1,56	5,31	34,58
Prestab		15,94	14,14	48,03	4,50

Jak již bylo zmíněno uhličitan sodný reaguje se síranem vápenatým za vzniku uhličitanu vápenatého a síranu sodného. Síran sodný je ve vodě velmi dobře rozpustná látka. Při XRF měření odparek byl pozorován velké zastoupení síranu v roztoku viz Tabulka 11. Nelze určit, jestli se jedná o síran sodný nebo hydrogen síran sodný ale zastoupení síranové složky je velmi vysoké.

Teoretické využití této reakce je že pravděpodobně vzniklý síran sodný a hydrogensíran sodný má řadu využití v chemickém průmyslu i v běžném životě. Teoretické využití vzniklého uhličitanu vápenatého by bylo k další neutralizaci silné kyseliny sírové z výroby titanové běloby. Jelikož nedochází k oddělení ani titaničité nebo železné složky docházelo by k jejich zkoncentrování a mohli by být lukrativnější pro další extrakce.

Tabulka 11: Procentuální zastoupení Ca a S a jejich přepočet na oxidy ve zvolených odparcích filtrátu po reakci s uhličitánem sodným.

	teplota	Ca (%)	S (%)	CaO (% hm.)	SO ₃ (% hm.)
5 % Na ₂ CO ₃ odparek	25 °C	0,17	17,65	0,24	44,06
5 % Na ₂ CO ₃ odparek	80 °C	0,00	27,16	0,00	67,81
5 % Na ₂ CO ₃ odparek	100 °C	0,00	28,27	0,00	70,59
20 % Na ₂ CO ₃ odparek	25 °C	0,11	3,42	0,15	8,53
20 % Na ₂ CO ₃ odparek	50 °C	0,04	8,16	0,05	20,36
20 % Na ₂ CO ₃ odparek	80 °C	0,02	7,89	0,03	19,71
20 % Na ₂ CO ₃ odparek	100 °C	0,00	9,54	0,00	23,81

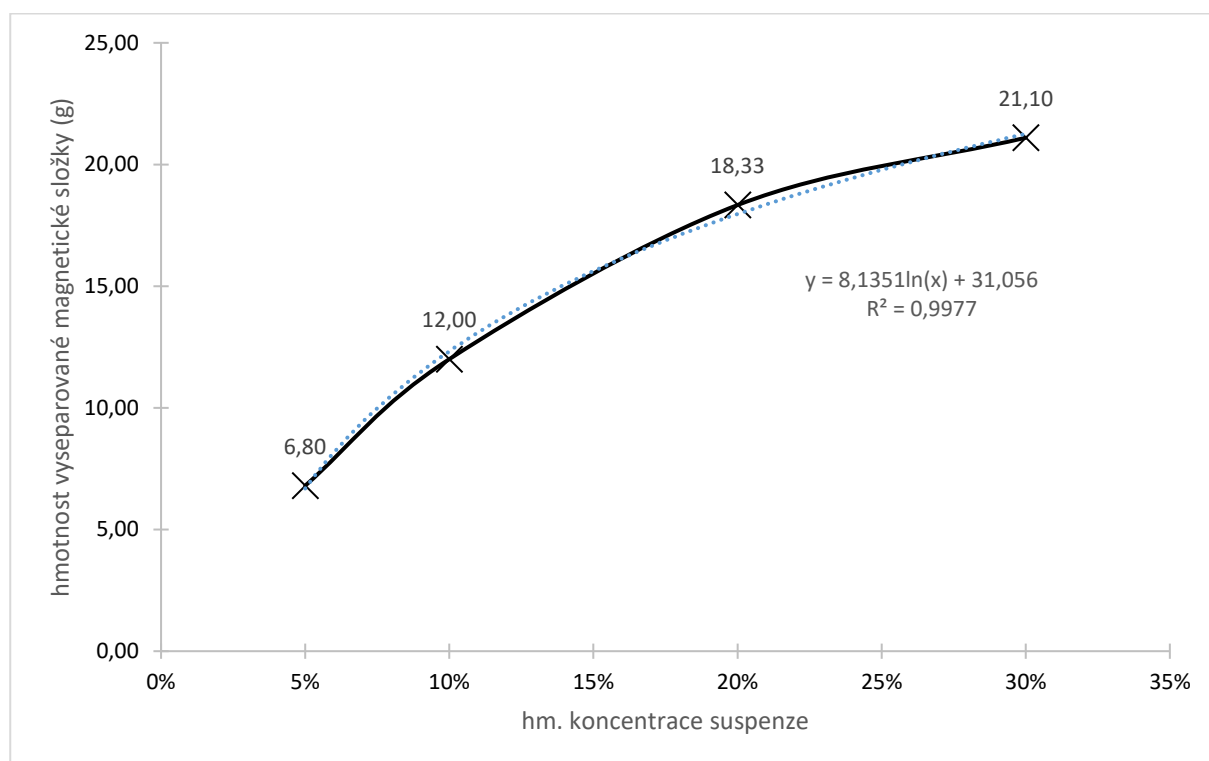
Práce, která se zabývala reakcí chemosádrovce s uhličitánem vápenatým byla „PRODUCT INVESTIGATION BASED ON TECHNICAL GYPSUM REACTION WITH SODIUM CARBONATE: CHEMICAL AND PHYSICOCHEMICAL ANALYSE“ [37]. Kde se zabývali konverzí fosfosádrovce pomocí uhličitánu sodného na uhličitán vápenatý a rozpustný síran sodný. Nejlepších konverzních výsledků dosáhli při 20 % koncentraci technického uhličitánu sodného a době působení 60 minut dosáhli konverzi 95,56 % síranu vápenatého. Bez XRD analýzy vzorků nelze práce porovnat ale pravděpodobně došlo k podobnému jevu. Výsledky viz. Tabulka 10 Tabulka 11 vypovídají o pravděpodobných velmi podobných výsledcích.

8.4 Využití magnetické separace k odstranění Fe složek

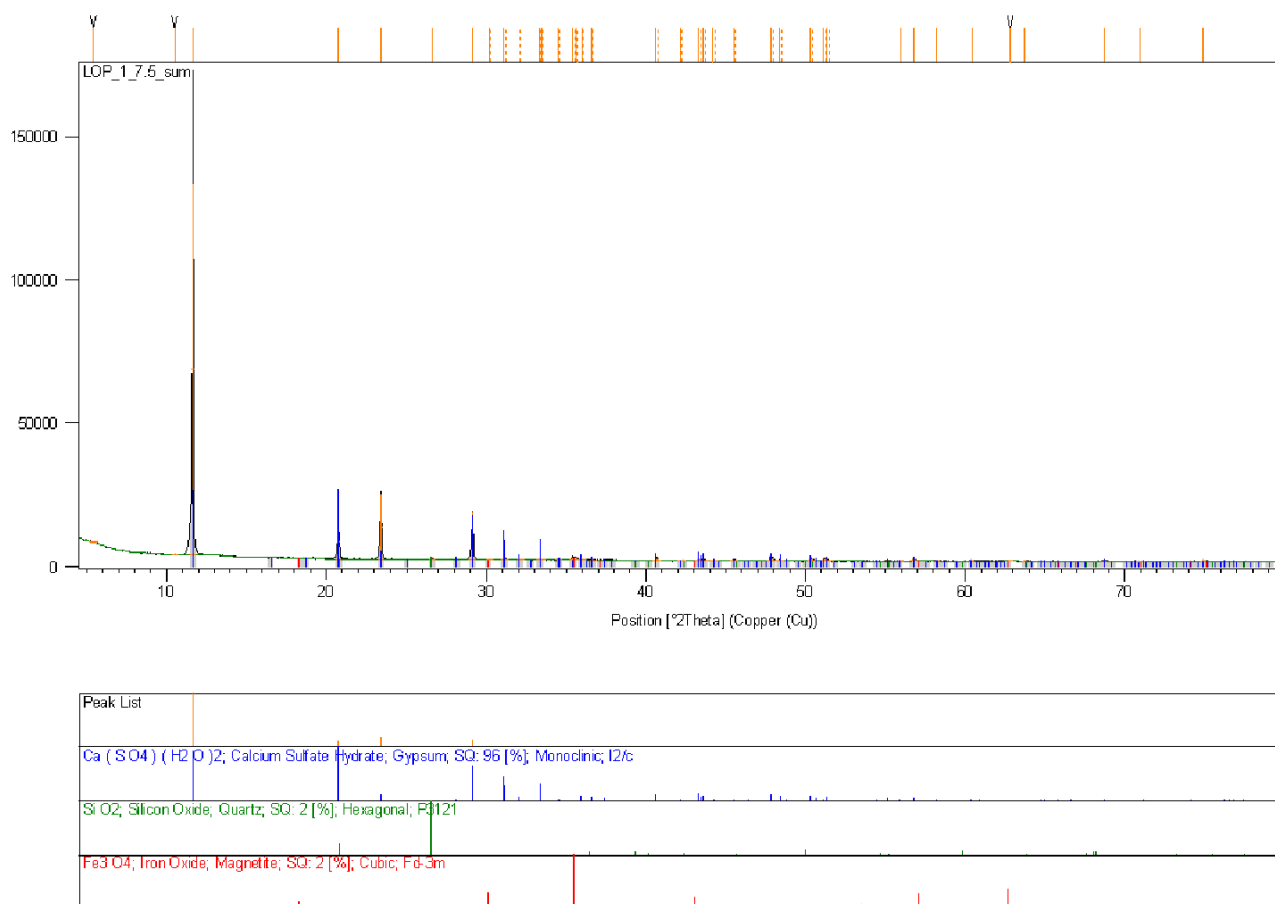
Jak již bylo zmíněno v předešlých kapitolách. Prestab obsahoval ferrimagnetický oxid železato-železitý který je oddělitelný pomocí magnetické separace. V této kapitole byl proveden experiment oddělení této fáze ze suspenze Prestabu. Bylo připraveno 4 suspenzí o hmotnostních koncentracích 5 %, 10 %, 20 % a 30% Prestabu v demi. vodě, každá o objemu 1000 ml. Následně byly suspenze intenzivně míchána pomocí většího magnetického míchadla. Do míchané suspenze byl vsunut silný permanentní magnet v PE sáčku (aby bylo snadné následně separovaný magnetický podíl oddělit). Jako magnet byl použit Neodymový permanentní magnet. Získaná magnetická složka byla sušena při 105 °C po dobu 24 hodin. Po vysušení byl vyseparovaný magnetický podíl zvážen. Dosažené výsledky jsou uvedeny v Tabulka 12 a graficky znázorněny v Graf 24. Fázové složení separovaného podílu je uvedeno v obrázek: 24.

Tabulka 12: Hmotnosti vyseparované magnetické složky z různě koncentrovaných suspenzí

Hm. koncentrace suspenze (%)	Mag. Složka (g)	Mag. Složka (g)	Mag. Složka (g)	Průměr (g)
5 %	6,10	7,70	6,60	6,80
10 %	12,20	12,00	11,80	12,00
20 %	17,60	19,10	18,30	18,33
30 %	19,50	20,00	23,80	21,10



Graf 24: Grafické znázornění závislosti hmotnosti vyseparované magnetické fáze na hm. koncentraci suspenze.



obrázek: 24: Difraktogram XRD analýzy vyseparované magnetické fáze ze suspenze.

Vyseparovaná magnetická složka se skládá dle semikvantitativní XRD analýzy z dihydrátu síranu vápenatého (96 %), oxidu křemičitého (2 %) a ferrimagnetického oxidu železito-železnatého (2%). Množství vyseparované magnetické složky rostlo s hm. koncentrací suspenze. Při 5 % hm. bylo vyseparováno průměrně 6,8 g, při 10 % 12 g, při 20 % 18,33 g a při 30 % 21,1 g.

Magnetická separace permanentním magnetem v laboratorních podmínkách se nejeví jako účinná. Z XRD difrakce můžeme konstatovat, že většinový podíl oddělené složky je nemagnetický balast (chemosádrovec a křemen). Laboratorně však bylo experimentem prokázáno, že Prestab obsahuje magneticky separovatelné složky a že i relativně slabý permanentní magnet má schopnost část těchto složek odstranit.

Pro další experimenty by bylo vhodné celý postup opakovat s laboratorním nebo poloprodučním magnetickým separátorem se silou pole alespoň 2T.

9 ZÁVĚR

Cílem této diplomové práce bylo nalezení vhodné metody pro oddělení oxidu železitého a oxidu železito-železnatého z chemosádrovce Prestab a dalších příměsí oxidu titaničitého, oxidu hlinitého, oxidu manganatého.

Nejdříve byla stanovena měrná vlhkost a složení chemosádrovce Prestab. Měrná vlhkost byla stanovena jako 98 %. Složení chemosádrovce Prestab bylo stanoveno XRF analýzou a přepočítáno na 5 hlavních sledovaných oxidů. Oxid vápenatý 21,48 % hm., oxid titaničitý 4,49 % hm., oxid železitý 16,83 % hm., oxid manganatý 0,43 % hm., oxid hlinitý 0,29 % hm.

Následně byly provedeny extrakce pomocí 3 různých kyselin a zásad. Jednalo se o kyselinu sírovou, kyselinu chlorovodíkovou a zásadu uhličitan vápenatý. Každá byla testována při 4 různých koncentracích a teplotách. Teploty byly zvoleny 25 °C (laboratorní), 50 °C, 80 °C a 100 °C (Var). Koncentrace pro kyselinu sírovou byly zvoleny 5 %, 10 %, 20 %, 40 %, hm. Koncentrace pro kyselinu chlorovodíkovou byly zvoleny 5 %, 10 %, 20 %, 30 %, hm. Koncentrace pro zásadu uhličitan sodný byly zvoleny 5 %, 10 %, 15%, 20 %, hm. Extrakce probíhala 2 hodiny a během extrakce byly odebírány vzorky na měření ICP-OES. Roztok byl následně zchlazen z filtrován a nerozpuštěný zbytek byl sušen a vážen a poté dál analyzován pomocí XRF. Z analýzy ICP-OES byly stanoveny množství vyextrahovaných oxidů v poměru g/kg sušiny.

Nejlepší roztok pro extrakci kyselinou sírovou byl 10 % kyseliny sírové. Při teplotě 50 °C vyextrahoval nejvíc železné složky z Prestabu a to 158,64 g/kg. Pro nejčistší nerozpuštěný zbytek byla lepší teplota 100 °C o stejné koncentraci, kdy obsah železné složky byl pouze 0,71 % hm procent. Ideální teplota extrakce kyselinou sírovou se tedy pohybuje v rozmezí 50-100 °C.

Pro maximální extrakci titaničité složky byla nejlepší 40 % koncentrace kyseliny sírové při teplotě 80 °C ale došlo k vyextrahování pouze 14,5 g/kg (titaničité složky/sušiny). Extrakce kyselinou sírovou neposkytla dostatečnou efektivitu pro vyextrahování oxidu titaničitého.

Nejlepší roztok pro extrakci železné složky kyselinou chlorovodíkovou byl 5 % hm. roztok při teplotě 50 °C, kdy došlo k vyextrahování 162,8 g/kg. Při této extrakci však nevzniká čistá fáze chemosádrovce. Nejlepší roztok pro extrakci titaničité složky kyselinou chlorovodíkovou byl 30 % hm. roztok při teplotě 80 °C, kdy došlo k vyextrahování 19,15 g/kg. Lepší metodou, než extrakce dle mého úsudku by byla rekrystalizace při roztokem 20 % hm. kyseliny chlorovodíkové při 100 °C. Kde docházelo ke zkoncentrování titaničité složky v nerozpustném zbytku na množství 16,66 % hm a vznikal velmi čistý rekrystalizovaný síran vápenatý s minimálním obsahem titaničité (0,09 % hm.) a železité (0,20 % hm.) složky.

Reakce v uhličitanu sodném nevedla k extrakci železité a titaničité složky z Prestabu. Docházelo pouze k chemické reakci, kdy oxid železitý přecházel na oxid železito-železitý (při teplotě 80 °C a 100 °C) a možná na uhličitan železitý. Síran vápenatý přecházel na síran sodný a uhličitan vápenatý. Takto upravený Prestab by mohl být znovu použit k neutralizaci odpadní kyseliny sírové z výroby titanové běloby. Docházelo by ke zkoncentrování příměsí, které by potom byly lukrativnější pro chemickou extrakci a magnetickou separaci.

Magnetická separace permanentní magnetem v laboratorních podmínkách se nejeví jako účinná. Z XRD difrakce můžeme konstatovat, že většinový podíl oddělené složky je nemagnetický balast (chemosádrovec a křemen). Laboratorně však bylo experimentem prokázáno, že Prestab obsahuje magneticky separovatelné složky a že i relativně slabý permanentní magnet má schopnost část těchto složek odstranit.

Další výzkum by se měl zaměřit na studium rozpouštění a rekrystalizace síranu vápenatého v horké kyselině chlorovodíkové za účelem zkoncentrování titaničité složky v nerozpustném zbytku Prestabu. Magnetickou separaci magnetických složek obsažených Prestabu na laboratorním nebo poloprovozním magnetickým separátorem se silou pole alespoň 2T.

SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- 1 DUNNE, Robert C.; KAWATRA, S. Komar a YOUNG, Courtney A. *SME Mineral Processing & Extractive Metallurgy Handbook*. Society for Mining, Metallurgy, and Exploration (SME). ISBN 978-0-87335-385-4. Dostupné také z: <https://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpSMEMPEM1/sme-mineral-processing/sme-mineral-processing>.
- 2 KOGEL, Jessica Elzea; TRIVEDI, Nikhil C.; BARKER, James M. a KRUKOWSKI, Stanley T. *Industrial Minerals and Rocks - Commodities, Markets, and Uses (7th Edition)*. Society for Mining, Metallurgy, and Exploration (SME). ISBN 978-0-87335-233-8. Dostupné také z: <https://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpIMRCMUE1/industrial-minerals-rocks/industrial-minerals-rocks>.
3. Xiaoliang Ding, Wen Huang, Yi Li, Zhijun Hu, Zhihua Shan, Study on retarding feature and retardation mechanism of various retarding materials on gypsum as a construction material: A review, *Journal of Building Engineering*, Volume 72, 2023, 106569, ISSN 2352-7102, <https://doi.org/10.1016/j.jobe.2023.106569>. (<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2352710223007489>)
4. YAHAYA, Sani. *Bacterial Removal of Iron Impurities to Increase the Quality and Value of Industrial Minerals*. Doktorandská diplomová práce. UK: School of Civil Engineering & Geosciences Newcastle University, UK, 2011.
5. Wills, Barry A. Finch, James A.. (2016). *Wills' Mineral Processing Technology - An Introduction to the Practical Aspects of Ore Treatment and Mineral Recovery (8th Edition)*. Elsevier. Retrieved from <https://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpWMPTAI01/wills-mineral-processing/wills-mineral-processing>
6. ALCHEMPRO. *Titanium Dioxide (TiO₂) Global Market Outlook, Capacity, Process, Price Trend analysis*. Online. 2025. Dostupné z: <https://www.alchempro.com/industry-article/10637/titanium-dioxide-tio2-global-market-outlook-capacity-process-price-trend-analysis>. [cit. 2026-02-20].
7. TROJAN, Miroslav; KALENDA, Petr a ŠOLC, Zdeněk. *Technologie anorganických pigmentů*. 1992. ISBN 80-85113-39-2.
8. GÁZQUEZ, Manuel Jesús; BOLÍVAR, Juan Pedro; GARCIA-TENORIO, Rafael a VACA, Federico. A Review of the Production Cycle of Titanium Dioxide Pigment. Online. *Materials Sciences and Applications*. 2014, roč. 05, č. 07, s. 441-458. ISSN 2153-117X. Dostupné z: <https://doi.org/10.4236/msa.2014.57048>. [cit. 2026-01-27].
9. Ju, J., Feng, Y., Li, H. *et al.* A Novel Approach for Separation and Recovery of Titanium, Scandium, Iron from Acidic Wastewater and Red Gypsum Utilization. *Mining, Metallurgy & Exploration* **39**, 1297–1312 (2022). <https://doi.org/10.1007/s42461-022-00600-5>
10. Filippou, D., & Hudon, G. (2009). Iron removal and recovery in the titanium dioxide feedstock and pigment industries. *JOM*, *61*(10), 36–42. <https://doi.org/10.1007/s11837-009-0150-3>
11. Lu, Liming. (2015). *Iron Ore - Mineralogy, Processing and Environmental Sustainability - 9.3.2.1 Jones Wet High-Intensity Magnetic Separator*. Elsevier. Retrieved from

<https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt00UOWGC7/iron-ore-mineralogy-processing/jones-wet-high-intensity>

12. Fuerstenau, Maurice C. Jameson, Graeme Yoon, Roe-Hoan. (2007). *Froth Flotation - A Century of Innovation*. Society for Mining, Metallurgy, and Exploration (SME). Retrieved from <https://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpFFACI005/froth-flotation-century/froth-flotation-century>

13. Ju, J., Feng, Y., Li, H. *et al.* A Novel Approach for Separation and Recovery of Titanium, Scandium, Iron from Acidic Wastewater and Red Gypsum Utilization. *Mining, Metallurgy & Exploration* **39**, 1297–1312 (2022). <https://doi.org/10.1007/s42461-022-00600-5>

14. Xiaoqian Peng, Jiayi Zheng, Qian Liu, Qimei Hu, Xing Sun, Jie Li, Weizhen Liu, Zhang Lin, Efficient removal of iron from red gypsum via synergistic regulation of gypsum phase transformation and iron speciation, *Science of The Total Environment*,

Volume 791,

2021,

148319,

ISSN 0048-9697,

<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.148319>.

15. ZÁJEDA, Lukáš. *Příprava alfa sádry beztlakovou metodou v roztoku H₂SO₄*. Vysoké učení technické v Brně. Fakulta stavební, 2018.

16. ZÁJEDA, Lukáš. *Studium procesu dehydratace sádrovce v roztocích kyselin*. Vysoké učení technické v Brně. Fakulta stavební, 2020

17. *Mokrý vápencový vypírka*. Online. Zvvz. Dostupné z: <https://www.zvvz.cz/produkty-a-sluzby/cisteni-spalin/mokra-vapencova-vypirka.html>. [cit. 2026-02-03].

18 NATIONAL LIME ASSOCIATION ZPRACOVÁNO SARGENT AND LUNDY LLC. *FLUE GAS DESULFURIZATION TECHNOLOGY EVALUATION Dry Lime vs. Wet Limestone FGD*. 2024. Dostupné také z: <https://www.lime.org/publication/flue-gas-desulfurization-fgd-technology-evaluation-dry-lime-vs-wet-limestone-fgd/>.

19. LASKAFELD, Milan; PIKAL, Petr; STOLÍN, Petr a TŮMA, Zdeněk. *Pretiox titanová běloba*. 2014. GRASPO CZ, 2014.

20. Ward, C. B. (1990). *The production of synthetic rutile and by-product iron oxide pigments from ilmenite processing* [Murdoch University]. <https://researchportal.murdoch.edu.au/esploro/outputs/doctoral/The-production-of-synthetic-rutile-and/991005540958507891#file-0>

21. Kenzhaliyev, B. ., Ultarakova, A. ., Lokhova, N. ., Kassymzhanov, K. ., & Mukangaliyeva, A. . (2025). Production of iron oxide pigment from the metallic component of ilmenite smelting. *Engineering Journal of Satbayev University*, *147*(1), 8–15. <https://doi.org/10.51301/ejsu.2025.i1.02>

22. AGROFERT PRECHEZA A.S. *Precheza*. Online. Dostupné z: <https://www.precheza.cz/cz/>. [cit. 2026-04-06].

23. Chapter Two - Rock Magnetism,

Editor(s): Michael W. McElhinny, Phillip L. McFadden., International Geophysics., Academic Press,

Volume 73,

2000,

Pages 31-77,

ISSN 0074-6142,

ISBN 9780124833555,

- [https://doi.org/10.1016/S0074-6142\(00\)80095-9](https://doi.org/10.1016/S0074-6142(00)80095-9).
(<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0074614200800959>)
24. Halland, I. (2021). Hyper-White Entanglements: A Brief History of Titanium White. *2021 ACSA Teachers Conference, Curriculum for Climate Agency: Design in Action*, 268–271. <https://doi.org/10.35483/acsa.teach.2021.38>
25. GASDIA-COCHRANE, Marlene. *Technology Focus: X-ray Fluorescence (XRF) in Mining*. Online. Thermofisher. 2024. Dostupné z: <https://www.thermofisher.com/blog/mining/technology-focus-x-ray-fluorescence-xrf-in-mining/>. [cit. 2026-04-19].
26. ŠILER, Pavel; KOLÁŘOVÁ, Iva a SZKLORZOVÁ, Halina. *CHARACTERIZATION OF INORGANIC MATERIALS*. 2021. Brno: VUT, 2021.
27. Singh, Vivek & Jaswal, Brijbir & Sharma, Jitendra & Rai, Pradeep Kumar. (2020). Analysis of stones formed in the human gall bladder and kidney using advanced spectroscopic techniques. *Biophysical Reviews*. 12. 10.1007/s12551-020-00697-2.
28. *Interaction volume*. Online. Stpaulsschool. 2015. Dostupné z: <https://intranet.stpaulsschool.org.uk/halley-research-community/scanning-electron-microscope-sem/interaction-volume>. [cit. 2026-04-22].
29. An introduction to electron microscopy. FEI [online]. [cit. 2014-10-02]. Available from: www.fei.com/introduction-to-electron-microscopy/
30. Krishnan, Kannan M.. (2021). *Principles of Materials Characterization and Metrology*. Oxford University Press. Retrieved from <https://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpPMCM001H/principles-materials/principles-materials>
31. Powder diffraction. University of Cambridge [online]. [cit. 2026-24-04]. Available from: www.doitpoms.ac.uk/tlplib/xray-diffraction/powder.php.
32. The principles of X-ray diffraction. [online]. [cit. 2026-24-04]. Available from: www.iucr.org/_data/assets/pdf_file/0012/723/chap6.pdf.
33. MALVERN PANATYCAL. *Laser Diffraction*. Online. Dostupné z: <https://www.malvernpanalytical.com/en/products/technology/light-scattering/laser-diffraction>. [cit. 2026-04-26].
34. SYMPATEC. *Laser Diffraction*. Online. Dostupné z: <https://www.symptec.com/en/particle-measurement/glossary/laser-diffraction>. [cit. 2026-04-26].
35. CHEN, Qiuju; DING, Wenjin; SUN, Hongjuan a PENG, Tongjiang. Synthesis of anhydrite from red gypsum and acidic wastewater treatment. Online. *Journal of Cleaner Production*. 2021, roč. 2021, č. 278, s. 10. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.124026>. [cit. 2026-05-06].
36. AMIN, Azdarpour; MOHAMMAD, Asadullah; RADZUAN, Junin; ERFAN, Mohammadian; HOSSEIN, Hamidi et al. Extraction of calcium from red gypsum for calcium carbonate production. Online. *Fuel Processing Technology*. 2014, roč. 2015, č. 130, s. 12-19. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2014.09.034>. [cit. 2026-05-06].
37. G.B. Temirov, U.K. Alimov, A.R. Seitnazarov, Sh.S. Namazov, Sh.Y. Nomozov, and R.K. Kurbaniyazov. "PRODUCT INVESTIGATION BASED ON TECHNICAL GYPSUM REACTION WITH SODIUM CARBONATE: CHEMICAL AND PHYSICO-CHEMICAL ANALYSES" *Российский химический журнал*, vol. 69, no. 2, 2025, pp. 30-42. doi:10.6060/rcj.2025692.5
38. La Venta Esplorazioni geografiche <https://imgur.com/selenite-crystal-cave-mexico-DKYndwf> <https://laventa.it/en/>

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

Symbol	Veličina – význam	Jednotka
<i>T</i>	Tesla	$kg \cdot s^{-1} \cdot C^{-1}$
Hm.	Hmotnostní	
CEM III	Vysokopecní cement	
ICP-OES	Indukčně vázaná plazma optická emisní spektrometrie	
XRF	Rentgenová fluorescence	
XRD	Rentgenová difrakce	
SEM	Skenovací elektronový mikroskop	
EDS	Energeticky disperzní spektrometr	
WDS	Vlnově disperzní spektrometr	
BS	Zpětně odražené elektrony	
SE	Sekundární elektrony	
etc.	Et cetera latinsky a tak dále	
Atd.	A tak dále	
a.s.	Akciová společnost	
eV	Elektron volt	
keV	Kilo elektron volt	
Pa	Pascal	$N \cdot m^2$
mag.	magnetický	
demi.	demineralizová (voda)	