

## Jíly vulkanicko-detritického souvrství severočeské hnědouhelné pánve jako surovina pro přípravu přírodních minerálních pigmentů

Jiří Botula<sup>1</sup>, Pavel Rucký<sup>2</sup> a Vlastimil Řepka<sup>1</sup>

*Clays of volcanic – detritus strata of North the Bohemian coal basin as a raw material for the preparation of natural mineral pigments.*

*Raw materials which are suitable for the preparation of mineral pigments are found in the area of the North Bohemian brown coal basin. Set Experiments on a hydrocyclone were realized as a part of the technological research of the suitability of "bolus" and ochres from the North Bohemian brown coal basin to be applied as ecological pigments. It was found that this method of processing is suitable for the preparation of the product which can serve as a mineral pigment. Produced pigments were examined concerning their application in the area of paint pigments with a positive result.*

**Key words:** mineral pigments, ochre, hydrocyclone

### Surovinová základna SHP

V oblasti severočeské hnědouhelné pánve (SHP), v blízkém i širším okolí dobývacích prostorů hnědého uhlí se nalézají potenciální zdroje surovin, vhodných pro použití při výrobě barviv a keramiky. Jde především o suroviny pro výrobu ekologických přírodních pigmentů a plniv. Tyto materiály se vyskytují především v horninových tělesech, obsahujících rozložené i přepravené tufitické horniny se zvýšenými obsahy různých forem  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  popřípadě dioktoediické slídy seladonitu, bohaté na  $\text{Fe}^{3+}$  a  $\text{Fe}^{2+}$  a mohou představovat zdroj pro poměrně levnou a jednoduchou přípravu světlostálých pigmentů. Z celé řady dostupných zdrojů přírodních pigmentů se přímo nabízí k využívání ta ložiska, která jsou mělce uložena, s maximálně několikametrovou skrývkou. Z dostupných literárních zdrojů je ověřeno, že některé takové zdroje byly od středověku místně těženy a využívány. Z barevných pigmentů perspektivních pro těžbu a zpracování na barviva či plniva jsou to zejména *železité okry*, *bolusy* a *seladonity*. *Železité oxidy( okry)* se v České republice vyskytují na řadě míst Chomutovska a Podbořanska, ale také na lokalitách v sokolovské hnědouhelné pánvi např. Svatý Kříž u Chebu, u Roudníčku u Libochovic a Měronic u Bíliny. Nejperspektivnější lokality jsou v oblasti vulkanické série tzv. Střezovského hřbetu mezi Nezabylicemi, Bílencem a Střezovem a akumulace kaolinických okrů u Roudníčku u Libochovic. Nejvíce informací je známo o surovině z lokality Roudníček, kde byla v minulosti provozována těžba a jednoduchá úprava suroviny Spolkem pro chemickou a hutní výrobu. Omezené informace o části ložiska pochází z orientačního průzkumu z r.1953.

K velmi ceněným pigmentům patří tzv. *bolusy*, představující montmorilonitický anebo kaolinický jíl s obsahem oxidů a hydroxidů železa a titanu. Tyto suroviny jsou obsaženy podobně jako okry v tufitických jílech Střezovského hřbetu. Vrstvy vystupují zejména v severní části a byly ověřovány v rámci geologického průzkumu Dolů Nástup Tušimice (1964) a Nezabylice-Hořenice (1973). Sledována byla možnost využití pigmentu do základových barev a jako barviva pro keramickou výrobu. Obdobná surovina, pocházející z Anatólie je zpracovávána ve Francii a používána do většiny nátěrových hmot a tmelů, maltových směsí, fasádních barev a pro barvení plastických hmot. Z výpovědí pamětníků a vlastních zkušeností jednoho ze spoluautorů příspěvku je známo, že v 60. letech byla tato surovina těžena u Hořenic a prodávána zahraničním partnerům do SRN a Francie. Dalším perspektivním minerálem, vyskytujícím se v severočeské hnědouhelné pánvi je *seladonit*. Jde o zelený až modrozelený sekundární dioktaedrický minerál ze skupiny hydroslíd bohatých železem a vznikající alterací pyroklastik s vysokými obsahy augitu a čedičového amfibolu. V okolí Kadaňské Jeseně, Očichova a Uhošťan jsou popisovány jeho výskyty z mělkých podpovrchových a povrchových horizontů i hlubších partií. Mocnost seladonitové vrstvy se dle literárních pramenů pohybuje mezi 0,1 a 0,4m.

Upadající zájem o produkci přírodních pigmentů v období od sedmdesátých let minulého století byl způsoben nástupem organických barviv, vynikajících barevností a přijatelnou cenou. S růstem požadavků na ekologickou nezávadnost a chemickou stabilitu je možno organické pigmenty postupně nahrazovat přírodními a syntetickými anorganickými pigmenty. Některé typy posledně jmenovaných pigmentů však

<sup>1</sup> Doc. Ing. Jiří Botula, PhD. a Ing. Vlastimil Řepka, PhD., VŠB - Technická univerzita Ostrava, 17. listopadu 15/2172, 708 33 Ostrava-Poruba

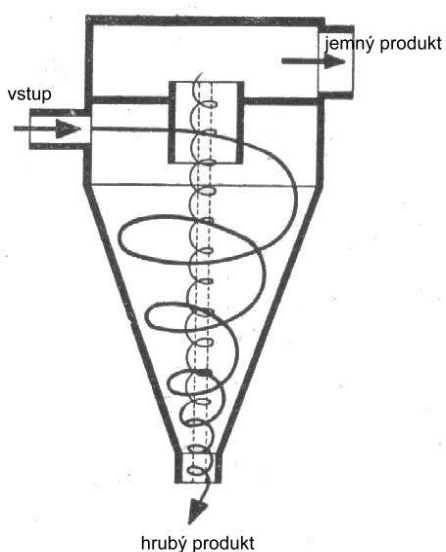
<sup>2</sup> Ing. Pavel Rucký, PhD., Výzkumný ústav pro hnědé uhlí, a.s., tř. Budovatelů 2830, 434 37 Most (Recenzovaná a revidovaná verzia dodaná 9. 9. 2005)

vykazují rovněž toxické vlastnosti. Požadované vlastnosti pro určení ceny pigmentů jako jsou příslušný barevný odstín, krycí schopnost, schopnost absorbovat olej, vysoký stupeň světelné a tepelné stability s minimálními fyzikálními nebo chemickými změnami, nízký výplach u stavebních směsí apod. jsou na základě předběžných průzkumů u všech typů přírodních pigmentů na bázi surovinových zdrojů SHP příznivé. Vlastnosti těchto přírodních minerálních barviv je možno dále zlepšovat termickou stabilizací minerálů, při níž se dosahuje výraznějších a stabilnějších barevných odstínů. Vedle toho dnes přistupují i požadavky na nízké obsahy těžkých kovů a ekologickou nezávadnost jak vlastní suroviny tak odpadů vznikajících při jejím zpracování. Také v tomto ohledu je pravděpodobnost splnění příslušných požadavků značně vysoká vzhledem k nízkým obsahům polutantů v původních zdrojových horninách – pyroklastických vulkanogenních souvrstvích.

### Technologické zkoušky úpravy vybraných surovin

V rámci technologického výzkumu, zaměřeného na vhodnost bolusů a okrů ze Severočeské hnědouhelné pánve pro jejich aplikace jako ekologických barviv, bylo odebráno celkem 1 000 kg suroviny. Z mineralogické analýzy (RTG difrakce) vyplynulo, že dominantní fází vzorku „bolus“ tvoří kaolinit (cca 44 %). Z užitkových minerálů je zastoupen zejména hematit (21 %), anatas (14 %) a siderit (14 %). Další fáze (muskovit, křemen a goyazit) byly zjištěny pouze v akcesorickém množství. U vzorků okru je dominantní fází rovněž kaolinit (43,4 %), ve vyšším množství byl identifikován goethit (24,6 %), hematit (13 %) a anatas (16,3 %). Ostatní minerální fáze se vyskytly pouze v akcesorickém množství (ankerit 0,9 %, křemen 1,7 %). U žádného ze sledovaných materiálů se nevyskytuje amorfní podíl. Odebrané vzorky byly po vysušení a homogenizaci podrceny v čelistovém drtiči a poté pomlety v kulovém mlýně při konstantní mlecí náplni (9 kg) po stanovenou dobu jak za sucha tak za mokra na zrnitost 80 % pod 100 μm. Z pomletého materiálu byla připravena vodní suspenze, která byla dále upravována.

Úprava pigmentových surovin spočívá obvykle v plavení, kdy se odstraňují nežádoucí minerální podíly a částice, které svou velikostí neodpovídají požadavkům.

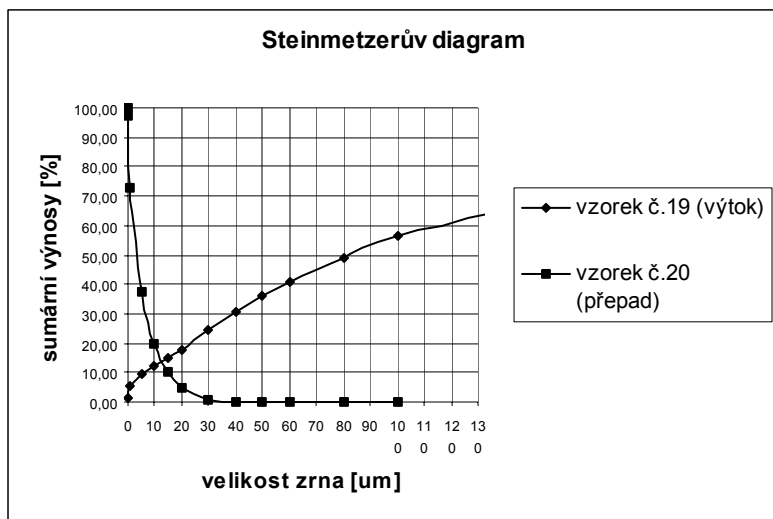


Pro experimentální práce bylo zvoleno hydraulické třídění (klasifikace) na hydrocyklonu (obr. 1.). Pomletý materiál byl podroben klasifikaci na hydrocyklonové stanici, osazené hydrocyklonem s variabilními konstrukčními parametry a získané produkty byly podrobeny zrnitostním analýzám. Cílem těchto experimentů bylo dosažení vhodného zrnitostního a mineralogického složení užitkového produktu vzhledem k dalším aplikačním možnostem jako minerálního pigmentu. V rámci experimentální činnosti byla provedena řada laboratorních a čtvrtprovozních experimentů. Z granulometrického hlediska by měl výsledný produkt obsahovat pokud možno maximální obsah zrna o velikosti pod 30 μm, event. v ideálním případě pod 10 μm. Bylo realizováno celkem 48 experimentů, přitom režim práce hydrocyklonu byl regulován změnou průměrů výtokové, přepadové a vstupní trysky.

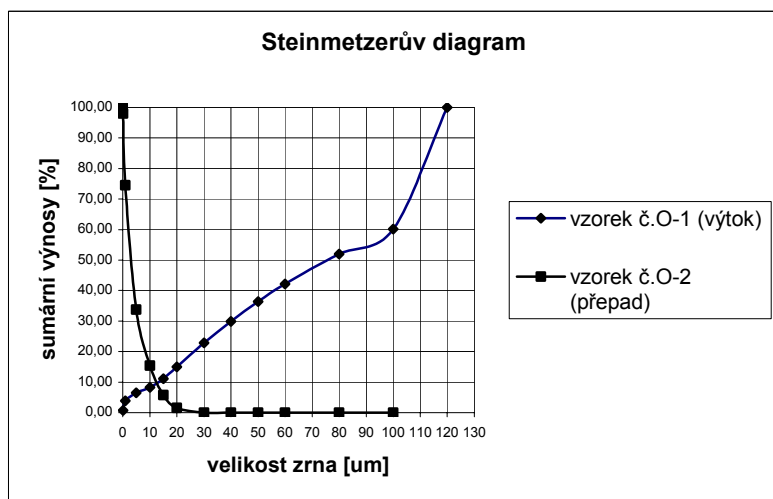
Obr. 1. Hydrocyklon  
Fig. 1. Hydrocyclone

Vyhodnocení experimentu bylo provedeno výpočtem výtěžností příslušných zrnitostních tříd do produktů hydrocyklonu. Pro stanovení dělicí velikosti zrna a odpovídajících chybných výnosů byla použita metoda dle Steinmentzera. Vyhodnocením experimentálních prací bylo stanoveno optimální nastavení hydrocyklonu, které zajistilo až 97 % výtěžnost sledovaných zrnitostních tříd do užitkového produktu při dělicí velikosti zrna 11-12 μm (obr. 2 a 3) a chybném výnosu tohoto zrna kolem 10 %. a bylo tak dosaženo požadované kvality konečného produktu.

Porovnání vhodnosti výsledného produktu úpravy bolusové suroviny bylo provedeno ve formě vysokosušiny epoxidové nátěrové hmoty a jako referenční materiál byl použit běžně využívaný komerční pigment FERPREN TD202. V tabulkách 1 až 4 jsou uvedeny výsledky testů, provedených ve výzkumném ústavu SYNPO Pardubice. Tyto testy prokázaly, že bolus z oblasti Střezovského hřbetu je plně srovnatelný s komerčně vyráběným pigmentem FERPREN TD202 na bázi  $Fe_2O_3$ .



Obr. 2. Steinmetzerův diagram pro vzorek „bolus“  
Fig. 2. Steinmetzer diagram for the sample „bolus“



Obr. 3. Steinmetzerův diagram pro vzorek „okr“  
Fig. 3. Steinmetzer diagram for the sample „ochre“

Tab. 1. Stanovení výtokové doby pomocí pohárku Ford, průměr trysky 6mm, teplota 23o C

Tab. 1. Determination of the efflux time by the Ford's cup with the diameter of nozzle to be 6 mm, the temperature of 23°C

| Pigment      | Výtoková doba [s] | Obsah netěkavých podílů v první složce nátěrové hmoty [hm.-%] |
|--------------|-------------------|---------------------------------------------------------------|
| Fepren TD202 | 61                | 85                                                            |
| Bolus 26136  | 105               | 78                                                            |

Tab. 2. Zasychání vysokosušinyových epoxidových nátěrových hmot (ČSN EN ISO 1517 a 3678)

Tab. 2. Drying of high dry mater of the epoxy coating composition

| Pigment      | Povrchové zasychání [hod] | Zasychání na |            |            |             | Tloušťka [μm] |
|--------------|---------------------------|--------------|------------|------------|-------------|---------------|
|              |                           | 20g [hod]    | 200g [hod] | 500g [hod] | 1000g [hod] |               |
| FEPREN TD202 | 2,6                       | 4,5          | 5,25       | 6,5        | 9           | 150           |
| BOLUS 26136  | 2,8                       | 4,5          | 5,25       | 6,5        | 9           | 155           |

Tab. 3. Tvrdost kyvadlem v závislosti na stáří filmů

Tab. 3. Hardness evaluated by the pendulum in dependence on the films age

| Pigment      | Tvrdost kyvadlem po dnech [%] |      |      |
|--------------|-------------------------------|------|------|
|              | 1                             | 7    | 14   |
| FEPREN TD202 | 21,1                          | 37,3 | 43,4 |
| BOLUS 26136  | 23,6                          | 42,3 | 45,5 |

Tab. 4. Optické vlastnosti nátěrových filmů (lesk při 60° a barevné souřadnice L\*,a\*,b\*)

Tab. 4. Optical properties of paint films

| Pigment             | Lesk při 60° |      | L*    |       | A*    |       | b*    |       |
|---------------------|--------------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
|                     | 7d           | 28d  | 7d    | 28d   | 7d    | 28d   | 7d    | 28d   |
| <b>FEPREN TD202</b> | 87,4         | 82,2 | 27,19 | 27,20 | 30,73 | 30,65 | 24,00 | 23,81 |
| <b>BOLUS 26136</b>  | 92,6         | 87,4 | 29,75 | 29,71 | 27,68 | 28,03 | 23,56 | 23,38 |

### Závěr

V průběhu experimentálních prací bylo zjištěno, že pro úpravu minerálních surovin typu bolusů a okrů je možno výhodně používat zařízení pracující na bázi odstředivých sil – hydrocyklonů. Tato zařízení je možno nastavit tak, že výsledný užitkový produkt je použitelný pro přípravu minerálních pigmentů.

*Autoři děkují GAČR za udělení projektu č. 105/030/698 - Výzkum možnosti využití zdrojů surovin pro výrobu minerálních pigmentů v jehož rámci příspěvek vznikl.*

### Literatura - References

- Šimůnková, E., Karhan, J.: Pigmenty, barviva a metody jejich identifikace, VŠCHT, Praha 1993, ISBN 80-7080-194-8.
- Polák, A.: Nerudné nerostné suroviny, Praha, 1972.
- Botula, J., Rucký, P., Nováček, J., KECIR, M.: Přírodní minerální pigmenty Severočeské hnědouhelné pánve. In. "ODPADY 2003", 2003, Spišská Nová Ves, Slovenská republika, ISBN 80-968214-3-1.
- Rucký, P., Nováček, J.; Botula, J.: Dílčí zpráva o řešení grantového projektu GAČR e.v.č. 105/03/0698, VÚHU a.s., Most, 2003.
- Rucký, P., Nováček, J., Botula, J.: Dílčí zpráva o řešení grantového projektu GAČR 105/03/0698, VÚHU a.s., Most, 2004.
- Nezabylice-Hořenice. Závěrečná zpráva průzkumu., Geoindustria, Praha, 1973.