

VLIV ODPADNÍ KŘEMELINY JAKO VSTUPNÍ SUROVINY NA VLASTNOSTI ANORGANICKÉHO PĚNOVÉHO SKLA

INFLUENCE OF WASTE DIATOMITE AS A RAW MATERIAL ON THE PROPERTIES OF THE INORGANIC FOAM GLASS

Martin Nguyen^{*1}, Martin Sedlačík², Radomír Sokolář¹, Tomáš Opravil²

*nguyen.m@fce.vutbr.cz

¹ Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební, Ústav technologie stavebních hmot a dílců, Veveří 331/95, 602 00 Brno, Česká republika

² Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav chemie materiálů, Purkyňova 464, 612 00 Brno, Česká republika

Abstrakt

Tento článek se zabývá procesem výroby anorganického pěnového skla při využití odpadní křemeliny jako vstupní suroviny. Odpadní křemelina byla nejprve podrobena analýze chemického a mineralogického složení. Pěnové sklo bylo vytvořeno pomocí práškové spékací metody lisováním do tablet za přídavku pěnicího činidla. Po výpalu bylo zkoumány vlastnosti pěnového skla pomocí rentgenové difrakční analýzy, rastrovacího elektronového mikroskopu, stanovení objemové hmotnosti a pevnosti v tlaku. Možnost využití odpadní křemeliny v surovinových směsích byla zkoumána v souladu s vlivem teploty výpalu a výslednými vlastnostmi anorganického pěnového skla.

Klíčová slova

Křemelina, pěnové sklo, průmyslový odpad

Abstract

This article deals with the manufacturing process of inorganic foam glass with utilization of waste diatomite as a raw material. The waste diatomite was first subjected to an analysis of chemical and mineralogical composition. The foam glass was formed by a powder sintering method by pressing into pellets with the addition of a foaming agent. After firing, the properties of the foam glass were investigated using an X-ray diffraction analysis, scanning electron microscopy, bulk density, and compressive strength. The possibility of utilization of waste diatomite in raw material mixtures was investigated in accordance with the influence of firing temperature and the resulting properties of inorganic foam glass.

Key words

Diatomite, foam glass, industrial waste

1 ÚVOD

Nekalcinovaná odpadní křemelina vzniká při výrobě filtrační křemeliny jako odpad při třídění rozplavené křemeliny pomocí odstředivkových třídíčů. Jedná se o materiál obsahující především rozdrčené rozsivkové schránky, jejichž přítomnost je nežádoucí ve výsledné kalcinační směsi sloužící jako základ pro výrobu filtrační křemeliny. Dále jsou zde obsaženy také jemné částice jílových minerálů, slídy a zbytková voda. Pevné částice s velikostí pod 10 μm tvoří spolu s odpadní vodou majoritní část vedlejších produktů spojených s výrobou filtrační křemeliny [1], [2]. V současné době ovšem tato sekundární surovina, které je na našem území produkováno přibližně 10 000 tun ročně, nenachází žádné průmyslové využití.

Cílem tohoto článku je analýza vstupní suroviny – odpadní křemeliny z pohledu chemického a mineralogického složení. Dále výroba anorganického pěnového skla lisováním do tablet za přídavku pěnicího činidla a výpal pomocí práškové spékací metody. Po výpalu byly stanoveny vlastnosti anorganického pěnového skla jako mineralogické složení, mikrostruktura, objemová hmotnost a pevnost v tlaku. Rovněž byl sledován vliv teploty výpalu na výsledné vlastnosti anorganického pěnového skla obsahujícího odpadní křemelinu jako vstupní surovinu.

2 LITERÁRNÍ PŘEHLED/POPIS SOUČASNÉHO STAVU

Křemelina je křemičitý sediment složený z opálových schránek rozsivek, což jsou jednobuněčné řasy. Křemelina se vyznačuje vysokou porozitou a z velké části obsahuje oxid křemičitý SiO_2 v amorfní podobě (více než 70 %) společně s dalšími příměsemi, především jílového charakteru [3]. Reakcí běžně využívaných pěnicích činidel (glycerol, vodní sklo, hydroxid sodný) s amorfním SiO_2 z rozsivkových schránek vznikají hydratované sodné aluminosilikáty a uvolňující se vodní pára způsobuje vznik pórů a celkové napětění struktury. Výroba křemeliny probíhá nejčastěji povrchovou těžbou z křemelinových ložisek. Surová křemelina zpravidla obsahuje nečistoty závislé na mineralogickém složení daného ložiska a mezi 40 a 60 % vody. Její zpracování obecně vzato spočívá v drcení, oddělování nečistot, třídění a sušení. Křemelina je nejčastěji využívána pro filtraci materiálů a je její kalcinace probíhá nejčastěji při 650–1 250 °C [1]. V České republice v roce 2018 činila těžba křemeliny přibližně 31 tisíc tun s cenou pohybující se mezi 9 800–16 500 Kč/t. Celkové zásoby křemeliny na území České republiky jsou odhadovány na přibližně 2,3 mil. tun [4]. Celosvětová produkce se pohybuje kolem 2 mld. tun ročně [5].

Nekalcinovaná odpadní křemelina využitá v tomto výzkumném článku vzniká jako druhotná surovina při výrobě filtrační křemeliny jako vedlejší surovina při třídění rozplavené křemeliny pomocí odstředivkových třídíčů. Odpadní křemelina obsahuje především rozdrčené rozsivkové schránky, jejichž přítomnost je nežádoucí pro výrobu filtrační křemeliny. Vzhledem k tomu, že se jedná o odpad z výroby, jsou zde obsaženy také jemné částice jílových minerálů, slidy a zbytková voda. Při výrobě filtrační křemeliny vznikají odpadní produkty, kterými jsou pevné částice s velikostí pod 10 μm a odpadní voda [1], [2]. V současné době tato sekundární surovina, které je v ČR produkováno přibližně 10 000 tun ročně, nenachází žádné průmyslové využití.

Pěnové sklo je anorganický tepelně izolační materiál. V důsledku trvalých snah o snižování spotřeby energie a problémů týkajících se požární odolnosti a životnosti organických polymerních tepelně izolačních materiálů, však zájem o tento materiál prudce vzrůstá, a to především díky jeho dlouhé životnosti a mechanické, teplotní a chemické odolnosti [6], [7]. Celosvětové množství vyrobeného pěnového skla zaznamenává v posledních letech trvalý růst a v roce 2019 dosahovalo více než 1,5 mil. tun s očekávaným nárůstem na téměř 2 mil. tun do roku 2024. Vývoj a modernizace technologie pěnového skla je tedy aktivně se rozvíjející oblastí [8]. V současné době je téměř veškeré průmyslově vyráběné pěnové sklo vyráběno práškovým způsobem za použití redoxních pěnicích činidel na bázi uhlíku. Základním materiálem pro jeho výrobu je mleté odpadní sklo, které je následně smícháno s pěnicími přísadami (saze, SiC , glycerol, vodní sklo případně další korekční složky). V peci pak dochází ke slnutí částic skla, a uvolňování plynných produktů reakcí oxidačních reakcí pěnicích činidel a vytvoření struktury pěnového skla. Hlavní nevýhodou tohoto materiálu je ovšem jeho relativně vysoká cena především ve srovnání s polymerními pěnovými izolacemi [6], [9], [10].

Z hlediska ekonomického, environmentálního a udržitelného rozvoje se v této oblasti jako velmi perspektivní jeví hledání alternativních surovin pro výrobu porézních sklokeramických materiálů. Touto možností se v současné době zabývá celá řada studií, například z oblasti sekundárních surovin a průmyslových odpadů byly extenzivně zkoumány především možnosti využití elektrárenských popílků [11], [12] a červeného kalu vznikajícího při výrobě hliníku [13]. Z přírodních silikátových materiálů se vzhledem k ceně, stabilitě mineralogického složení ložisek a dostupnosti jeví jako nejvhodnější k výrobě pěnových materiálů křemelina. Jedná se o křemičitý sediment složený z opálových schránek rozsivek, vyznačujících se vysokou porozitou a dalších příměsí, především jílového charakteru [3]. Jeho hlavní výhodou je především vysoký obsah SiO_2 v amorfní podobě (i více než 70 %). Ve studii [14] byla úspěšně ověřena možnost částečné náhrady (20 hm. %) skelné moučky surovou křemelinou při dosažení objemové hmotnosti výsledného produktu 200 kg/m^3 použitím běžně využívaných pěnicích činidel (glycerol, vodní sklo). Přípravou izolačního materiálu výhodně za použití křemeliny bez nutnosti přídavku skelné moučky se zabývala studie E. A. Yatsenko et al. [15].

3 METODIKA

Předmětem výzkumného článku byla příprava anorganického pěnového skla připraveného práškovou metodou s výzkumem možnosti zpětného využití odpadní křemeliny vznikající při výrobě filtrační křemeliny a roztoku hydroxidu sodného (NaOH). Reakcí NaOH s kaolinitem a amorfního SiO_2 vznikají sodné hydroaluminosilikáty obdobné geopolymerním strukturám (analog zeolitů). Při výpalu pak dochází ke vzniku taveniny a uvolňování strukturálně vázané vody. Vodní pára uvolňující se při teplotách vyšších, než je teplota vzniku taveniny pak způsobuje vznik pórů a vlivem snižující se viskozity dochází k jejich zvětšování a napětění porézni struktury. Nejprve byla provedena analýza mineralogického složení odpadní křemeliny pomocí rentgenové difrakční analýzy, analýza mikrostruktury pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu (SEM) a analýza chemického složení pomocí rentgenové fluorescence. Poté byla provedena předúprava odpadní křemeliny, jež spočívala v jejím vysušení v laboratorní sušárně do konstantní hmotnosti, podrcení na čelistovém drtiči a následném rozemletí ve vibračním mlýnu. Takto předupravená odpadní křemelina byla smíchána v poměru 5 : 3 s 50% roztokem

hydroxidu sodného (NaOH). Poté byly směsi uzavřeny do nádoby a ponechány při laboratorní teplotě nebo vloženy do sušárny při 50 °C nebo 80 °C po s reakční dobou 60 minut.

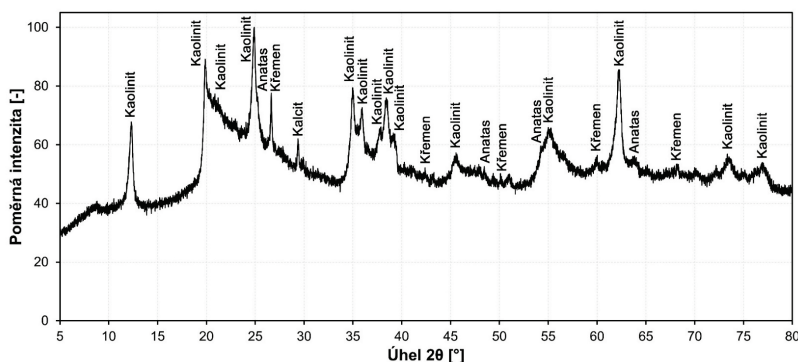
Z těchto směsí byly poté lisovány tablety s hmotností 20 g a průměru 40 mm pomocí hydraulického lisu tlakem 2 MPa po dobu 30 s, což je běžný postup při výzkumu a vývoji pěnového skla bez nutnosti použití teplotně odolných kovových forem. Vylisované tablety byly poté vypáleny na tři různé vypalovací teploty 800 °C, 850 °C a 900 °C s teplotním nárůstem 5 °C/min a teplotní výdrží 30 min při maximální teplotě. Na vypálených tabletách bylo poté stanoveno mineralogické složení pomocí rentgenové difrakční analýzy, mikrostruktura byla stanovena pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu, objemová hmotnost byla stanovena postupem dle ČSN EN 12390-7 na vzorcích seřezaných do pravidelného tvaru a pevnost v tlaku dle ČSN EN 993-5 pomocí laboratorního hydraulického lisu Instron.

4 VÝSLEDKY

Tab. 1 Chemické složení vstupní složeni – odpadní křemeliny.

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	K ₂ O	CuO	BaO	P ₂ O ₅	SO ₃	ZŽ*
63,90	18,06	3,29	0,81	0,70	0,33	0,23	0,08	0,07	0,05	10,71

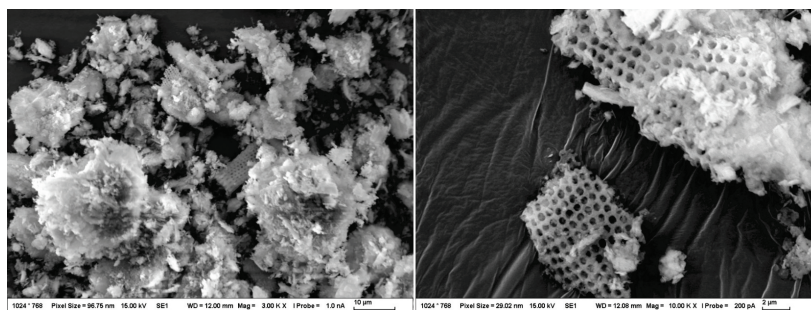
*Ztráta žiháním



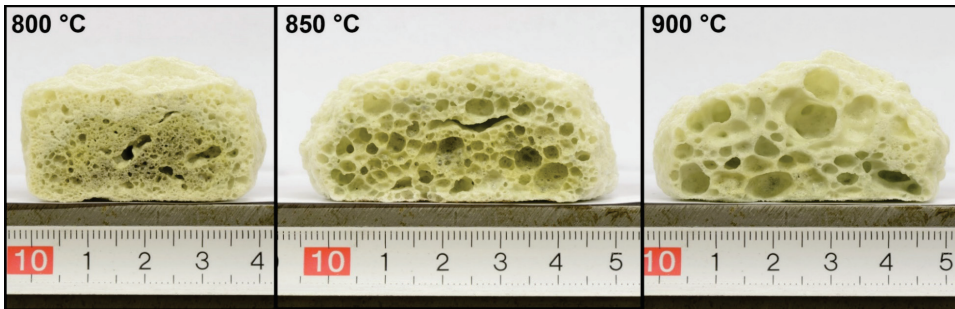
Obr. 1 Mineralogické složení odpadní křemeliny.

Tab. 2 Kvantitativní zastoupení minerálů a amorfni fáze v odpadní křemelině.

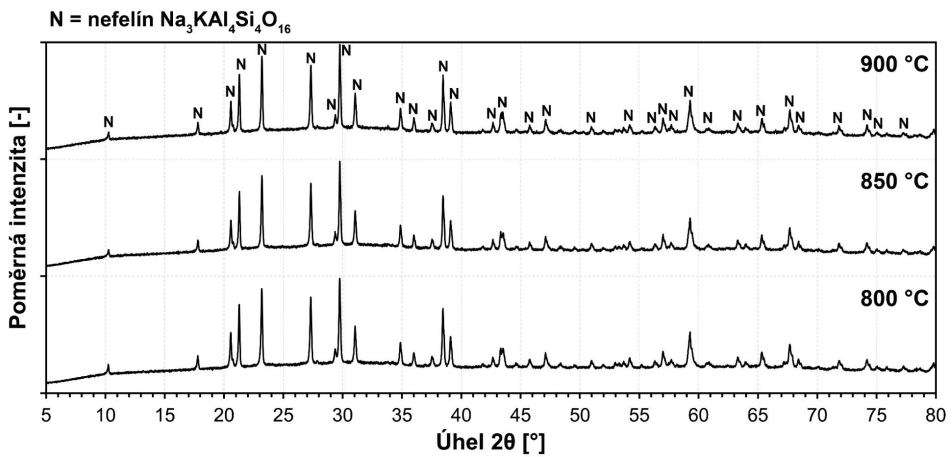
Minerál	Obsah [%]
Kaolinit (SiO₂·Al₂O₃·2H₂O)	59,85
Křemen (SiO₂)	0,25
Anatas (TiO₂)	0,49
Kalcit (CaCO₃)	0,25
Amorfni fáze (SiO₂)	39,16



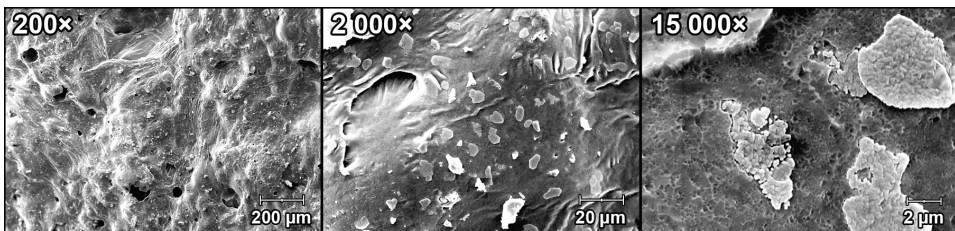
Obr. 2 Fotografie odpadní křemeliny ze SEM se schránkami rozsivek (zvětšení vlevo 3 000×; vpravo 10 000×).



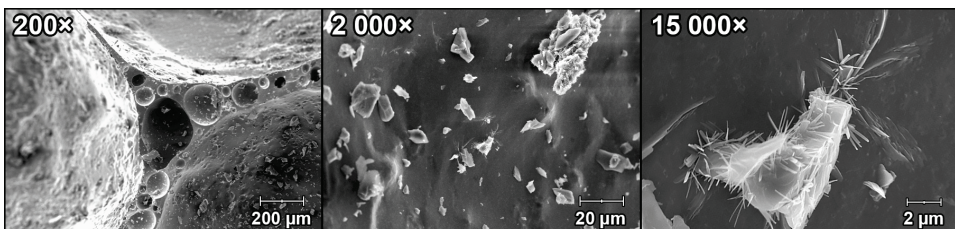
Obr. 3 Fotografie pěnových skel po výpalu na tři různé teploty.



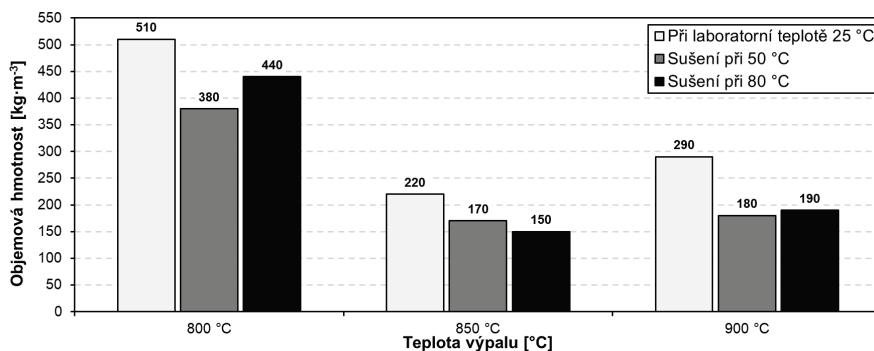
Obr. 4 Rentgenová difrakční analýza pěnového skla vypáleného na tři různé teploty.



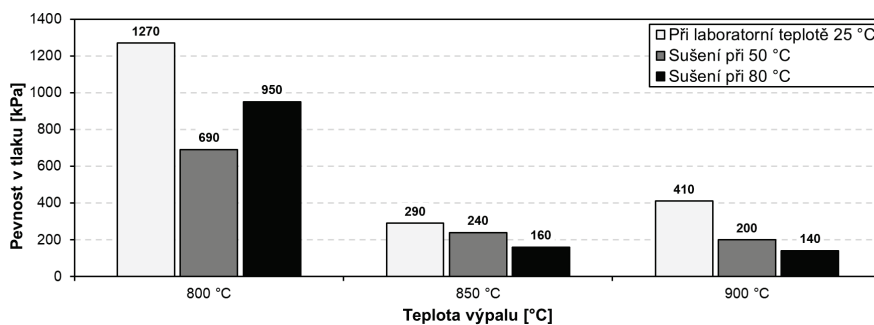
Obr. 5 Mikrofotografie vnějšího povrchu pěnového skla ze SEM.



Obr. 6 Mikrofotografie vnitřní části póru pěnového skla ze SEM.



Obr. 7 Objemová hmotnost pěnových skel po výpalu na tři různé teploty.



Obr. 8 Pevnost v tlaku pěnových skel po výpalu na tři různé teploty.

5 DISKUZE

Výsledky chemického složení odpadní křemeliny použité jako vstupní suroviny se nacházejí v Tab. 1. Výsledky mineralogického složení odpadní křemeliny se nacházejí na Obr. 1 a následně kvantitativní zastoupení minerálů a amorfni fáze poté v Tab. 2. Majoritní krystalickou fází je kaolinit a minoritními krystalickými fázemi křemen, anatas, kalcit. Majoritní obsah kaolinitu v odpadní křemelině je dán tím, že se jedná o vedlejší surovinu z těžby křemeliny a jejím třídění pomocí odstředivkových třídíčů. Obsah amorfni fáze v odpadní křemelině je 39,16 %. Fotografie odpadní křemeliny z rastrovacího elektronového mikroskopu se nacházejí na Obr. 2. Vlevo lze spatřit shluky kaolinitu a vpravo schránky rozsivek.

Na Obr. 3 se nacházejí fotografie tablet pěnového skla vypálených na teploty 800 °C, 850 °C a 900 °C. Z hlediska pórovitosti se jako neoptimálnější jeví směs vypálená při 850 °C. Výsledky rentgenové difrakční analýzy pěnového skla vypáleného na tři různé teploty výpalu se nachází na Obr. 4. Jedinou krystalickou fází ve všech směsích je nefelín $\text{Na}_3\text{KAl}_4\text{Si}_4\text{O}_{16}$. Na Obr. 5 a 6 se nacházejí mikrofotografie z rastrovacího elektronového mikroskopu pěnových skel. Na Obr. 5 se nachází sada 3 snímků vnějšího povrchu pěnového skla při zvětšení zleva 200×, 2 000× a 15 000×. Na Obr. 6 se poté nachází sada 3 snímků vnitřní části póru pěnového skla při stejných zvětšeních.

Obr. 7 znázorňuje porovnání objemových hmotností pěnových skel připravených při laboratorní teplotě, sušením při 50 °C a 80 °C a třech různých teplotách výpalu 800 °C, 850 °C a 900 °C. Pěnová skla vypálená při 800 °C dosahovala nejvyšších hodnot objemových hmotností, ale na úkor porozity. Pěnová skla vypálená při 850 °C a 900 °C již měla optimální objemovou hmotnost a porozitu srovnatelnou s tepelnými izolacemi na bázi organických polymerů. Obr. 8 znázorňuje pevnost v tlaku pěnových skel. Nejvyšších hodnot dosahovala pěnová skla vypálená při 800 °C, což je dáno vyšší objemovou hmotností a porozitou těchto vzorků. Pevnost v tlaku pěnových skel vypálených při 850 °C a 900 °C je taktéž srovnatelná i vyšší než výrobky používané jako tepelná izolace na bázi organických polymerů.

6 ZÁVĚR

Cílem tohoto článku byla analýza odpadní křemeliny využitě jako vstupní surovina pro výrobu pěnového skla. Odpadní křemelina obsahovala jako majoritní krystalickou fázi kaolinit v množství téměř 60 % a amorfní fázi v množství 39 %. Analýza chemického složení to taktéž potvrdila. Anorganická pěnová skla byla vyrobena lisováním do tablet a vypálena pomocí práškové spékací metody na tři různé teploty výpalu – 800 °C, 850 °C a 900 °C. Rentgenovou difrakční analýzou bylo zjištěno že všechna pěnová skla jsou tvořena jedinou krystalickou fází – nefelinem. Z výsledků stanovení objemové hmotnosti a pevnosti v tlaku bylo zjištěno, že nejvyšších hodnot dosahovala pěnová skla vypálena při 800 °C, avšak pro účely využití tohoto anorganického pěnového skla jako tepelné izolace jsou vhodnější hodnoty objemových hmotností a pevností pěnových skel vypálených při 850 °C a 900 °C, jež jsou srovnatelné s výrobky tepelných izolací na bázi organických polymerů.

Poděkování

Tento příspěvek byl podpořen v rámci řešení juniorského grantu mezifakultního specifického výzkumu pod interní grantovou agenturou Vysokého učení technického v Brně s číslem FAST/FCH-J-21-7280 a názvem: Využití odpadní křemeliny jako sekundární suroviny pro výrobu moderních anorganických izolačních materiálů.

Použité zdroje

- [1] HARWOOD, D. M., J. P. SMOL a E. F. STOERMER. *Diatomite. The Diatoms*. Cambridge: Cambridge University Press, 2010, 570-574. ISBN 9780511763175. doi:10.1017/CBO9780511763175.034
- [2] *Diatomite Processing*. <https://www3.epa.gov/ttn/chief/ap42/ch11/final/c11s22.pdf>
- [3] IVANOV, S. Ě. a A. V. BELYAKOV. Diatomite and its applications. *Glass and Ceramics*. 2008, 65(1-2), 48-51. ISSN 0361-7610. doi:10.1007/s10717-008-9005-6
- [4] *Surovinové zdroje České republiky - nerostné suroviny 2019*. Dostupné z: <http://www.geology.cz/extranet/publikace/online/surovinove-zdroje/surovinove-zdroje-ceske-republiky-2019.pdf>
- [5] *Diatomite* [online]. Dostupné z: <https://pubs.usgs.gov/periodicals/mcs2021/mcs2021-diatomite.pdf>
- [6] SCHEFFLER, M. a P. COLOMBO. *Cellular Ceramics*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., 2005. ISBN 978-3-527-31320-4
- [7] MANEVICH, V. E. a K. Yu. SUBBOTIN. Foam glass and problems of energy conservation. *Glass and Ceramics*. 2008, 65(3-4), 105-108. ISSN 0361-7610. doi:10.1007/s10717-008-9026-1
- [8] *Foam Glass Market by Type (open cell and Closed Cell), Process (Physical and Chemical), Application (Building & Industrial Insulation and Chemical Processing Systems), End-Use Industry (Building & Construction and Industrial) - Global Forecast to 2024*. Dostupné z: <https://www.marketsandmarkets.com/Market-Reports/foam-glass-market-3506071.html>
- [9] KARANDASHOVA, N S, B M GOLTSMAN a E A YATSENKO. Analysis of Influence of Foaming Mixture Components on Structure and Properties of Foam Glass. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2017, 262. ISSN 1757-8981. doi:10.1088/1757-899X/262/1/012020
- [10] KHAMIDULINA, D D, S A NEKRASOVA a K M VORONIN. Foam Glass Production from Waste Glass by Compression. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2017, 262. ISSN 1757-8981. Dostupné z: doi:10.1088/1757-899X/262/1/012008
- [11] BAI, Jianguang, Xinghua YANG, Shaochun XU, Wenjia JING a Jianfeng YANG. Preparation of foam glass from waste glass and fly ash. *Materials Letters*. 2014, 136, 52-54. ISSN 0167577X. Dostupné z: doi:10.1016/j.matlet.2014.07.028
- [12] CHAKARTNARODOM, Parinya, Pitcharat INEURE, Shaochun XU, Wenjia JING a Jianfeng YANG. Foam Glass Development Using Glass Cullet and Fly Ash or Rice Husk Ash as the Raw Materials. *Key Eng. Mat.* 2014, 608, 73-78. ISSN 1662-9795. doi:10.4028/www.scientific.net/KEM.608.73
- [13] YE, Zhong Nan, Yong Wei WANG, Hao JIANG, Na LI a Shi Quan LIU. Foamed Glass-Ceramics Made from Red-Mud. *Key Engineering Materials*. 2013, 575-576, 461-464. ISSN 1662-9795. Dostupné z: doi:10.4028/www.scientific.net/KEM.575-576.461
- [14] YATSENKO, Elena A., B.M. GOLTSMAN a A.V. RYABOVA. Complex Protection of Pipelines Using Silicate Materials Based on Local Raw Materials of the Far East. In: *Materials Science Forum*. 2019, s. 46-52. ISSN 1662-9752. Dostupné z: doi:10.4028/www.scientific.net/MSF.945.46
- [15] YATSENKO, Elena A., Boris M. GOLTSMAN, Lyudmila V. KLIMOVA a Lyubov A. YATSENKO. Peculiarities of foam glass synthesis from natural silica-containing raw materials. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2020, s. 119-127. ISSN 1388-6150. doi:10.1007/s10973-020-10015-3