

Ing. Zdeněk F o r m á n e k CSc., VÚHU

Studie o možnosti úpravy a využití křemeliny z ložiska v komořanské oblasti

Úvod

Křemelina je hornina tvořená převážně opálovými schránkami rozsi-
vek (diatom).

Po chemické stránce se skládá hlavně z kysličníku křemičitého, ja-
ko nečistoty obsahuje kysličník hlinitý, železitý a vápenatý, v malém
množství alkálie, titan a další. Dále obsahuje také určité (někdy znač-
né) množství organických látek.

Je buď sypká, nebo částečně až zcela zpevněná, zpevnění bývá způ-
sobeno buď jílem, nebo křemitým tmelem, vytvořeným při diagenetických
pochodech.

Ložiska vznikají ve vodních pánvích sladkovodních i mořských s ní-
kým obsahem uhličitanu vápenatého, optimální podmínky jsou v chladněj-
ších vodách v blízkosti sopečných oblastí, kde popel dodává potřebné
anorganické látky.

Charakteristickou vlastností křemeliny je nízká objemová hmota,
která dosahuje u čistých křemelín ve vysušeném stavu až 200 kg/m^3 , a
velký specifický povrch.

Křemelina se používá v řadě průmyslových odvětví, kde se využívá
různých jejích vlastností. Nízké objemové tíhy se využívá ve staveb-
nictví při výrobě izolačních prvků a lehkých tvárníc, adsorpční schop-
nosti dané velkým specifickým povrchem v chemickém a potravinářském
průmyslu k filtraci, dále je křemelina vhodným plnidlem do pryže a pa-
píroviny a také dobrým brusným a leštícím materiálem.

Ložisek křemeliny na území ČSR je málo - po revizi v roce 1972
jsou vedena v evidenci pouze dvě - Borovany a Kučlín. Borovanské ložis-
ko je poměrně rozsáhlé s velkými zásobami suroviny, Kučlínské ložisko
je téměř vyčerpané. Borovanské ložisko tedy zůstává prakticky jako je-

diný perspektivní zdroj křemeliny v českých zemích, nabízí se proto otázka, zda by znovu neměla být prověřena možnost využití ložiska křemeliny v komořanské oblasti. Dalším důvodem pro tuto úvahu je rozvoj těžby komořanských velkolomů, které již značnou část ložiska odtěžily. Nedojde-li totiž v nejbližší době k rozhodnutí o předběžném odtěžení ložiska křemeliny, bude nutno počítat s tím, že i zbytek tohoto ložiska bude odtěžen při skrývce a znehodnocen.

Popis ložiska

Křemelinové ložisko v komořanské oblasti zaujímá zhruba rozlohu bývalého komořanského jezera (jedná se o tu část ložiska, která nebyla dosud odtěžena). Bazální hrubozrnné sedimenty zde přecházejí směrem vzhůru v jemné čisté písky až prach, které postupně nabývají příměsí křemeliny a poměrně ostře přecházejí do křemelinové vrstvy. Ve větší části ložiska tvoří křemelina jednu polohu, ve východní partii dvě polohy oddělené asi půl metru mocnou vrstvou písku.

Přechod křemeliny do nadloží je na většině území rovněž ostrý, pouze v jihozápadní části ložiska přechází čistá křemelina postupně do křemeliny silně znečištěné rašelinou až v souvislou vrstvu rašeliny o mocnosti až 3 m. Křemelina je uložena na štěrcích až píscích, jen místy jsou v podloží vyvinuty jíly, nadloží o mocnosti 0,3 až 1,4 m (ojetiněle více) je tvořeno ornici, místy hlínou, rašelinným bahnem nebo rašelinou.

Mocnost vrstvy křemeliny není stálá - vyloučíme-li tu partii ložiska, kde je mocnost menší než 0,4 m (která je pokládána za netěžitelnou), je její průměrná mocnost 0,62 m - pod průměrnou mocností nadloží 0,94 m.

Uložení křemeliny je generálně vodorovné, vlivem poddolování je však ložisko zprohýbáno, část je v propadlinách. V blízkosti velkolomu je zatrháno až do vzdálenosti 50 m od I. skrývkového řezu.

Důlní činnost ovlivnila i mocnost ložiska, jak příznivým způsobem (lokální zvětšení mocnosti v důsledku bočního tlaku výsypek), tak nepříznivě.

V důsledku dobré propustnosti nadloží je ložisko po většinu roku silně nasáklé povrchovou vodou. Vzhledem k tomu, že podloží je rovněž propustné, nebylo by odvodnění ložiska problémem.

Těžba křemeliny by však byla dosti obtížná z několika důvodů:

- 1/ Mocnost ložiska je malá a požadavky na čistotu materiálu vysoké, těžbu by bylo nutno vést velmi přesně, aby byla vytěžena surovina bez zbytečných ztrát a přitom nedošlo k jejímu znečištění přibráním nadloží nebo podloží (situace je ulehčena tím, že křemelina je od okolních vrstev makroskopicky dobře rozlišitelná).
- 2/ Únosnost nadloží i křemeliny je malá, nasazení těžních mechanismů by bylo obtížné.
- 3/ Deformace ložiska v důsledku poddolování.

Z uvedených důvodů vyplývá, že stupeň mechanizace těžby by nemohl být vysoký, v úvahu by připadala malá mechanizace, v obtížnějších partiích snad i ruční práce.

Zásoby křemeliny v komořanské oblasti byly v uplynulých letech počítány nebo odhadnuty vícekrát se značně rozdílnými výsledky - různí pracovníci uplatňovali různá kritéria pro bilančnost ložiska, průzkum nebyl dostatečně systematický a vzorky pro technologické zkoušky byly odebírány spíše nahodile a často bez dostatečné dokumentace. Probíhající důlní činnost způsobovala skutečný úbytek zásob v posledním období.

V roce 1958 byly zásoby v důlním poli dolu Obránců míru odhadnuty na 378 000 m³, v roce 1959 byl proveden výpočet pro celou oblast s výsledkem 2 165 000 m³, z toho 639 000 m³ bilančních, v roce 1961 byl výpočet upraven na 358 000 m³ s výhradou, že část těchto zásob nebude v důsledku porušení důlní činností těžitelná a naopak část zásob blokováných v této době Dřínovskou nádrží a rybníkem Teplákem bude výhledově uvolněna. Poslední odhad je k 1.1.1970 s výsledkem, že vytěžitelné zásoby tvoří 35 000 m³, v roce 1975 se počítá s uvolněním dalších 35 000 m³ a po roce 1985 70 000 m³.

Lze tedy konstatovat, že ložisko je v současné době z větší části blokováno a není ani dostatečně prozkoumáno, zejména z hlediska technologických vlastností. Detailnější průzkum bude umožněn až odvodněním Dřínovského jezera a vrtnými pracemi v této oblasti.

Při průzkumných pracích byly odebírány vzorky, které pak byly analyzovány s výsledky poněkud odlišnými, což mohlo být způsobeno jak změnami složení křemeliny místo od místa, tak různým způsobem odběru. Přes určité odchylky mají vzorky v podstatě stejné složení - nečistoty jsou tvořeny hlavně organickými látkami (20 - 30 %), z anorganických nečistot je na prvním místě Al_2O_3 (8 - 14 %), Fe_2O_3 (2 - 4 %), CaO a MgO (1 - 3,5 %), alkálie (0,5 - 1,5 %). Mineralogickým rozbořem byl nalezen na prvním místě křemen, živce (ortoklas a albit), muskovit a chloritizovaný biolit. Vzhledem k malým obsahům jílové složky nemohly být jílové minerály bezpečně identifikovány. Rovněž nebyly rozlišeny vlastní rozsivky od křemene (vzniklého diageneticky nebo připlaveného během sedimentace).

Byly odebírány rovněž vzorky pro poloprovozní zkoušky, kterými byla zkoumána vhodnost suroviny k isolačním účelům a zjištěno, že je vhodná pro plastické a zásypové izolace. Pro tvrzené a pálené izolace ani jako lehčivo při výrobě stavebních hmot se neosvědčila.

Byla ověřena také možnost úpravy komořanské křemeliny pro filtrační účely. Národní podnik Calofrig uvádí ve své zprávě z roku 1959, že výrobek byl podřadné kvality, naproti tomu ve zprávě z roku 1961 jsou uváděny příznivé výsledky.

Vzhledem k tomuto rozporu a také proto, že tehdy zkoušená surovina je již dnes odtěžena, bylo rozhodnuto, odebrat nové vzorky, na kterých bude vyzkoušena nová technologie čištění.

Experimentální část

Vzorek byl odebrán v místě, odkrytém skrývkou na dole Obránců míru v Komořanech.

Surovina má špinavě bílou barvu s hnědými skvrnami, projevuje slabou, vrstevnatou odlučnost, tlakem v prstech je možno ji s jistými ob-

tížeí rozdrtit. Vlhkost v přírodním stavu (vzorek odebrán za suchého letního počasí, vlhkost zjištěna sušením při 105 °C) byla 6,3 %.

Pro orientační posouzení kvality křemeliny byla provedena chemická analýza, jejíž výsledek je uveden v tabulce č. 1 (obsahy jsou přepočteny na vysušený vzorek).

Tabulka č. 1

Složka	Obsah %
SiO ₂	56,30
Al ₂ O ₃	8,11
Fe ₂ O ₃	2,01
TiO ₂	0,34
CaO	1,03
MgO	0,84
Na ₂ O	0,46
K ₂ O	1,01
SO ₃	1,12
Z.ž.	28,20
Anorganické nečistoty celkem	14,92

Rentgenografickou analýzou byl z nečistot zjištěn pouze kaolinit, linie ostatních složek nebyly pro nízký obsah identifikovatelné. Byly proto vzaty v úvahu ty minerály, které byly nalezeny optickým mikroskopem a mohly v podmínkách ložiska vzniknout. Jsou to živce, $KAlSi_3O_8$, $NaAlSi_3O_8$ a $CaAl_2Si_2O_8$, muskovit $KAl_2(Si_3AlO_{10})(OH)_2$, serpentín $Mg_6(Si_4O_{10})(OH)_8$, kaolinit $Al_2(Si_2O_5)(OH)_4$ a siderit $FeCO_3$. Množství organických látek bylo vypočteno ze ztráty žíháním odečtením ztrát odpovídajících uvedeným minerálům. Přepočtením na příslušné minerály byla získána orientační mineralogická analýza (tabulka č. 2). Význam této tabulky je jen hrubě orientační, protože se předpokládá přesně definované složení minerálů, bez isomorfii a produktů větrání, není možno uvažovat ani všechny možné přítomné minerály.

Tabulka č. 2

Minerál	Obsah % váhy
Křemen (schránky rozsivek)	45,3
Ortoklas + muskovit	7,8
Albit	4,3
Anortit	5,6
Kaolinit	12,3
Serpentin	2,3
Siderit	2,6
Organické látky	19,8

Jedná se tedy o křemelinu znečištěnou hlavně organickou hmotou a jílem - podle třídění n.p. Calofrig patří do třídy AC, kvalita 4.

Pro využití křemeliny k adsorpčním účelům je třeba odstranit nečistoty, zejména z pórů hmoty, aby došlo k uvolnění vnitřního povrchu a aktivních center.

Organické látky se odstraní celkem snadno vyžiháním, odstranění organických nečistot je obtížnější, protože při něm nesmí dojít ke korozi schránek rozsivek, která by způsobila podstatné snížení specifického povrchu částic. Z tohoto důvodu není možno odstranit nečistoty alkaliemi, v úvahu připadá extrakce silnými kyselinami - jako nejlépejší a nejdostupnější byla zvolena kyselina solná, běžně používaná k podobným účelům.

Volba podmínek extrakce je důležitou ekonomickou otázkou, protože příliš mírné podmínky by nevedly k cíli, příliš drastické by byly zbytečně náročné na aparaturu, suroviny i energii a proto příliš drahé.

Z toho důvodu byla provedena řada pokusů s extrakcí křemeliny kyselinou solnou za různých podmínek.

V první serii pokusů byla surovina extrahována 37 %ní kyselinou solnou za studena po dobu 2 a 24 hodin, pak odfiltrována, vyžihána při

700 ° a zanalyzována, pro posouzení produktu jako adsorbentu byl stanoven specifický povrch. Výsledky jsou uvedeny v tabulce č. 3.

Tabulka č. 3

Složka	Doba extrakce		
	0	2 hodiny	24 hodin
SiO ₂	78,70 %	84,20 %	86,90 %
Al ₂ O ₃	11,30 %	9,70 %	8,15 %
Fe ₂ O ₃	3,59 %	2,00 %	1,67 %
TiO ₂	0,47 %	0,42 %	0,39 %
CaO	1,43 %	0,16 %	0,14 %
MgO	1,17 %	0,46 %	0,40 %
Na ₂ O	0,64 %	0,53 %	0,51 %
K ₂ O	1,40 %	1,40 %	1,33 %
SO ₃	1,56 %	0,92 %	0,43 %
Nečistoty celkem	21,56 %	15,59 %	13,02 %
Specifický povrch	10,0 m ² /g	13,2 m ² /g	13,6 m ² /g

Účinnost extrakce byla malá - i když došlo ke snížení obsahu nečistot na 60 %, specifický povrch se zvětšil jen nepatrně, nečistoty z pórů nebyly zřejmě odstraněny.

Bylo proto zřejmé, že pro účinnější extrakci bude nutno pracovat za zvýšené teploty - buď vařit surovinu s azeotropickou kyselinou solnou (20,3 %) za atmosférického tlaku, nebo v autoklávu za zvýšeného tlaku, pak je možno použít koncentrované kyseliny solné.

Byly vyzkoušeny obě varianty: při první byla křemelina vařena pod zpětným chladičem s 20 %ní kyselinou solnou po dobu 2, 5 a 8 hodin, při druhé zahřívána v teflonovém autoklávu s 37 %ní kyselinou solnou po dobu 2 a 8 hodin při 90 °C a po dobu 2 hodin při 250 °C. Dávkování bylo vždy 30 ml kyseliny na 10 g křemeliny. Po skončení extrakce byl produkt ochlazen, zfiltrován, promyt, vyžihán a analyzován. Výsledky jsou v tabulkách č. 4 a 5.

Tabulka č. 4

Složka	Doba varu s 20 %ní HCl (hodin)		
	2	5	8
SiO ₂	91,76 %	92,80 %	93,94 %
Al ₂ O ₃	5,40 %	4,27 %	3,55 %
Fe ₂ O ₃	0,44 %	0,29 %	0,19 %
TiO ₂	0,37 %	0,35 %	0,27 %
CaO	0,29 %	0,17 %	0,15 %
MgO	0,17 %	0,15 %	0,15 %
Na ₂ O	0,56 %	0,55 %	0,56 %
K ₂ O	1,08 %	1,00 %	0,86 %
SO ₃	stopy	stopy	stopy
Nečistoty celkem	8,21 %	6,78 %	5,70 %
Specifický povrch	13,6 m ² /g	15,8 m ² /g	20,0 m ² /g

Tabulka č. 5

Složka	Podmínky extrakce		
	2 hod/90°C	8 hod/90°C	2 hod/250°C
SiO ₂	80,02 %	89,84 %	94,48 %
Al ₂ O ₃	8,25 %	6,40 %	2,84 %
Fe ₂ O ₃	1,07 %	0,69 %	0,33 %
TiO ₂	0,41 %	0,34 %	0,35 %
CaO	0,16 %	0,16 %	0,20 %
MgO	0,39 %	0,23 %	0,29 %
Na ₂ O	0,54 %	0,53 %	0,46 %
K ₂ O	1,30 %	1,19 %	0,81 %
SO ₃	0,68 %	0,21 %	stopy
Nečistoty celkem	12,80 %	9,75 %	5,28 %
Specifický povrch	10,6 m ² /g	14,3 m ² /g	36,5 m ² /g

Z výsledků vyplývá, že zahřívání surové křemeliny s 37 %ní HCl na 90 °C je málo účinné, var s 20 %ní HCl, snižuje množství nečistot a zvyšuje specifický povrch dosti podstatně. Nejúčinnější je zahřívání s 37 %ní HCl na 250 °C, při kterém se získá nejčistiší produkt se specifickým povrchem více než trojnásobným proti původní surové křemelině. Navíc, produkt vařený a zahříváný v autoklávu na 250 °C se velmi dobře filtroval.

Vzhledem k tomu, že popsaná technologie je dosti náročná, byl hledán způsob, jak zvýšit účinnost rozkladu minerálu kyselinami.

Působením teplot 600 - 700 °C se jílové minerály rozloží za vzniku tak zvaného rozpustného anhydridu, který se rozpouští v kyselinách, siderit se oxiduje na kysličník železitý, organická hmota shoří a z jejích organických složek zůstane popel ve formě kysličníků. Množství suroviny se zmenší o ztrátu žháním (asi 30 %). Teplota 750 °C nesmí být přitom překročena, aby nedošlo k rekrystalizaci nečistot, které by se staly opět nerozpustnými.

Pro další pokusy byla křemelina žhána v porculánové misce v muflové peci po 2 hodiny při 650 - 700 °C, pak promíchána a znovu žhána další 2 hodiny. Vyžíhaná surovina pak byla extrahována kyselinou solnou 37 %ní po dobu 1, 2 a 4 hodin za studena, varem s 20 %ní kyselinou po dobu 0,5, 1, 2 a 4 hodiny a zahříváním v autoklávu s 37 %ní kyselinou na 250 °C po dobu 0,5 a 2 hodiny. Ve všech případech byly dávkovány tři díly (objemové) kyseliny na jeden díl (váhový) křemeliny. Výsledky jsou uvedeny v tabulkách č. 6, 7 a 8.

Tabulka č. 6

Složka	Doba extrakce 37 %ní HCl za studena		
	1 hod	2 hod	4 hod
SiO ₂	83,02 %	84,39 %	86,32 %
Al ₂ O ₃	10,23 %	9,25 %	8,56 %
Fe ₂ O ₃	2,49 %	1,86 %	1,62 %
TiO ₂	0,45 %	0,45 %	0,44 %

CaO	0,16 %	0,15 %	0,15 %
MgO	0,69 %	0,56 %	0,48 %
Na ₂ O	0,43 %	0,40 %	0,40 %
K ₂ O	1,42 %	1,36 %	1,21 %
SO ₃	0,85 %	0,76 %	0,52 %
Nečistoty celkem	16,72 %	14,79 %	13,40 %
Specifický povrch	12,4 m ² /g	13,3 m ² /g	13,5 m ² /g

Tabulka č. 7

Složka	Doba extrakce 20 %ní HCl za varu			
	0,5 hod	1 hod	2 hod	4 hod
SiO ₂	91,80 %	93,26 %	94,38 %	95,21 %
Al ₂ O ₃	4,95 %	4,02 %	3,23 %	2,64 %
Fe ₂ O ₃	0,72 %	0,56 %	0,38 %	0,29 %
TiO ₂	0,44 %	0,42 %	0,43 %	0,41 %
CaO	0,12 %	0,14 %	0,11 %	0,12 %
MgO	0,16 %	0,12 %	0,09 %	0,06 %
Na ₂ O	0,39 %	0,38 %	0,36 %	0,36 %
K ₂ O	1,00 %	0,92 %	0,76 %	0,63 %
SO ₃	0,12 %	stopy	stopy	stopy
Nečistoty celkem	7,80 %	6,56 %	5,36 %	4,51 %
Specifický povrch	50,0 m ² /g	45,0 m ² /g	48,0 m ² /g	42,5 m ² /g

Tabulka č. 8

Složka	Doba extrakce 37 %ní HCl při 250 °C	
	0,5 hod	2 hod
SiO ₂	96,32 %	96,68 %
Al ₂ O ₃	1,98 %	1,92 %
Fe ₂ O ₃	0,13 %	0,09 %

TiO ₂	0,13 %	0,01 %
CaO	0,12 %	0,13 %
MgO	0,06 %	0,05 %
Na ₂ O	0,34	0,35 %
K ₂ O	0,62 %	0,60 %
SO ₃	stopy	stopy
Nečistoty celkem	3,38 %	3,15 %
Specifický povrch	30,5 m ² /g	28,6 m ² /g

Účinnost všech metod extrakce se tedy předběžným žiháním suroviny zvýšila - u extrakce za studena nedostatečně, u extrakce varem a zahříváním v autoklávu podstatně. Přitom došlo i k sensibilaci schránek rozsivek - prodlouženou extrakcí varem se již znatelně zmenšuje specifický povrch, extrakcí v autoklávu dosti značně.

Množství nečistot se markantně snižuje, při většině průmyslových aplikací by však byl patrně kladen větší důraz na specifický povrch.

Závěr

Z provedených pokusů je zřejmé, že extrakcí komořanské křemeliny kyselinou solnou za varu po předběžném vyžhání při 700 °C lze získat produkt vysoké čistoty a specifického povrchu (dosažení maximální čistoty je na úkor specifického povrchu), vhodný pro filtrační účely nebo jako nosič katalyzátorů. Definitivní rozhodnutí by dal poloprovozní pokus, protože pro uvedené účely je nutné ještě splnění dalších kritérií (odolnost tablet proti oděru, velikost a tvar rozsivek). Technologie úpravy není složitější ani nákladnější než u suroviny z jiných ložisek.

Problém využití křemeliny z komořanského ložiska je tedy otázkou technologie a ekonomiky těžby. Chemická úprava pro chemický a potravinářský průmysl je ekonomicky řešitelná, náklady na úpravu jsou podstatně nižší než cena produktu (20 - 40 Kčs/kg).

Literatura

- Babčan J. - Termický rozklad minerálů s kaolinitovou strukturou a nové experimentální poznatky, Silikáty 6, 335 (1962)
- Bárta R. - Oceňme lépe naši křemelinu, Stavivo 28, 33 (1950)
- Duda S. - Oponentský posudek k úkolu "Výzkum a vývoj technologie zpracování diatomitu," Borovany 1971
- Jelínek J. - Kadlec J. -
Regulace porozity a mechanické pevnosti tvarovaných křemelinových katalyzátorových nosičů, Chemický průmysl 15, 525 (1965)
- Pekárek O. - Vyhodnocení ložiska křemeliny v oblasti SHR, Sdružení SHD, 1959
- Polák A. - Nerudné nerostné suroviny, ÚGÚ Praha, 1965
- Řeháková Z. - Babčan J. - Rosenkranz O. - Lomozová V.
Zpráva o výzkumu křemeliny z oblasti komořanských velkolomů, ÚNS Kutná Hora, ÚGÚ Praha, 1961
- Výzkumné pracoviště n. p. Calofrig Borovany - Zhodnocení surovin z SHR, Borovany, 1959
- " - Využití nadložních křemelin z dolů SHR, 1959
 - " - Technologický výzkum křemeliny z oblasti komořanských velkodolů, 1961.

S h r n u t í

Studie o možnosti úpravy a využití křemeliny z ložiska v komořanské oblasti

V článku je řešena problematika možností úpravy komořanské křemeliny pro využití v chemickém a potravinářském průmyslu. Bylo zjištěno, že vyžiháním suroviny při 600 - 700°C a extrakcí kyselinou solnou za horka se získá produkt o vysoké čistotě se specifickým povrchem až 50 m² na gram, vhodný pro filtrační účely nebo jako nosič katalyzátorů.