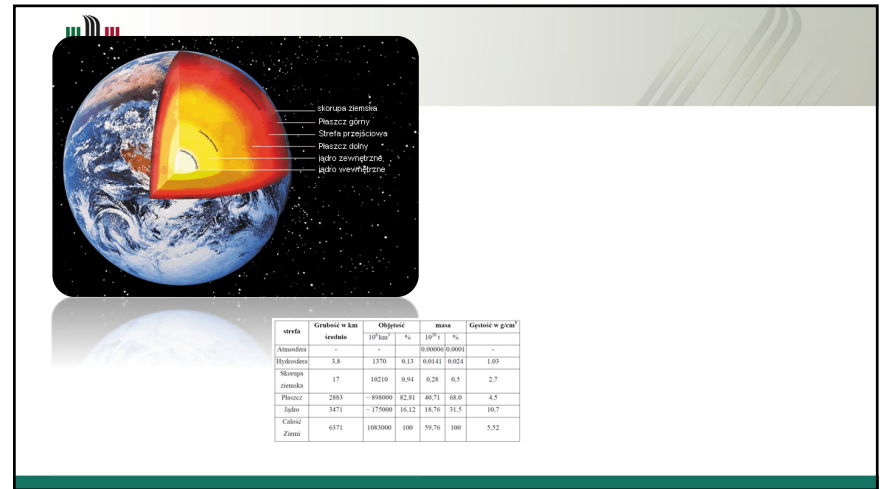


Materiały ceramiczne

„Wybrane „ surowce ceramiczne

Dr hab. inż. Magdalena SZUMERA, prof. AGH
mszumera@agh.edu.pl

1



2



Podstawowe pojęcia i definicje

3



Elementy MINERALOGII Podstawowe definicje

MINERAŁ

- rodzima faza krystaliczna powstała w wyniku procesów geologicznych lub kosmologicznych i stanowiąca składnik skorupy ziemskiej.
- Nie objęte powyższą definicją składniki Ziemi i innych ciał kosmicznych, tj. bezpostaciowe ciała stałe, ciekłe i gazowe, nazywamy **substancjami mineralnymi**.

• KRYSZTAŁ

- ciało krystaliczne, które wykazuje prawidłową, wielościenną postać zewnętrzną samorzutnie wykształconą.

CIAŁO KRYSZTAŁICZNE

- ciało jednorodne i anizotropowe pod względem co najmniej jednej właściwości.

4



Elementy MINERALOGII Podstawowe definicje

SKAŁA

- rodzimy utwór wielomineralny, rzadziej monomineralny, powstały w wyniku działania procesów geologicznych i stanowiący geologicznie wyodrębnioną jednostkę strukturalną skorupy ziemskiej.

- KOPALINA = MINERAŁY i SKAŁY UŻYTECZNE = KOPALINY UŻYTECZNE**
- minerały i skały przydatne do technicznego wykorzystania.

ZŁOŻE KOPALINY (w skrócie ZŁOŻE)

- naturalne nagromadzenie minerałów, skał oraz innych substancji stałych, gazowych i ciekłych, których wydobywanie może przynieść korzyść gospodarczą.

Graniczne wartości parametrów definiujących złożo = kryteria bilansowości

5



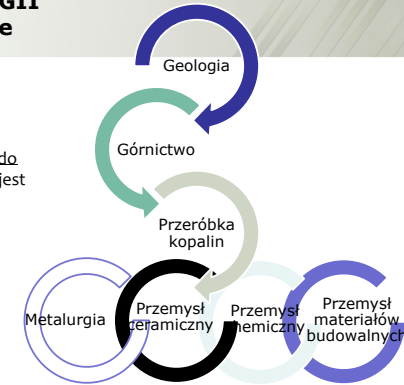
Elementy MINERALOGII Podstawowe definicje

UROBEK (NIESORT) GÓRNICZY

- w większości przypadków nie nadaje się do bezpośredniego wykorzystania. Na ogół jest on przerabiany w zakładach przeróbki kopalin.

SUROWCE MINERALNE

- Finalnymi produktami zakładów przeróbki kopalin są **SUROWCE MINERALNE**



6

Mineralne surowce odpadowe

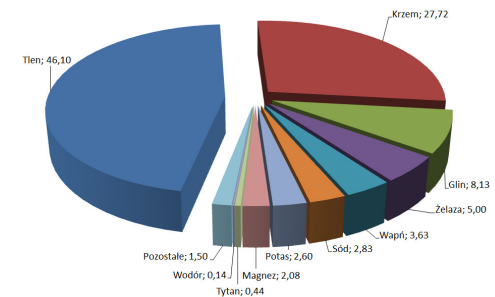
Pochodzą one z:

- górnictwa i przeróbki kopalin,
- elektrowni, elektrociepłowni i ciepłowni,
- hutnictwa żelaza i metali nieżelaznych,
- przemysłu chemicznego.

7



Rozpowszechnienie niektórych pierwiastków w skorupie ziemskiej, %



8

- Minerale tworzące skały.

! Minerale główne są najważniejszymi, podstawowymi składnikami wszystkich skał magmowych; wskutek znacznej przewagi ilościowej decydują one o systematycznej przynależności danej skały.

! Minerale pomocnicze są pospolite we wszystkich skałach, lecz występują w bardzo małych ilościach; wskutek tego nie mają one wpływu na klasyfikację skał.

! Minerale akcesoryczne pojawiają się sporadycznie w niektórych typach skał, a więc także nie mają zasadniczego znaczenia dla klasyfikacji; w przeciwieństwie do minerałów pomocniczych mogą one jednak wystąpić w znacznych ilościach i wtedy stają się podstawą wydzielenia pewnych szczególnych odmian skał.

9

Sposoby powstawania minerałów w przyrodzie

MINERAŁY PIERWOTNE

MINERAŁY WTÓRNE

1. **Wzajemne łączenie się wolnych atomów, jonów lub związków gazowych i tworzenie przez nie określonego ciała krystalicznego.**
 - a. Krystalizacja z naturalnego stopu ziemskiego
 - b. Krystalizacja z roztworu
 - c. Krystalizacja poprzez sublimację
 - d. Krystalizacja w wyniku reakcji wymiennych między ciałami gazowymi
2. **Przemiana minerałów już wcześniej istniejących.**
 - a. Przemiany natury chemicznej, reakcje wymiany – zmiana składu chemicznego
 - b. Pseudomorfozy (zachowana zostaje zewnętrzna postać geometryczna kryształów minerału pierwotnego)
3. **Minerały powstające za pośrednictwem organizmów żywych.**

10

SKAŁY – źródło SUROWCÓW CERAMICZNYCH

Skały MAGMOWE

- Skały głębinowe:
 - Granity
 - Leukogranity
 - Gabra
 - Syenity
 - Perydotyty
- Skały wylewne:
 - Porfiry
 - Bazalty
 - Melafiry

Skały METAMORFICZNE

- Kwarcyty
- Serpentynty
- Marmury
- Łupki krystaliczne

Skały OSADOWE

- Pochodzenia chemicznego**
Pochodzenia organogenicznego
- Skały krzemionkowe
 - Skały ilaste
 - Skały wapniowe
 - Skały magnezowe
 - Skały glinowe, glino-krzemianowe (bogate w alkalia)
 - Skały cyrkonowe

11

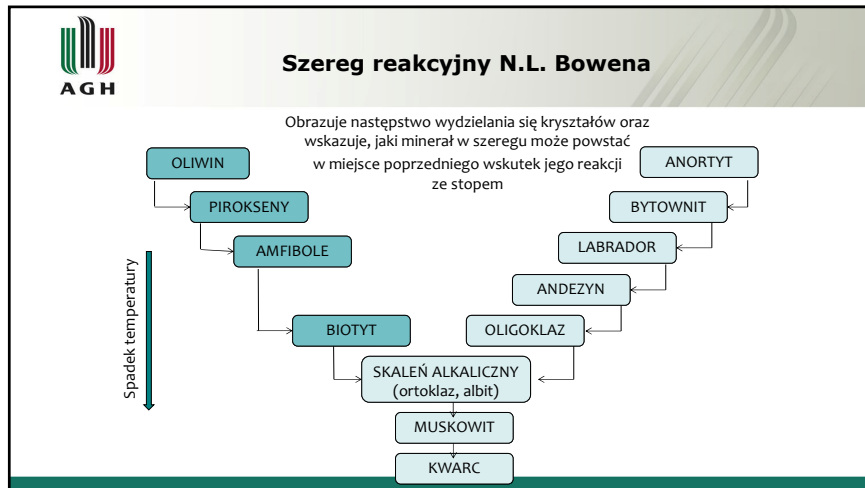
Procesy magmowe

! Zdolność do INTRUZJI

↓
Zależnie od głębokości i warunków stygnięcia i krzepnięcia magmy

- | | | |
|--------------------------------|---|---|
| Bazalt,
Melafir,
Porfir | } | 1. Skały WULKANICZNE = WYLEWNE |
| | | – Zakrzepnięcie magmy po jej dotarciu na powierzchnię Ziemi (lawą) |
| Diabaz,
Porfir | } | 2. Skały SUBWULKANICZNE |
| | | – Zakrzepnięcie magmy blisko powierzchni Ziemi lecz do niej nie dotarła |
| Pegmatyt,
Porfir,
Diabaz | } | 3. Skały HIPABISALNE = ŻYŁOWE |
| | | – Zakrzepnięcie magmy na średnich głębokościach |
| Granit,
Syenit,
Gabro | } | 4. Skały GŁĘBINOWE = PLUTONICZNE |
| | | – Zastyganie magmy na znacznych głębokościach |

12



13

Powstawanie skał OSADOWYCH

Skały OSADOWE powstają w wyniku OSADZANIA i NAGROMADZENIA na powierzchni Ziemi produktów pochodzących z rozkruszania, przeobrażenia lub rozpuszczania pierwotnych skał.

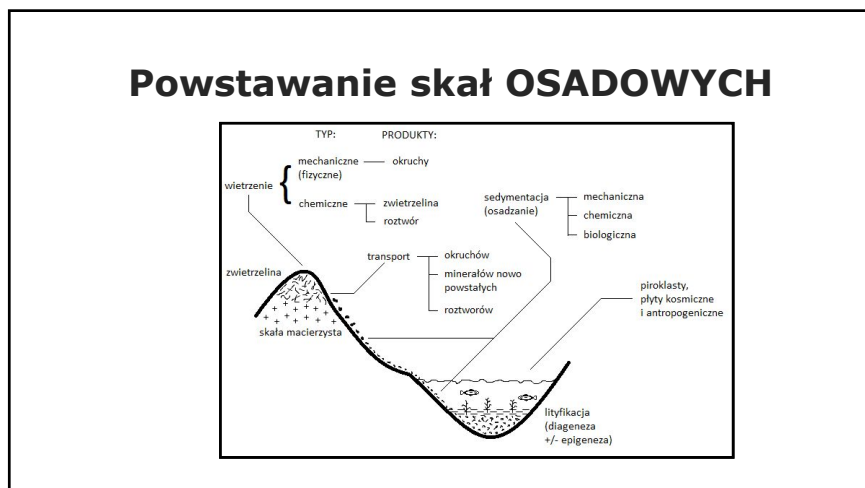
Skład mineralny:

- Minerale wydzielone ze skał starszych
- Bezpostaciowe substancje mineralne
- Produkty krystalizacji bezpostaciowych substancji mineralnych
- Zmineralizowane szczątki organiczne

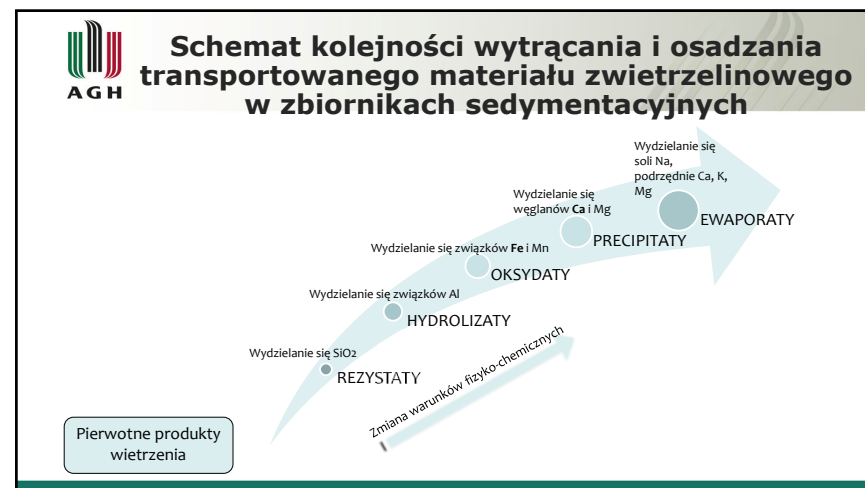
Fizykochemiczne warunki ich powstawania:

- Zmienne ilości opadów atmosferycznych
- Zróżnicowany stosunek opadów do parowania
- Wahania temperatury
- Zmienne stężenie jonów wodorowych (pH) itp.

14



15



16

Najważniejsze grupy surowców ceramicznych

- surowce krzemionkowe – zasobne w SiO_2 ,
- surowce ilaste – zasobne w SiO_2 i Al_2O_3 ,
- surowce glinowe, glinokrzemianowe i alkaliczne – zasobne w Al_2O_3 ,
- surowce wapniowe – zasobne w CaO ,
- surowce magnezowe – zasobne w MgO ,
- surowce cyrkonowe – zasobne ZrO_2

21

Surowce Krzemionkowe

Zwięzłe

- kwarc żyłowy
- kwarcyty
- łupki kwarcytowe
- chalcedonity
- diatomity
- krzemienie

Luźne

- piaski kwarcowe

22

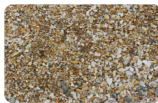


Surowce krzemionkowe luźne Piaski kwarcowe

Luźne skały osadowe złożone z ziaren minerałów odpornych na wietrzenie (0,1 – 2,0 mm).

W zależności od dominującego w składzie minerału wyróżniamy piaski:

- kwarcowe



- monacytowe
- magnetytowe
- granatowe



23



Surowce krzemionkowe luźne Piaski kwarcowe

- piaski **kwarcowe** - sedymenty eoliczne, rzeczne i morskie, SiO_2 ~92%, znaczne ilości tlenków barwiących – piaski budowlane, formierskie:
 - piaski **arkozowe** – dodatek: skalenie alkaliczne
 - piaski **szarogłazowe** – dodatek: minerały ilaste, okruchy skalne, miki.
 - piaski **kaolinowe (porcelanowe)** - znaczna zawartość kaolinitu (pow. 25%wag.)
 - piaski **kwarcowo-wapienne (muszlowe)** - zawierające ziarna kwarcu i fragmenty muszli, powstają w klimacie ciepłym i tropikalnym
- piaski **szklarskie** - niemal monomineralne piaski kwarcowe, mogą zawierać pewne ilości minerałów ilastych i ciężkich

Szerokie spektrum zastosowania:

piaski budowlane, do betonu komórkowego, do wyrobów wapienno-piaskowych, piaski posadzkowe, formierskie, szklarskie, do produkcji mączki kwarcowej dla ceramiki, do filtracji wody itd.

24



Piaski szklarskie - piaski kwarcowe najwyższej jakości

- Produkty wietrzenia skał magmowych i metamorficznych zasobnych w kwarc, do ich powstania niezbędne są czynniki chemiczne powodujące rozkład innych minerałów skałotwórczych
- **Produkowane** z piasków kwarcowych o wybitnie wysokiej zaw. SiO₂ oraz nieznacznym udziale tl. barwiących (**głównie Fe₂O₃ i TiO₂**), i innych składników (Al₂O₃, CaO, K₂O, Na₂O).
- Nie wykorzystywane w stanie surowym (wprost ze złoża), ale dopiero po **wzbogaceniu** różnymi metodami (**płukanie, flotacja, separacja magnet., trawienie chem.** itd.)

25



Piaski szklarskie – parametry / wymagania

Klasa	SiO ₂ % min	Fe ₂ O ₃ % max	TiO ₂ % max	Al ₂ O ₃ % max
Sp	99,5	0,006	0,02	0,15
1	99,5	0,010	0,02	0,20
1a	99,4	0,015	0,03	0,30
2	99,3	0,020	0,05	0,40
3	98,5	0,030	0,08	0,80
4	98,5	0,050	0,080	0,80
5	97,5	0,080	0,100	0,80
6	95,0	1,000	0,200	3,50

26



Tlenki barwiące (Fe₂O₃, TiO₂) mogą występować jako:

- samodzielne ziarna tlenków i wodorotlenków żelaza (pon. 0,06 mm)
- tlenki i wodorotlenki żelaza tworzące otoczki na powierzchni ziaren kwarcu lub wypełniające szczeliny spękań tych ziaren,
- składniki chemiczne minerałów ilastych, minerałów ciężkich, wrostków innych minerałów w ziarnach kwarcu, mik i skaleni stanowiących relikty skał macierzystych.

27



Minerały ciężkie

Są minerałami allogenicznymi o **gęstości > 3,0 g/cm³**, odpornymi na transport i wietrzenie.

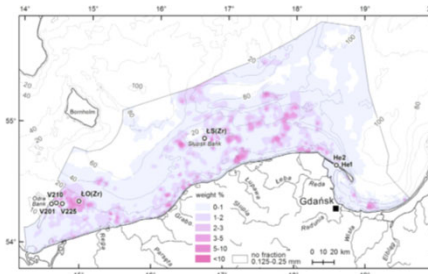
Najczęściej występującymi w piaskach szklarskich minerałami ciężkimi są:

- **cyrkon**, rutyl (anataz, brookit),
- minerały grupy andaluzytu,
- fosforanowe minerały pierwiastków ziem rzadkich (monacyt),
- granaty, magnetyt, ilmenit oraz - niekiedy - biotyt, pirokseny i amfibole.

28

Minerał	Skład chemiczny	Ciepota właściwa (g/cm ³)	Wykorzystanie
Amfibole (grupa)	zmienny	2,9-3,4	Ważny skałotwórczy, kamienie ozdobne
Anhydryt	CaSO ₄	2,9-3,0	Surowiec mineralny
Apatyt	Ca ₅ (PO ₄) ₃ (OH,F,Cl)	3,1-3,2	Surowiec chemiczny, nawozy
Baryt	BaSO ₄	4,5	Surowiec mineralny, zagęszczacz
Cyrkon	Zr(SiO ₄)	4,5-4,7	Źródła Zr i Hf. Surowiec materiałów ogniotwórczych i odlewniczy. Kamień ozdobny
Diamant	C	3,5	Jubilsterwo, materiały ścieme
Fluoryt	CaF ₂	3,1-3,2	Surowiec chemiczny
Granaty (grupa)	(Mg, Fe, Mn, Ca) ₃ (Al, Fe, Cr, Mn, Ti) ₂ (SiO ₄) ₃	3,2-4,4	Kamienie ozdobne
Ilmenit	FeTiO ₂	4,5-5,0	Ruda Ti, surowiec chemiczny, pigment do farb
Kaszyteryt	SnO ₂	6,8-7,1	Ruda Sn
Korund	Al ₂ O ₃	3,9-4,1	Surowiec ścienny
Magnetyt	Fe ₃ O ₄	5,2	Ruda Fe
Monacyt	(Ce,La,Y,Th,U,Ca)(PO ₄)	4,8-5,5	Kopalina surowców ziem rzadkich, katalizator w przemyśle naftowym
Oliwiny (grupa)	(Fe, Mg) ₂ (SiO ₄)	3,3-4,2	Surowiec odlewniczy i materiałów ogniotwórczych
Pirokseny (grupa)	zmienny	3,2-3,5	Ważny skałotwórczy
Piryty	FeS ₂	5,0-5,2	Surowiec chemiczny
Platyna rodzima	Pt	14-19	Kruszce
Rutyl	TiO ₂	4,2-5,5	Surowiec chemiczny, pigment do farb
Sillimanit	Al ₂ (O)(SiO ₄)	3,2	Surowiec materiałów ogniotwórczych
Srebro rodzime	Ag	9,6-12	Kruszce
Syderyt	FeCO ₃	3,7-3,9	Ruda żelaza
Topaz	Al ₂ (F,OH) ₂ (SiO ₄)	3,5-3,6	Surowiec ścienny, kamień ozdobny
Turmaliny (grupa)	zmienny	3-3,25	Kamień ozdobny
Tytan	Ti	3,4-3,6	Ruda Ti
Złoto rodzime	Au	15-19,3	Jubilsterwo, elektronika

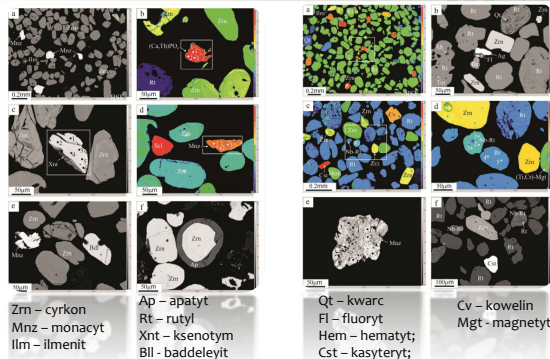
Lokalizacja próbek pobranych do analiz na tle mapy zawartości minerałów ciężkich w powierzchniowej warstwie piasków (frakcja 0,125–0,25 mm) w polskich obszarach morskich



W koncentracji cyrkonowym z piasków Ławicy Odrzanej zawartość REE wynosi:
Ce – 3,9 g/kg; La – 1,9 g/kg;
Nd – 1,7 g/kg;
Pd, Y, Gd, Sa w zakresie 0.5 do 0.2 g/kg,

W koncentracji cyrkonowym z piasków Ławicy Słupskiej stwierdzono Ce – 3,9 g/kg;
La – 1,9 g/kg; Nd – 0,96 g/kg.

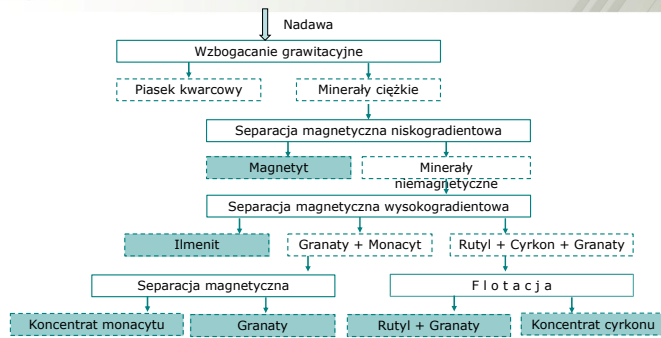
Koncentrat minerałów ciężkich z Ławicy Odrzanej (L) i Ławicy Słupskiej (P)



Podatność magnetyczna minerałów

- silnie magnetyczne
 - np. magnetyt
- średnio magnetyczne
 - np. syderyt, ilmenit, hematyt, granaty, ksenotym
- słabo magnetyczne
 - np. limonit, monacyt, piryty
- niemagnetyczne
 - np. kwarc, kalcyt, skalenie, gips, cyrkon, rutyl.

Schemat wzbogacania piasków morskich



33

Możliwości zastosowania minerałów użytecznych z zatoki pomorskiej:

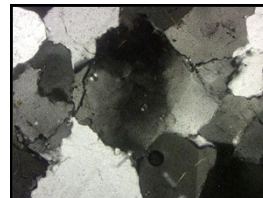
Do produkcji:
 produkcji pigmentów i powłok,
 stali o podwyższonej wytrzymałości,
 w inżynierii biomedycznej,
 w przemyśle ceramicznym i szklarskim,
 w energetyce atomowej oraz
 przy produkcji materiału ściernego i włókien.

Pozostałe po separacji minerałów ciężkich **piaski kwarcowe** mogłyby znaleźć zastosowanie:
 w przemyśle szklarskim i budowlanym oraz
 w produkcji mas formierskich.

34

Surowce krzemionkowe związane Kwarcyty

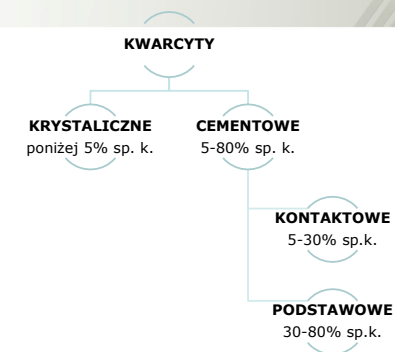
Petrograficzna nazwa kwarcyty odnosi się do metamorficznych skał krzemionkowych scementowanych spoiwem krzemionkowym, zbudowanych niemal wyłącznie z kwarcu.



W technice tym samym określeniu obejmuje się **wszystkie** skały wybitnie zasobne w SiO_2 , które są przydatne do produkcji **krzemionkowych materiałów ogniotrwałych** (np. komory koksownicze).

35

Podział kwarcytów ze względu na ich strukturę



36



Surowce krzemionkowe związłe Kwarcyty Charakterystyka technologiczna

Gęstość poszczególnych odmian krystalicznych SiO₂

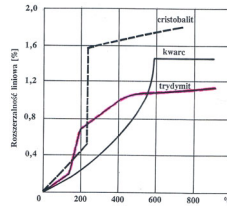
Odmiana wysokotemperaturowa

Nazwa	Gęstość, g/cm ³
α-cristobalit	2,21-2,23
α-trydymit	2,23
α-kwarc	2,51-2,53

Odmiana niskotemperaturowa

Nazwa	Gęstość, g/cm ³
β-cristobalit	2,32
β-trydymit	2,26-2,28
γ-trydymit	2,27
β-kwarc	2,65

Aby ograniczyć zmiany objętości w przewidywanych temperaturach należy dążyć do maksymalnego przekształcenia ODMIAN KRZEMIONKI W **TRYDYMIT**



Rozszerzalność liniowa kwarcu, trydymitu i cristobalitu w czasie ogrzewania (wg. Otrowski, Drożdż)

37



Surowce krzemionkowe związłe Kwarc żyłowy

Skała pochodzenia hydrotermalnego, mleczno-biała, o niskiej zawartości tlenków barwiących (0,02% Fe₂O₃, 0,01% TiO₂).

Stanowi wypełnienie warstw przecinających masywy skalne – w postaci żył

Zastosowanie w przemyśle:

- ceramicznym (produkcja i zdobienia ceramiki szlachetnej, użytkowej i technicznej - porcelana, porcelit),
- materiałów ogniotrwałych,
- emalierskim i hutniczym,

- a najczystsze odmiany w przemyśle:
- szklarskim (szkło szlachetne),
 - chemicznym i elektrotechnicznym.

Skład tlenkowy	Zawartość, % wag.
SiO ₂	≥ 99
Al ₂ O ₃	< 0,25
Fe ₂ O ₃	≤ 0,05
TiO ₂	≤ 0,02

38



Surowce Gliny-krzemianowe zasobne w alkalia

39



Surowce skaleniowe

- To ważne i najczęściej stosowane w przemyśle ceramicznym surowce zasobne w **alkalia** (Na₂O i K₂O)

Skalenie potasowe

(ortoklaz, mikroklin, sanidyn, adular)

Skalenie sodowo-wapniowe = plagioklasy

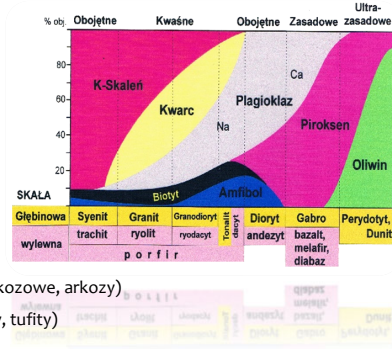
(r-r stały: albit-anortyt)

Źródłem surowców skaleniowych mogą być skały pochodzenia **magmowego** i **metamorficznego**, jak też **osadowego**.

40

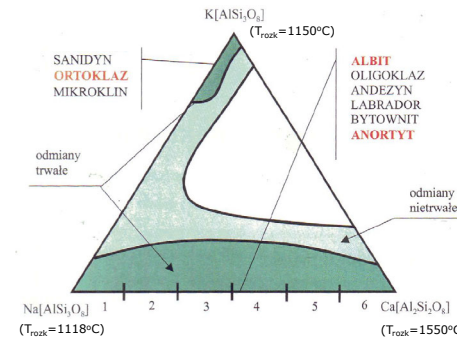
Źródła surowców skaleniowych

- **Skąły pochodzenia magmowego:**
 - **głębiniowe** (leukogranity, granity, syenity) i
 - **wylewne** (ryolity = porfiry kwarcowe)
- **Skąły etapu pomagmowego** (pegmatyty granitowe)
- **Skąły pochodzenia osadowego** (piaskowce arkozowe, arkozy)
 - **Skąły pochodzenia piroklastycznego** (tufy, tufity)



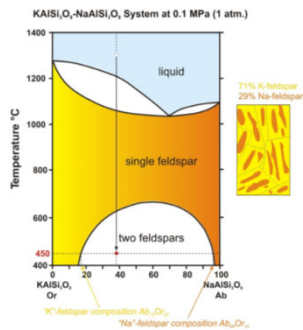
41

Układ trójskładnikowy K[AlSi₃O₈] - Na[AlSi₃O₈] - Ca[Al₂Si₂O₈]

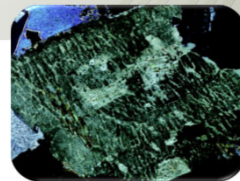


42

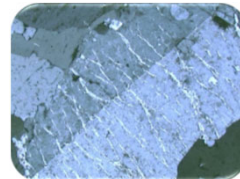
Pertyty i antypertyty



XP



XP



43

Surowce skaleniowe

Główni odbiorcy:

1. **Przemysł ceramiczny**
 - Przemysł płytek ceramicznych
 - Przemysł elektrotechniczny
 - Przemysł emalierski
 - Przemysł materiałów ogniotrwałych
2. **Przemysł szklarski**
 - Szkło płaskie, opakowania szklane, szkło gospodarcze, szkło oświetleniowe
 - Szkło specjalne: laboratoryjne, reflektorowego

Jakość oceniana jest:

- K₂O+Na₂O
- K₂O:Na₂O
- Zawartość Al₂O₃
- Zawartość tlenków barwiących (Fe, Ti, Mn)

44



Surowce skaleniowe do produkcji wyrobów ceramicznych i szkła

Wymagania w odniesieniu do surowców skaleniowych sensu stricto przeznaczonych dla przemysłu ceramicznego i szklarskiego

Parametr	Porcelana elektrotechniczna	Porcelana stołowa	Szkło i inne wyroby ceramiczne
Fe ₂ O ₃ +TiO ₂ [%, max.]	0,2	0,2	0,5
K ₂ O/Na ₂ O (min.)	5	2	1,2
Na ₂ O/CaO (min.)	5,25	5,25	5,25
Al ₂ O ₃ / (K ₂ O/Na ₂ O)	1,4-1,6	1,3-1,6	1,3-1,6

ANORTYT Ca[Al₂Si₂O₈] jest **NIEPOŻĄDANY!** Wysoka temperatura topienia 1550°C

Skaleń sodowy Na[AlSi₃O₈] - 1118°C
Skaleń potasowy K[AlSi₃O₈] - 1150°C } Przesłanki technologiczne

45



Najważniejsze operacje przeróbki i wzbogacania kopalin skaleniowych

• Cel wzbogacania:

- Obniżenie zawartości tlenków barwiących
- Separacja skaleni od kwarcu
- Separacja skaleni potasowych od plagioklazów

46



Najważniejsze operacje przeróbki i wzbogacania kopalin skaleniowych

Rozdrabnianie połączone z klasyfikacją ziarnową
Przemywanie, odmulanie
Wzbogacanie elektromagnetyczne
Wzbogacanie elektrostatyczne
Wzbogacanie flotacyjne

Rzadziej:
ocieranie ziaren,
stoły koncentracyjne,
obróbka chemiczna

47



Wzbogacanie flotacyjne surowców skaleniowych

Stosowane agresywne reagenty:
Kwas fluorowodorowy, kwas siarkowy
Związki organiczne – sole amin alifatycznych

WADY:
wysokie zużycie energii,
wysokie koszty utrzymania i konserwacji urządzeń,
duże ilości ścieków do neutralizacji

Jedyny sposób na separację:
skaleni od kwarcu,
skaleni potasowych od plagioklazów

48



W procesie flotacji wykorzystuje się zjawiska fizykochemiczne zachodzące na granicy fazy stałej, ciekłej i gazowej

Istota flotacji

FAZA STAŁA (krystaliczna): ziarna materiału surowego skierowanego do procesu wzbogacania.

Własności fazy: charakter powierzchni, obecność makro- i mikroszczelin

FAZA CIEKŁA (zawiesina flotacyjna, męty flotacyjne): ciecz np. woda – wartość pH!

FAZA GAZOWA: pęcherzyki powietrza, których zadaniem jest wynoszenie „do piany” ziarn składnika użytecznego z minerału surowego.

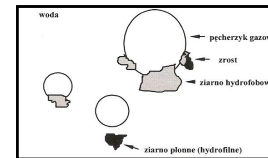
Flotacja jest procesem, w którym **pęcherzyk gazu łączy się z hydrofobowym ziarnem**, a utworzony zespół ziarno-pęcherzyk gazu jest wynoszony w kierunku powierzchni cieczy.

49



W procesie flotacji wykorzystuje się zjawiska fizykochemiczne zachodzące na granicy fazy stałej, ciekłej i gazowej

Istota flotacji



Flotacja składa się z szeregu etapów:

1. **zderzenie** pęcherzyka z ziarnem,
2. **przytwierdzenie** się pęcherzyka do ziarna
3. **utworzenia** trwałego agregatu ziarno-pęcherzyk.

We flotacji rozdział ziaren mieszaniny różnych minerałów następuje wskutek **różnic zwilżalności powierzchni** tych ziaren

Ziarna hydrofobowe (źle zwilżane przez wodę) są wynoszone przez pęcherzyki powietrza do warstwy piany
Ziarna hydrofilne (dobrze zwilżane przez wodę) nie przyцепiają się do pęcherzyków powietrza

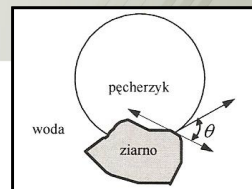
50



Flotacja – kąt zwilżania

Przykłady substancji:

- **Silnie hydrofobowych:** siarka (63°), talk (35°)
- **Średnio hydrofobowych:** węgiel krzemowy (28°), ilmenit (14°)
- **Słabo hydrofobowych:** fluoryt (10°), grafit (6°), korund (4°)
- **Hydrofilnych:** gips, dolomit, kalcyt, magnetyt, hematyt, kaolinit, kwarc



Większość minerałów oznacza się słabą hydrofobowością lub hydrofilnością

51



Wzbogacanie magnetyczne surowców skaleniowych

Separację magnetyczną **prowadzona NA MOKRO**

- wzbogacany materiał jest w formie szlamu
- separatory magnetyczne wysokiej intensywności HIMS oraz separatory wysokogradientowe HGMS: natężenie pola magnet. 0,3-1,0 T
- obniżenie zawartości żelaza nawet 10-15krotnie

52

Surowce ilaste

53

Skały ilaste

to skały osadowe zawierające ponad 50% frakcji pelitowej (tj. poniżej 0,01 mm) pochodzenia sedymentacyjnego lub wietrzeniowego.

Głównymi składnikami są minerały ilaste z grupy kaolinitu, illitu lub smektytu

Domieszki:

minerały nieilaste: drobne ziarna kwarcu, mik, minerałów węglanowych, tlenkowych i siarczkowych minerałów żelaza oraz substancja organiczna.

54

Surowce ilaste

Są one reprezentowane przez:

- **surowce ilaste zasobne w kaolinit** (kaoliny, ogniotrwałe łupki kaolinitowe, ility zasobne w kaolinit należące do ility biało- względnie jasno- wypalających się),
- **surowce ilaste zasobne w illit** (ility barwnie wypalające się),
- **surowce zasobne w smektyty** (bentonity, ility bentonitowe, ility montmorillonitowe).

55

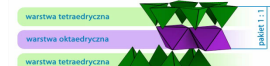
Surowce ilaste

Pakiety 1 : 1



warstwa oktaedrów jest trwale i jednostronnie połączona z warstwą tetraedrów

Pakiety 2 : 1



warstwa oktaedrów zamknięta jest między dwoma warstwami tetraedrów zwróconych do siebie wierzchołkami



56



Klasyfikacja strukturalna minerałów ilastych

Typ pakietu	Grupa	Ładunek pakietu	Odległość między-płaszczyznowa d_{001} (Å)	Wielkość ziaren (μm)	Przykłady minerałów
1 : 1	Kaolinitu	0	~ 7	2-10	Kaolinit
2 : 1	Illitu	-1	~ 10	0,5-2	Illit
2 : 1	Smektytu	-0,2 – -0,6	12,5-15,0	pon. 0,5	Montmorillonit



1. Struktura pęczniejąca.
2. Wykazują największą plastyczność wśród minerałów ilastych.
3. Wykazują diadochię zarówno w warstwie oktaedrycznej, jak i tetraedrycznej

57



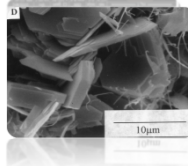
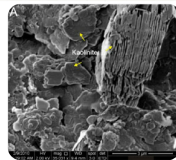
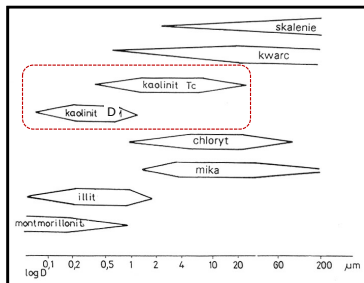
Surowce ilaste

-KAOLINY-

58



Zakres wielkości ziarn minerałów występujących w osadach ilastych



59



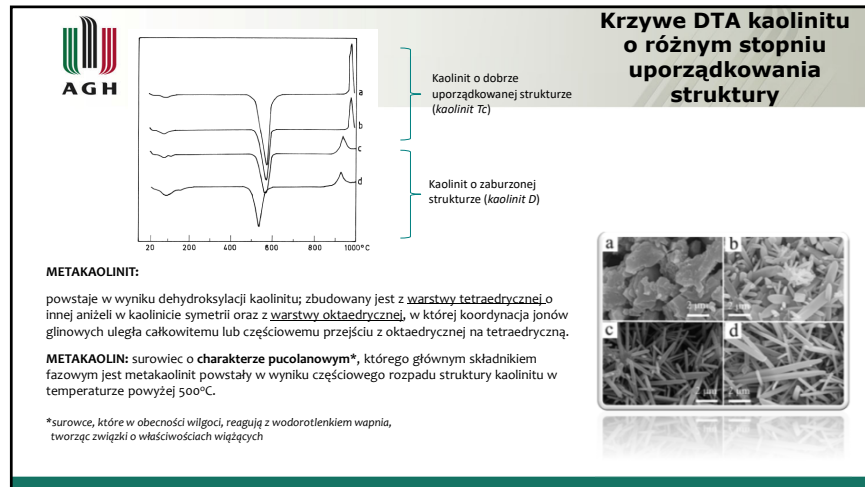
Składniki mineralne kopalin kaolinowych i ich wpływ na własności technologiczne

Składnik	Właściwości kopaliny	Właściwości technologiczne	
Kaolinit	Tc	Niska plastyczność	Zwiększenie ogniotrwałości
	D	Bardzo drobnodziarnisty zwiększa plastyczność, wodę zarobową i skurczliwość suszenia oraz wytrzymałość na zginanie po wysuszeniu	Obniżenie ogniotrwałości
Illit, smektyt, chloryt	Zwiększenie plastyczności	Ułatwienie spiekania, źródło zabarwienia po wypaleniu	
Skalenie		Obecność fazy ciekłej w czasie wypalania	
Minerały Fe i Ti		Zabarwienie czerepu wyrobu po wypaleniu	
Kwarc	Ułatwia suszenie, w nadmiarze obniża plastyczność	Trudności technologiczne wynikające z przemian fazowych SiO_2 podczas wypalania i wynikające z nich zmiany objętości	

$\text{Al}_2\text{O}_3 > 32\%$

$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2 < 1,5\%$

60



61

- ### Główne kierunki wykorzystania kaolinów
- przemysł ceramiczny,
 - przemysł szklarski,
 - produkcja białego cementu,
 - przemysł papierniczy,
 - przemysł gumowy,
 - produkcja tworzyw sztucznych,
 - przemysł farb i lakierów,
 - przemysł farmaceutyczny,
 - produkcja kosmetyków.

62

AGH

Procesy uszlachetniania kopaliny kaolinowej

CEL:
Podwyższenie parametrów koncentratów kaolinowych:

- poprawa białości
- poprawa ogniotrwałości
- modyfikacja własności reologicznych

63

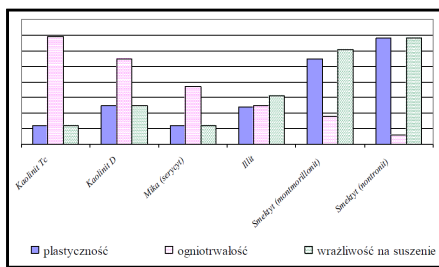
AGH

Surowce ilaste

- ily -

64

Surowce ilaste o pośrednim charakterze: KAOLINITOWO-ILLITOWYM



- Iły ogniotrwałe
- Iły białowypalające się
- Iły kamionkowe

65



IŁY BIAŁOWYPALAJĄCE się

- Iły, których białość po wypaleniu w 1300°C wynosi co najmniej 50%, a w 1200°C – co najmniej 60%.
- Stosowane do produkcji **wyrobnów o białym czerepie** (porcelit, fajans, niektóre płytki np. gres porcellanato)

• IŁY KAMIONKOWE

- Surowce **dobrze spiekające się w zakresie 1000-1300°C**, dające po wypaleniu wyroby ceramiczne o czerepie spieczonym, odznaczającym się:
 - małą nasiąkliwością (po wypaleniu w 1300°C – co najwyżej 4%),
 - dużą odpornością na działania mechaniczne oraz
 - dużą odpornością na oddziaływania czynników chemicznych.

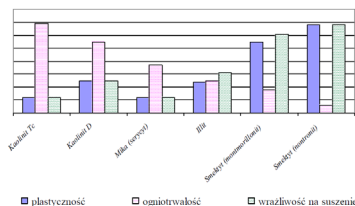
66



Surowce IŁASTE CERAMIKI BUDOWLANEJ

Surowce dające po wypaleniu wyroby ceramiczne o silnie porowatym i barwnym czerepie

Cechujących się:
Odpowiednią wytrzymałością i odpornością na działanie klimatu i czynniki chemiczne



Skała ilasta charakteryzująca się dużą zawartością **ILLITU**, jak również **smektytów** i **kaolinitu**.

Możliwe są domieszki: kalcytu, aragonitu, **pirytu** lub **markasytu**, gipsu, okruchów marglu, wapienia, węgla i in.

67



Iły do produkcji kruszyw ceramicznych

Do produkcji kruszyw ceramicznych (głównie keramzytu – lekkie kruszywo budowlane) stosuje się surowce ilaste wykazujące **zdolność do pęcznienia pod wpływem temperatury** (termiczne pęcznienie).

fazy mineralne zawarte w surowcu ilastym osiągają pod wpływem temperatury **stan piroplastyczny**, a wydzielające się wtedy gazy (np. para wodna, dwutlenek węgla, dwutlenek siarki, tlen) mają dostateczną prężność, aby spowodować wzrost objętości zamkniętych porów.

Keramzyt (LECA – lightweight expanded clay aggregates)

68

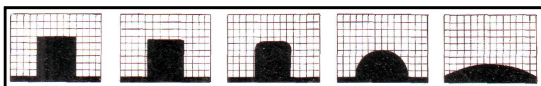


Metody badania niektórych właściwości technologicznych surowców mineralnych

Ważną właściwością decydującą o **przydatności surowców mineralnych** do produkcji wyrobów ceramicznych jest - obok **składu chemicznego** - ich **zachowanie się podczas ogrzewania**.

Mikroskop wysokotemperaturowy:

Polega na obserwacji i fotograficznej rejestracji zmian konturów próbki, zachodzących wraz ze wzrostem temperatury.



Temperatura otoczenia

Temperatura maksymalnego spiekania

Temperatura początku mięknięcia

Temperatura topienia

Temperatura płynięcia

69



Metody badania niektórych właściwości technologicznych surowców mineralnych

Temperatury charakterystyczne

- **Temperatura spiekania**
 - pierwszy punkt poniżej 98% wysokości początkowej próbki
- **Temperatura mięknięcia**
 - wyraźne zaokrąglenie krawędzi
- **Temperatura kuli**
 - wysokość próbki równa średnicy
- **Temperatura półkuli**
 - wysokość równa połowie średnicy
- **Temperatura rozplywu**
 - wysokość równa 1/3 średnicy



Zdolność pęcznienia określana jest przez tzw. **współczynnik pęcznienia** (stosunek objętości spiecznionej próbki do jej objętości w stanie niewypalonym)

70



Iły do produkcji kruszyw ceramicznych

Wymagania stawiane surowcom ilastym do produkcji keramzytu

Parametr	Wartość graniczna	Parametr	Wartość graniczna
Uziarnienie < 0,002 mm [min. %]	40	Wsp. termicznego pęcznienia	≥ 2,5 (5)
0,002-0,05 mm [maks. %]	30	Temp. maksymalnego pęcznienia [°C]	1300
0,05-2,0 mm [maks. %]	20	Zakres temperatury spiekania [min. °C]	50
> 2 mm	niedopuszczalne		
Skład chemiczny:			
SiO ₂ [%]	50-65	Na ₂ O+K ₂ O [%]	3,5-5,0
Al ₂ O ₃ [%]	15-25	SO ₃ całkowite [maks. %]	3,0
Fe ₂ O ₃ [%]	3,5-10	Strata prażenia [min. %]	5,0
CaO + MgO [maks.%]	7,0		

71

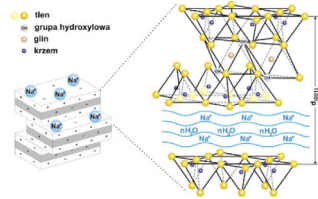


Surowce ilaste - bentonity -

72

BENTONITY

Skały osadowe, zasobne w **smektyty** (krzemiany warstwowe o budowie pakietowej), różniące się rodzajem kationów na pozycjach wymiennych – głównie Na^+ , Ca^{2+} i Mg^{2+}



73

BENTONITY

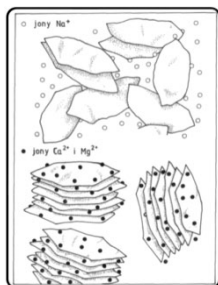
Metody aktywacji bentonitów

W przyrodzie występują przede wszystkim bentonity zawierające Ca , Mg -smektyty. Z punktu widzenia **właściwości sorpcyjnych i jonowymiennych** bardziej korzystna jest obecność **kationów jednowartościowych (głównie Na^+)** – aniżeli dwuwartościowych Ca^{2+} i Mg^{2+} - w pozycjach wymiennych smektytu.

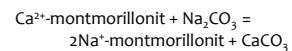
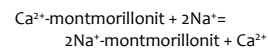
- Aktywacja sodowa (Na_2CO_3)
- Aktywacja termiczna ($150\text{-}300^\circ\text{C}$; $80\text{-}100^\circ\text{C}$)
- Aktywacja kwasowa (H_2SO_4 , HCl)

74

Schematyczny obraz ułożenia pakietów w Na -smektycie oraz w Ca , Mg -smektycie



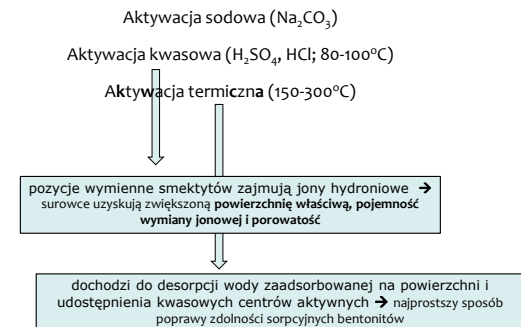
Aktywacja sodowa (Na_2CO_3)



- zwiększenie pęcznienia
- wzrost wytrzymałości na zrywanie i ściskanie np. masy formierskiej
- poprawa żaroodporności
- polepszenie płynności masy

75

Metody aktywacji bentonitów



76



Zastosowanie kopalin i surowców bentonitowych

- Odtuszczanie wełny
- Wiertnictwo (składnik płuczek)
- Odlewnictwo (masy formierskie, proces aglomeracji rud żelaza)
- Produkcja ściótek higienicznych dla zwierząt domowych
- Wytwarzanie materiałów izolacyjnych dla budownictwa inżynierskiego
- Wytwarzanie sorbentów modyfikowanych powierzchniowo lub za pomocą substancji organicznych
- Jako flokulanty w oczyszczaniu ścieków przemysłowych z części organicznych, olejów i tłuszczów, części stałych lub metali ciężkich,
- W przemyśle spożywczym, papierniczym, samochodowym, elektronicznym, tekstylnym, w zakładach produkujących farby i lakiery, pokrycia metali oraz w przemyśle garbarskim
- Jako składniki pasz dla zwierząt hodowlanych w celu sorpcji zanieczyszczeń grzybami
- W rolnictwie jako nośniki preparatów owadobójczych oraz nawozów organicznych
- Do rekultywacji obszarów zniszczonych w wyniku działalności przemysłowej

77



Surowce wapniowe

78

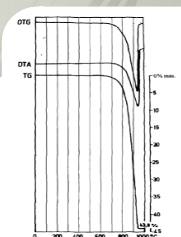


Węglanowe surowce wapniowe

Główny składnik: **kalcyt** CaCO_3 , znacznie rzadziej występuje: **aragonit**.

KALCYT:

Teoretycznie zawiera 56% CaO i 44% CO_2 ,
Ulega dysocjacji w temperaturze 900-950°C



Węglanowe surowce wapniowe

Wapienie czyste	Wapienie dolomityczne	Wapienie margliste	Margle	Kreda pisząca
>90% kalcytu	50-90% kalcytu,	75-90% kalcytu,	50-75% kalcytu,	>80% kalcytu
	10-50% dolomitu	10-25% min. ilastych	25-50% min. ilastych	słabo związanej muł kalcytowy

79



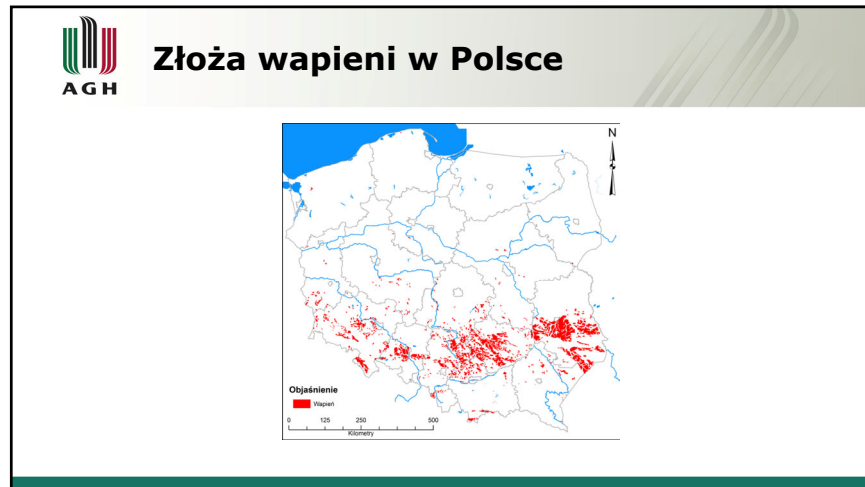
Skały WĘGLANOWE WAPIENIE

- Skały wapienne powstawać mogą w wyniku:
 - nagromadzenia się węglanowych szczątków zwierząt, niekiedy również roślin, na dnie zbiorników morskich i śródlądowych
 - wytrącenia węglanu wapnia z roztworów wodnych.
- Luźny osad wapienny ulega przekształceniu w zwięzłą skałę w wyniku diagenety.
- Wapienie ORGANOGENICZNE
- Wapienie CHEMICZNE

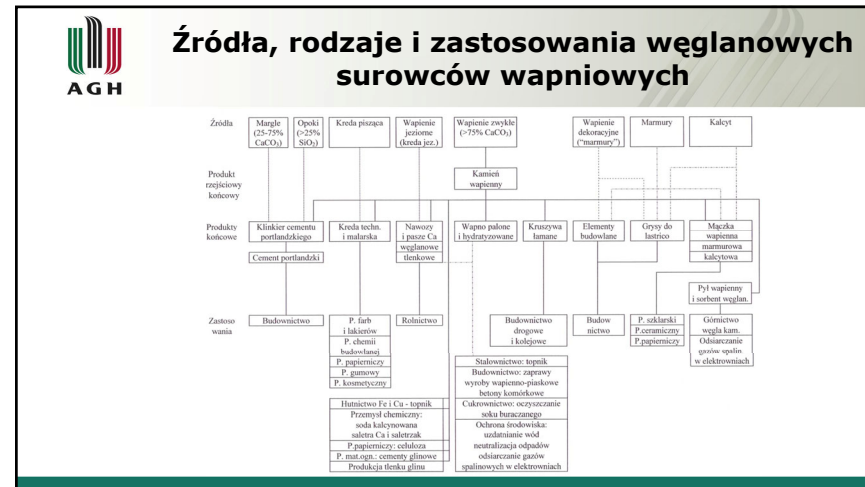
Domieszki:

Minerały ilaste, krzemionkowe, dolomit, związki żelaza, substancja organiczna

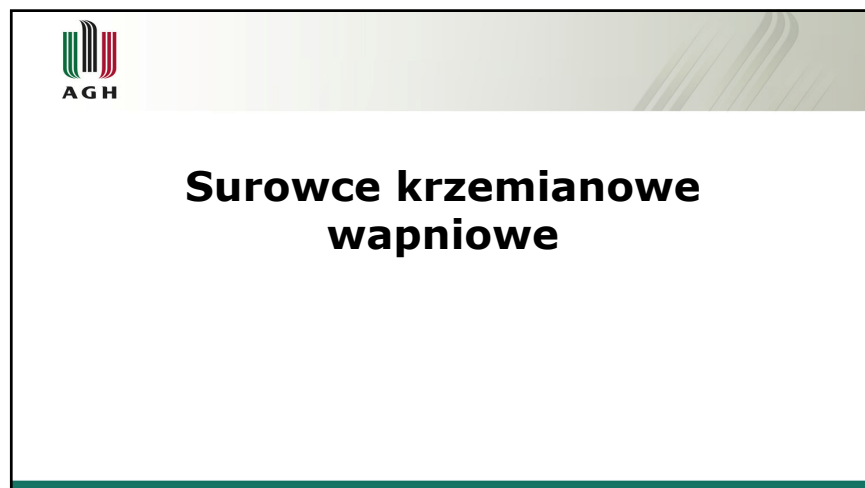
80



81



82



83

Krzemianowe surowce wapienne

WOLLASTONIT (CaSiO₃)
 Zawiera: 48,3% CaO, 51,7% SiO₂
 domieszki: Al, Fe, Mg, Mn, K i Na
 (kalcyt, dolomit, granaty wapienne i kwarc)

Tworzy trzy odmiany polimorficzne:

- wollastonit trójskośny – T,
- wollastonit jednoskośny – 2M,
- pseudowollastonit.

Wollastonit o wsp. wydłużenia kształtu 2:1

Wollastonit o wsp. wydłużenia kształtu 7:1

84



Krzemianowe surowce wapniowe

WOLLASTONIT (CaSiO_3)

Cechy:

Kryształy włókniste, pręcikowe, czasem spłaszczone.

Bliźniaki

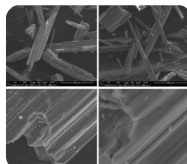
Łupliwość doskonała.

Twardość w skali Mocha: 4,5-5

Ciężar właściwy: 2,8-3,09 g/cm³

Temperatura topnienia 1540°C

Niski wsp. rozszerzalności termicznej (20-800°C) $6,5-11,8 \cdot 10^{-6} \text{ } 1/^{\circ}\text{C}$



- Największe złoża: Chiny i Ameryka Północna
- Polska złóż wollastonitu nie posiada, w Sudetach mają jedynie znaczenie mineralogiczne, nie przemysłowe.

85



Wollastonit – możliwości zastosowania

- Ceramika szlachetna, ceramika techniczna
 - Stałość wymiarów liniowych wyrobów
 - Zapobiega: pęknięciom włoskowatym, rozwarstwieniu podczas prasowania, kurczeniu wyrobów
 - Poprawia: białość, odporność na działanie czynników chemicznych
- Wyroby o właściwościach ciernych
 - Wysoka jakość wyrobu
- Produkcja farb i lakierów
 - Utrzymanie stałego pH
 - Poprawia: własności kryjące, odporność na działanie chemikaliów i wietrzenie, zmniejsza zużycie pigmentu
- Substytut azbestu
- Produkcja tworzyw sztucznych
 - Poprawia: giętkość i rozciągliwość gum i tworzyw sztucznych, odporność elektryczną, termiczną i trwałość kształtów w podwyższonych temperaturach

86



Surowce magnezowe

87



Surowce węglanowe MAGNEZOWE Surowce DOLOMITOWE

Minerał DOLOMIT – bezwodny węglan podwójny $\text{CaMg}[\text{CO}_3]_2$

Z grupy izomorficznej:

dolomit $\text{CaMg}[\text{CO}_3]_2$ – ankeryt $\text{CaFe}(\text{CO}_3)_2$ – kutnahoryt $\text{CaMn}[\text{CO}_3]_2$

Teoretycznie zawiera: 21,86% MgO, 30,41% CaO i 43,73% CO₂

Ulega dysocjacji termicznej dwuetapowo:

1. 700-750°C: $\text{CaMg}[\text{CO}_3]_2 = \text{MgO} + \text{CaCO}_3 + \text{CO}_2$
2. 900-950°C: $\text{MgO} + \text{CaCO}_3 = \text{MgO} + \text{CaO} + \text{CO}_2$

88



Proces produkcji dolomitowych wyrobów ogniotrwałych

Otrzymanie zwartej, małoporowatej klinkieru dolomitowego (wysokoogniotrwałe fazy MgO i CaO)

Wybrane własności faz	CaO	MgO
Związek	Wapno	Peryklaz
Temperatura topnienia, °C	2625	2825
Gęstość, g/cm ³	3,32	3,58
Rozszerzalność cieplna (RT-1000°C), %	1,3	1,4

93



Proces produkcji dolomitowych wyrobów ogniotrwałych

Otrzymanie zwartej, małoporowatej klinkieru dolomitowego (wysokoogniotrwałe fazy MgO i CaO)

wysokotemperaturowe spiekanie dolomitu surowego

1. Metoda jednostopniowa (2000°C)
2. Metoda dwustopniowa (I. 1000°C, II. 1400-1600°C)

Spieczenie klinkieru wyznacza się określając jego gęstość pozorną. Przydatny do produkcji materiałów ogniotrwałych powinien charakteryzować się gęstością pow. 3 g/cm³

94



Spiekanie dolomitu prażonego



Proces ten przeciwdziała hydratacji dolomitu, na którą szczególnie wrażliwy jest CaO i – w mniejszym stopniu – MgO.

Obecność wodorotlenków wapnia i magnezu dyskwalifikuje bowiem ten półprodukt w procesie wytwarzania dolomitowych materiałów ogniotrwałych.

95



Podsumowanie

96