

ANDRZEJ BOLEWSKI
MIECZYŚŁAW BUDKIEWICZ
PIOTR WYSZOMIRSKI

SUROWCE CERAMICZNE

WYDAWNICTWA GEOLOGICZNE
WARSZAWA 1991

Spis treści

Przedmowa	5
Wstęp	8
Część I	
Zarys technologii ceramicznych i przegląd metod badania surowców ceramicznych	23
Zarys technologii ceramicznych	23
Technologia ceramiki właściwej	23
Technologia materiałów ogniotrwałych	41
Technologia budowlanych materiałów wiążących	51
Technologia szkła	63
Technologia emalii	68
Technologia petrurgiczna	70
Technologia materiałów izolacyjnych	71
Technologia materiałów ściernych	73
Technologia barwników (pigmentów) mineralnych	75
Technologia betonu i wyrobów pokrewnych	77
Pobieranie próbek	81
Przegląd metod badania surowców ceramicznych	82
Część II	
Surowce ceramiczne	90
Skróty używane w opisach surowców ceramicznych	91
Podstawowe surowce ceramiczne	91
Surowce krzemionkowe – SiO ₂	92
Minerały grupy SiO ₂	92
Skały krzemionkowe	98
Surowce ilaste	123
Skały zasobne w kaolinit	125
Iły (gliny) biało wypalające się	152
Iły (gliny) barwnie wypalające się	153
Skały zasobne w smektyty	164
Skały wermikulitowe	168
Utwory pałygorskitowe (attapulgitowe)	170
Surowce glinowe oraz surowce zawierające alkalia – (K ₂ O i Na ₂ O)	170
Surowce glinowe	171
Surowce glinowo-krzemianowe	176
Surowce glinowo-krzemianowe zasobne w alkalia	180
Sodowe surowce węglanowe i siarczanowe	202
Potasowe surowce węglanowe i siarczanowe	203
Surowce wapniowe – CaO	204
Węglanowe surowce wapniowe	204

Siarczanowe surowce wapniowe	228
Krzemianowe surowce wapniowe	232
Surowce magnezowe – MgO	233
Węglanowe surowce magnezowe	233
Krzemianowe surowce magnezowe	247
Chlorkowe surowce magnezowe	255
Chromity (surowce chromowe – Cr ₂ O ₃)	255
Surowce cyrkonowe	257
Grafit	259
Inne surowce ceramiczne	262
Azbesty	262
Flogopit	264
Siarka	264
Spinele	264
Surowce antymonowe, arsenowe i bizmutowe	266
Surowce azotowe	267
Surowce barowe	268
Surowce berylowe	270
Surowce borowe	271
Surowce cezowe	272
Surowce chlorowe	273
Surowce cynkowe	273
Surowce cynowe	274
Surowce fluorowe	275
Surowce fosforowe	278
Surowce galowe	280
Surowce germanowe	280
Surowce indowe	281
Surowce kadmowe	281
Surowce kobaltowe	282
Surowce litowe	283
Surowce manganowe	285
Surowce miedziowe	287
Surowce molibdenowe	289
Surowce niklowe	289
Surowce niobowe i tantalowe	290
Surowce ołowiowe	291
Surowce renowe	292
Surowce rubidowe	293
Surowce selenowe	293
Surowce skandowe, itrowe i pierwiastków ziem rzadkich	294
Surowce srebrne	299
Surowce strontowe	300
Surowce ściernie	301
Surowce tellurowe	308
Surowce torowe	308
Surowce tytanowe	309
Surowce uranowe	311
Surowce wanadowe	312
Surowce węglowe	313

Surowce wolframowe	313
Surowce złotowe	314
Surowce żelazowe	315
Część III	
Substytuty i surowce wtórne	320
Substytuty	321
Żuźle wielkopiecowe	321
Żuźle stalownicze	325
Żuźle i popioły lotne	325
Inne substytuty	328
Surowce wtórne	329
Ceramika szlachetna	329
Przemysł szklarski	331
Przemysł materiałów ogniotrwałych	331
Przemysł materiałów ściernych	333
Literatura	333
Wykaz terminów obcojęzycznych i skrótów używanych w tekście	342

Przedmowa

Rozpatrywanie zagadnień z zakresu użytkowania i gospodarowania surowcami ceramicznymi, tak jak wszystkimi pierwotnymi surowcami mineralnymi, wymaga przygotowania w zakresie mineralogii i petrografii, a także znajomości nauki o złożach i geologii gospodarczej. Skorupa ziemna jest bowiem głównym ich źródłem. Podstawy takie dają:

A.Bolewski, J.Kubisz, W.Żabiński i A.Manecki – Mineralogia ogólna. Wyd. Geol. Warszawa (w druku)

A.Bolewski, A.Manecki – Mineralogia szczegółowa. Wyd. Geol. Warszawa (w druku)

A.Bolewski, W.Parachoniak – Petrografia. Wydanie III. Wyd. Geol. Warszawa 1988

A.Bolewski, H.Gruszczuk – Geologia gospodarcza. Wyd. Geol. Warszawa 1989

S.Kozłowski – Surowce skalne Polski. Wydanie II. Wyd. Geol. Warszawa 1986

A.Polański – Geochemia i surowce mineralne. Wyd. Geol. Warszawa 1974

Nieodzowna jest też znajomość podstaw gospodarki surowcami mineralnymi choćby w takim zakresie jak podają:

A.Bolewski, H.Gruszczuk – Surowce mineralne. Źródła – produkcja – gospodarka – informacja. Wyd. Geol. Warszawa 1982

A.Bolewski, H.Gruszczuk, E.Gruszczuk – Zarys gospodarki surowcami mineralnymi. Wyd. Geol. Warszawa (w druku)

To, że w przyrodzie występują tylko odmiany minerałów ograniczonej liczby pierwiastków chemicznych, a w dodatku wiele z nich nie tworzy koncentracji nadających się do wybierania sposobami górniczymi lub rozdzielania sposobami przeróbki mechanicznej, stanowiło barierę techniczną w rozwoju ceramiki. Działalność z konieczności opierała się na pierwotnych surowcach ceramicznych dostarczanych przez przemysł wydobywczy. W ostatnich dziesiątkach lat szybko rozwijały się jej działy wykorzystujące związki, np. BeO , Ce_2O_3 , ThO_2 , ZrO_2 , które uzyskuje się po głębokiej przeróbce pierwotnych surowców mineralnych. Są to więc produkty pochodne, otrzymywane w wyniku dalszego przerobu. Różnią się one koncentracją składnika użytecznego oraz wysokim stopniem czystości, zbliżonym lub nawet przekraczającym ten, który był na przełomie XIX i XX w. określany mianem czystości analitycznej (*pro analysi*). Następuje więc podział ceramiki na dwa zazębiające się wielkie obszary produkcyjne: 1. ceramikę klasyczną, opartą wyłącznie lub przeważnie na pierwotnych surowcach mineralnych, np. ceramika budowlana, budowlane materiały wiążące, produkcja fajansu, porcelany stołowej i artystycznej, oraz 2. ceramikę elektroniczną, elektrotechniczną – wytwarzającą specjalne gatunki szkła, materiałów ogniotrwałych, ściernych, dla urządzeń jądrowych, techniki lotniczej, raketowej, kosmicznej, biologii (medycyny) itp. oraz nowych kierunków działalności produkcyjnej. Do produkcji tych wyrobów ceramicznych są wykorzystywane wyłącznie lub w przewadze syntetyczne surowce ceramiczne wysokiej czystości.

Można więc mówić o I i II generacji surowców i wyrobów ceramicznych, które uzyskuje się z pierwotnych surowców mineralnych czerpanych ze środowiska przyrodniczego, głównie z litej skorupy ziemskiej. One stanowią zasadniczą treść tego podręcznika.

W ciągu minionych wieków następowała ewolucja pojęcia surowce mineralne. Początkowo były to kopaliny użyteczne przetwarzane lub wykorzystywane w stanie naturalnym, tj. w takim w jakim mógł je uzyskać górnik dokonujący ręcznego wzbogacania urobku. W XIX i

XX w. nastąpił rozwój przeróbki mechanicznej kopalin; wykorzystując różnice własności fizycznych minerałów rozpoczęto produkcję ich koncentratów. O ile dawniej, np. hutnictwo przetwarzało rudy dostarczane w stanie naturalnym, to następnie coraz bardziej przechodziło na wykorzystywanie koncentratów. W hutnictwie żelaza i stali zanika używanie rud żelaza na rzecz koncentratów hematytu Fe_2O_3 lub magnetytu FeFe_2O_4 . Postęp technologiczny wyrażał się wprowadzaniem na rynek surowców coraz wyższej jakości, ale takich, które zachowywały cechy minerałów rodzimych. Od dłuższego jednak czasu w miejsce syderytu FeCO_3 wprowadzano do użycia syderyt prażony; w miejsce boksytów – aluminę Al_2O_3 , a więc produkty uzyskiwane w wyniku obróbki termicznej i chemicznej. W tej ewolucji metod wykorzystywania surowców mineralnych istotne jest też i to, że w połowie XX w. na dużą skalę zaczęto poprzedzać klasyczne procesy technologiczne wstępnym przetworzeniem surowców. Na przykład proces wytapiania surówki żelaznej w wielkim piecu, który dawniej był prowadzony na kawałkowej rudzie lub koncentracie żelaza, poprzedzono produkcją aglomeratów żelaznych wytworzonych z drobnych sortymentów rudy i topnika. Ostatnie dziesięć lat przyniosły dalszy postęp wyrażający się produkcją zmetalizowanych grudek żelaznych (pelet) i ich bezpośrednim użyciem do wytapiania stali w piecach elektrycznych. Nowoczesna produkcja ceramiczna często wymaga dokładniejszego przetworzenia pierwotnych surowców mineralnych metodami chemicznymi i fizyczno-chemicznymi. Podstawową rolę zachowują jednak nadal pierwotne surowce mineralne jakkolwiek mogą docierać do rąk ceramika w głęboko przetworzonej formie. Przy rozwiązywaniu zagadnień gospodarczych związanych z zapewnieniem dostaw tak przetworzonych surowców wysokiej jakości muszą być brane pod uwagę możliwości ich pozyskiwania ze środowiska przyrodniczego. Tu mogą pojawiać się bariery techniczne i gospodarcze decydujące o ograniczaniu możliwości rozwoju poszczególnych działów produkcji ceramicznej. Zawsze jest to bowiem uwarunkowane wcześniejszym rozwiązaniem problemu pierwotnych surowców ceramicznych.

Ważna jest konieczność dostosowania profilu produkcji zakładów ceramicznych na potrzeby rynku. Z tym wiąże się modyfikowanie struktury ich zapotrzebowania na surowce. Ogólnie można powiedzieć, że unowocześnianie asortymentu produkowanych wyrobów powiększa listę niezbędnych surowców; odpowiednio też wzrasta potrzeba komplementarnego zaopatrywania zakładów w odpowiednie surowce. Zjawisko to występuje szczególnie wyraźnie w działach produkcji ceramicznej przeznaczonych dla przemysłu elektronicznego i innych nowoczesnych technologii. Zróżnicowane sytuacje kształtują się natomiast w tradycyjnych sektorach produkcyjnych. Dawniej, np. przeważną część obmurzy pieców przemysłowych wykonywano ze zwykłych wyrobów szamotowych, uzyskiwanych z ilów (glin) i łupków ogniotrwałych o ogniotrwałości niższej od 179 sP; obecnie w coraz większym zakresie stosuje się droższe wyroby o wyższej ogniotrwałości. Zmniejsza się tym sposobem wydatki na remonty i koszty związane z przestojami zakładów. Odmiennie sytuacja kształtowała się natomiast na rynku ceramiki stołowej. Dążono tu dawniej ze szczególną starannością do produkowania wyrobów o białym czerepie. Już w okresie międzywojennym na nasz rynek wprowadzona została porcelana jasnokremowa, tzw. "kość słoniowa". Obecnie panują na nim wyroby kamionkowe (porcelitowe) i wykonane z porcelany szkliwionej na różne barwy. O ile do produkcji porcelany nieodzowne są wysokojakościowe surowce (kaolin, skaień), o tyle do wytwarzania pozostałych można wykorzystywać niższej jakości kaolin i surowce skaleniowo-kwarcowe dostępne w kraju.

Rozwiązywanie problemów surowcowych zakładów ceramicznych wymaga powiązania rozwiązań technologicznych z dostosowaniem się do sytuacji rynkowej.

Przedstawione w tym podręczniku rozwiązania surowcowe nie są układem spetryfikowanym – są pewnym czasowym przekrojem sytuacji ustawicznie zmiennych w sferze rozwiązań technicznych, technologicznych i gospodarczych.

Podręcznik jest przeznaczony w pierwszym rzędzie dla studiujących ceramikę i inżynierię materiałową w Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie, geologów, mineralogów, petrografów oraz górników i pracowników zakładów przeróbki mechanicznej kopalin, działających przy przetwarzaniu urobku górniczego na pierwotne surowce mineralne I generacji. Nawiązuje w tym zakresie do potrzeb ekonomistów, działających w przemyśle ceramicznym i w handlu zagranicznym, na którym spoczywa znaczna część zadań związanych z zaopatrzeniem naszego przemysłu ceramicznego w surowce mineralne. Ze względu na tych, którzy nie znają podstaw technologii ceramicznych na początku podręcznika podano treściwy ich zarys w wymiarze nieodzownym dla zrozumienia określeń używanych w opisach surowców ceramicznych.

Autorzy

Wstęp

Surowce mineralne są podstawą działalności gospodarczej człowieka. W oparciu o nie rozwija się energetyka, budownictwo i przemysł, w tym także przemysł ceramiczny (surowce ceramiczne). Wraz z rozwojem społeczno-gospodarczym krajów zwiększa się zapotrzebowanie na te surowce, a postęp naukowo-techniczny wydłuża ich listę obejmując stopniowo coraz większą liczbę składników przyrody wcześniej uważanych za praktycznie nieprzydatne. Z tym wiąże się swoista cecha gospodarki całego kraju – potrzeba uzupełniającego zaopatrzenia w surowce, o czym nie decyduje ograniczona lista masowo produkowanych surowców, lecz zaopatrzenie w pełny zestaw surowcowy wymagany przez jego organizm gospodarczy.

Źródłami surowców mineralnych (Schemat I) są: skorupa ziemska zbudowana z minerałów i skał; podziemne złoża wody (woda pitna i przemysłowa; solanki i inne wody mineralne); hydrosfera, z której poza wodą czerpie się substancje rozpuszczone w solankach, wodach jezior borowych, słonych sodowych i in.; atmosfera (gazy techniczne: tlen, azot, krypton, ksenon, argon i in.), także biosfera, z której pozyskuje się m.in. jod i potas, a wykorzystuje się również kości zwierzęce.

Pod pojęciem surowce mineralne rozumie się nie tylko pierwotne surowce mineralne, tj. pochodzące ze środowiska przyrodniczego, ale również produkty ich bezpośredniego przerobu, np. wapień (pierwotny surowiec mineralny) – wapno budowlane (produkt wytwarzany z wapieni), węgiel kamienny – koks – gaz – wyroby węglowe i in., margle – cement portlandzki. Pierwsze bywają określane jako surowce mineralne *sensu stricto*, a traktowane łącznie z surowcami pochodnymi stanowią surowce mineralne *sensu largo*. W przypadku nowoczesnych działów ceramiki, a także barwników ceramicznych, pojęcie surowiec ceramiczny musi obejmować również produkty głębokiego przerobu pierwotnych surowców mineralnych, charakteryzujące się wyjątkową koncentracją składnika użytecznego i bardzo dużą czystością. Ich stosowania wymaga bowiem ceramika elektroniczna.

Głównym i najwydajniejszym źródłem surowców ceramicznych jest skorupa ziemska zbudowana z minerałów i skał.

Minerały są to rodzime fazy krystaliczne powstałe w wyniku procesów geologicznych i stanowiące składniki skorupy ziemskiej. Kryształy to osobniki minerałów, które w warunkach umożliwiających swobodny wzrost wytworzyły prawidłowe postaci geometryczne; ciała krystaliczne są tej cechy pozbawione. W większości odmiany minerałów określane w technice jako minerały bezpostaciowe (zbite, amorficzne) w badaniach rentgenowskich ujawniają naturę krystaliczną, z tym że ziarna ich są bardzo małe. Minerały powstawały w złożonych warunkach środowiska przyrodniczego w skorupie ziemskiej. Wykształceniem struktury ziarn (kryształów), cechami fizycznymi i składem chemicznym odbiegają od wyidealizowanych poglądów teoretycznych. Surowce mineralne są zbudowane z odmian minerałów, które wykazują defekty sieciowe, zawierają inne pierwiastki w formie rozproszonej, np. jako podstawienia diadochowe, także wrostki innych minerałów, cieczy i gazów. Składniki te modyfikują ich własności technologiczne, np. magnezyt krystaliczny zawierający znaczną domieszkę izomorficzną cząsteczki syderytowej jest wyżej ceniony w przemyśle materiałów ogniotrwałych niż pozbawiony jej magnezyt skrytokrystaliczny, zwany zbitym. Domieszki są wykorzystywane w toku głębokiego przerobu surowców mineralnych. Z ogólnej liczby około 80 pierwiastków, ich stopów i związków chemicznych tylko połowa otrzymywana jest z odpowiednich surowców

produkowanych przez przemysł wydobywczy. Resztę uzyskuje się wskutek hutniczego i chemicznego przetwarzania. Np., cała produkcja kadmu pochodzi z rud cynku. Mówimy wówczas, że minerały cynku są nośnikami kadmu. Wynika z tego potrzeba kompleksowego wykorzystania surowców mineralnych.

Skały są to rodzime utwory wielomineralne, niekiedy określane nazwą minerału dominującego w ich składzie, np. minerał dolomit – skała dolomit, minerał gips – skała gips. Najczęściej jednak nazwa skały jest inna. Określa ona jakie minerały i w jakich proporcjach wchodzi w jej skład, a także jak wykształcone są ich ziarna. Przykładowo granit składa się głównie ze skaleni, kwarcu i mik, tworzących ziarna średniej wielkości. Skład mineralny pegmatytów może być taki sam jak granitu, jednak minerały tworzą wielkie, niekiedy olbrzymie ziarna. Odpowiadający im obsydian jest skałą zeszkłą.

Minerały i skały przydatne do wykorzystania technicznego określa się jako minerały i skały użyteczne lub kopaliny użyteczne (w skrócie kopaliny). Wyróżnia się je zgodnie z poglądami technologów, którzy określają kryteria jakości.

Złoże kopaliny (w skrócie – złoże) jest to takie naturalne nagromadzenie kopaliny w skorupie ziemskiej, którego wykorzystanie przynosi pożytek społeczny.

Badaniem minerałów i skał zajmują się nauki przyrodnicze (mineralogia, petrografia), wyróżnianiem kopaliny użytecznych nauka o surowcach mineralnych, a złożami kopaliny – nauka o złożach (geologia złóż). Końcowym wynikiem ich współdziałania, które realizuje państwowa służba geologiczna, jest dokumentacja geologiczna (dokumentacja złoża) zatwierdzana przez właściwy organ państwowy. Dokumentacja zawiera stwierdzenie jakości i ilości kopaliny zawartej w złożu oraz wskazuje warunki geologiczno-górnictwa, jakie napotka się w trakcie udostępniania złoża i jego eksploatacji.

Eksploatacja złóż to zadanie górnictwa, którego produkt – urobek (niesort) górniczy w większości przypadków nie nadaje się do bezpośredniego wykorzystania. W niektórych zakładach, np. w cementowniach, przystosowaniem go do wymagań technologicznych zajmują się wstępne oddziały surowcowe. Przeważnie zadanie to spełniają związane z kopalniami zakłady przeróbki kopaliny. One waloryzują urobek przekształcając go w surowce mineralne o cechach przystosowanych do potrzeb użytkowników, np. dostarczają kaolin szlamowany (pławiony, wzbogacony)*, fluoryt flotowany, mączkę kwarcową. Zakłady kopalniane i przeróbki mechanicznej najczęściej budowane są łącznie, stanowiąc przemysł wydobywczy. Finalnymi jego produktami są pierwotne surowce mineralne. Najczęściej określane są nazwą kopaliny użytecznej, minerału lub skały, np. fluoryt często występuje w małych ilościach, a gdy stwierdzona zostaje jego przydatność w praktyce, wówczas staje się kopaliną, która wciąż pozostaje w złożu. Po wydobywaniu i przystosowaniu do potrzeb użytkownika traktujemy go jako surowiec mineralny. Istnieje konieczność dokładnego rozróżnienia co jest kopaliną a co surowcem. Między tymi pojęciami zawarta jest m.in. problematyka inwestycyjna i koszty produkcji.

Lokalizacja i wielkość złóż oraz ich dostępność, wyznaczają miejsca budowy zakładu przemysłu wydobywczego, wielkość produkcji oraz czas w jakim będzie istnieć. Wszelkie działania górnictwa musi poprzedzać rozpoznanie geologiczne i mineralogiczne.

Złoża zawierają jedno- lub wieloskładnikową kopalinę główną, dla której pozyskania realizowane są inwestycje górnicze. Obok kopaliny głównej w złożu lub w jego pobliżu mogą występować kopaliny towarzyszące, tj. takie, które można wydobyć przy wykorzystaniu tych samych wyrobisk górniczych, np. szybów, przekopów. Kopaliną towarzyszącą jest np. il montmorillonitowy występujący obok pokładów węgla kamiennego w kopalni "Saturn" w

* W Polsce nazwa kaolin szlamowany, mimo obcego jej pochodzenia, jest powszechnie stosowana na określenie surowca mineralnego otrzymywanego w procesie przeróbki kaolinu surowego. Używa się także pojęć *kaolin pławiony*, *kaolin wzbogacony*, *kaolin flotowany*.

Sosnowcu-Milowicach. Istotne jest to, że rozdzielenia kopalin głównych i towarzyszących dokonuje się w kopalni. Najczęściej urabia się je oddzielnie; mogą też być oddzielane przez górników w przodkach eksploatacyjnych, np. chryzopraz wybiera się w kopalniach rud niklu, boracyt oddziela się przy urabianiu carnallitowych (karnalitowych soli potasowo-magnezowych).

Złoża kopalin są ograniczonymi w przestrzeni częściami jednostek geologicznych, wyróżnianych w skorupie ziemskiej. Zasoby złóż, tj. zawarta w nich ilość kopalin jest ograniczona, a ich jakość jest zmienna.

Dokumentację złóż opracowuje się i zatwierdza zgodnie z kryteriami bilansowości, ustalonymi przez przemysł wydobywczy, które określają jakim wymogom musi odpowiadać kopalina, aby możliwe było przetworzenie jej na surowiec mineralny i jaka musi być najmniejsza jej ilość, aby opłacalne było jego udostępnienie i eksploatacja. Kryteria te zawierają też parametry ekonomiczne, które uwzględniają nie tylko koszt produkcji surowca mineralnego, ale również możliwość jego korzystnego zbytu. Złoże rozpoznaje się etapami z coraz większą dokładnością, określając przy tym ilość zasobów.

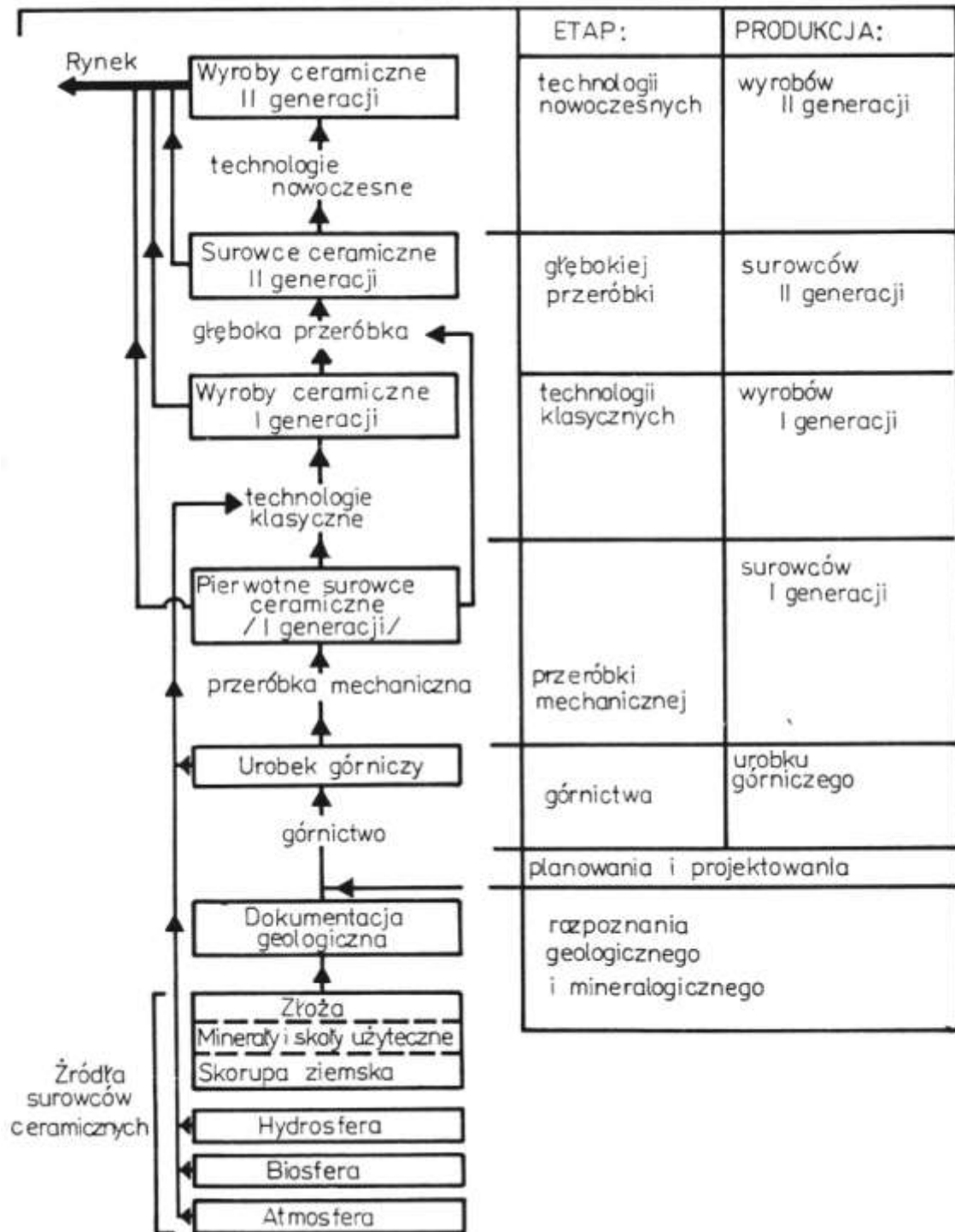
Zasoby złóż – to pojęcie bardzo ogólne. Wyróżnia się zasoby geologiczne udokumentowane na podstawie informacji geologicznych, zgodnie z obowiązującymi kryteriami bilansowości, które uwzględniają również przesłanki wynikające z techniki górniczej i z sytuacji ekonomicznej. Zasoby przemysłowe – jest to część zasobów geologicznych przewidziana w projekcie zakładu górniczego do wydobycia. Wśród zasobów geologicznych, w zależności od stopnia ich rozpoznania, wyróżnia się zasoby udokumentowane w kategorii C₂, C₁, B i A. Poznanie zasobów w kategorii C₂ w zasadzie upoważnia tylko do dalszego badania złoża. Jego eksploatacja następuje dopiero po dokładniejszym poznaniu, a więc po udokumentowaniu zasobów w kategorii C₁, a zwłaszcza B i A. W toku tworzenia koncepcji poszukiwawczej określane bywają też zasoby perspektywiczne i zasoby potencjalne (teoretyczne), które nie mogą być traktowane jako podstawa dla działalności przemysłowej. W odniesieniu do pierwiastków towarzyszących i śladowych, których uzyskiwanie zależy od technologii, wyróżnia się zasoby potencjalne pierwiastka towarzyszącego (śladowego), ustalone na podstawie wyników analiz chemicznych kopaliny lub surowca oraz zasoby uzyskiwalne określone w warunkach wdrożonej technologii. Zwykle ich uzysk określa się w stosunku do produktu głównego, np. uzysk kadmu w stosunku do cynku, za pomocą współczynnika uzyskiwalności.

Złoża w skorupie ziemskiej są ukształtowane zgodnie z prawami przyrody, ale są rozmieszczone nierównomiernie pod względem geograficznym. Dlatego też istnieją kraje bogate w określone kopaliny, np. niektóre kraje arabskie w ropę naftową, a inne biedne lub w ogóle ich pozbawione. Drugą cechą jest ograniczoność zasobów. Bywają ogromne, jak np. Górnośląskiego Zagłębia Węglowego lub małe a nawet bardzo małe, np. kilkumetrowej grubości żyły barytu. Zasoby większości złóż kopalin stałych są nieodnawialne – nadają się tylko do jednorazowego wybrania.

Cechą pochodną nieodnawialności jest wyczerpywalność złóż. Z tego wynika problem oszczędności zasobów złóż, a więc wybieranie możliwie największej ilości kopalin. Pozostawienie ich pod ziemią oznacza stratę niemożliwą prawie zawsze do odzyskania. Wiąże się z tym potrzeba oszczędności kopalin i surowców. Ich nadmierne zużycie pociąga za sobą zbyt wczesne wybranie zasobów złoża, a więc utratę korzyści płynących z jego eksploatacji. Kolejną cechą jest dostępność zasobów złóż w sensie górniczym, jak np. głębokość złoża, zagrożenie gazowe czy wodne, a także dostępność ze względu na konieczność przemieszczania mas surowców mineralnych z zakładów przemysłu wydobywczego do użytkownika. Ropa naftowa, węgiel kamienny, rudy żelaza, fosforyty i inne surowce stanowią największe ładunki przewożone kolejami, drogami śródlądowymi i szlakami morskimi; wymuszają rozbudowę wielkich portów morskich, np. Portu Północnego w Gdańsku. Niekiedy warunki klimatyczne stanowią trudną do przewyciężenia barierę, np. w ZSRR rozbudowano ośrodek przemysłu

wydobywczego w Norylsku w pobliżu ujścia Jeniseju do Morza Karskiego, a więc w pobliżu północnego wybrzeża Syberii, gdzie panuje klimat subarktyczny.

W toku pozyskiwania surowców mineralnych (Schemat I) wyróżnia się etapy:



Schemat I. Od źródeł do surowców i wyrobów ceramicznych.

I. Etap geologiczny obejmuje badania o charakterze przyrodniczym oraz roboty poszukiwawcze i rozpoznawcze. Jego zakończeniem jest dokumentacja geologiczna złoża, tj. opracowanie określające ilość (zasoby geologiczne), jakość kopaliny i geologiczno-górnictwa warunki jego eksploatacji. Szczególnie ważne jest to, by na wstępnym etapie rozpoznawania złoża (zasoby geologiczne C_2) wykonano badania umożliwiające poznanie wszystkich jego

składników, nawet tych, które aktualnie nie wzbudzają zainteresowania. W miarę dokładniejszego ustalenia zasobów (C_1 , B+A) często zdarza się, że koncentrujemy się na kopalinie głównej, tj. tej której obecność zadecyduje o przystąpieniu do inwestycji górniczych ze szkodą dla kompleksowego i dokładnego wykorzystania zasobów kopalin towarzyszących i pierwiastków śladowych.

II. Na etapie projektowania górniczego dokonuje się ustalenia zasobów przemysłowych złoża, tj. wyboru najkorzystniejszych, według projektantów, części zasobów geologicznych, których wybranie ma być optymalne z technicznego i gospodarczego punktu widzenia.

III. Etap górniczy stanowią działania techniczne zmierzające do wydobycia kopaliny ze złoża i przekazania jej w postaci urobku (niesortu) górniczego do zakładu przeróbki mechanicznej lub użytkownikowi do wykorzystania. W tym drugim przypadku zakłady przemysłowe muszą mieć wstępny oddział przygotowania surowca, np. dział mielenia i homogenizacji w cementowniach. Górnictwo kopalin stałych stosuje metody odkrywkowe, które wymagają najczęściej odsłonięcia złoża, i metody podziemne, w których złoża jest udostępniane szybami, przekopami lub sztolniami. Stosowane jest również ługowanie złoża przez otwory wiertnicze drążone z powierzchni, np. ługowanie wodą złóż soli, gorącą wodą i parą złóż siarki rodzimej.

IV. Etap przeróbki mechanicznej realizują sortownie, płuczki, zakłady flotacyjne i inne zakłady wzbogacania urobku. Znajdują się one zwykle przy kopalniach dla uniknięcia kosztów transportu urobku. Celem ich działalności jest przetwarzanie mało przydatnego niesortu górniczego w surowiec mineralny odpowiadający wymaganiom technologii. Procesom tym poddaje się większość urobku górniczego. Wszystkie cenniejsze surowce mineralne są uzyskiwane w wyniku przeróbki mechanicznej i chemicznej urobku górniczego, a nie bezpośrednio ze złóż. Najprostszym jej zadaniem jest rozklasyfikowanie go według wielkości ziarn, np. węgla kamiennego na sortymenty przystosowane do wymagań technologii jego spalania lub innego wykorzystywania. Poprzez wzbogacanie urobku, wykorzystując różnice własności fizycznych minerałów: różnice gęstości – wzbogacanie grawitacyjne (szlamowanie, pławienie); własności magnetycznych i elektromagnetycznych – wzbogacanie elektromagnetyczne i elektrostatyczne; zwilżalności powierzchni – wzbogacanie flotacyjne itd.), otrzymuje się koncentraty zawierające wielokrotnie więcej składnika użytecznego niż urobek. Obróbka termiczna umożliwia produkcję surowców kalcynowanych, wypalanych (np. wapno budowlane), prażonych, spieczonych, a także eksfoliowanych* (wermikulit) i ekspandowanych (perlit) tj. spęczniałych o wielokrotnie zwiększonej objętości i wskutek tego szczególnie przydatnych do produkcji materiałów izolacyjnych. Przyrodnicza natura odmian minerałów wchodzących w skład urobku górniczego stanowi naturalną barierę jakości surowców mineralnych dostarczanych przez zakłady przeróbki mechanicznej. Są to pierwotne surowce mineralne, tj. I generacji. Stanowią one podstawowe tworzywa do produkcji wyrobów pochodnych, z podobnymi niedoskonałościami struktury ziarn składników oraz domieszkami innych pierwiastków i faz, a więc wyrobów I generacji.

Odpady (kopaliny odpadowe) powstają z tego powodu, że podczas wydobywania kopaliny użytecznej muszą być urabiane i inne kopaliny o nieznanej dotychczas przydatności. Powstają one również w zakładach przeróbki mechanicznej, np. szlamy, odpady flotacyjne, piaski pokaolinowe, drobne frakcje wapieni oddzielane w wapiennikach. Powinny być starannie magazynowane na zwałach. Postęp technologii stwarza niekiedy możliwość ich wykorzystania. Tym samym stare zwałowiska odpadów stają się złożami antropogenicznymi, tj. wytworzonymi przez człowieka.

Zdarza się też, że podczas przeróbki urobku górniczego w zakładach przeróbki mechanicznej uzyskuje się surowce towarzyszące, tj. inne aniżeli odpowiadające kopalinie

* Eksfoliacja – rozdzielenie ziarn na cienkie blaszki w wyniku obróbki termicznej.

głównej, np. żwirki filtracyjne podczas płukania piasków szklarskich. O możliwości ich uzyskiwania decyduje technologia przeróbki mechanicznej, dążąca do kompleksowego wykorzystania urobku górniczego i do zmniejszania ilości odpadów.

V. Etap technologiczny względnie techniczny zamyka cykl produkcji surowców mineralnych. W nim następuje przetworzenie surowca mineralnego na bardziej wartościowe wyroby dla celów inwestycyjnych (np. cement, materiały ogniotrwałe, ceramika budowlana) stanowiące wyroby ceramiczne I generacji (surowce mineralne sensu largo) i artykuły konsumpcyjne (np. wyroby szklane, porcelanowe).

Niedostatek niektórych surowców mineralnych, coraz wyższe wymagania odnośnie czystości chemicznej oraz wzrastające ceny powodują, że coraz większa ich ilość jest uzyskiwana przez syntezę wykorzystując dostępne i mniej kosztowne surowce. Przykładowo, można tu wskazać od dawna rozwijającą się produkcję aluminów, sody i saletry, a ostatnio także czerni manganowej, diamentów i innych kryształów (korund – rubin, szafir), elektrokorundu, kryolitu, mullitu, rutylu i in. Od surowców mineralnych surowce syntetyczne różnią się ustabilizowanymi cechami fizycznymi, a zwłaszcza chemicznymi – zawierają mniej domieszek uważanych przez użytkowników za szkodliwe.

Pierwiastek śladowy (rozproszony, towarzyszący) występuje w kopalinie głównej lub towarzyszącej w takiej formie, że nie może być oddzielony sposobami górniczymi i metodami przeróbki mechanicznej urobku. Uzyskuje się go w toku głębszej przeróbki surowca, np. kwas borowy w trakcie uzyskiwania mullitu z dumortierytu. Za ich uzysk odpowiedzialna jest technologia.

Ograniczoność zasobów złóż decyduje o możliwościach produkcji surowców mineralnych, a wyczerpywalność skłania do ich oszczędności. Związane jest z tym wykorzystywanie surowców wtórnych, a więc odpadów produkcyjnych i złomu poamortyzacyjnego, np. złomu materiałów ogniotrwałych, stłuczki szklanej.

Niedostatek surowców mineralnych i ich wysokie ceny, także postęp technologii decydują o rozwoju produkcji substytutów, tj. wyrobów zastępczych. Pojęcie substytut jest pojęciem szerszym niż surowiec syntetyczny. Obejmuje ono bowiem również tworzywa odmienne pod wieloma względami, lecz przydatne w określonych warunkach jako zastępcze dla bardziej unikatowych, np. wprowadzenie specjalnych gatunków papieru w miejsce folii cynowej do opakowania niektórych środków spożywczych, stosowanie części maszyn wykonanych z polimerów, zamiast części metalowych.

Pojęcie surowiec mineralny jest zmienne w czasie, zależy przede wszystkim od rozwoju technologii. W miarę jej postępu z ich listy skreślane są te, które taniej uzyskuje się w wyniku przerobu mniej kosztownych i bardziej pospolitych surowców, np. aluni, saletry, witryole. Jednocześnie kształtuje on zapotrzebowanie na nowe surowce, takie jakich wymagają bardziej nowoczesne technologie.

W skorupie ziemskiej występują kopaliny tworzące złoża pospolite w niektórych przynajmniej krajach oraz inne nader rzadkie. W następstwie tego wyróżnia się kopaliny:

- miejscowe, tj. takie, które są przetwarzane lub wykorzystywane w bezpośrednim sąsiedztwie złóż, np. kopaliny przemysłu wapienniczego czy ceramiki budowlanej,
- krajowe, tj. takie, które są przetwarzane lub w inny sposób wykorzystywane w kraju, np. piaski szklarskie,
- obrotu międzynarodowego, tj. takie, które stanowią przedmiot handlu zagranicznego, np. ropa naftowa, rudy żelaza, magnezyt, fluoryt.

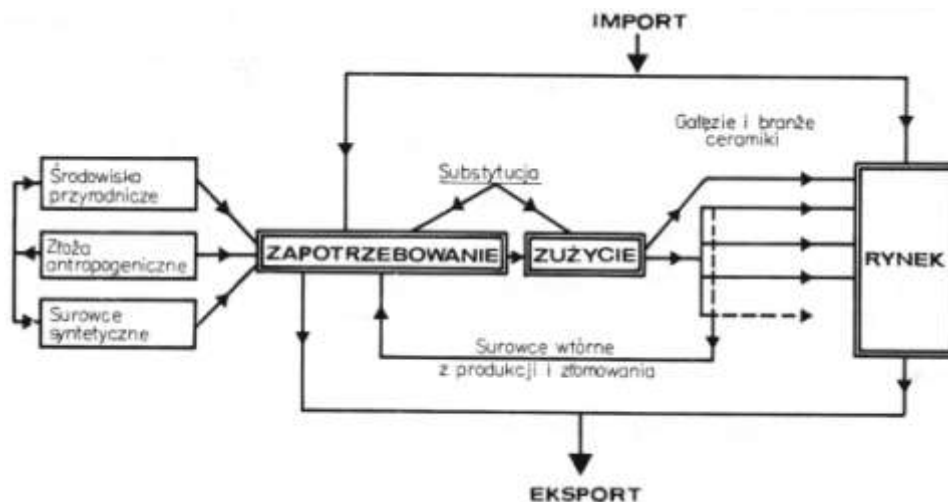
Żaden z krajów nie dysponuje dogodnie położonymi złożami kopaliny, których eksploatacja może zapewnić mu pokrycie zapotrzebowania na wszystkie surowce pierwotne. W pewnym stopniu zależy to od jego wielkości, ale nawet tak duży kraj jak USA importuje około 30% surowców potrzebnych jego gospodarce.

Gospodarka zasobami kopalin i surowcami ceramicznymi wymaga współdziałania mineralogii i geologii, górnictwa i przeróbki mechanicznej oraz właściwych działów technologii, w naszym przypadku technologii ceramicznej. Z punktu widzenia gospodarki krajowej nie ma większego znaczenia czy dysponuje się surowcami miejscowymi, krajowymi czy obrotu międzynarodowego, natomiast jest ważne, aby zabezpieczając potrzeby rynku krajowego kierować na eksport wyroby o możliwie dużej atrakcyjności handlowej.

Sens działalności przemysłu ceramicznego syntetycznie ujmuje II schemat gospodarki surowcami i wyrobami ceramicznymi. Składa się on z dwóch części:

I – gospodarka surowcami ceramicznymi

II – produkcja oraz gospodarka wyrobem ceramicznym.



Schemat II. Gospodarka surowcami i wyrobami ceramicznymi.

Wynika to z zasadniczego uwarunkowania technologicznego: zaopatrzenie w surowce musi wyprzedzać produkcję wyrobów pochodnych. Istotne przy tym jest to, że każdy surowiec ma swoje źródła, także swoisty, często wielokierunkowy zakres wykorzystywania i zapotrzebowania. Z tego powodu nie można traktować zagadnienia generalnie ani też uogólniać zjawisk dostrzeżonych w zakresie gospodarki kilkoma choćby najpowszechniej wykorzystywanymi surowcami. Każdy surowiec wymaga indywidualnego traktowania.

Mimo wyczerpywania możliwości własnego środowiska przyrodniczego i innych sposobów pozyskiwania surowców, żaden z krajów nie osiąga własnego, całkowitego zaopatrzenia we wszystkie potrzebne mu surowce ceramiczne. Konieczna jest międzynarodowa współpraca gospodarcza (eksport – import), co wiąże się z naukowym i technologicznym postępowaniem i rozwojem wyrobów potrzebnych dla nowoczesnych gałęzi przemysłu, np. elektronicznego. Szybko przekształca to listę potrzebnych surowców zwłaszcza II generacji. Polska ma sprzyjające warunki rozwoju produkcji dużej części pierwotnych surowców dla tradycyjnych gałęzi przemysłu ceramicznego i to umożliwia pomyślny ich rozwój. W wielu branżach osiągamy dobre zaopatrzenie rynku, a nawet nadwyżki eksportowe. Mniej korzystnie sytuacja przedstawia się w innych dziedzinach. Wynika to po części z opóźnień w rozwoju wydobywania pierwotnych surowców mineralnych, także produkcji surowców II generacji i nowoczesnych gałęzi ceramiki. Gospodarka surowcami i wyrobami ceramicznymi podlega regulacjom rynkowym – jest układem dynamicznym. Jej celem jest zaopatrzenie rynku krajowego i uzyskanie dochodów z eksportu dodatnio bilansujących się z wydatkami na import. Jest wyraźnie uzależniona od zaopatrzenia w paliwa i energię, które stanowi nieodzowną potrzebę wszystkich technologii ceramicznych.

Surowce mineralne dzieli się tradycyjnie według decydującego sposobu ich wykorzystania. Wśród nich wyróżnia się:

- surowce energetyczne, np. węgiel kamienny, ropa naftowa,
- surowce metaliczne, np. rudy żelaza, rudy miedzi,
- surowce chemiczne, np. fosforyty, siarka, sól kamienna,
- surowce ceramiczne, np. kaolin, magnezyt.

Niemal każdy surowiec mineralny znajduje zastosowanie w różnych gałęziach gospodarki; stopień ich przydatności określa się udziałem w zużyciu (zapotrzebowaniu), czyli zgodnie ze strukturą zużycia (zapotrzebowania) surowca mineralnego.

Surowce ceramiczne to te, które całkowicie lub w większej części zużywane są przez przemysł ceramiczny. Uwzględnione zostaną również takie, które odgrywają istotną rolę w jego procesach technologicznych. Spośród technologii wykorzystujących surowce mineralne ceramika ma bezpośredni wpływ na stopę życiową ludności, przez zapewnienie możliwości rozwoju budownictwa wszystkich rodzajów i zaopatrzenie gospodarstw w wyroby szklane, ceramiczne i in. Produkcja materiałów ogniotrwałych i ceramicznych materiałów izolacyjnych istotnie wpływa na rozwój energetyki, przemysłu koksowniczego, hutniczego, odlewniczego i innych gospodarujących energią cieplną. Do surowców ceramicznych zaliczono:

- urobek (niesort górniczy) przekazywany w stanie naturalnym, np. wapienie, margle, iły do fabryk cementu,
- rudy w stanie nie przetworzonym, np. boksyty i chromity dla wytwórni materiałów ogniotrwałych,
- koncentraty uzyskiwane w wyniku przeróbki mechanicznej urobku, np. kaolin szlamowany, mączka kwarcowa, dolomitowa i in.,
- wyroby uzyskiwane w wyniku termicznej przeróbki urobku, np. magnezyt kaustyczny, palony ił (glina) ogniotrwały, wermikulit ekspandowany,
- produkty wielkopieczowe, np. żużle granulowane tak ważne dla przemysłu cementowego.

Uwzględnione też zostaną masowo wytwarzane produkty syntetyczne, np. elektrokorund, soda. Są to też surowce ceramiczne I generacji.

Dawno już rozpoczęto wytwarzanie surowców ceramicznych wyższej jakości niż pozyskiwane ze złóż naturalnych. Proces ten został w ostatnich dziesiątkach lat przyspieszony przez gwałtowny wzrost zapotrzebowania np. na specjalne wyroby ogniotrwałe, produkowane z tlenków i azotków. Kolejnym czynnikiem, który przypuszczalnie odgrywa decydującą rolę, jest rozwój zapotrzebowania na ceramiczne wyroby elektroniczne przeznaczone dla wielu gałęzi nowoczesnego przemysłu. Wzrosło też zapotrzebowanie na surowce syntetyczne, np. cordieryt, diopsyd, mullit, których nie można w odpowiedniej ilości uzyskiwać ze złóż. Konieczny jest zatem rozwój ich produkcji w celu zaspokojenia potrzeb przemysłu i rynku.

Górnictwo i przeróbka mechaniczna kopalin stwarzają możliwości uzyskiwania pierwotnych surowców I generacji. Produkcja syntetycznych surowców ceramicznych, a zwłaszcza głęboko przetworzonych surowców II generacji jest domeną coraz wyraźniej kształtującej się nauki interdyscyplinarnej między mineralogią, nieorganiczną technologią chemiczną i ceramiką – określanej jako mineralogia stosowana.

Ośrodkiem zajmującym się w Polsce produkcją i wykorzystaniem surowców mineralnych II generacji jest Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych współdziałający z zakładami produkcyjnymi w Skawinie i Osieczanach koło Myślenic. Ich profil produkcyjny obejmuje m.in. diamenty syntetyczne, rubiny, szafiry oraz inne kryształy. Problematyką w zakresie barwników ceramicznych zajmuje się Instytut Szkła i Ceramiki w Warszawie (wraz z oddziałami w Krakowie i Pruszkowie) wytwarzając niektóre ich rodzaje na potrzeby krajowego przemysłu ceramiki szlachetnej.

Polska uczestniczy w międzynarodowym handlu wyrobami przemysłu ceramicznego w szerokim tego słowa znaczeniu. Ogólny pogląd na import i eksport masowych produktów przemysłu ceramicznego, szklarskiego, materiałów ogniotrwałych i materiałów ściernych daje tabela 1. Wynika z niej, że niektóre branże stale uzyskują nadwyżki eksportowe (porcelana,

Tab. 1. Handel zagraniczny Polski masowymi wyrobami przemysłu ceramicznego, szklarskiego, materiałów ogniotrwałych i materiałów ściernych w latach 1975, 1979, 1985 i 1986^{1,2}

Wyszczególnienie	Rok	Import		Eksport		Saldo	
		t	tys. zł d ³ mln zł	t	tys. zł d ³ mln zł	t	tys. zł d ³ mln zł
Przemysł ceramiczny							
Porcelana stołowa i galanteria porcelanowa							
	1975	4 805	15 409 ³	5 504	26 293 ³	+ 699	+ 10 984 ³
	1979	6 271	21 389 ³	7 243	38 814 ³	+ 972	+ 17 425 ³
	1985	2 987	390,0	6 184	1 292,9	+ 3 197	+ 892,9
	1986	5 522	1 455,6	7 195	2 202,1	+ 1 671	+ 746,5
Porcelana elektro-techniczna							
	1975	12 631	43 138 ³	—	—	- 12 671	- 43 138 ³
	1979	3 818	23 632 ³	—	—	- 3 818	- 23 632 ³
	1985	4 281	485,2	—	—	- 4 281	- 485,2
	1986	6 180	585,0	—	—	- 6 180	- 585,0
Porcelit							
	1975	—	—	1 382	5 301 ³	+ 1 382	+ 5 301 ³
	1979	—	—	1 748	7 205 ³	+ 1 748	+ 7 205 ³
	1985	—	—	1 738	245,3	+ 1 738	+ 245,3
	1986	—	—	2 984	527,6	+ 2 984	+ 527,6
Kamionka kanalizacyjna i sanitarna							
	1973	1 701	458 ³	—	—	+ 1 701	- 458 ³
Wyroby ceramiczne sanitarne							
	1975	429	741 ³	—	—	- 429	- 741 ³
	1985	1 610	76,5	305	19,7	- 1 405	- 56,8
Kafle i okładziny ceramiczne							
	1975	256 078 m ²	2 842 ³	—	—	- 256 078 m ²	- 2 842 ³
	1979	744 583 m ²	9 567 ³	—	—	- 744 583 m ²	- 9 567 ³
Płytki i kształtki podłogowe kamionkowe							
	1986	16 163	622,6	—	—	- 16 163	- 622,6
Przemysł szklarski							
Szko płaskie okienne ciągnięte (przeliczone na 2 mm)							
	1975	1 062 ⁴	2 469 ³	4 261 ⁴	9 194 ³	+ 3 199 ⁴	+ 6 725 ³
	1979	2 162 ⁴	5 779 ³	4 717 ⁴	15 772 ³	+ 2 555 ⁴	+ 9 993 ³
	1985	—	—	11 432 ⁴	1 462,4	+ 11 432 ⁴	+ 1 462,4
	1986	—	—	14 206 ⁴	2 393,7	+ 14 206 ⁴	+ 2 393,7
Szko walcowane płaskie							
	1985	—	—	1 160	329,1	+ 1 160	+ 329,1
	1986	—	—	1 431	553,7	+ 1 431	+ 553,7
Szko zbrojone płaskie							
	1975	—	—	742	4 152 ³	+ 742	+ 4 152 ³
	1979	—	—	765	7 709 ³	+ 765	+ 7 709 ³
Szko wzorzyste							
	1975	—	—	1 367	5 527 ³	+ 1 367	+ 5 527 ³
	1979	—	—	990	6 105 ³	+ 990	+ 6 105 ³
Szko płaskie polerowane							
	1975	1 352	19 449 ³	—	—	- 1 352	- 19 449 ³
	1979	1 397	24 197 ³	—	—	- 1 397	- 24 197 ³

c.d. tab. 1

Wyszczególnienie	Rok	Import		Eksport		Saldo	
		t	tys. zł d ³ mln zł	t	tys. zł d ³ mln zł	t	tys. zł d ³ mln zł
Szkło płaskie okładzinowe	1975	224	2 389 ³	—	—	— 224	— 2 389 ³
	1979	139	1 588 ³	—	—	— 139	— 1 588 ³
Szkło budowlane bezpieczne	1975	—	—	122	712 ³	+ 122	+ 712 ³
	1979	—	—	485	4 572 ³	+ 485	+ 4 572 ³
	1986	—	—	463	1 302,6	+ 463	+ 1 302,6
Szkło budowlane profilowe	1975	—	—	·	7 433 ³	·	+ 7 433 ³
	1979	—	—	·	9 060 ³	·	+ 9 060 ³
Szkło budowlane izolacyjne	1975	3 603	4 860 ³	831	3 485 ³	— 2 772	— 1 375 ³
	1979	2 722	8 065 ³	339	1 090 ³	— 2 383	— 6 975 ³
Blanki i prety szklane	1975	2 319	6 936 ³	4 132	5 782 ³	+ 1 813	— 1 154 ³
	1979	2 008	5 394 ³	1 524	2 607 ³	— 484	— 2 787 ³
	1985	5 045	417,5	11 381	530,8	+ 6 336	+ 113,3
	1986	4 867	530,8	9 929	1 398,9	+ 5 062	+ 868,1
Szkło laborato- ryjne	1975	158	5 804 ³	58	1 669 ³	— 100	— 4 135 ³
	1979	51	4 237 ³	130	5 389 ³	+ 79	+ 1 152 ³
	1985	·	104,9	·	235,1	·	+ 130,2
	1986	·	158,0	·	255,5	·	97,5
Szkło elektrotech- niczne	1975	1 378	2 654 ³	2 805	8 100 ³	+ 1 427	+ 5 446 ³
	1985	5 045	417,5	11 381	810,7	+ 6 336	+ 393,2
	1986	4 867	530,3	9 929	1 298,9	+ 5 062	+ 768,6
Szkło optyczne	1975	265	2 718 ³	—	—	— 265	— 2 718 ³
	1979	234	3 177 ³	—	—	— 234	— 3 177 ³
	1985	63	142,0	104	102,1	+ 41	— 39,9
	1986	77	142,8	83	140,2	+ 6	— 2,6
Szkło stołowe i galanteria stołowa	1975	3 409	6 880 ³	3 756	23 137 ³	+ 347	+ 16 257 ³
	1979	6 678	21 836 ³	4 445	33 283 ³	— 2 233	+ 11 447 ³
	1985	5 748	1 763,8	·	·	+ 5 748	+ 1 763,8
	1986	7 282	2 544,1	·	·	+ 7 282	+ 2 544,1
Szkło kryształowe	1975	—	—	1 332	18 928 ³	+ 1 332	+ 18 928 ³
	1979	—	—	2 006	34 081 ³	+ 2 006	+ 34 081 ³
	1985	—	—	2 256	1 217,4	+ 2 256	+ 1 217,4
	1986	—	—	2 114	1 366,4	+ 2 114	+ 1 366,4
Opakowania szkla- ne	1975	·	9 569 ³	·	17 566 ³	·	+ 7 997 ³
	1979	·	6 705 ³	·	19 024 ³	·	+ 12 319 ³
	1985	1 080	126,6	76 331	1 844,5	+ 75 251	+ 1 717,9
	1986	3 728	799,7	33 855	1 021,7	+ 30 127	+ 222,0

c.d. tab. 1

Wyszczególnienie	Rok	Import		Eksport		Saldo	
		t	tys. zł d ³ mln zł	t	tys. zł d ³ mln zł	t	tys. zł d ³ mln zł
Przemysł budowlanych materiałów wiążących							
Wapno budowlane i przemysłowe	1975	—	—	34 345	1 866 ³	+ 34 345	+ 1 866 ³
	1979	—	—	11 942	1 243 ³	+ 11 942	+ 1 243 ³
	1985	32 086	106,7	51 155	144,3	+ 19 069	+ 37,6
	1986	—	—	48 706	216,6	+ 48 706	+ 216,6
Płyty tynkowe gipsowe	1985	—	—	180 ⁴	314,8	+ 180 ⁴	+ 314,8
Klinkier cementowy	1975	310 519	18 528 ³	—	—	— 310 519	— 18 528 ³
	1986	—	—	177 134	536,3	+ 177 134	+ 536,3
Cementy	1975	679 511	60 972 ³	282 042	29 279 ³	— 397 469	— 31 693 ³
	1979	42 328	4 208 ³	2 043 596	187 098 ³	+ 2 001 268	+ 182 890 ³
Przemysł materiałów ogniotrwałych							
Materiały (wyroby)	1975	76 932	91 436 ³	47 943	26 951 ³	— 28 989	— 64 485 ³
	1979	52 432	104 727 ³	18 216	11 049 ³	— 34 216	— 93 678 ³
	1986	32 915	4 264,3	27 765	1 218,0	— 5 150	— 3 046,3
Przemysł materiałów ściernych							
Materiały i narzędzia ściernie	1975	·	119 518 ³	·	14 291 ³	·	— 105 227 ³
	1978	·	158 894 ³	·	26 269 ³	·	— 132 625 ³
	1986	·	6 385,5	·	1 210,0	·	— 5 175,5
Przemysł izolacji termicznych i akustycznych							
Wełna mineralna	1975	18 810	22 314 ³	—	—	— 18 810	— 22 314 ³
	1978	20 259	25 501 ³	—	—	— 20 259	— 25 501 ³
Wyroby izolacji termicznej i akustycznej	1985	16 588	650,8	1 553	151,7	— 15 035	— 449,1
	1986	17 525	966,7	845	157,6	— 16 680	— 809,1

¹Dane statystyczne dotyczące produkcji, importu i eksportu surowców mineralnych z Polski zostały zaczerpnięte z wydawnictw Głównego Urzędu Statystycznego: Rocznik Statystyczny Polski, Mały Rocznik Statystyczny i Rocznik Statystyczny Handlu Zagranicznego.

²We wszystkich tabelach zawierających dane statystyczne użyto następujących znaków: · brak danych; - zjawisko gospodarcze nie występuje; 0 wartość mniejsza od 0,1 jednostki użytej w danej tabeli.

³Do 1980 r. wartość eksportu i importu była w Polsce ustalana w nieobiegowej walucie – złotych dewizowych. W Roczniku Statystycznym Handlu Zagranicznego GUS 1976 przyjęto: 1 złoty dewizowy (zł d) = 0,225 rubla; do 1971 r. 0,25 USD, w 1972 r. = 0,272 USD, od 1973 r. = 0,301 USD. Złoty dewizowy był walutą rozliczeniową między krajami RWPG. Od 1980 r. wprowadzono w tych statystykach obiegowe złote polskie (niewymienne).

⁴Ilość wyrażona w tysiącach m² (tys. m²).

porcelit, przemysł szklarski, przemysł budowlanych materiałów wiążących), w przeciwieństwie do innych dziedzin. Wynika to m.in. z wyraźnego uzależnienia od importu surowców mineralnych np. przemysłu materiałów ogniotrwałych, przemysłu materiałów ściernych. Mimo to, z gospodarczego punktu widzenia ich działalność jest pożyteczna, gdyż ogranicza import w stanie przetworzonym, a więc w formie gotowych wyrobów.

Stan ten w pewnym stopniu jest spowodowany niewykorzystaniem krajowej bazy surowcowej; częściowo wynika z braku złóż niektórych kopalin. W rezultacie wszystkie gałęzie przemysłu ceramicznego dokonują zakupów surowców mineralnych za granicą i to nawet tak podstawowych jak kwarcyty, boksyty i tlenek glinu, surowce skaleniowe, kaolin, ily (gliny) ogniotrwałe, magnezyt, chromit i in. Ogólny pogląd o tej dziedzinie gospodarki daje tabela 2. W niektórych przypadkach omawiane surowce używane są nie tylko przez przemysł ceramiczny, ale również w innych dziedzinach, np. rudy chromu (chromit – metalurgia, chemia), tlenek glinowy (metalurgia aluminium), fluoryt (metalurgia aluminium, chemia), surowce borowe (chemia). Niemniej tabela ta przedstawia wielkość tego zjawiska w skali krajowej. Wskazuje na potrzebę zwracania uwagi nie tylko na zagadnienie surowców krajowych czy miejscowych, ale również na sytuację na rynkach zagranicznych. Polski przemysł ceramiczny jest bowiem z nimi silnie związany. Jeszcze bardziej jest od nich uzależniony w zakresie surowców zużywanych w mniejszych ilościach i głęboko przetworzonych – II generacji.

*
* *

Surowce mineralne są przedmiotem transakcji handlowych; ich ceny są w krajach niesocjalistycznych notowane na giełdach towarowych. Przy dokonywaniu transakcji obowiązują liczne prawa zwyczajowe, niektóre z nich zyskały akceptację międzynarodową. Przedstawione tu zostaną najważniejsze z nich.

Przy ustalaniu ilości niektórych surowców ceramicznych używane są również tradycyjne miary, np.:

pound (s)	– lb (lbs)	– funt = 0,4536 kg
short ton	– sh.t., sht, st	– tona krótka = 2000 funtów = 907,2 kg
short ton unit*	– shtu, stu	– jednostka tony krótkiej – stu = 20 funtów = 9,07 kg
long ton	– lt	– tona długa – 2240 funtów = 1016 kg
long ton unit*	– ltu	– jednostka tony długiej – ltu = 22,4 funta = 10,16 kg
long calcined ton	– lct	– masa w stanie wyprażonym, skalcynowanym
long dry ton	– ldt	– masa sucha, bez wilgoci
metric ton	– mt	– tona = 1000 kg
metric ton unit*	– mtu	– jednostka tony metrycznej = t% = 10 kg
ton	– t	– tona metryczna
troy ounce	– tr. ou.	– uncja = 31,1 g
karat (diamenty)		– karat metryczny = 0,200 g
karat (złoto)		– 1/24 część masy stopu złota

Obowiązuje dokładne określenie jakości surowca. Dokonuje się tego powołując jego normę jakości, np. w Polsce normę PN lub BN, w USA normę ASTM, w ZSRR normę GOST, w Niemczech – DIN. Zdarza się, że sprzedający określa jego jakość w inny sposób, np. podając określenie tradycyjne, prawnie zastrzeżoną nazwę gatunku lub prezentując próbkę wzorcową.

* Jednostka stosowana wówczas, gdy kupujący płaci tylko za zawartość składnika użytecznego w surowcu, a nie za jego ilość. Obowiązuje wówczas podanie gwarantowanej jego zawartości, wyrażonej w procentach.

Tab. 2. Handel zagraniczny Polski masowo używanymi surowcami ceramicznymi w latach 1973, 1975, 1979, 1985, 1986¹

Wyszczególnienie	Rok	Import		Eksport		Saldo	
		t	tys. zł d ³ mln zł	t	tys. zł d ³ mln zł	t	tys. zł d ³ mln zł
Podstawowe surowce ceramiczne							
Surowce krzemionkowe:							
Kwarc	1975	2 175	1 053 ³	—	—	-2 175	-1 053 ³
Kwarcyty	1973	10 208	608 ³	—	—	-10 208	-608 ³
Ziemia okrzemkowa	1975	3 276	1 574 ³	—	—	-3 276	-1 574 ³
Ziemia krzemionkowa	1975	5 615	8 097 ³	—	—	-5 615	-8 097 ³
Surowce glinowe i zasobne w K₂O i Na₂O							
Boksyty	1975	119 235	5 274 ³	—	—	-119 235	-5 274 ³
	1979	95 074	7 425 ³	—	—	-95 074	-7 425 ³
	1985	37 862	227,5	—	—	-37 862	-227,5
	1986	49 511	265,0	—	—	-49 511	-265,0
Tlenek glinowy (alumina)	1975	271 588	94 807 ³	—	—	-271 588	-94 807 ³
	1979	283 038	124 411 ³	—	—	-283 038	-124 411 ³
	1985	206 591	2 753,3	—	—	-206 591	-2 753,3
	1986	225 215	3 677,1	—	—	-225 215	-3 677,1
Surowce skaleniowe							
	1975	15 800	2 749 ³	—	—	-15 800	-2 749 ³
	1979	16 725	3 455 ³	—	—	-16 725	-3 455 ³
	1985	10 034	93,3	—	—	-10 034	-93,3
	1986	11 530	138,1	—	—	-11 530	-138,1
Soda bezwodna							
	1975	—	—	162 887	58 754 ³	+162 887	+58 754 ³
	1979	—	—	123 011	39 261 ³	+123 011	+39 261 ³
	1985	—	—	256 589	2 899,7	+256 589	+2 899,7
	1986	—	—	252 642	4 650,5	+252 642	+4 650,5
Surowce ilaste							
Kaolin szlamowany							
	1975	155 699	23 574 ³	—	—	-155 699	-23 574 ³
	1979	218 032	33 645 ³	—	—	-218 032	-33 645 ³
	1985	143 961	800,7	—	—	-143 961	-800,7
	1986	160 181	1 092,9	—	—	-160 181	-1 092,9
Gliny ogniotrwałe							
	1975	33 966	2 293 ³	39 867	1 956 ³	+5 901	-337 ³
	1979	48 404	9 073 ³	24 333	1 489 ³	-24 071	-7 584 ³
	1985	6 779	26,4	12 636	27,1	+5 857	+0,7

Wyszczególnienie	Rok	Import		Eksport		Saldo	
		t	tys. zł d ³ mln zł	t	tys. zł d ³ mln zł	t	tys. zł d ³ mln zł
Głina ogniotrwała palona	1975	2 308	357 ³	21 904	2 074 ³	+ 19 596	+ 1 717 ³
	1979	63 299	10 293 ³	—	—	- 63 299	- 10 293 ³
	1985	11 676	296,1	—	—	- 11 676	- 296,1
Surowce wapniowe Wapienie i dolo- mity	1975	13 662	898 ³	33 062	1 196 ³	+ 19 400	+ 298 ³
	1979	14 267	1 239 ³	9 021	306 ³	- 5 246	- 933 ³
	1985	11 972	29,6	3 249	3,8	- 8 723	- 25,8
Kamień gipsowy	1975	—	—	343 142	5 119 ³	+ 343 142	+ 5 119 ³
	1979	—	—	62 711	1 269 ³	+ 62 711	+ 1 269 ³
	1985	—	—	50 596	52,8	+ 50 596	+ 52,8
Surowce magne- zowe Magnezyt pra- żony	1975	196 298	64 985 ³	—	—	- 196 298	- 64 985 ³
	1979	319 921	186 901 ³	—	—	- 319 921	- 186 901 ³
	1985	263 398	5 927,6	—	—	- 263 398	- 5 927,6
	1986	211 464	5 143,7	—	—	- 211 464	- 5 143,7
Talk (steatyt, pirofyllit)	1975	24 728	4 194 ³	—	—	- 24 728	- 4 194 ³
	1975	94 412	77 004 ³	—	—	- 94 412	- 77 004 ³
Azbest	1976	103 372	124 668 ³	—	—	- 103 372	- 124 668 ³
	1985	83 690	2 485,4	—	—	- 83 690	- 2 485,4
	1986	81 038	2 388,3	—	—	- 81 038	- 2 388,3
Chromit	1975	191 884	41 148 ³	—	—	- 191 884	- 41 148 ³
	1979	211 248	79 910 ³	—	—	- 211 248	- 79 910 ³
	1985	151 083	1 598,7	—	—	- 151 083	- 1 598,7
Grafit	1975	11 583	5 008 ³	—	—	- 11 583	- 5 008 ³
	1979	13 828	9 458 ³	—	—	- 13 828	- 9 458 ³
	1985	6 082	181,0	—	—	- 6 082	- 181,0
	1986	3 939	215,8	—	—	- 3 939	- 215,8
Inne surowce cera- miczne Fluoryt	1975	45 130	11 712 ³	—	—	- 45 130	- 11 712 ³
	1979	62 553	15 634 ³	—	—	- 62 553	- 15 634 ³
	1985	20 561	207,4	—	—	- 20 561	- 207,4
	1986	23 907	371,8	—	—	- 23 907	- 371,8
Surowce borowe	1975	10 013	2 689 ³	—	—	- 10 013	- 2 689 ³

¹Objaśnienia notek takie same jak w tabeli 1.

Na koszt nabycia surowca, tj. wydatek ustalony loco magazyn zakupującego, poza kosztem zakupu u producenta składają się wydatki na spedycję, ubezpieczenia w trakcie przewozu, koszty transportu, opłaty celne, portowe i in. W sumie koszt nabycia surowca jest znacznie większy aniżeli jego cena zakupu zapłacona producentowi. Z tego powodu bardzo ważną składową umowy kupna-sprzedaży są tzw. formuły handlowe obowiązkowo w nich podawane. W tym zakresie obowiązują międzynarodowe terminy handlowe INCOTERMS 1963 z późniejszymi uzupełnieniami. Oto przykłady kilku najczęściej używanych:

Cena loco (ze składu, z kopalni itp.) – sprzedający stawia do dyspozycji kupującego towar we wskazanym miejscu bez ponoszenia kosztów związanych ze spedycją, transportem do odbiorcy czy ubezpieczeniem. Kupujący jest zobowiązany do odebrania towaru w tym miejscu i terminie.

Cena franco wymaga określenia miejsca, do którego koszty transportu i ubezpieczenia ponosi sprzedający, np. franco stacja PKP Kraków.

Cena FAS (*free alongside ship*) – cena franco wzdłuż burty statku w oznaczonym porcie. Zobowiązuje ona sprzedającego do dostarczenia surowca na nabrzeże portowe lub barkami zacumowanymi wzdłuż burty statku. Koszty i ryzyko przechodzą na nabywcę z chwilą dostarczenia surowca w określonym terminie pod warunkiem należytego zindywidualizowania go, np. podstawienia wagonów z jednym sortymentem, a następnie z innym. Koszty załadowania na statek i ryzyko z tym związane ponosi nabywca.

Cena FOB (*free on board*) – cena franco statek z zaznaczeniem portu. Sprzedający zobowiązany jest do dostarczenia surowca poza burtę statku, natomiast kupujący ponosi koszt dalszego transportu i ubezpieczenia.

Cena CIF (*cost, freight and insurance*) – koszty dostarczenia do określonego miejsca, najczęściej portu łącznie z należnością za wyładowanie surowca, a także opłata cła i innych opłat w kraju załadowania wraz z ubezpieczeniem.

Cena FID (*free into container depot*) – surowiec załadowany do kontenera.

Różnica między ceną FOB i CIF przekracza niekiedy koszt nabycia surowca u producenta.

Używane są także klauzule łączone: FID FOB, FID CIF.

Odmienne klauzule handlowe są stosowane w USA, np. *ex mine*, *ex quarry*, *ex work* i in. W przypadku cenniejszych surowców sypkich zaznacza się rodzaj opakowania, za które producent pobiera opłatę. Na giełdach anglosaskich rodzaj opakowania jest oznaczany skrótami podawanymi przy notowaniach cen, np. *bgs* (*bags*) – w workach, *dms* (*drums*) – w okrągłych opakowaniach blaszanych (*beczkach*, *bębnach*).

Ceny giełdowe dotyczą zwykle dużych transakcji dokonywanych przez producenta. Bywają one uwarunkowane minimalną ilością surowca, np. w przypadku rutyłu wynosi ona 20 t. Obroty mniejszymi ilościami są dokonywane przez hurtownie po wyższych cenach.

Transakcjami kupna-sprzedaży czyli handlem zagranicznym surowcami i wyrobami zajmują się wyspecjalizowani ekonomiści. Wahania cen i notowań giełdowych stwarzają możliwość zawierania korzystnych umów. To jednak wymaga zarówno wiedzy, doświadczenia jak i umiejętności. Ze strony kierownictwa gospodarki narodowej nad tą sferą działania czuwa resort handlu zagranicznego i jego przedstawiciele zagraniczni: radcy handlowi przy ambasadach i poselstwach oraz konsulowie.

CZĘŚĆ I

ZARYS TECHNOLOGII CERAMICZNYCH I PRZEGLĄD METOD BADANIA SUROWCÓW CERAMICZNYCH

Zarys technologii ceramicznych

Technologie ceramiczne można podzielić na:

1) technologię ceramiki właściwej (technologię wielkiego przemysłu ceramicznego, technologię ceramiczną w wąskim znaczeniu tego słowa) (porcelana, kamionka, fajans, cegła budowlana, klinkier itp.);

2) technologię materiałów ogniotrwałych (krzemionkowych, szamotowych, zasadowych i in.);

3) technologię budowlanych materiałów wiążących (wapno, cement, gips i in.);

4) technologię materiałów ściernych;

5) technologię szkła i emalii.

Do dziedziny tej należy także technologia petrurgiczna (leżny kamiennej). Obejmuje również problematykę z zakresu materiałów izolacyjnych, technologii farb ceramicznych, betonu i in.

Technologia ceramiki właściwej

Wyroby ceramiki właściwej są to tworzywa o określonym kształcie uzyskiwane przez wypalanie lub spiekanie surowców ilastych lub mas plastycznych zawierających surowiec ilasty jako środek spajający. Ze względu na porowatość wyróżnia się dwa zasadnicze ich typy:

1. Wyroby o czerepie porowatym, które otrzymuje się z surowca ilastego lub masy ceramicznej na skutek ogrzania do wysokiej temperatury w celu spowodowania rozkładu minerałów ilastych, m. in. dehydroksylacji kaolinitu, kosztem którego powstaje mullit. Typowym ich przedstawicielem jest cegła budowlana. Produktami o czerepie porowatym są także lekkie kruszywa ceramiczne do betonu oraz cegła wapienno-piaskowa.

2. Wyroby o czerepie spieczonym, które otrzymuje się z mas ceramicznych przez ogrzanie do wysokiej temperatury aż do spieczenia, tj. zagęszczenia przy udziale fazy ciekłej, ich składników. Oznaczają się litym przełamem i małą porowatością. Typowym przedstawicielem jest porcelana. Wyroby te mogą być produkowane z mas, dla których przedział między temperaturą spiekania i mięknięcia jest dostatecznie duży. Po przekroczeniu tej ostatniej następuje deformacja wyrobu.

Tabela 3 podaje ogólny podział wyrobów ceramiki właściwej na podstawie porowatości i barwy czerepu a tabela 4 – orientacyjne dane dotyczące składu niektórych mas ceramicznych i temperatur ich wypalania.

Tab. 3. Ogólny podział wyrobów ceramiki właściwej

Nazwa wyrobów	Wyroby o czerepie			
	porowatym		spieczonym	
	czerep			
	jasny	barwny	jasny	barwny
Ceramika budowlana		cegły, pustaki, dachówki, sączki itp.		klinkier budowlany, klinkier drogowy
Wyroby kaflarskie i garncarskie		kafle, garnki, doniczki itp.		
Wyroby kamionkowe i fajansowe	fajansowe płytki okładzinowe, sanitaria budowlane, fajans stołowy			kamionkowe płytki budowlane (terakota) naczynia, rury, sanitaria budowlane, wyroby dla przemysłu chemicznego, elektrotechnicznego i in.
Wyroby porcelanowe i porcelitowe			porcelana techniczna (chemiczna, elektrotechniczna i in.), porcelana stołowa, porcelana artystyczna i in., porcelit	

Tab. 4. Skład niektórych mas ceramicznych i temperatury ich wypalania

Masa ceramiczna	Składniki, % wag.			Temperatura wypalania °C
	surowce ilaste	kwarc	skalenie	
Ceglarska	iły z dodatkiem 0–40% materiałów schudzających, np. piasku itp.			900–1100
Fajansowa (fajans sanitarny)	40–60	32–45	8–15	1000–1300
Kamionkowa	50	40	10	900–1300
Porcelanowa (porcelana twarda)	40–60	25–45	20–30	1380–1460

Wyroby o czerepie porowatym

Cegła budowlana

Na ziemiach polskich cegła budowlana, podobnie jak dachówka ceramiczna, do XIII w. była używana raczej wyjątkowo – wykorzystywano głównie drewno i kamień. Wraz z wkroczeniem sakralnego i rycerskiego budownictwa gotyckiego, wymagającego odpowiednio ukształtowanych materiałów, na szeroką skalę zaczęła rozwijać się rzemieślnicza produkcja wysokiej jakości cegły i pokrewnych materiałów o silnie zróżnicowanych kształtach. Od XVI w. zmniejszało się zainteresowanie nietynkowanymi budowlami ceglany. Nie osłabiło to jednak rozwoju produkcji ceglarskiej realizowanej przez zakłady rzemieślnicze i ludność miejscową. Dopiero na przełomie XIX i XX w. pojawiły się duże piece kręgowe. Mimo to wytwórczość ceglarska była rozproszona a wielkość produkcji uzależniona od miejscowego rynku. Po II wojnie światowej dążono do koncentracji produkcji w dużych zakładach ceramicznych, a następnie ograniczano wielkość zużycia cegły i dachówek wprowadzeniem tzw. wielkiej płyty w budownictwie mieszkaniowym i socjalnym oraz innych materiałów do krycia dachów. W latach 1980-tych pojawiła się tendencja do powstrzymania regresu i odrodzenia zakładów ceramicznych produkujących cegłę budowlaną.

Cegła budowlana jest to wyrób ceramiczny uformowany z ilu (gliny) lub z odpowiedniego zestawu surowcowego, który po wysuszeniu i wypaleniu ma kształt prostopadłościanu o ostrych krawędziach i gładkich ścianach. Wymiary cegły budowlanej są znormalizowane np. w Polsce wynoszą 250 x 120 x 65 mm.

Surowce. Rodzaj surowca ilastego stosowanego do produkcji cegły budowlanej, dachówki, pustaków, sączków melioracyjnych i innych wyrobów tego działu ceramiki decyduje o jakości uzyskanych wyrobów. Do ich wytwarzania używa się rozmaitych skał ilastych (glin, ilów, łupków ilastych, lessów ilastych itp.). Duże znaczenie ma przedział między temperaturą wypalania a mięknięcia, który nie może być mniejszy od 50°C. Cenione są zwłaszcza surowce średnio plastyczne, wymagające wprowadzenia nie więcej niż 25% dodatków schudzających (piasek, stłuczka ceglarska, glina palona itp.). Szkodliwe są domieszki (np. grudki wapienia, marglu lub gipsu), które ulegają dysocjacji termicznej w trakcie wypalania. To powoduje zniekształcenie wyrobu. Niebezpieczna jest także obecność pirytu, który łatwo ulega utlenieniu przechodząc w fazę siarczanową. Obecność tych domieszek jest przyczyną pojawiających się na murach białych lub barwnych plam (tzw. wykwity) utworzonych z rozpuszczalnych w wodzie siarczanów alkaliów i ziem alkalicznych. Prowadzi to często do uszkodzenia a nawet zniszczenia budowli.

Produkcja. Cegłę budowlaną wytwarza się przeważnie metodą plastyczną. Pierwszą i zasadniczą czynnością przy jej produkcji jest ujednorodnienie surowca. W tym celu ily wydobyte ze złóż bywają składowane przez dłuższy czas, w którym są poddawane działaniu czynników atmosferycznych, zwłaszcza w okresie jesienno-zimowym. Sprzyja to rozdrobnieniu większych brył surowca oraz utlenieniu i wyługowaniu niektórych składników (piryt, sole rozpuszczalne i in.). W rezultacie surowiec staje się bardziej jednorodny i podatny do przeróbki. Umożliwia to uzyskanie lepszych wyrobów. W dużych zakładach niemożliwe jest składowanie wielkich mas surowca, który musi być kierowany bezpośrednio do produkcji. Konieczna jest wówczas wstępna przeróbka surowca, podczas której może być poddany działaniu wody, pary wodnej lub roztworów elektrolitów.

Tok przeróbki surowca na cegłę jest następujący. Il nie wymagający dodatku środków schudzających zostaje skierowany do maszyn rozdrabniających. Jeżeli zachodzi konieczność dodania składników schudzających, to surowce wprowadza się do zasilacza skrzynkowego, którego zadaniem jest dawkowanie poszczególnych składników przenoszonych do maszyn rozdrabniających. Zestaw surowcowy jest przepuszczany przez urządzenia składające się z zębatych i gładkich walców, które obracają się przeciwbieżnie. Dalsze ujednorodnienie zestawu

surowców odbywa się w gniotownikach, w których następuje także jego nawilżenie. Po uzyskaniu masy o odpowiedniej plastyczności cegłę w małych zakładach formuje się ręcznie, a w dużych – mechanicznie. Najczęściej stosuje się do tego celu prasy pasmowe, które pod ciśnieniem 2-5 MPa przerabiają masę o wilgotności 20-22%. Wychodzące z prasy pasmo masy przechodzi przez tzw. ustnik uzyskując odpowiedni kształt. Pasma to jest następnie ręcznie lub mechanicznie cięte na cegły.

Cegły bezpośrednio po uformowaniu zawierają zbyt dużo wilgoci i przed wypaleniem poddawane są suszeniu. W naszym klimacie suszenie naturalne trwa zbyt długo (ponad 20 dni) i dlatego też operację tę prowadzi się w suszarniach sztucznych wykorzystujących ciepło spalin uchodzących z pieców ceglarskich.

Do wypalania cegły używa się pieców o pracy okresowej lub ciągłej. Pierwsze z nich (mielesze, piece komorowe) znajdują zastosowanie w małych zakładach. Większe znaczenie w przemyśle mają piece kręgowo i tunelowe o pracy ciągłej.

Wypalanie cegły następuje w 900-1100°C. Dobra cegła budowlana powinna odznaczać się prawidłowym kształtem, barwą ceglastą, dźwięcznym odgłosem przy uderzeniu, odpowiednią porowatością oraz wytrzymałością na ściskanie i odpornością na działanie czynników atmosferycznych, zwłaszcza mrozu. Wady produkcyjne mogą wynikać zarówno z niewłaściwej jakości surowca, jak i błędów popełnionych w czasie produkcji. Mechaniczne uszkodzenia mogą być spowodowane nieodpowiednim obchodzeniem się z cegłą surową lub wypaloną podczas transportu. Szczeliny i spękania mogą wynikać z nieprawidłowego suszenia i wypalania. Na jakość cegły wywiera silny wpływ przebieg procesu wypalania i rozkład temperatur w piecu.

Dachówki

Dachówki są to cienkie, rozmaicie ukształtowane, wypalane wyroby ceramiczne o czerepie porowatym nieprzepuszczającym wody, zabarwionym. Niewielka grubość, jak również trudne warunki (mróz, obciążenie śniegiem, napór wiatru, uderzenia mechaniczne itp.) w jakich dachówki spełniają swoje zadanie, powodują, że wymagania stawiane surowcom są ostre. Decydujące znaczenie w określeniu ich jakości mają próby gotowego wyrobu.

Surowcem do produkcji dachówek są plastyczne łą, okazujące po wypaleniu barwę ciemnoczerwoną. Ich plastyczność określa skurczliwość suszenia <7% oraz spełnienie warunku, że do zestawu masy nie powinno wprowadzać się więcej niż 25% składników schudzających. Surowce ilaste do produkcji dachówek, podobnie jak i stosowane do produkcji innych wyrobów cienkościennych ceramiki budowlanej, powinny charakteryzować się znacznie większym – aniżeli w przypadku cegły budowlanej – udziałem frakcji o uziarnieniu <2 µm. Niedopuszczalne są zanieczyszczenia ziarniste grubsze od 0,5-1,0 mm.

Dachówki formuje się w prasach mechanicznych, następnie suszy w suszarniach sztucznych i wypala w 900-950°C. Obok zwykłych dachówek produkowane są również dachówki szkliwione na różne barwy. Wprowadzane do architektury monumentalnej i zabytkowej stanowią urozmaicenie kolorytu dachów.

Pustaki i pokrewne wyroby ceramiki budowlanej

Pustaki, także specjalne gatunki cegły, np. cegła kominowa, są to ceramiczne wyroby cienkościenne, zbliżone technicznymi własnościami do cegły i dachówki. Produkcja możliwa jest tylko w zmechanizowanych zakładach przemysłowych. Jej tok oraz wymagania surowcowe są podobne, jak w przypadku wyrobu dachówek.

Rury rdzeniowe (sączki melioracyjne)

Rury rdzeniowe to krótkie, gładkie rury ceramiczne o porowatym czerepie (porowatość do 22% obj.), używane do robót melioracyjnych. Są produkowane w odcinkach o długości do

880 mm i średnicy 40-250 mm. Wyrabia się je z plastycznych surowców ceglarskich nie zawierających domieszek ziarnistych i grudkowych. Przygotowanie masy odbywa się podobnie jak w przypadku cegły budowlanej, dachówki lub pustaków. Wyroby te suszy się a następnie wypala w 900-1000°C.

*
* *
*

Produkcja ceramiki budowlanej ma podstawowe znaczenie dla budownictwa mieszkaniowego. Cegła, obok betonu, jest głównym jego tworzywem. W latach siedemdziesiątych zaznaczyła się tendencja zniżkowa w produkcji budowlanych materiałów ceramicznych (tab. 5). Zostało to spowodowane rozwojem fabryk domów i budownictwa wielkopłytowego, które korzysta z prefabrykowanych elementów betonowych. Dachówkę ceramiczną wypierają inne materiały dachowe, np. papa, blacha. W przeliczeniu na masę odpowiada to 60 mln t wyrobów, dla wyprodukowania których trzeba było w 1979 r. użyć około 75 mln t surowców ilastych oraz mniejsze ilości piasku i innych materiałów schudzających. W celu porównania można podać, że w tym samym roku wydobyto w Polsce około 38 mln t węgla brunatnego.

Tab. 5. Produkcja wyrobów ceramiki budowlanej w latach 1978-1986 (Rocznik Statystyczny GUS)

Wyroby	Rok								
	1978	1979	1980	1981	1982	1983	1984	1985	1986
	mln sztuk								
Elementy ścienne przeliczone na cegłę	12 174	10 880	11 206	9 332	9 533	10 305	10 566	9 873	10 131
w tym cegła palona	2 759	2 124	2 056	1 770	1 889	2 035	1 931	1 800	1 529
Dachówka ceramiczna	28,2	27,6	24,0	22,6	19,3	20,2	21,1	19,3	17,6
Pustaki stropowe	16,3	14,4	14,0	12,8	10,3	11,9	10,9	10,3	12,1

Ceramiczne kruszywa lekkie do betonu

Już u schyłku XIX w. wykonawcy budynków z betonu dostrzegli korzyści płynące z wykorzystania przepalonych łupków węglowych magazynowanych na zwałowiskach przykopalnianych, także niektórych gatunków żużli nagromadzanych przy cementowniach, elektrowniach i innych zakładach przemysłowych. Zwrócono też uwagę na porowate skały wulkaniczne (perlity, pumeksy) i ich przydatność do przerobu na lekkie kruszywa do betonu. Wraz z rozwojem stosowania betonu i prefabrykowanych elementów w budownictwie wzrastało zapotrzebowanie na lekkie kruszywa zarówno naturalne, porównywalne z nimi odpady przemysłowe, jak i uzyskiwane ze skał ilastych technologią ceramiczną. Ich użycie zapewnia lepsze własności budynków.

Lekkość, duża porowatość i związana z tym mała przewodność cieplna i akustyczna powodują coraz większe znaczenie ceramicznych kruszyw do betonu, zwłaszcza używanego w budownictwie mieszkaniowym oraz specjalnym. Nadają betonowi korzystniejsze własności termiczne i akustyczne, także wydatnie zmniejszają ciężar budowli. Kruszywa ceramiczne mają wygląd zbliżony do żwiru lub innego kruszywa naturalnego powszechnie stosowanego do

betonu. Charakteryzują się jednak wybitnie mniejszym ciężarem nasypowym. Są produkowane z rozmaitych skał ilastych, np.:

Łupkoporyt ze zwałów jest to lekkie kruszywo naturalne, otrzymywane w trakcie eksploatacji starych, samorzutnie dobrze przepalonych zwałów przy kopalniach węgla kamiennego.

Łupkoporyt jest to sztuczne kruszywo lekkie, produkowane w wyniku spiekania przywęglowych łupków palnych i pokruszenia otrzymanego spieku. W toku produkcji wykorzystuje się ciepło spalania składników węglowych zawartych w surowcu.

Keramzyt otrzymuje się przez wypalenie w piecu obrotowym łatwotopliwych, pęczniących skał ilastych, w tym także niektórych łupków palnych.

Glinoporyt jest produktem podobnym do keramzytu, otrzymywanym z glin, które powinny dawać spiek możliwie porowaty.

Ze względu na gęstość nasypową kruszywa lekkie dzielono na klasy:

klasa	– gęstość nasypowa	<200	kg/m ³ *
" 100	"	"	"
" 300	"	"	201-400
" 500	"	"	401-600
" 700	"	"	601-800
" 900	"	"	801-1000
" 1100	"	"	1001-1200

Norma PN-86/B-23006 wyróżnia podział kruszyw na marki w zależności od właściwości wykonanych z niego standardowych próbek betonu lekkiego:

marka	2,5	– wytrzymałość na ściskanie	>2,5 MPa	gęstość objętościowa	<1000 kg/m ³
" 7,5	"	"	>7,5	"	<1400
" 15	"	"	>15	"	<1800
" 25	"	"	>25	"	>1800

Lekkie kruszywo ceramiczne jest tym cenniejsze, im mniejszy jest jego ciężar nasypowy. Dostarczane jest po rozsortowaniu na frakcje ziarnowe stosownie do potrzeb technologii betonów lekkich.

Produkcja wyrobów wapienno-piaskowych

Wyroby wapienno-piaskowe, zwane również wyrobami silikatowymi lub wapienno-krzemionkowymi, produkuje się w autoklawach z mieszaniny składającej się z piasku kwarcowego, mielonego wapna palonego i wody w wyniku działania nasyconej pary wodnej pod ciśnieniem 0,8-1,6, a nawet 2,0 MPa po uprzednim zgaszeniu masy i uformowaniu wyrobu. Gaszenie shomogenizowanej mieszanki wapienno-piaskowej (typowy skład: 92% piasku i 8% wapna w przeliczeniu na CaO) przeprowadza się w reaktorach przez ok. 4 godz. w sposób ciągły. Masa z reaktora podawana jest przenośnikiem taśmowym do mieszarki, w której następuje również jej nawilżenie (ok. 5% wody) w celu uzyskania odpowiednich własności formierskich. Formowanie przeprowadza się w prasach dźwigniowych, uderzeniowych lub hydraulicznych. Uzyskane wyroby (cegły, kształtki) nie są wytrzymałe pod względem mechanicznym. Dopiero autoklawizacja powoduje, że wyrób uzyskuje wytrzymałość na ściskanie około 14-15 MPa i stanowi materiał budowlany. W procesie tym powstają nierozpuszczalne w wodzie, uwodnione krzemiany wapnia: CaO·SiO₂·H₂O reprezentujący odmiany polimorficzne CSHI** i CSHII, CaO·SiO₂·H₂O (faza CSH(A)), tobermoryt H₂[Si₃O₉]·2·4H₂O, xonotlit Ca₆[(OH)₂Si₆O₁₇] i gyrolit Ca₂[Si₄O₁₀]·4H₂O. Końcowym produktem

* W polskich normach jednostką gęstości nasypowej jest kg/m³ zaś jednostką gęstości i gęstości pozornej – g/cm³. Często jednak w technice (np. technologia materiałów izolacyjnych, technologia betonu i in.) gęstość pozorną określa się w kg/m³.

** W odniesieniu do faz występujących w wyrobach wapienno-piaskowych stosowany bywa uproszczony zapis wzorów chemicznych np. CaO·SiO₂·H₂O jako CSH.

autoklawizacji dla ok. 0,8 MPa jest tobermoryt, a dla ok. 2 MPa – gyrolit. Wyroby wapienno-piaskowe mają barwę białą. Mogą być barwione pigmentami mineralnymi i syntetycznymi. Wśród wyrobów wapienno-piaskowych wyróżnia się: cegły pełne, kształtki drażone, betony i prefabrykaty.

Wyroby wapienno-piaskowe znajdują szerokie zastosowanie w budownictwie mieszkaniowym i przemysłowym. Nie nadają się do wykonywania fundamentów.

Produkcja wyrobów garncarskich i kaflarskich

Wyroby garncarskie

Potrzeba wytwarzania naczyń i pojemników gospodarskich dla przechowywania zboża i niektórych innych artykułów spożywczych oraz na wodę wcześniej doprowadziła do skonstruowania koła garncarskiego (stołu garncarskiego, kręgu garncarskiego). Koło to jest pierwszą maszyną jaką ludzkość stworzyła do masowej produkcji wyrobów użytkowych. Składa się ona z głowicy i koła napędowego (spodek), połączonych osią pionową. Znajomość koła garncarskiego sięga neolitu. Wykorzystywane było około 2000 lat p.n.e. w Egipcie, a nieco później zaczęto się nim posługiwać w Grecji i innych krajach śródziemnomorskich. Garncarstwo silnie rozwinęło się na ziemiach polskich, a jego wyroby były wywożone Wisłą na północ i Dniestrem na wschód. Jeszcze w 1946 r. czynnych było 268 małych rzemieślniczych wytwórni; niektóre z nich wytwarzały wyroby o charakterze artystycznym. Pozostało kilkanaście, produkujących głównie dla "Cepelii" i na rynki miejscowe.

Wyroby garncarskie (garnki, dzbany, misy, wazoniki, doniczki itp.) są to cienkościenne naczynia wykonywane z gliny. Przeważnie są pokrywane szkliwem, często ołowiowym lub cynowym. Czerep wyrobów garncarskich jest porowaty, barwny. Gлина garncarska powinna być odpowiednio schudzona, a więc zawierać domieszkę drobnego piasku kwarcowego. Obecność ostrokrawędzistych ziarn znacznie polepsza cechy wytrzymałościowe masy i ułatwia formowanie wyrobów, które odbywa się ręcznie na kole garncarskim.

Po zaformowaniu wyroby garncarskie suszy się, pokrywa szkliwem przez polewanie, a następnie wypala jednorazowo w 900-950°C w piecach komorowych często opalanych drewnem.

Od czasów prehistorycznych wytwarzane są też czarne grafitowe wyroby garncarskie. Nie są szkliwione. Barwę nadaje się im m.in. przez wprowadzenie dodatku grafitu lub sadzy do masy garncarskiej.

Wyroby kaflarskie

Wyodrębnioną formą wyrobów ceramicznych stały się płyty podłogowe i kafle do budowy pieców. W Polsce ich produkcja rozwinęła się za czasów Kazimierza Wielkiego. Z XVI w. znane są jeszcze nie szkliwione kafle ze Lwowa i Niepołomic. W XVII w. pojawiły się kafle zdobione i szkliwione najczęściej na zielono, a później także na inne barwy – w tej liczbie również podobnie do produktów flamandzkich zdobione na niebiesko kafle gdańskie. Od tego czasu zaczęły powstawać dzieła sztuki kaflarskiej. Produkcja kafla w okresie międzywojennym i bezpośrednio po zakończeniu II wojny światowej była w Polsce rozwijana przez liczne zakłady rzemieślnicze. Szczególne stanowisko w tym zakresie zajmowały zakłady ceramiczne w Skawinie, które w pierwszych dziesięcioleciach tego wieku wytwarzały przemysłowo kaflowe piece do mieszkań z różnych mas ceramicznych, m.in. z masy szamotowej pokrytej cienką warstwą różnobarwnego szkliwa. Wiele z nich działa nadal.

Kafle są to porowate wyroby ceramiczne, zazwyczaj pokryte szkliwem, które używane są jako okładziny pieców mieszkaniowych. Są produkowane dwa zasadnicze ich gatunki; kafle wapienne i kafle szamotowe. Dawniej również wytwarzano kafle gliniane.

Kafle wapienne wyrabia się z ilów marglistych zawierających około 35% CaCO_3 drobno rozproszonego w masie surowca. Obecność tak dużej ilości CaCO_3 powoduje zmniejszenie skurczliwości wysychania i wzrost porowatości czerepu po wypaleniu, a jednocześnie ułatwia związanie szkliwa z czerepem. W przypadku braku naturalnego surowca kaflarskiego wyroby te można produkować z plastycznych surowców ilastych, dodając do nich mielonej kredy lub marglu oraz piasku w celu schudzenia masy. Kafle formowane są sposobem maszynowym lub ręcznym. Po wysuszeniu wypalane w piecach komorowych lub muflowych, następnie szkliwione szkliwem cynowym przez polewanie i ostatecznie wypalane w 830-900°C. Temperatura ta jest niższa o ok. 50°C od temperatury pierwszego wypalania. Rzadziej dokonuje się jednorazowego wypalania kafla.

Kafle szamotowe wyrabia się z ilastych surowców plastycznych o znacznej ogniotwałości oraz innych nadających się do produkcji wyrobów kamionkowych lub fajansowych, które schudza się dodatkiem szamotu mielonego lub drobnoziarnistego piasku. Często wykorzystuje się złom szamotowy. W celu uzyskania dobrego wiązania szkliwa z czerepem do masy dodaje się kredy. Niekiedy powierzchnia czerepu jest pokrywana angobą (pobiałką) tj. cienką warstwą tworzywa spieczonego na czerepie ceramicznym w procesie wypalania. Stosowanie angoby umożliwia wygładzenie nierówności czerepu i uzyskanie jasnej lub zabarwionej na określony kolor powierzchni wyrobu. Kafle szamotowe pokrywa się łatwo topliwym szkliwem ołowiowym lub ołowiowo-borowym. Zwykle wypala się je dwukrotnie: surowe w około 1000°C, a po pokryciu szkliwem w około 900°C.

Wraz z rozwojem nowoczesnych sposobów ogrzewania mieszkań kurczy się rynek zbytu na kafle; zanika kaflarstwo i umiejętność budowy pieców przez zdunów. Wcześniej jeszcze zaniechano budowy pieców domowych do ogrzewania i kuchennych oraz domowych pieców piekarskich z płaskich kamyków zbieranych w rzekach.

Wyroby fajansowe

Wyroby fajansowe mają czerep kremowy, czerwonawy lub czerwony. Od porcelany różnią się znacznie większą porowatością. Tą samą nazwą określa się wyroby ceramiczne zdobione barwnymi przezroczystymi szkliwami alkalicznymi znane z Egiptu, Krety i innych krajów wschodniej części Morza Śródziemnego; także ozdobną renesansową ceramikę francuską. Od XV-XVI w. produkcja fajansu zaczęła się rozwijać w Maladze i Walencji, skąd wyroby fajansowe masowo były wywożone do Francji i Włoch. Najwyższy poziom osiągnęły bogato zdobione majolikowe misy i inne naczynia oraz ozdoby budowlane. Od XVII w. w całej Europie Zachodniej rozpowszechniła się produkcja wielu odmian fajansu. W Polsce w XVIII w. wyróżniały się wyroby warszawskie z manufaktury Belweder, a w XIX w. szeroki zasięg oddziaływania zyskały wyroby fajansowe, m.in. serwisy z Białej Podlaskiej, Żółkwi, Ćmielowa, Korca, Nieborowa i Tomaszowa Lubelskiego. Obecnie szczególnym rozgłosem i zbytem cieszą się wyroby dostarczane przez zakłady fajansu "Włocławek".

Fajans jest to tworzywo lub wyrób ceramiczny na ogół szkliwiony barwy jasno- lub szaro-kremowej, porowaty, o nasiąkliwości równej lub większej niż 4%, zawierający głównie fazy krzemianowe, glinokrzemianowe, kwarc i niewielką ilość fazy bezpostaciowej. Na ogół nasiąkliwość fajansu wynosi 8-15%. Nieszkliwione wyroby fajansowe produkuje się wyjątkowo dla specjalnych celów, np. filtry fajansowe, które muszą odznaczać się nie tylko dużą porowatością, lecz również przepuszczalnością wody lub gazów. Fajans wypalany jest dwukrotnie; w przeciwieństwie do innych wyrobów ceramiki szlachetnej (porcelana, porcelit) najpierw w wyższej temperaturze (w celu uzyskania czerepu o odpowiednich właściwościach eksploatacyjnych) a następnie – w niższej o ok. 100°C temperaturze (stopienie i rozlanie szkliwa). Temperatura pierwszego wypalania jest uzależniona od gatunku fajansu. Najważniejsze z nich charakteryzuje tabela 6. Wyróżnia się ponadto fajans ilasty (glinowy) i szamotowy.

Tab. 6. Skład surowcowy i temperatura wypalania niektórych gatunków fajansu
(H. Salmang, H. Scholze, 1983)

Parametry surowcowe	Fajans		
	skaleniowy	mieszany	wapienny
Składniki: % wag.			
H kaolinitowy lub kaolin szlamowany	40–55	45–50	40–55
Kwarc	42–55	42–48	40
Surowiec skaleniowy	3–5	1–3	–
Surowiec wapienny	–	5–7	5–20
Temperatura wypalania °C	1230–1300	1120–1200	960–1200

Wyroby z fajansu skaleniowego (twardego) cechuje stosunkowo duża odporność na działanie mechaniczne, termiczne i chemiczne. Produkowane są z niego nakrycia stołowe, szkliwione płytki okładzinowe na ściany oraz artykuły techniczne i sanitarne, np. umywalki, zlewy itp.

Fajans mieszany jest używany do produkcji naczyń domowych.

Fajans wapienny. Masa ceramiczna, z której produkuje się fajans wapienny, zawiera stosunkowo dużo surowców wapiennych, np. kredy, mączki marmurowej lub dolomitu. Na skutek dysocjacji termicznej węglanów podczas wypalania uzyskuje się czerep silnie porowaty. Fajans wapienny znajduje zastosowanie w produkcji wyrobów sanitarnych i naczyń stołowych. Na ogół wykazuje małą wytrzymałość na działanie czynników mechanicznych. Często też jego szkliwo wykazuje tendencję do pękania.

Fajans szamotowy zawiera szamot jako zasadniczy składnik. Orientacyjny skład masy używanej do jego produkcji jest następujący:

glina plastyczna	35-55% wag.
kaolin	0-20% wag.
szamot mielony	40-60% wag.
surowce skaleniowe	5-10% wag.

Jest to masa chuda, mało plastyczna, a uformowany z niej wyrób tylko nieznacznie odkształca się podczas suszenia i wypalania. Skurczliwość suszenia 4-6%. Umożliwia to formowanie dużych przedmiotów o masie dochodzącej do 200 kg. Na skutek obecności szamotu czerep takiego fajansu bywa nierówny, a jego powierzchnia nie zawsze jest gładka. Z tego powodu powierzchnię surowych wyrobów z fajansu szamotowego pokrywa się pobiałką (angobą), która po wypaleniu daje gładką powierzchnię. Wyrób jest następnie pokrywany szkliwem skaleniowym i wypalany w 1230-1300°C. Z fajansu szamotowego produkuje się sanitaria budowlane.

Fajans ilasty (glinowy). Masa ceramiczna, z której produkuje się ten gatunek fajansu, składa się z 75-85% surowców ilastych (gliny fajansowe, kaolin), wypalających się biało. Resztę stanowi piasek kwarcowy i topniki. Kaolin jest dodawany w celu polepszenia barwy czerepu. Surowce skaleniowe są wprowadzane do zestawu surowcowego w niewielkiej ilości. Przykładowy zestaw surowcowy masy fajansu ilastego jest następujący:

glina plastyczna	54% wag.
kwarc	16% wag.
kaolin	16% wag.
glina chuda	6% wag.
stłuczka fajansowa	8% wag.

Ten rodzaj fajansu jest wypalany na biskwit (półprodukt nieszkliwiony) w około 1180°C. Fajans ilasty cechuje niska wytrzymałość mechaniczna. Wyrabia się z niego filtry oraz niektóre naczynia gospodarcze.

Ze względu na przeznaczenie wyróżnia się:

Fajans stołowy – wytwarzany w podobny sposób jak porcelana. Z masy produkcyjnej formuje się naczynia stołowe, poddaje suszeniu a następnie wypala bez szkliwa. Biskwit maluje się, szkliwi, po czym powtórnie wypala. Po tym wypalaniu można przystąpić do malowania lub innych zdobień naszkliwnych. Stosuje się szkliwa ołowiowe lub ołowiowo-borowe. Wyroby te są tańsze od porcelanowych naczyń stołowych. Fajansowe naczynia stołowe mogą być produkowane z mas ceramicznych odpowiadających fajansowi miękkiemu, twardemu lub mieszanemu.

Fajansowe płytki ścienne są używane do wykładania ścian pomieszczeń sanitarnych, laboratoriów, warsztatów, pomieszczeń gospodarczych i handlowych. Na ogół są wyrabiane z fajansu twardego; niekiedy jednak stosuje się do tego celu zestawy zawierające surowce skaleniowe lub wapniowe. Masę ceramiczną przeznaczoną do produkcji płytek ściennych przygotowuje się na mokro lub na sucho. Formowanie odbywa się na prasach hydraulicznych lub dźwigniowych. W celu usunięcia wilgoci w ilości większej od 1% wag. surowe płytki są suszone w suszarniach szafkowych i następnie wypalane w piecach tunelowych w około 1280°C. Płytki pokrywa się przez natryskiwanie szkliwem ołowiowo-borowym lub borowym, a następnie w osłonach szamotowych poddaje powtórnemu wypaleniu w 1000-1150°C. Tok produkcji płytek ściennych cechuje wysoki stopień automatyzacji.

Sanitarne wyroby fajansowe. Budownictwo mieszkaniowe oraz specjalne (szkoły, sanatoria, szpitale) zużywa znaczne ilości takich wyrobów, jak: zlewy, umywalki itp., które w przeważającej części są produkowane z fajansu. Sanitarne wyroby fajansowe są formowane z masy lejnjej przez odlewanie w formach gipsowych. Czynność tę dokonuje się pod ciśnieniem, w próżni, lub też wykorzystując zjawisko elektroforezy. Surowe wyroby suszy się w suszarniach komorowych lub tunelowych, a następnie szkliwi przez zanurzanie lub natryskowo. Wypalania sanitarnych wyrobów fajansowych dokonuje się jedno- lub dwukrotnie. Przy jednorazowym wypalaniu stosuje się temperaturę 1240-1280°C, a przy dwukrotnym wypalanie biskwitowe prowadzi się w około 1280°C, szkliwne zaś w około 1100°C.

Budowlane wyroby fajansowe z fajansu szamotowego. Produkcja wielkich wyrobów fajansowych ze zwykłych mas napotyka na trudności, które wynikają ze znacznej ich skurczliwości. Z tego względu do produkcji grubościennych wyrobów o znacznych rozmiarach (wanny, umywalnie zbiorowe, duże zlewy itp.) używa się mas zawierających szamot mielony. Ze względu na chropowatość powierzchni takich wyrobów do ich produkcji stosuje się trzy masy: masa podstawowa, masa do angobowania i masa na szkliwo. Masa podstawowa jest nader starannie przygotowana i zazwyczaj dołowana. Wyroby te mogą być formowane z masy plastycznej lub przez odlewanie. Ze względu na znaczne wymiary omawianych wyrobów i złożone ich kształty, suszenie musi być wykonywane powoli. Używane są do tego celu również lampy promiennikowe. Wypalanie wyrobów odbywa się jednorazowo w 1250-1260°C.

Rozwój produkcji wyrobów sanitarnych ceramicznych, głównie fajansowych w Polsce w latach 1970-1986 obrazuje tabela 7.

Wyroby o czerepie spieczonym

Wyroby klinkierowe

Wyroby klinkierowe mają barwny czerep silnie spieczony, lecz nie przeświecający. Odznaczają się dużą wytrzymałością mechaniczną i odpornością na działanie czynników chemicznych i klimatycznych. Cegła klinkierowa jest używana do budowy nawierzchni drogowych, kanałów ściekowych, konstrukcji wodnych, szybów kopalnianych, podłóg i dolnych

Tab. 7. Produkcja sanitarnych wyrobów ceramicznych w Polsce w latach 1970-1986
(Rocznik Statystyczny GUS)

Rok	t	Rok	t
1970	10 600	1983	19 000
1978	27 500	1984	20 600
1980	24 500	1985	19 600
1981	22 000	1986	19 400
1982	19 300		

części ścian na dworcach kolejowych, w halach fabrycznych i in. Płytkami klinkierowymi licuje się też fasady budynków narażone na silniejsze działania mechaniczne, chemiczne lub atmosferyczne.

Klinkier wyrabia się z surowców ilastych cechujących się dużą różnicą temperatury mięknięcia i topliwości. Temperatura spiekania surowca powinna mieścić się w zakresie 1100-1200°C. Wykorzystuje się łupki ilaste, ility, gliny, odmiany lessów zasobne w substancję ilastą, o znacznej zawartości CaO i Fe₂O₃. Masę można schudzać stłuczką klinkierową. Surowiec lub zastaw surowcowy jest rozdrabniany, suszony do określonej wilgotności a następnie prasowany w urządzeniach mechanicznych pod znacznym ciśnieniem na sucho. Tak przygotowany materiał wypala się jednorazowo w 1150-1250°C. Cegły klinkierowe wykazują wytrzymałość na ściskanie rzędu 200 MPa. Mogą być szkliwione.

Wyroby kamionkowe

W III i IV w. w Chinach wytwarzano wyroby kamionkowe kryte barwnym szkliwem. Ze średniowiecza znane są wyroby kamionkowe produkowane we Francji i zachodnich krajach niemieckich zdobione bogatymi ornamentami roślinnymi i zwierzęcymi. Nieco później ich produkcja rozwinęła się w całej Europie Zachodniej. W XVIII w. J.F. Böttger produkował kamionkę w Miśni, a od połowy XVIII w. w Anglii zasłynęły wyroby Wedgwooda. W XIX w. zmalało aż do zaniku znaczenie artystycznej kamionki stołowej. Jej renesans produkcyjny nastąpił w XX w. gdy ujawniono jej wybitną przydatność i trwałość w trudnych warunkach. W Bolesławcu rozwinęła się – zapoczątkowana w średniowieczu – wytwórczość garnków i sprzętu gospodarczego, a w Ziębicach – rur kanalizacyjnych i innych sanitariów ceramicznych. Następnie działalność taką podjęły wytwórnie w Górach Świętokrzyskich i Bochni. Swoistą cechą gospodarczych i kanalizacyjnych wyrobów kamionkowych jest ciemnobrunatne szkliwo. Wyroby te wykazują odporność na działania chemiczne i znajdują szerokie zastosowanie w budownictwie. Jeszcze wybitniejsze cechy ujawnia kamionka kwasoodporna, używana jako materiał konstrukcyjny w fabrykach chemicznych w formie cegieł i kształtek różnego rodzaju, np. pierścieni Raschiga używanych jako wypełnienie wież absorpcyjnych. Swojego rodzaju ciekawostką w historii rozwoju produkcji takich elementów to wykorzystywanie do tego celu glinek grojeckich i surowca skaleniowego z kopalni "Maria" koło Krzeszowic przez pobliskie zakłady ceramiczne. Tradycyjnym polskim ośrodkiem produkcji terrakotowych płytek podłogowych jest Opoczno, w którym działalność ta jest rozwijana od bez mała 200 lat. Glinki stosowane do ich wytwarzania pochodziły z pobliskich Rozwad.

Kamionką nazywamy tworzywo lub wyrób ceramiczny najczęściej szkliwiony, o zabarwieniu od jasnoszarego do ciemnobrązowego, spieczony o nasiąkliwości <8%. Wyroby kamionkowe produkuje się z surowców ilastych (na ogół bogatych w illit) o niskiej temperaturze spiekania (1100-1250°C) i dużym przedziale między temperaturą spiekania i topienia (co najmniej 100°). Kamionkowe surowce ilaste (ility kamionkowe) zawierają zwykle około 70% SiO₂ i do 3% alkaliów. Jako dodatki stosowane są surowce schudzające (piasek kwarcowy,

szamot mielony, złom kamionkowy) i topniki (surowce skaleniowe). Wyroby kamionkowe wypalane są dwukrotnie: na biskwit (np. w 700-800°C) i na "ostro" po uprzednim szkliwieniu (na ogół w 1250-1300°C). Składniki fazowe gotowego wyrobu to głównie faza amorficzna, glinokrzemianowa, mullit i kwarc. Wśród wyrobów wyróżnia się: kamionkę kwaso- i ługoodporną, kanalizacyjną (rury kamionkowe), sanitarną, dekoracyjną i użytku domowego oraz kamionkowe płytki podłogowe i ścienne.

Rury kamionkowe produkuje się z zestawu surowcowego, który zawiera plastyczny surowiec ilasty, a jako środek schudzający piasek kwarcowy oraz drobno zmielony złom kamionkowy. Masę wytwarza się na sucho lub na mokro. W tym drugim przypadku konieczne jest dokładne wymieszanie składników oraz długotrwałe magazynowanie masy w celu uzyskania jednorodności. Sposób suchy nie wymaga dłuższego magazynowania masy. Zmielony złom kamionkowy i rozdrobniony ił wraz z ewentualnym dodatkiem piasku kwarcowego skierowuje się do mieszadła, a następnie do gniotownika, gdzie dodaje się wodę. Tak przygotowana masa jest dołowana. Po tych czynnościach jest ona transportowana do pras próżniowych i innych urządzeń do formowania oraz wykańczania wyrobów. Surowe rury suszy się wykorzystując ciepłe powietrze i gazy uchodzące z pieców do wypalania. Używane są suszarnie umożliwiające uzyskanie żadanego stopnia wysuszenia w ciągu kilkudziesięciu godzin. Wysuszone rury pokrywa się szkliwem ziemnym, a niekiedy szkliwem solnym. Szkliwa ziemne są to rodzime surowce ilaste zasobne w topniki. Po stopieniu odznaczają się charakterystyczną brunatną barwą. Rury kamionkowe wypala się w 1300°C.

Kamionkowe płytki podłogowe różnią się od płytek fajansowych mniejszą porowatością oraz większą wytrzymałością na działanie mechaniczne i chemiczne. Nie są pokrywane szkliwem. Zależnie od jakości użytego surowca lub dodatku środka barwiącego są produkowane w różnych barwach, a także mogą być wytwarzane w barwnych deseniach. W powszechnym użyciu są płytki formatu 15 x 15 cm i mniejsze, aż do 1 x 1 cm. Znane są też płytki dwuwarstwowe, których górna część jest wykonana z masy bardziej odpornej na działania mechaniczne względnie chemiczne lub też z masy barwnej. Masę ceramiczną na te płytki produkuje się sposobem mokrym lub półsuchym. Są formowane w prasach automatycznych, suszone, a następnie wypalane w osłonach szamotowych. Płytki białe wypala się w 1200-1250°C, a barwne w 1150-1200°C.

Kamionkowe płytki ścienne wytwarza się w sposób zbliżony do produkcji płytek podłogowych; są one jednak szkliwione. Formuje się je w prasach próżniowych, a po wysuszeniu szkliwi maszynowo i wypala w około 1200°C. Od ściennych płytek fajansowych różnią się spieczonym czerepem, małą porowatością oraz dużą wytrzymałością na działania mechaniczne i chemiczne; powierzchnia ich jest mniej gładka.

Kwaso- i ługoodporne wyroby kamionkowe uzyskuje się z zestawu surowcowego zawierającego jako główny składnik plastyczny surowiec ilasty w ilości około 50% oraz skałek lub pegmatyty, talk, a jako środek schudzający – mielony złom kamionkowy, szamotowy lub porcelanowy albo piasek kwarcowy. Wyroby z kamionki kwaso- i ługoodpornej obejmują szeroki asortyment artykułów. Wyrabia się z nich zbiorniki na kwasy, np. umieszczane w wagonach kolejowych, zbiorniki stałe o pojemności 1 m³ i większej, części zbiorników, urządzenia do mieszania, pompy, krany, chłodnice, wężownice, pierścienie do wież sorpcyjnych itp. dla przemysłu chemicznego i spożywczego. Niektóre z tych wyrobów są obrabiane mechanicznie w celu zapewnienia dokładnego pasowania poszczególnych części. Wyroby odznaczają się różnorodnością form i wielkości, mogą być formowane w różny sposób (prasowane, odlewane, ubijane itp.). Na ogół jest wymagane zachowanie dokładności wymiarów i kształtów; w związku z tym konieczne jest powolne suszenie i staranne wypalanie. Niekiedy suszenie trwa kilka tygodni. Wysuszone wyroby pokrywa się szkliwem ziemnym lub białym skaleniowym. Wypalanie jest długotrwałe i dość skomplikowane, najwyższa temperatura sięga około 1200°.

Inne wyroby kamionkowe. Wyroby kamionkowe dzięki dużej wytrzymałości mechanicznej i odporności na działanie chemiczne znajdują zastosowanie w wielu dziedzinach techniki oraz życia gospodarczego i domowego. Z kamionki są produkowane naczynia użytku domowego (garnki, donice, miski itp.), wyroby sanitarne dla budownictwa (zlewy, zmywaki itp.), urządzenia gospodarstw rolnych (koryta, poidła itp.), a także części instalacji laboratoryjnych. Odpowiednim doбором surowców można wyrobom tym zapewnić jasną barwę co umożliwia ich użycie w tych przypadkach, w których niepożądany jest brązowy odcień.

Wyroby porcelitowe

Porcelit (półporcelana) jest to tworzywo lub wyrób ceramiczny najczęściej szkliwiony, o barwie białej lub jasnokremowej, spieczony, o nasiąkliwości <4%, nieprzeświecający lub słabo przeświecalny w cienkiej warstwie. Wykazuje właściwości pośrednie między fajansem i porcelaną. Typowy skład masy porcelitowej:

ił wypalający się na kolor biały lub jasnokremowy	45-55%
kwarc	20-30%
skaleń	22-30%
wapień	0-5%

Niekiedy stosowany jest dodatek dolomitu lub magnezytu. Bywa też wykorzystywana stłuczka stanowiąca odpad po wypaleniu na biskwit. Ze względów ekonomicznych unika się stosowania kaolinu (zwłaszcza szlamowanego). Wyroby wypalane są dwu- a nawet trzykrotnie: (np. na biskwit – w 900°C, na "ostro" – w 1250°C, po zdobieniu naszkliwnym – w 900°C). Składnikami fazowymi porcelitu są: mullit, kwarc wzg. cristobalit i faza szklista. Wśród wyrobów wyróżnia się: tworzywa porcelitowe stołowe (naczynia stołowe) i techniczne, zwłaszcza sanitarne (porsanit).

Tabela 8 informuje o rozwoju produkcji porcelitu w Polsce, a tabela 1 o pomyślnie kształtującym się eksporcie. Interesujące jest to, że ta gałąź produkcji ceramicznej dobrze utrzymuje swoją działalność łącznie z eksportem mimo ogólnych perturbacji gospodarczych.

Tab. 8. Produkcja porcelitu stołowego i galanterii porcelitowej w Polsce w latach 1970-1986. (Rocznik Statystyczny GUS)

Rok	t	Rok	t
1970	7 900	1983	15 900
1978	12 700	1984	16 700
1980	13 900	1985	17 000
1981	14 900	1986	15 400
1982	15 000		

Wyroby porcelanowe

Ojczyzną porcelany są Chiny. Zaczęto ją tam wytwarzać za czasów dynastii Tang w pierwszej połowie VII w. Szybko osiągnięto wysoki poziom artystyczny barwnie zdobionych wyrobów szkliwionych. Pierwsze egzemplarze porcelany chińskiej dotarły do Europy w czasie wypraw krzyżowych (XI-XIII w.) i wzbudziły duże zainteresowanie. W następnych wiekach zdołano rozpocząć wytwarzanie wyrobów zbliżonych do porcelany chińskiej we Florencji, Saint Cloud, Lille i w innych miejscowościach południowej i zachodniej Europy. Dopiero jednak J.F. Böttger w 1709 r. rozwiązał zagadnienie składu masy i technologii wypalania oraz zdobienia wyrobów porcelanowych. Jako pierwszą produkcję rozpoczęła w 1710 r. manufaktura porcelanowa w Miśni (Meissen, obecnie NRD), która przeżyła wiele trudnych chwil i zmian organizacyjnych ale działa nadal. Wkrótce potem powstały słynne manufaktury porcelanowe w

Wiedniu (1716 r.), Berlinie (1763 r.), Kopenhadze (1775 r.); zmieniła też profil produkcyjny istniejąca już od dawna fabryka fajansu w Sevres. Manufaktury te, które stopniowo przekształcały się w nowoczesne fabryki porcelany, początkowo pracowały dla ograniczonego grona odbiorców zainteresowanych wyrobami o wyjątkowo pięknych kształtach i artystycznie zdobionymi. Wybitne zalety naczyń porcelanowych spowodowały szybki rozwój rynku zbytu i dążenie do coraz bardziej powszechnego używania wyrobów porcelanowych w gospodarstwach domowych, także w gospodach, hotelach.

Pierwszą w Polsce fabrykę porcelany uruchomiono w 1783 r. w Korcu na Wołyniu; następnie przystąpiono do jej wytwarzania w Baranówce, Tomaszowie Lubelskim (od 1806 r.) oraz w istniejącej już fabryce fajansu w Ćmielowie (od 1842 r.), która nadal zajmuje wybitne miejsce wśród polskich fabryk porcelany.

Wraz z rozwojem stosowania energii elektrycznej stwierdzono wybitną przydatność porcelany jako materiału izolacyjnego. Na tym polu ceramika ma poważne osiągnięcia. Przed wybuchem II wojny światowej w Boguchwale koło Rzeszowa wybudowana została nowoczesna fabryka porcelany elektrotechnicznej, która zapisała ważną kartę w dziejach elektryfikacji Polski. Obecnie w Polsce jest czynnych kilka fabryk porcelany, np. w Wałbrzychu, Jaworzynie Śląskiej, Jedlinie Zdroju, Kościerzynie, Chodzieży, Boguchwale koło Rzeszowa, Katowicach-Bogucicach itd. Polska rozwija znaczny eksport wyrobów porcelanowych zarówno naczyń stołowych, przedmiotów artystycznych, jak i technicznych (tab. 9).

Tab. 9. Produkcja porcelany w Polsce w latach 1970-1986 (Rocznik Statystyczny GUS)

Rok	Porcelana, t	
	stołowa i galanteria	elektrotechniczna i techniczna
1970	19 800	20 400
1978	35 000	15 100
1980	36 200	12 900
1981	33 400	11 500
1982	31 300	12 400
1983	33 000	12 300
1984	33 200	11 000
1985	31 700	16 800
1986	35 000	15 800

Porcelaną nazywamy tworzywo lub wyrób ceramiczny najczęściej szkliwiony, o silnie spieczonym białym czerepie, o nasiąkliwości <0,2%, przeświecalny w cienkiej (do 2,5 mm) warstwie, o dużej wytrzymałości mechanicznej i elektrycznej. Wypalana jest dwukrotnie (na biskwit i na "ostro" po uprzednim zdobieniu farbami podszkliwnymi i szkliwieniu) a nawet trzykrotnie (na biskwit, na "ostro" po uprzednim szkliwieniu i po zdobieniu farbami naszkliwnymi wzg. wszkliwnymi). Wyróżnia się dwa zasadnicze rodzaje porcelany: twardą i miękką.

Porcelaną twardą produkuje się z mas ceramicznych zasobnych w surowce ilaste, których skład można orientacyjnie określić w sposób następujący:

- kaolin szlamowany 40-65% wag.
- kwarc 20-30% wag.
- skaleń alkaliczny 20-30% wag.

Klasyczny skład masy to: 50% kaolinu szlamowanego, 25% skalenia, 25% kwarcu. Temperatury wypalania: 1. biskwitowego 900-1000°C, 2. na "ostro" 1380-1460°C.

Z punktu widzenia użytkowania wyroby z porcelany twardej dzieli się na porcelanę stołową i artystyczną oraz porcelanę techniczną. Jednym z działów produkcji porcelany technicznej jest porcelana elektrotechniczna, a zwłaszcza szczególnie ważna produkcja porcelanowych izolatorów do linii i urządzeń wysokich napięć. Porcelana elektrotechniczna o najwyższych parametrach mechanicznych i elektrycznych zawiera dodatek tlenku glinu.

Swoiste własności porcelany są następstwem zjawisk fizykochemicznych, które zachodzą podczas wypalania i spiekania. W stadium początkowym wypalania wyroby nie tylko tracą wilgoć, ale również ulegają rozkładowi minerały ilaste, głównie kaolinit zawarty w ich masie. Około 1000°, w wyniku rozkładu termicznego tych minerałów zaczyna się tworzyć mullit pierwotny (łuskowy) formujący szkielet wyrobu porcelanowego. Jest on wypełniony stopem skaleniowym nasyconym Al_2O_3 i SiO_2 , wśród którego mogą być obecne resztki minerałów ilastych i kwarcu. Z tego stopu krystalizuje mullit igiełkowy. Własności porcelany zależą od stosunków ilościowych między głównymi elementami strukturalnymi czerepu oraz od wielkości igieł mullitu. Szczególnie cenne własności nadaje porcelanie mullit, którego powstanie rozpoczyna się w ok. 1000°C, jednak do silniejszego rozwoju jego igiełkowych osobników dochodzi dopiero w 1250°C. Powoduje dużą wytrzymałość porcelany na działanie czynników mechanicznych oraz odporność na działanie wielu czynników chemicznych. Zdecydowanie niekorzystna dla jakości porcelany jest porowatość. Największa jest porowatość czerepu podczas wypalania w 1000-1050°C, gdyż osiąga przejściowo do 40% obj. Porowatość dobrej porcelany nie przekracza natomiast 0,3% obj.

Porcelana twarda jest produkowana z surowców o dużej czystości otrzymanych w wyniku przeróbki i wzbogacania urobku górniczego. Wzbogacanie kaolinu i ilów polega na wymieszaniu urobku z dużą ilością wody, a następnie rozsortowaniu jego składników według wielkości i kształtu ziarn przy zastosowaniu głównie hydrocyklonów. Szlam kaolinowy kieruje się do basenów sedymentacyjnych i następnie, po odpowiednim zagęszczeniu, na prasy filtracyjne w celu odwodnienia. Surowce ilaste są wzbogacane flotacyjnie, metodą elektroforezy i sposobami powietrznymi. Kwarc i skaień przeznaczone do wyrobu porcelany bywają kalcynowane. Obok szeroko dawniej stosowanego wzbogacania ręcznego są poddawane flotacji. Surowce muszą być zmielone ze względu na konieczność sporządzenia mas możliwie dokładnie zhomogenizowanych.

Odpowiednio dobrany zestaw surowców przerabia się na masę ceramiczną. Wstępne ujednorodnienie masy, najczęściej połączone z ostatnim stadium rozdrobnienia jej składników, dokonuje się w młynach kulowych i na mieszadłach w obecności dużej ilości wody. Uzyskany szlam skierowuje się do zbiorników, w których zostaje dokładnie wymieszany, a następnie podany na prasy filtracyjne, z których wychodzi masa zawierająca około 25% wilgoci. Tak odwodniona masa jest składowana przez kilka dni, a następnie powtórnie mieszana w mieszadłach lub wałkownicach. Tym sposobem otrzymuje się masę plastyczną.

Postępowanie przy przygotowaniu masy lejnej jest nieco odmienne. Wprowadzane do niej surowce muszą być dokładnie rozdrobnione. Z surowców plastycznych (ilastych) wytwarza się masę lejną przez wymieszanie ich z wodą z dodatkiem elektrolitów; w końcu dodaje się kwarc i skaień lub inne surowce nieplastyczne i dokładnie miesza, dążąc do uzyskania jednorodności leizny. Oprócz mas plastycznych i lejnych wyroby porcelanowe są również produkowane przez prasowanie w formach z mas półsuchych. Masy te otrzymuje się podobnie jak masy plastyczne, lecz w dalszym toku produkcji suszy się je i ponownie miele na proszek. Spoistość masy w czasie formowania uzyskuje się przez dodawanie oleju.

Wyroby porcelanowe formuje się jednym z trzech sposobów: przez toczenie, odlewanie w formach gipsowych i prasowanie. Ostatni sposób jest stosowany głównie do produkcji drobnych wyrobów technicznych.

Do produkcji wyrobów porcelanowych sposobem toczenia używa się mas plastycznych. Bryłę masy umieszcza się na toczku poziomym, obracającym się dookoła osi pionowej. Kształt

wyrobu uzyskuje się ręcznie lub za pomocą szablonów. W użyciu powszechnym są również mechaniczne urządzenia do toczenia, które składają się ze stołu i toczka mechanicznego. Wrzeczono toczka ma u góry głowicę, na którą nakłada się formę toczzonego wyrobu wykonaną z gipsu lub tworzywa sztucznego. Bryłę masy wkłada się do formy i rozprowadza równomiernie po jej obwodzie, po czym do wnętrza wprowadza się szablon, za pomocą którego formuje się wewnętrzny kształt wyrobu. Kształt zewnętrzny jest nadany przez formę gipsową. Odwrotnie toczy się płaskie wyroby, np. talerze o bogatym rysunku wewnętrznym. Bryłę umieszcza się na formie, a gładki kształt zewnętrzny uzyskuje się za pomocą szablonu. W nowoczesnych fabrykach porcelany toczenie jest zautomatyzowane.

Formowanie wyrobów porcelanowych przez odlewanie dokonuje się przez napełnianie masą lejną form gipsowych o wilgotności około 5%. W przypadku prawidłowego dobrania właściwości masy lejnej następuje osadzanie się jej składników na formie i pochłanianie wody. Odlewanie wyrobów może być jedno- i dwustronne. Przy jednostronnym odlewaniu formę gipsową napełnia się masą lejną i po odpowiednim czasie, gdy na jej ścianach osadziła się odpowiednia warstwa, nadmiar masy wylewa się. Ukształtowany wyrób wyjmuje się po rozebraniu formy gipsowej po upływie czasu, który jest niezbędny do jego podsuszenia i uzyskania pewnej wytrzymałości mechanicznej. W przypadku, gdy odlewa się wyroby, które wymagają zachowania kształtu i wszystkich wymiarów, stosuje się formy bardziej złożone, na które składają się: "płaszcz" zapewniający kształty zewnętrzne i "serce" kształtujące wnętrze wyrobu. Masę lejną wprowadza się między te elementy formy za pomocą lejka, który wytwarza ciśnienie hydrostatyczne konieczne do dokładnego wypełnienia formy przez masę i wytrącający się z niej osad. Odlewanie jednostronne stosuje się przy produkcji wyrobów cienkościennych (wazy, dzbany itp.), dwustronne zaś do produkcji wyrobów grubościennych, głównie wyrobów sanitarnych.

Metodą prasowania formuje się wyroby z mas półsuchych. Sposób ten jest stosowany do produkcji części porcelanowych dla przemysłu elektrotechnicznego, tkackiego i in. Prasowanie polega na otrzymywaniu kształtek porcelanowych w odpowiednio profilowanych matrycach, do których masa jest wprowadzana mechanicznie. Do wytwarzania artykułów masowych używa się pras zautomatyzowanych. Niektóre wyroby, zwłaszcza z porcelany elektrotechnicznej, obrabia się na tokarkach. W początkowym stadium formowania wytwarza się z masy ceramicznej w prasie próżniowej wydłużony cylinder, który zakłada się na tokarkę i obrabia wiórowo podobnie do toczenia metalu czy drewna.

Po zaformowaniu wyroby porcelanowe są mało wytrzymałe i zawierają zbyt wiele wilgoci. Konieczne jest suszenie. Przeprowadza się je w suszarniach powietrznych lub halach fabrycznych w pobliżu pieców w temperaturze nie wyższej niż 100°C. Po wysuszeniu nie powinny zawierać więcej wilgoci jak 5%. Suszenie polega na ciągłym, łagodnym przepływie suchego, ogrzanego powietrza między wyrobami.

Przeważająca część wyrobów porcelanowych jest szkliwiona. Korzystnie wpływa to na ich wygląd, odporność na działanie czynników mechanicznych i chemicznych oraz zmniejsza nasiąkliwość. Szkliwa sporządza się ze skaleni, pegmatytu, kaolinu, ilów, kredy lub marmuru, surowców alkalicznych (soda, potaż), związków boru, ołowiu, cyny, cyrkonu, fluorytu i in. Odpowiedni zestaw surowcowy po starannym zmieleniu w młynie kulowym stanowi szkliwo surowe. Ten ich typ jest na ogół stosowany w produkcji porcelany. Jeżeli w masie do szkliwienia zawarte są surowce rozpuszczalne w wodzie (np. boraks) lub działające szkodliwie na organizm ludzki (np. związki ołowiu), to mieszaninę składników suchych stapia się, szybko chłodzi w celu zeszklenia i ponownie miele w młynie kulowym na mokro. Jest to frytowanie, które prowadzi do otrzymania szkliw topionych. Do pokrywania wyrobów porcelanowych używa się szkliw skaleniowych o temperaturze topnienia około 1300-1350°C. Szkliwa nanosi się na wyroby różnymi sposobami. Wyroby grubościenne polewa się w stanie surowym po wysuszeniu, wyroby

cienkościenne są natomiast polewane szkliwem dopiero po wypaleniu na biskwit. Szkliwienie wykonuje się również przez zanurzanie lub natryskiwanie.

Zdobienie porcelany, a zwłaszcza jej malowanie, jest wykonywane niekiedy przed szkliwieniem (zdobienie podszkliwne); można też zdobić wyroby po wypaleniu "ostrym" (zdobienie naszkliwne i wszkliwne).

Do wypalania wyrobów porcelanowych stosowane są piece opalane węglem, gazem generatorowym lub gazem ziemnym. Doskonałe wyniki uzyskuje się w piecach elektrycznych. Ich zakres temperatury wynosi 900-1400°C. Wyroby cienkościenne, np. porcelana stołowa, artystyczna itp. są wypalane co najmniej dwukrotnie, po raz pierwszy w 900-1000°C na biskwit. Wypalanie to ma na celu uzyskanie półfabrykatu bardziej wytrzymałego, który można szkliwić i mechanicznie wykańczać bez obawy uszkodzenia. Po raz drugi wypala się wyrób w 1380-1460°C. To drugie wypalanie zmierza do spieczenia czerepu i jego mullityzacji oraz stopienia masy szkliwnej, która topi się w niższej temperaturze aniżeli masa ceramiczna, z której wykonano wyrób. Wyroby grubościenne na ogół są wypalane jednorazowo.

Wyroby porcelanowe nie mogą być wypalane bez ochrony przed zanieczyszczeniem, w kontakcie ze spalinami. Z tego też powodu są wypalane w osłonach ceramicznych, tzw. kapslach. Są one wykonane z kaolinitowych ilów ogniotrwałych (kapsle szamotowe), elektrokorundu lub karborundu.

Wypalone i wykończone wyroby porcelanowe są sortowane na podstawie cech zewnętrznych (barwa, prawidłowość kształtu itp.), a niektóre, np. izolatory wysokich napięć, są poddawane próbom technicznym.

Porcelanę miękką (skaleniową, nowoeuropejską) wytwarza się z mas ceramicznych uboższych w surowce ilaste zawierających więcej składnika skaleniowego. Powoduje to obniżenie temperatury wypalania na "ostro" typowych odmian do 1200-1300°C (wypalanie biskwitowe: 900- 1000°C). Orientacyjny skład masy porcelany miękkiej jest następujący:

kaolin szlamowany	20-40% wag.
skaleń	25-45% wag.
kwarc	25-45% wag.

Odmianami porcelany miękkiej są: porcelana kostna, frytowa, Parian, vitreous china (niskotemperaturowa).

Porcelana kostna. Do produkcji porcelany kostnej używa się zestawu surowcowego, który zawiera kaolin szlamowany (20-35%), skaleń (20-45%) i mączkę kostną (20-45%), którą otrzymano ze spopielenych kości (do 80% apatyty $\text{Ca}_5[\text{PO}_4]_3(\text{OH})$). Masa taka nadaje się do przeróbki na porcelanę stołową i artystyczną. Odnacza się doskonale białym czerepem. Jest jednak trudna w produkcji, gdyż łatwo można przekroczyć temperaturę wypalania i spowodować stopienie lub deformację wyrobów. Wymaga dwukrotnego wypalania. Jej skład fazowy jest odmienny od typowej porcelany: 40% $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, 20% anortytu, 40% fazy szklistej. Porcelana kostna jest produkowana w Wielkiej Brytanii od połowy XVIII w.

Porcelana frytowa. Produkcję tego gatunku porcelany rozpoczęto we Francji w końcu XVI w., a więc znacznie wcześniej od początków produkcji twardej porcelany miśnieńskiej. Ówczesna porcelana frytowa bardziej przypominała białe szkło, aniżeli wyroby porcelanowe przywożone z Chin. Zestaw surowcowy początkowo nie zawierał surowców ilastych, a sporo jego składników było rozpuszczalnych w wodzie. Z tego względu produkcja masy była dokonywana w dwóch etapach. W pierwszym stapiano część składników, w tej liczbie wszystkie składniki rozpuszczalne w wodzie, na stop zwany frytą. Po jej zmieleniu dodawano pozostałe składniki i sporządzano masę, z której formowano wyroby. Wyroby te są wypalane dwukrotnie, na biskwit w 1250-1280°C i po zeszkliwieniu w 1150°C.

Masa używana do produkcji porcelany frytowej jest mało plastyczna i dlatego musi być do niej dodawany klej organiczny. Wyroby formuje się przeważnie przez odlewanie. Wypalanie utrudnia duża kruchość wyrobów. Cechą porcelany frytowej jest silna przeświecalność czerepu.

Stwarza to szerokie możliwości uzyskania efektów estetycznych. Z porcelany frytowej wyrabia się lekkie naczynia stołowe i wyroby o charakterze dekoracyjnym.

Odmianą porcelany frytowej jest porcelana Parian, produkowana bez szkliwienia (porcelana samoszkliwna). Oprócz kaolinu szlamowanego (25-40%) zawiera wyłącznie topniki (skaleń, fryta). W wyrobie zawartość szkliwa dochodzi do 80%. Porcelana Parian wyróżnia się swoistą przejrzystością i pięknym połyskiem matowym, przypominającym polerowany marmur. Służy tylko do produkcji wyrobów artystycznych.

Skład porcelany *vitreous china* jest modyfikowany wieloma dodatkami wpływającymi na temperaturę wypalania (np. mączka kostna, bentonit, mączka wapienna, dolomitowa, wollastonit, talk, syenit nefelinowy, minerały litu, witheryt, ZnO, BPO₄). Niektóre jej gatunki są zbliżone do porcelitu. W przeciwieństwie do innych porcelanę *vitreous china* można odbarwić przez wprowadzenie dodatku składnika wybielającego (np. cyrkon ZrSiO₄), który zmętnia fazę szklistą.

Porcelana skaleniowa (nowoeuropejska) została wytworzona w połowie XIX w. w wyniku badań przeprowadzonych nad porcelaną japońską, znaną ze swej cienkości i przeświecania czerepu. Była produkowana przez fabryki w Sevres (Francja), Berlinie (Niemcy) i Kopenhadze (Dania). Uzyskuje się ją z zestawu surowcowego zawierającego około 25% kaolinu, 40% kwarcu i 35% skaleni. Ma małą wytrzymałość mechaniczną i termiczną. Stosuje się ją do produkcji wyrobów artystycznych lub delikatnych, bogato zdobionych naczyń stołowych.

W 1981 r. wyprodukowano w Polsce 44 900 t porcelany, w tym 74% porcelany stołowej i artystycznej. Ilość ta przekracza zapotrzebowanie krajowe.

Porcelana wykazuje wiele korzystnych cech fizycznych (twardość, wytrzymałość na ściskanie, stosunkowo wysoka temperatura topnienia), a zwłaszcza dobre własności dielektryczne oraz odporność na działanie czynników klimatycznych i chemicznych. Dało to asumpt do opracowania technologii wytwarzania gatunków odznaczających się wybitnymi cechami konstrukcyjnymi. Najstarszymi ich przedstawicielami są elektrotechniczne wyroby izolacyjne, np. dawniej szeroko rozpowszechnione wyłączniki czy inny sprzęt domowych instalacji elektrycznych. Są one wypierana przez produkty uzyskiwane z tworzyw sztucznych. Niemniej izolatory porcelanowe nadal dominują na sieciach wysokiego napięcia, w budowie transformatorów i wielu innych urządzeń. Są one wykonywane z porcelany elektrotechnicznej. Podobnie rozwijało się używanie wyrobów porcelanowych w radiotechnice – porcelana radiotechniczna; w skład jej masy wprowadzany bywa witheryt BaCO₃. Cechą charakterystyczną porcelany artystycznej, domowej, elektrotechnicznej czy radiotechnicznej jest lity czerep zbudowany głównie z mullitu.

Wprowadzenie w skład masy talku (steatyty) i magnezytu oraz użycie jej plastyfikatorów, np. bentonitu, doprowadziło do uzyskania tworzyw steatytowych, wyróżniających się własnościami dielektrycznymi i wysoką wytrzymałością mechaniczną w podwyższonej temperaturze. Z nich są wykonywane osłony świateł do silników samochodowych. Dominującym składnikiem czerepu jest enstatyt. Rozwój tych nowoczesnych technologii doprowadził do tego, że obecnie produkuje się szeroką gamę wyrobów z ceramicznych tworzyw porcelanopodobnych, których nazwy bywają wyprowadzane od nazwy fazy krystalicznej dominującej w czerepie (tab. 10). W porównaniu z porcelaną tworzywa porcelanopodobne wykazują znacznie lepsze właściwości mechaniczne (np. wytrzymałość na rozciąganie), termiczne (odporność na nagłe zmiany temperatury), chemiczne a zwłaszcza magnetyczne i elektryczne (np. znaczna oporność elektryczna w 20°C i podwyższonej temperaturze, duża przenikalność dielektryczna). Wyróżnia się tworzywa porcelanopodobne krzemianowe i tlenkowe. Produkowane są z surowców mineralnych i, coraz częściej, z surowców syntetycznych o wysokiej czystości chemicznej.

Do wyrobów porcelanopodobnych zalicza się również tzw. piezoceramikę, w której czerepie dominują roztwory stałe tytanianów i cyrkonianów. Specyficzną odmianę stanowią

Tab. 10. Tworzywa porcelanopodobne (przykłady) (A.Lutze-Birk i in. 1967)

Tworzywo porcelanopodobne	Surowce podstawowe (mineralne lub syntetyczne)
anortytowe	kalcyt, tlenek glinu, kwarc, kaolin
celsjanowe	witheryt, tlenek glinu, kwarc, kaolin
cyrkonowe	baddeleyit, kwarc, cyrkon
forsterytowe	magnezyt, kwarc
kordierytowe	magnezyt, tlenek glinu, kwarc, kaolin
korundowe	tlenek glinu
mullitowe	kaolin, tlenek glinu, sillimanit
peryklazowe	magnezyt, tlenek magnezu
steatytowe	talk (steatyt), witheryt, magnezyt, kwarc
wollastonitowe	wollastonit, kwarc, kalcyt

pozbawione szkliska tlenkowe tworzywa porcelanopodobne (np. ferryty), które stosowane są do wytwarzania kondensatorów. Głównymi surowcami używanymi do ich produkcji są: rutył, witheryt; dużą rolę grają także: magnezyt, kalcyt, strontianit oraz tlenki baru, cyny, cyrkonu i ołowiu. Wykorzystuje się niemal wyłącznie surowce syntetyczne; naturalne zawierają zwykle zbyt dużo domieszek. Ze względu na zastosowanie tworzywa porcelanopodobne określane są jako: tworzywa elektroceramiczne, kondensatorowe, ceramika elektroniczna, specjalna, elektroceramika, radioceramika, piezoceramika itp.

Odkrycie nadprzewodnictwa wysokotemperaturowego, tj. przejawiającego się w temperaturach wyższych od temperatury skroplenia azotu, dokonane na złożonym tlenku YBACUO $YBa_2Cu_3O_{<7>}$, a następnie dostrzeżone w jeszcze wyższych temperaturach na bezitrowych, złożonych tlenkach otwiera nowy obszar produkcji ceramicznej wyrobów o czystości spektralnej.

Technologia materiałów ogniotrwałych

Zagadnienie zaopatrzenia w materiały ogniotrwałe wynika z rozwoju technologii ceramicznych, hutniczych, chemicznych i innych wymagających użycia wysokich temperatur. Początkowo wykorzystywano do tego celu rodzime materiały ogniotrwałe, np. niektóre piaskowce z Gór Świętokrzyskich. Wraz z rozwojem przemysłu i dynamicznym wzrostem zapotrzebowania na metale, także na szeroki asortyment wyrobów ceramicznych i szklanych, szybko zwiększało się zapotrzebowanie na materiały ogniotrwałe. Ich ośrodki produkcyjne powstały we wszystkich ośrodkach hutnictwa żelaza lub w powiązaniu z nimi. Byli to bowiem najwięksi ich odbiorcy i użytkownicy. Przykładem tego jest utworzenie fabryki materiałów ogniotrwałych w Gliwicach, także zlokalizowanej przy złożach kaolinu fabryki w Żarowie oraz zakładów w Starachowicach w Zagłębiu Staropolskim, które zostały później przekształcone w zakład topienia bazaltu.

Szczególnym przykładem ewolucji zakładu ceramicznego jest rozwój zakładów w Skawinie. Początkowo produkowały kafle i fajansowe naczynia domowe. Pod koniec lat 1920-tych i na początku lat 1930-tych podjęto produkcję wyrobów szamotowych, wyrobów krzemionkowych z kwarcytów wydobywanych w okolicach Ostrzeszowa i w Górach Świętokrzyskich, a bezpośrednio przed wybuchem II wojny światowej rozpoczęto budowę oddziału produkcji wyrobów magnezjowych i wykonano próby z tlenkiem magnezu otrzymanym z soli potasowo-magnezowych ze Stebnika i Hołynia.

Materiały ogniotrwałe służą do budowy konstrukcji piecowych wszystkich typów; nieodzowne są też do ich remontów. Ich produkcja gra szczególnie ważną rolę w gospodarce narodowej. Materiałami ogniotrwałymi nazywamy materiały ceramiczne, budowlane i

pomocnicze, których ogniotrwałość zwykła jest równa lub większa od 150 sP (1500°C). Charakteryzują się one ponadto:

- odpornością na zmiany temperatury w szerokim zakresie;
- odpornością na działanie chemiczne żużli, szkła i stopionych metali;
- możliwie niskim współczynnikiem przewodnictwa cieplnego;
- regularnością zmian objętości podczas zmian temperatury;
- dostateczną wytrzymałością mechaniczną w szerokim interwale temperatury.

Materiałom tym stawiane są też specjalne wymagania wynikające z konstrukcji pieców i urządzeń cieplnych oraz z toku procesów produkcyjnych przeprowadzanych w tych urządzeniach. Materiały o ogniotrwałości zwykłej odpowiadającej temperaturom >1800°C określa się jako wysokoogniotrwałe. Wyróżnia się: – formowane materiały ogniotrwałe, tj. wyroby ogniotrwałe, – nieformowane materiały ogniotrwałe: zaprawy i masy ogniotrwałe, betony ogniotrwałe i żaroodporne, – pośrednie pomiędzy nimi prefabrykaty ogniotrwałe. Do materiałów ogniotrwałych zalicza się też niektóre skały, np. łupek kwarcytowy z Jęglowej, stosowany do niedawna w stanie naturalnym jako wykładzina urządzeń grzewczych. W XIX w. używano również niektórych odmian piaskowców, np. z okolicy Wąchocka w Górach Świętokrzyskich.

Na ogół materiały ogniotrwałe wytwarza się przy zastosowaniu odpowiedniej technologii produkcji z zestawów wieloskładnikowych. Stosowane surowce zawierają minerały względnie fazy syntetyczne charakteryzujące się wysoką temperaturą topnienia (ogniotrwałością zwykłą) (tab. 11). Wśród wyrobów ogniotrwałych wyróżnia się: wyroby ogniotrwałe, wysokoogniotrwałe i najwyżej ogniotrwałe (tab. 12).

Tab. 11. Najważniejsze surowce do produkcji materiałów ogniotrwałych (m.in. E.M. Levin i in. 1964; H.Salmang, H.Scholze 1983)

Surowiec	Temperatura topienia °C
SiO ₂ (kwarc itp.)	1720
Kaolinit Al ₄ [(OH) ₈ Si ₄ O ₁₀]	1790 ¹
Andaluzyt, sillimanit, dysten Al ₂ SiO ₅	1810 ¹
Forsteryt Mg ₂ [SiO ₄]	1890
Korund Al ₂ O ₃	2050
Spinel magnezowy MgAl ₂ O ₄	2105
Węglik krzemu SiC	2300
Chromit FeCr ₂ O ₄	2180
Magnezjochromit MgCr ₂ O ₄	2400
Cyrkon Zr[SiO ₄]	1720 ²
Magnezyt prażony MgO	2840
Baddeleyit ZrO ₂	2710
Thorianit ThO ₂	3220
Grafit 2H C: sublimuje przy	3900

¹Ogniotrwałość zwykła.

²Temperatura inkongruentnego rozkładu na ZrO₂ i stop.

Wyroby ogniotrwałe są wytwarzane różnymi sposobami. Uzyskuje się je przez:

- 1) ręczne lub maszynowe formowanie z mas plastycznych, tj. zawierających 20-50% surowca plastycznego i 15-20% wody zarobowej;
- 2) prasowanie lub ubijanie z mas mało plastycznych (20-30% surowca plastycznego, 15-20% wody) lub nieplastycznych (<20% surowca plastycznego, 10% wody);

Tab. 12. Podział wyrobów ogniotrwałych (PN-69/H-12000)

Materiały	Ogniotrwałość zwykła		
	C	K	sP
Ogniotrwałe	1500–1770	1773–2043	150–177
Wysokoogniotrwałe	1770–2000	2043–2273	177–200
Najwyżej ogniotrwałe	>2000	>2273	>200

- 3) odlewanie z mas lejnych w formach gipsowych lub innych, wykonanych z mas wodochłonnych;
- 4) prasowanie z dodatkiem substancji termoplastycznych, np. parafiny, wosku itp.;
- 5) prasowanie na gorąco;
- 6) topienie w piecach elektrycznych i odlewanie na gorąco;
- 7) wycinanie z bloków skalnych (np. łupku kwarcytowego lub bloków otrzymanych sposobem 6).

Wyroby ogniotrwałe są poddawane obróbce cieplnej. Niektóre z nich są topione i odlewane, inne wypalane (np. wyroby szamotowe, krzemionkowe, magnezytowe), obrabiane cieplnie (np. dolomit spieczony), a inne są tylko suszone. Z punktu widzenia wielkości i zakresu zastosowania najważniejsze są wyroby ogniotrwałe krzemionkowe, szamotowe, magnezytowe, magnezytowo-chromitowe i chromitowe. Technologia ich zostanie pokrótce omówiona. Inne wyroby mają dość ograniczony zakres zastosowania, częściowo ze względu na charakter chemiczny oraz własności mechaniczne i termiczne, częściowo zaś ze względu na wysoką cenę i trudności w uzyskiwaniu surowca. Specjalną grupę stanowią wyroby o dużej porowatości (izolacyjne materiały ogniotrwałe).

W zależności od składu mineralnego i chemicznego wyroby ogniotrwałe dzieli się na typy, grupy i podgrupy (tab. 13).

Krzemionkowe wyroby ogniotrwałe

Krzemionkowe wyroby ogniotrwałe, dawniej zwane wyrobami dynasowymi, zawierają nie mniej niż 93% SiO₂. Produkuje się je z kwarcytów lub innych skał krzemionkowych zasobnych w SiO₂. Rozdrobniony surowiec jest wiązany mlekiem wapiennym. Do niektórych gatunków tych wyrobów wprowadzany jest dodatek związków żelaza w postaci zgorzeli powalcowniczej, pyłu wielkopieczowego lub żużli zasobnych w Fe. Związki żelaza i wapnia pełnią rolę mineralizatorów przyspieszających powstawanie pożądanego trydymitu. Ilość wapna gaszonego wprowadzanego do masy wynosi 1,5-2,5%, zaś innych mineralizatorów 1,0-1,5%. W celu poprawienia cech wytrzymałościowych masy może być dodany ług posiarczynowy lub melasa w ilości 0,1-0,5%. Masę o dobranym składzie mineralnym i ziarnowym oraz o odpowiedniej wilgotności formuje się ręcznie (kształtki o formach skomplikowanych) lub maszynowo (cegły i inne proste elementy). Przed wypaleniem wyroby suszy się w suszarniach komorowych lub tunelowych. Jedną z najtrudniejszych czynności przy produkcji tych wyrobów jest wypalanie, podczas którego musi nastąpić związanie wyrobu i uzyskanie odpowiedniej wytrzymałości; równocześnie zachodzą przemiany polimorficzne kwarcu, które powinny doprowadzić do otrzymania możliwie dużej ilości trydymitu (trydymityzacja). Temperatura wypalania dochodzi do 1470°C. Podczas jej osiągnięcia następują znaczne zmiany wymiarów i objętości wyrobów.

W zależności od składu chemicznego i własności fizycznych wyroby krzemionkowe dzieli się na gatunki (tab. 14), które odpowiadają szczególnym wymaganiom poszczególnych odbiorców, np. gatunek SS jest przeznaczony do mniejszych pieców martenowskich, pieców szklarskich itp., a gatunki SK do pieców koksowniczych, gazowniczych itp.

Tab. 13. Klasyfikacja wyrobów ogniotrwałych (PN-69/H-12000)*

Typ wyrobów	Grupy wyrobów	Zawartość głównych składników chemicznych, %	
Krzemionkowe	krzemionkowe wiązane wapnem, wypalane	SiO ₂ co najmniej 93	
	krzemionkowe z różnymi dodatkami i substancjami wiążącymi	SiO ₂ co najmniej 85	
Glinokrzemianowe	kwarcowo-szamotowe	Al ₂ O ₃ mniej niż 30 SiO ₂ 65 – 85	
	szamotowe	Al ₂ O ₃ 20 – 45	
	wysokoglinowe (szamotowe o zwiększonej zawartości Al ₂ O ₃ , mullitowe)	Al ₂ O ₃ 45 – 72	
	wysokoglinowe korundowe (mullitowo-korundowe)	Al ₂ O ₃ 72 – 90	
	korundowe	Al ₂ O ₃ powyżej 90	
Zasadowe	magnezytowe (magnezjowe)	magnezytowe	MgO co najmniej 85
	magnezytowo-wapniowe (magnezjowo-wapniowe)	magnezytowo-dolomitowe	MgO powyżej 50 CaO co najmniej 10
		dolomitowe	MgO 35 – 50 CaO 45 – 60
		dolomitowo-wapniowe	CaO 60 – 85
		wapniowe	CaO powyżej 85
	spinelowe (magnezjowo-spinelowe)	magnezytowo-chromitowe	MgO powyżej 60 Cr ₂ O ₃ 5 – 18
		chromitowo-magnezytowe	MgO 40 – 60 Cr ₂ O ₃ 15 – 30
		chromitowe	Cr ₂ O ₃ powyżej 25
		peryklazowo-spinelowe	MgO powyżej 50 Al ₂ O ₃ co najmniej 5

*Fragmety norm zamieszczone w niniejszej książce nie są urzędowymi wypisami z tych aktów prawnych. W razie potrzeby nieodzowne jest skorzystanie z oryginałów. Są one udostępniane w Centralnym Ośrodku Informacji Normalizacji i Metrologii (Warszawa, Plac Dzierżyńskiego 1). Normy polskie i branżowe są dostępne także m.in. w Bibliotece Jagiellońskiej w Krakowie i w Bibliotece Głównej Akademii Górniczo-Hutniczej.

Tab. 13 c.d.

Typ wyrobów		Grupa wyrobów	Zawartość głównych składników chemicznych, %
Zasadowe	magnezytowo-krzemianowe (magnezjowo-krzemianowe)	magnezytowo-forsterytowe	MgO 65 – 80 SiO ₂ co najmniej 7
		forsterytowe	MgO 50 – 65 SiO ₂ co najmniej 30
		forsterytowo-chromitowe	MgO 45 – 60 SiO ₂ 20 – 30 Cr ₂ O ₃ 5 – 15
		magnezytowo-alitowe	MgO 35 – 65 SiO ₂ 6 – 15 CaO 15 – 40
Węglowe		grafityzowane	C powyżej 98
		niegrafityzowane	C powyżej 85
Grafitowe		szamotowo-grafitowe	C powyżej 5
Z węgla krzemu		rekrytalizowane	SiC powyżej 85
		nierekrytalizowane z dodatkami i substancjami wiążącymi	SiC mniej niż 85
Cyrkonowe		cyrkonowe (baddeleyitowe)	ZrO ₂ powyżej 85
		baddeleyitowo-korundowe	ZrO ₂ powyżej 30 Al ₂ O ₃ mniej niż 60
		cyrkonowe z dodatkami i substancjami wiążącymi	ZrO ₂ powyżej 35
Tlenkowe		wyroby z wysokoognotrwałych tlenków i ich połączeń: SiO ₂ , ZrO ₂ , ThO ₂ , Al ₂ O ₃ , BaO, MgO, CaO itp.	zawartość podstawowych tlenków powyżej 98
Ze związków beztlenowych		wyroby z azotków, borków, węglików, krzemków, i in. związków beztlenowych	duża zawartość związków beztlenowych

Tab. 14. Krzemionkowe wyroby ogniotrwałe (BN-77/6766-12)

Wymagania	Gatunek					
	SE	SS	SIHE	SK13 ¹	SK11	SK10
Zawartość: SiO ₂ min. %	95,5	94,5	85	94	94	93
Fe ₂ O ₃ min. %			4			
Ogniotrwałość pod obciążeniem min. °C	1660	1630	1670	1650	1620	1610
Wytrzymałość na ściskanie min. MPa						
wyroby formowane:						
– maszynowo	22	20	40	35	30	25
– ręcznie	20	20	30		25	20
Gęstość maks. g/cm ³						
wyroby o masie:						
– do 15 kg	2,38	2,40	2,50	2,35	2,36	2,36
– powyżej 15 kg	2,40	2,42	2,50		2,38	2,38
Porowatość otwarta maks. %						
wyroby formowane:						
– maszynowo	23	23	20	21	22	26
– ręcznie i prostki formowane na prasie obrotowej	25	25	23		26	28
Rozszerzalność wtórna liniowa (1450°C/2 h) maks. %				+0,3	+0,5	+0,8

¹Wyroby w gatunku SK13 produkuje się wyłącznie maszynowo o masie do 15 kg.

W przemyśle znajdują również zastosowanie niewypalane wyroby krzemionkowe. Są one produkowane z kwarcytów i wiązane uwodnionymi krzemianami wapniowymi tworzącymi się podczas wysycania parą wodną w autoklawie lub przy użyciu kwasu fosforowego, który reaguje z krzemionką.

Glinokrzemianowe wyroby ogniotrwałe

Wyróżniane wśród nich szamotowe wyroby ogniotrwałe produkowane z surowców ilastych (kaolin, łupek ogniotrwały, gliny ogniotrwałe) są najpowszechniej używanymi wyrobami ogniotrwałymi. Znajdują zastosowanie w wielu dziedzinach przemysłu, w rzemiośle (np. piekarnictwo) i w gospodarstwie domowym. Jako składniki schudzające używane są palone kaoliny, łupki ogniotrwałe lub kaolinitowe gliny ogniotrwałe. Plastycznych kaolinitowych glin ogniotrwałych dostarczają przede wszystkim wielkie złoża dolnośląskie, np. w Jaroszowie koło Strzegomia.

Gliny plastyczne przygotowuje się przez suszenie w temperaturze niższej od 400°C do wilgotności 7-9% i następnie przez rozdrabnianie. Środki schudzające, a więc palone surowce kaolinitowe lub złom szamotowy, rozdrabnia się uzyskując szamot, który miesza się ze składnikami plastycznymi i z wodą. Uzyskana tym sposobem masa powinna wykazywać uziarnienie stosownie do przeznaczenia wyrobu. Jej wilgotność nie może przekraczać 25%. Wyroby formuje się ręcznie lub maszynowo; większe z nich ubija się cienkimi warstwami. Bywają też formowane przez wibrowanie, rzadziej zaś przez odlewanie. Uformowane wyroby suszy się powoli. W przypadku dużych elementów, np. używanych do budowy dolnych części wielkich pieców hutniczych proces ten trwa kilka tygodni. Wysuszone wyroby wypala się w

piecach okresowych lub tunelowych o ruchu ciągłym w przeciwnym kierunku powietrza i spalin. Temperatura wypalania zależy od jakości wyrobu; nie przekracza 1400°C.

Wśród wyrobów szamotowych wyróżnia się gatunki, których ogólną charakterystykę podaje tabela 15.

Tab. 15. Szamotowe wyroby ogniotrwałe

Wymagania		Gatunek ¹			
		E	A	B	C
Zawartość:					
Al ₂ O ₃ + TiO ₂	min. %	38	36	32	
Fe ₂ O ₃	maks. %	2,5	3	3	3,3
Ogniotrwałość zwykła	min. sP	175	173	169	165
Ogniotrwałość pod obciążeniem	min. °C	1400	1350	1300	1250
Wytrzymałość na ściskanie	min. MPa	12	12	12	12
Porowatość otwarta	maks. %	25	28	28	28

¹Dokładniejszy podział gatunków na liczne odmiany podaje PN-76/H-12030.

Do wyrobów glinokrzemianowych zalicza się również wyroby o charakterze przejściowym do krzemionkowych (wyroby kwarcoszamotowe, tab. 16) oraz sillimanitowe, wysokoglinowe i korundowe (tab. 17 i 18), których dominującym składnikiem jest Al₂O₃. Wyroby szamotowe o zwiększonej zawartości Al₂O₃ uzyskuje się w wyniku wprowadzenia do masy szamotowej tlenku glinu, boksytu, sillimanitu, dystenu, andaluzytu. Do produkcji wyrobów korundowych wykorzystuje się korund rodzimy lub tlenek glinu uzyskany na drodze syntetycznej. Te ostatnie osiągają ogniotrwałość zwykłą 200 sP.

Tab. 16. Kwarcowo-szamotowe wyroby ogniotrwałe (PN-75/H-12020)

Wymagania		Gatunek			
		K1	Ks1	K2	Ks2
Zawartość SiO ₂	min. %	72	72	65	65
Ogniotrwałość pod obciążeniem	min. °C	1360	1360	1330	1330
Wytrzymałość na ściskanie	min. MPa	12	20	12	20
Porowatość otwarta	maks. %	28	24	28	24

Magnezytowe wyroby ogniotrwałe

Z wyrobów ogniotrwałych, w których składzie dominuje MgO, najczęściej stosowane są wyroby produkowane z magnezytu lub z dużym jego udziałem. Są to wyroby zasadowe.

Wyroby magnezytowe produkuje się ze spieczonego magnezytu, tj. półproduktu otrzymanego w wyniku wyprażenia magnezytu lub z magnezji syntetycznej. Po spieczeniu magnezyt miele się do 2 mm, a następnie nawilgaca i dołuje przez kilka dni w celu uaktywnienia niewielkiej ilości CaO. Do młwa magnezytowego dodaje się około 3% ługu posiarzynowego, a następnie wyrabia, po czym ręcznie lub maszynowo formuje wyroby. Po wysuszeniu wypala się je w 1530-1650°C. Wyroby magnezytowe odznaczają się wysoką ogniotrwałością pod obciążeniem, dużą wytrzymałością na ściskanie i odpornością na działanie mechaniczne w

Tab. 17. Sillimanitowe i wysokoglinowe wyroby ogniotrwałe (BN-75/6766-09 i BN-75/6766-10)

Wymagania	Wyroby					
	sillima- nitowe	wysokoglinowe				
		gatunek				
	ALS60	ALN	AL70-1	AL70-2	AL60-1	AL60-2
Zawartość:						
Al ₂ O ₃ min. %	58	72	70	70	60	60
Fe ₂ O ₃ %	<1,7	1,0-1,5	1,0-1,5	1,0-1,5	1,5-1,8	1,5-1,8
Ogniotrwałość pod obciążeniem min. °C	1580	1650	1560	1560	1520	1520
Wytrzymałość na ściskanie min. MPa	40	50	30	40	30	40
Porowatość otwarta maks. %	23	22	24	22	24	22

Tab. 18. Wysokoglinowo-korundowe i korundowe wyroby ogniotrwałe (BN-86/6766-08)

Wymagania	Gatunek					
	AK97	AK95	AK90	AKE90	AK85	AK75
Zawartość:						
Al ₂ O ₃ min. %	97	95	90	90	85	75
SiO ₂ maks. %	1					
Fe ₂ O ₃ maks. %	0,5					
Ogniotrwałość pod obciążeniem min. °C		1650	1580	1660	1550	1530
Wytrzymałość na ściskanie min. MPa	40	40	50	35	50	40
Porowatość otwarta maks. %	24	24	24	22	26	26

wysokich temperaturach. Ich mankamentem jest mała odporność na nagłe zmiany temperatury. Tabela 19 podaje charakterystykę ich gatunków.

Wyroby magnezytowe są stosowane do budowy pieców stalowniczych i szklarskich, także do wykładania pieców obrotowych używanych do wypalania klinkieru cementowego.

Tab. 19. Magnezytowe wyroby ogniotrwałe (PN-81/H-12060)

Wymagania	Gatunek						
	M85	M86	M87	M90	M92	M94	M94T
Zawartość:							
MgO min. %	85	86	87	90	92	94	94
Fe ₂ O ₃ maks. %						1,0	
SiO ₂ maks. %							1,2
Ogniotrwałość pod obciążeniem min. °C	1500	1600	1640	1600	1630	1650	1680
Wytrzymałość na ściskanie min. MPa	38	40	40	40	40	40	40
Porowatość otwarta maks. %	22	20	22	20	20	20	18

Dolomitowe materiały ogniotrwałe

Dolomitowe materiały ogniotrwałe uzyskuje się przez wypalenie dolomitu. Dominującymi ich składnikami są MgO i CaO, które są wysokoogniotrwałe. Trudność ich użycia polega na tym, że CaO wykazuje silną skłonność do reagowania z wodą (wyroby dolomitowe niestabilizowane). Można temu przeciwdziałać przez wprowadzenie do masy przed wypaleniem dodatku Fe₂O₃, SiO₂ i P₂O₅ i takie prowadzenie wypalania wyrobu, aby osiągnąć związanie wolnego CaO w postaci substancji niereagujących z wodą, np. ferrytu dwuwapniowego 2CaO·Fe₂O₃, krzemianu trójwapniowego 3CaO·SiO₂ lub fosforanu trójwapniowego 3CaO·P₂O₅.

Najprostszym materiałem ogniotrwałym tego typu jest dolomit spieczony w piecach szybowych lub obrotowych, a następnie zmielony do granulacji odpowiedniej dla wykonywania wyrobów dolomitowych lub mas ubijanych. Można z niego wykonywać części konstrukcji piecowych, zwłaszcza płaskie elementy leżące, ubijając je z dodatkiem smoły. Podobnie można też z niego wyrabiać kształtki dodając smołę i formując je przez ubijanie lub prasowanie. Elementy takie ochrania się przed działaniem wilgoci przez oklejenie papierem na smole lub przechowywanie w pojemnikach.

Dolomitowe wyroby ogniotrwałe mają wiele zalet, przede wszystkim wysoką ogniotrwałość przy niskiej cenie. Dolomit jest zaś w Polsce bardzo rozpowszechniony.

Spinelowe materiały ogniotrwałe

Wyróżniającym składnikiem chemicznym tych wyrobów ogniotrwałych jest Cr₂O₃, który wprowadza się do masy w postaci chromitu lub innego spinelu chromowego. Wyroby chromitowe są produkowane z mas zawierających ponadto magnezyt spieczony. W porównaniu z magnezytowymi materiałami ogniotrwałymi charakteryzują się lepszą odpornością na nagłe zmiany temperatury. Substancją wiążącą bywa ług posiarzynowy lub substancje organiczne wypalające się w wyższych temperaturach podczas produkcji wyrobów. Otrzymuje się je w temperaturze przekraczającej 1450°C. Tabela 20 podaje ich gatunki.

Wyroby magnezytowo-chromitowe produkowane są jako:

- wypalane (MC1, MC3, MC4, MC4-15, MC5-20, MC6, MC7, MC8, MC9)
- niewypalane (MCN1, MCN2).

Tab. 20. Spinelowe (magnezytowo-chromitowe i chromitowo-magnezytowe) wyroby ogniotrwałe (BN-86/6766-01 i BN-86/6766-02)

Wymagania	Gatunek wyrobów														
	magnezytowo-chromitowych											chromitowo-magnezytowych			
	MC1	MC3	MC4	MC4-15	MC5-20	MC6	MC7	MC8	MC9	MCN1	MCN2	CM1	CM2	CM3	
Zawartość	%														
MgO	min.	70	70	75	65	62	81	70	80	62	65	68	40	40	36
Cr ₂ O ₃		8-12	6-10	8-12	12-16	≥17	4-6	8-12	3-5	≥16	10-16	10-16	24	20	30
SiO ₂	maks.	5,5	5	3	3	2	2	3	2	2	5,5	3,5	7	11	5
Ogniotrwałość pod obciążeniem	min. °C	1550	1560	1660	1660	1680	1650	1600	1680	1650	1560	1650	1550	1550	1600
Wytrzymałość na ściskanie	min. MPa	25	30	30	30	30	32	28	35	30	35	40	17	15	22
Porowatość otwarta	maks. %	22	22	20	21	21	22	20	18	19	17	16	24	26	22

Magnezytowo-krzemianowe wyroby ogniotrwałe

Typowymi przedstawicielami tej grupy materiałów ogniotrwałych są wyroby forsterytowe i forsterytowo-chromitowe (tab. 21) produkowane z surowców zasobnych w forsteryt (lub inny krzemian magnezu) z dodatkiem chromitu. Stosowane są w niektórych urządzeniach cieplnych stalowni, w regeneratorach wanien szklarskich i w wymiennikach ciepła cementowniczych pieców obrotowych zamiast droższych wyrobów magnezytowych.

Tab. 21. Ogniotrwałe wyroby forsterytowe i forsterytowo-chromitowe (BN-67/6766-06)

Wymagania		Gatunek	
		F	FC
Zawartość:			
MgO	min. %	55	50
SiO ₂	maks. %	30	
Cr ₂ O ₃	%		4–8
Ogniotrwałość pod obciążeniem	min. °C	1550	1550
Wytrzymałość na ściskanie	min. MPa	35	30
Porowatość otwarta	maks. %	25	25

Inne wyroby ogniotrwałe

Specjalną grupę stanowią topione wyroby ogniotrwałe, najczęściej korundowo-cyrkonowe. Charakteryzują się wysoką odpornością na korozję chemiczną, przewyższającą wielokrotnie odporność standardowych spiekanych wyrobów ogniotrwałych. Są stosowane głównie jako materiał wykładzinowy w tych częściach wanien szklarskich, które narażone są na bezpośrednie oddziaływanie stopionego szkła.

W zakres działalności przemysłu materiałów ogniotrwałych wchodzi też wytwarzanie betonów, zapraw ogniotrwałych do wiązania wyrobów w obmurzach, także sypkich mas ogniotrwałych używanych do wykonywania obmurzy przez ich ubijanie w piecach czy innych urządzeniach gospodarki cieplnej. Szczególnie intensywnie rozwija się produkcja betonów ogniotrwałych. Wyróżniają się właściwościami tężenia na powietrzu przed rozruchem urządzenia grzewczego, najczęściej dzięki zawartości hydraulicznie twardniejącego cementu. Zasadniczymi składnikami betonów ogniotrwałych są: wypełniacz (kruszywo ogniotrwałe, mikrokruszywo) stanowiący odpowiednik rozdrobnionego nieplastycznego surowca lub półproduktu w masach do formowania wyrobów ceramicznych, drobno zmielone spoiwo wiążące hydraulicznie lub powietrznie w temperaturze otoczenia lub nieco podwyższonej, oraz woda. W wysokiej temperaturze w betonie ogniotrwałym powstaje wiązanie ceramiczne. Wyróżnia się betony: żaroodporne (ogniotrwałość poniżej 1580°C), ogniotrwałe (1580-1770°C) i wysokoogniotrwałe (powyżej 1770°C). Stosuje się też podział na podstawie osiągniętej po związaniu wytrzymałości na ściskanie. Przyjmując kryterium gęstości pozornej wyróżnia się betony ogniotrwałe o normalnej zwartości oraz ogniotrwałe względnie żaroodporne betony lekkie – izolacyjne (gęstość pozorna <1000 kg/m³). Z punktu widzenia rodzaju wypełniacza wyróżnia się betony: szamotowe, wysokoglinowe (np. sillimanitowe, korundowe), chromitowe, magnezjowe, chromomagnezjowe, forsterytowe i inne specjalne.

Produktami przemysłu materiałów ogniotrwałych są też wyroby izolacyjne (tab. 22) używane w konstrukcjach piecowych jako otuliny tworzyw ogniotrwałych wchodzących w bezpośredni kontakt ze strefą wysokich temperatur.

Tab. 22. Ogniotrwałe wyroby izolacyjne (BN-83/6766-03)

Wymagania	Gatunek									
	krzemion- kowe	szamotowe					kaolinowe	wysokoglinowe		
		LSi13	L4	L6	L8	L10		L13	LA10	LAL8
Zawartość:										
SiO ₂ min. %	90									
Al ₂ O ₃ min. %							40	60	85	
Fe ₂ O ₃ maks. %							1,5	1,6	0,6	
Ogniotrwałość zwykła min. sP		161	165	150	165	161	175			
Wytrzymałość na ściskanie min. MPa	4,0	1,0	1,0	1,5	3,0	4,0	2,5	3,0	3,0	
Gęstość pozorną g/cm ³	1,3–1,4	0,4–0,5	0,6–0,7	0,8–0,9	1,0–1,1	1,3–1,4	1,0–1,1	0,8–0,9	1,0–1,1	
Gęstość maks. g/cm ³	2,38									
Temperatura pracy maks. °C	1450	1250	1300	1000	1250	1250	1400	1350–1550	1400–1600	
Przewodność cieplna w 1200°C W/m °C	0,93	0,35	0,41		0,52	0,56	0,52	0,51	0,51	

*

* *

Stosunkowo szeroko przedstawiono na przykładach zróżnicowanie składu chemicznego i własności materiałów ogniotrwałych. Obrazuje to precyzję wykorzystywania cech surowców mineralnych przez ich technologów, z drugiej zaś strony wykazuje z jaką dokładnością musi być określana jakość kopalni i produkowanych z nich surowców. Uzasadnia konieczność utrzymywania jakości surowców mineralnych na stałym poziomie.

Istnieją trudności z zaopatrzeniem omawianego przemysłu w surowce mineralne; wysoka też jest cena niektórych z nich, wiele musimy importować. Skłania to do wykorzystywania złomu materiałów ogniotrwałych, który sortowany jest na odpowiednie gatunki (tab. 319).

Technologia budowlanych materiałów wiążących

Budowlanymi materiałami wiążącymi są materiały otrzymane głównie z surowców mineralnych, które po sproszkowaniu i zarobieniu z wodą lub wodnymi roztworami nieorganicznych związków chemicznych tworzą plastyczną masę dającą się formować i wykazującą zdolność wiązania na powietrzu lub w wodzie. Jako podstawę klasyfikacji przyjmuje się rodzaj surowca i zachowanie się spoiwa w środowisku wodnym. Z tego pierwszego względu można wyróżnić materiały otrzymywane w wyniku przeróbki:

1) skał wapiennych, których głównym składnikiem jest CaO, np. wapno budowlane, cement portlandzki itp.;

2) skał gipsowych lub anhydrytowych, których głównym składnikiem jest CaSO₄·2H₂O lub CaSO₄, np. gips prażony;

3) magnezytu i skał zasobnych w MgO.

Z punktu widzenia warunków wiązania i twardnienia materiały wiążące dzieli się na: powietrzne i hydrauliczne. Powietrzne materiały wiążące zarobione wodą lub roztworami wodnymi wiążą i twardnieją na powietrzu. W przypadku zbyt wczesnego zanurzenia w wodzie tracą spistość, np. wapno palone. Murarska zaprawa wapienna w stanie świeżym po zanurzeniu w wodzie rozpada się, gdyż Ca(OH)₂ przechodzi do roztworu. Dłuższy kontakt stwardniałych już zapraw z wodą powoduje również ich zniszczenie.

Hydrauliczne materiały wiążące wykazują zdolność wiązania i twardnienia w stanie wilgotnym na powietrzu i w wodzie. Przykładem jest cement. korzystne jest nawilżanie stwardniałych już spoiw zwłaszcza w początkowym okresie wiązania; przedwczesne wysuszenie grozi ich zniszczeniem albo co najmniej pociąga za sobą znaczne zmniejszenie wytrzymałości.

W zależności od sposobu obróbki cieplnej, która stanowi podstawową operację technologiczną przy wytwarzaniu budowlanych materiałów wiążących, wyróżnia się materiały wiążące wypalane, spiekane i topione. Przez wypalanie rozumie się proces przeprowadzany w temperaturze niższej niż 1100°C, który polega na częściowej dehydratacji surowca, np. przeobrażeniu gipsu $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ w $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, lub jego dysocjacji termicznej, np. przemianę CaCO_3 w CaO . Spiekanie następuje natomiast w wyższej temperaturze z udziałem fazy ciekłej i jest połączone z powstaniem nowych faz krystalicznych na skutek reakcji między składnikami surowców. Przeprowadza się je najczęściej w 1400-1500°C. Niektóre tylko budowlane materiały wiążące, np. cementy glinowe wytwarza się przez stopienie mieszanki surowców w piecach elektrycznych. Tabela 23 podaje klasyfikację budowlanych materiałów wiążących.

Tab. 23. Klasyfikacja budowlanych materiałów wiążących (J. Sulikowski 1981)

Podstawowy składnik surowca	Materiały wiążące		Obróbka termiczna
	powietrzne	hydrauliczne	
	twardniejące		
	tylko na powietrzu	także w wodzie	
CaCO_3	wapno palone	wapno hydrauliczne cement romański cement portlandzki i jego pochodne cement glinowy	wypalanie wypalanie wypalanie spiekanie topienie
CaSO_4	materiały wiążące gipsowe		wypalanie
MgCO_3 $\text{CaMg}[\text{CO}_3]_2$	materiały wiążące magnezjowe		wypalanie

Technologia wapiennicza

Początki rozwoju produkcji spoiw wapiennych dla budownictwa nie są dokładnie znane. Niewątpliwie starożytni Rzymianie posiadali umiejętność wytwarzania i użytkowania wapna palonego i wapiennego spoiwa hydraulicznego, które otrzymywali przez zmieszanie drobno zmielonego palonego wapna i tufów wulkanicznych (puzzolana, tras). Technologia wapiennicza zajmuje się przetwarzaniem skał wapiennych (wapienie, marmur itp.) na budowlane materiały wiążące zasobne w CaO . Produkty te znajdują również zastosowanie jako topniki hutnicze oraz surowce przemysłu chemicznego, ceramicznego, szklarskiego, papierniczego, gumowego, włókienniczego, cukrowniczego, tłuszczowego i innych. Głównymi produktami przemysłu wapienniczego są:

- wapno palone w bryłach;
- wapno palone mielone;
- wapno sucho gaszone (hydratyzowane).

Ponadto zalicza się do nich:

- wapno gaszone (ciasto wapienne);
- wapno hydrauliczne;
- cement romański.

Technologia ta dostarcza także wapna nawozowego i pastewnego dla rolnictwa oraz specjalnych gatunków wapna palonego dla różnych gałęzi przemysłu. Ponieważ dysponuje znaczną częścią łomów kamienia wapiennego, przeto jest również dostawcą tego surowca w bryłach i w stanie zmielonym, np. dla rolnictwa.

Wapno palone otrzymuje się przez wypalanie surowca wapiennego w 1000-1200°C w piecach rozmaitej konstrukcji. Obecnie na skalę przemysłową wypala się wapno w piecach szybowych lub obrotowych. W latach pięćdziesiątych otrzymywano je jeszcze w piecach kręgowych. Drobni producenci wypalają również wapno w piecach mieleszowych o ruchu okresowym.

Norma PN-86/B-30020 (tab. 194) przewiduje, że do celów budowlanych może być używane niegaszone wapno palone:

- 1) w kawałkach (gatunki: ekstra, 01, 02, 03),
- 2) mielone (gatunki: ekstra, 01, 02, 03).

Dużym odbiorcą tego produktu jest hutnictwo, które w procesach wytapiania stali stosuje jako topnik wapno hutnicze, wytwarzane w bryłach o wielkości 12,5-200 mm w dwóch gatunkach:

- 1) wapno hutnicze I, które zawiera przynajmniej 93% CaO i co najwyżej 2% SiO₂ i 0,1% S;
- 2) wapno hutnicze II, dla którego te wartości odpowiednio wynoszą: 90% CaO, 2% SiO₂ i 0,2% S.

Drobne sortymenty wapna palonego i miał powstający w trakcie jego produkcji są wykorzystywane w rolnictwie do odkwaszania gleb i poprawiania ich struktury jako wapno rolnicze palone. W zależności od zawartości CaO + MgO wyróżnia się trzy gatunki zawierające nie mniej niż 85, 75 i 65% tych składników. Stwarza to możliwość wykorzystywania wszystkich sortymentów wapna palonego otrzymanego w procesie wypalania, a zatem stwarza możliwość racjonalnej gospodarki złożem i urobkiem pochodzącym z jego wybierania.

Wapno palone, którego dominującym składnikiem jest CaO, musi być zgaszone przed zastosowaniem do celów budowlanych. Proces ten, polegający na przeprowadzeniu CaO w Ca(OH)₂, przebiega z wydzielaniem ciepła w ilości 1160 kJ/kg CaO. Gaszenie może być przeprowadzone dużą ilością wody, aż do uzyskania ciasta wapiennego, którego wydajność obliczona w litrach na 1 kg wapna jest jednym ze wskaźników określających jego jakość. Szeroko stosowane jest gaszenie wapna palonego taką ilością wody, która umożliwia otrzymanie wodorotlenku wapniowego w postaci sypkiego proszku dającego się pakować i przechowywać w workach papierowych, podobnie do cementu. Jest to wapno sucho gaszone (hydratyzowane). Produkt ten powinien być przez pewien czas składowany w silosach w celu zakończenia procesu gaszenia, a przed pakowaniem sortowany, aby usunąć z niego ewentualne ziarna niezaszowanego wapna palonego, które później reaguje w zaprawie murarskiej lub tynkarskiej. Budowlane wapno hydratyzowane powinno zawierać przynajmniej 67% CaO przy zawartości CO₂ mniejszej niż 7%. Dopuszczalna pozostałość na sitach: 1 mm – 0%, 0,63 mm – 0,1%, 0,20 mm – 3,0% i na sicie 0,09 mm – 10% (PN-69/B-30302).

Tabela 24 informuje o produkcji wapna palonego oraz nawozów wapniowych i wapniowo-magnezowych w Polsce w latach 1978 – 1986.

W budownictwie wykorzystuje się też wapno pokarbidowe uzyskiwane w wytwornicach acetyleny. Jest to szarawa masa, która nie powinna zawierać grudek i zanieczyszczeń mechanicznych. Wydziela charakterystyczny zapach. Zawartość H₂O nie powinna przekraczać 55% wag., a suma zawartości CaO + MgO w substancji wysuszonej w 105°C powinna wynosić

Tab. 24. Produkcja wapna palonego oraz nawozów wapniowych i wapniowo-magnezowych w Polsce w latach 1978-1985 (Rocznik Statystyczny GUS)

Wyrób	Rok							
	1978	1980	1981	1982	1983	1984	1985	1986
Wapno palone	5040	4830	4179	4061	4121	4251	4124	4151
Nawozy wapniowe i wapniowo-magnezowe	4095	3565	2668	3280	3826	3952	4065	4731

przynajmniej 65% wag. przy zawartości CO₂ nie przekraczającej 10%. Podobnie też w rolnictwie wykorzystuje się produkt uboczny przemysłu sodowego, tzw. kredę nawozową posodową. Przyczynia się to do bardziej ekonomicznego wykorzystania złóż kopalin wapiennych. Jakkolwiek Polska jest krajem wyjątkowo zasobnym w te skały, to jednak trzeba zwrócić uwagę, że ich wydobycie przekroczyło już 56 mln t rocznie. To powoduje poważne zmiany w zasobach. Z tego powodu, także ze względu na konieczność ochrony środowiska naturalnego, potrzebne jest ograniczenie negatywnych skutków działalności przemysłu m.in. przez ekonomiczne wykorzystanie zasobów wapieni.

Wapno hydrauliczne jest budowlanym materiałem wiążącym różniącym się od wapna palonego tym, że jego wiązanie i twardnienie, które rozpoczyna się na powietrzu, przebiega w obecności wilgoci lub w wodzie. Uzyskuje się je ze skał marglistych przez wypalanie w 1000-1100°C. Proces ten prowadzi się w ten sposób, aby nastąpiła nie tylko dysocjacja CaCO₃, prowadząca do powstania CaO, lecz również jego reakcja z SiO₂, Al₂O₃ i Fe₂O₃, wchodzącymi w skład ilastych i krzemionkowych składników surowca, aż do uzyskania krzemianów, glinianów i żelazianów wapnia, nadających produktowi własności hydrauliczne.

Gaszenie wapna hydraulicznego przeprowadzane metodą suchą, powoduje powstanie wolnego Ca(OH)₂ i jego rozpad na drobny proszek. Część składników produktu wypalonego nie reaguje jednak szybko z wodą. Powoduje to konieczność składowania przez kilkanaście dni. Części nie zgaszone oddziela się i poddaje przemiałowi na drobny proszek, który może być dodawany do zlasowanej części wapna hydraulicznego. Bywa też rozprowadzany oddzielnie jako wapno słabo hydrauliczne.

Wapno hydrauliczne stosuje się do zapraw murarskich i tynkarskich, zwłaszcza tych, które znajdować się będą w warunkach zwiększonej wilgotności, np. do budowy fundamentów. Używa się je także do wytwarzania betonów gorszych gatunków i produkcji betonów komórkowych.

Cement romański uzyskuje się podobnie do wapna budowlanego przez wypalanie skał marglistych o takim składzie chemicznym, aby możliwe było uzyskanie produktu niemal wolnego od niezwiązanego CaO. Wypala się je w piecach szybowych w około 1250°C. W Polsce cement ten nie jest znany. W odróżnieniu od wapna palonego czy hydraulicznego cement romański nie jest gaszony wodą, lecz mielony najczęściej z dodatkiem gipsu czy dodatków aktywnych (tras, puzzolana, diatomit itp.) i dostarczony w postaci proszku przypominającego cement portlandzki. Zwykle po zmieleniu jest składowany przez dłuższy czas w celu spowodowania związania na ogół znajdujących się w nim drobnych ilości CaO i Ca(OH)₂. Jest to spoiwo hydrauliczne, przypominające własnościami cementy portlandzkie. Jego wiązanie rozpoczyna się po upływie ok. 15 min. od zarobienia z wodą, a kończy po 24 godz. Osiąga wytrzymałość na ściskanie ok. 10 MPa po 28 dniach, podczas gdy najpowszechniej używany cement portlandzki – 35 MPa. Jest to więc budowlany materiał wiążący technicznie ustępujący cementowi portlandzkiemu, w niektórych jednak krajach dotąd stosowany, gdyż jest tańszy i przydatny do wykonywania prostych robót budowlanych.

Technologia cementów

Dawne i zawile są dzieje hydraulicznych materiałów wiążących. Otrzymano je już w starożytności, np. w Rzymie, ze skał marglistych, także wprowadzając dodatki, zwłaszcza tufy wulkaniczne puzzolanę, tras i in. zdołano uzyskać zaskanawiająco dobre wyniki – wiele budowli przetrwało tysiąclecia. Produkcja współczesnych cementów portlandzkich ma jednak znacznie krótszą historię. Pierwszy patent na spoiwo hydrauliczne, nazwane cementem portlandzkim, uzyskał Joseph Aspdin z Leeds (Anglia) – 15.XII.1824 r. W roku następnym uruchomił w Wakefield zakład produkcyjny wytwarzający cement zbliżony do współczesnego cementu marki "15". Znacznym impulsem dla rozwoju jego produkcji było odkrycie przez francuskiego ogrodnika Monier (1867 r.) możliwości wykonywania konstrukcji żelbetonowych. Wiąże się to z budową kolei żelaznych. Od tego czasu nastąpił gwałtowny rozwój produkcji cementów portlandzkich.

Pionierem produkcji cementu na ziemiach polskich był Jan Cieszkowski. W 1857 r. uruchomił wówczas piątą na świecie fabrykę w Groźcu, która istnieje do tej pory. W pierwszym roku wyprodukował około 490 t, a w 1877 r. osiągnął znaczącą produkcję 7 000 t/rok. Interesującym szczegółem jest, że eksportował cement do Niemiec. Wobec obfitości surowców wapiennych i marglistych oraz niskiej ceny odpadowego wówczas miału węglowego szybko przystąpiono do budowy dalszych cementowni: "Wysoka" w Łazach k.Zawiercia (1884), "Szczakowa" w Szczakowej (1885). W tym też czasie powstały cementownie: "Bonarka" w Krakowie, "Firley" koło Lublina, "Goleszów" na Śląsku Cieszyńskim i inne. W 1939 r. działało już 19 fabryk cementu, a po II wojnie światowej wybudowano dalsze, m.in. nowoczesne obiekty "Góraźdze" i "Ożarów".

W Polsce są produkowane w olbrzymiej większości cementsy portlandzkie; po II wojnie światowej wprowadzono na szeroką skalę wykorzystywanie granulowanych żużli wielkopieczowych. Szczytowy poziom produkcyjny przemysł cementowy osiągnął w 1978 r. dostarczając na rynek krajowy i na eksport 21,7 mln t cementu. Bariery w powiększaniu produkcji cementu w Polsce okazało się m.in. ograniczenie dostaw miałów węglowych. Obecnie są też masowo zużywane przez elektrownie ciepłnic; także przeznaczają się je na eksport. Dawniej odpadowy produkt kopalń węgla – dziś jest ważnym artykułem handlowym. W okresie międzywojennym rozpoczęto też w Polsce wytwarzanie szybkowiązających cementów glinowych.

Tabela 25 zawiera informacje o rozwoju produkcji cementów w Polsce w latach 1946-1986.

Tab. 25. Produkcja cementu (ogółem) w Polsce w latach 1946-1986 (Rocznik Statystyczny GUS)

Rok	mln t	Rok	mln t
1946	1,4	1978	21,7
1950	2,5	1979	19,2
1955	3,8	1980	18,4
1960	6,6	1981	14,2
1965	9,6	1982	16,0
1970	12,2	1983	16,2
1975	18,5	1984	16,6
1976	19,8	1985	15,0
1977	21,3	1986	15,8

Cement jest to sproszkowany budowlany materiał wiążący wykazujący właściwości hydrauliczne (tj. zdolność do twardnienia w powietrzu i w wodzie), który otrzymuje się w wyniku wspólnego przemiału klinkieru cementowego i w określonych przypadkach gipsu (lub

jego pochodnych) oraz dodatków. Po zarobieniu wodą wiąże kruszywo mineralne (piasek, żwir), kamienie naturalne i sztuczne (cegła), a także stal. Narastanie wytrzymałości w sposób widoczny zaznacza się przez kilka lub kilkadziesiąt dni, po czym masa ta (zaprawa cementowa, beton) nabiera wybitnych cech wytrzymałościowych, staje się odporna na działanie mechaniczne (ściskanie, ścieranie) i na działanie wody, czynników atmosferycznych oraz niektórych czynników chemicznych.

Klinkier cementowy (portlandzki, glinowy) jest to produkt składający się głównie z krzemianów i/lub glinianów wapniowych, który otrzymuje się przez spieczenie i częściowe stopienie odpowiednio dobranych, rozdrobnionych i dokładnie wymieszanych surowców (mineralnych a także ich substytutów po przemysłowych), głównie wapieni, margli i łów, tj. skał zasobnych w CaO i SiO₂ oraz zawierających znaczne ilości Al₂O₃ i Fe₂O₃. Mielenie surowców dokonuje się na sucho lub na mokro. Ten drugi sposób jest w Polsce bardziej rozpowszechniony (ponad 60% produkcji cementu). Umożliwia gromadzenie i magazynowanie nadawy przy jednoczesnym korygowaniu i ujednoczeniu jej składu chemicznego. Mankamentem metody mokrej jest duże zużycie energii cieplnej. W dalszym toku produkcji szlam jest kierowany do pieców obrotowych, w których temperatura w strefie spiekania dochodzi do około 1450°C. Piece cementowe są dużymi konstrukcjami. Ich długość przekracza 100 m. W miarę przesuwania się szlamu w przeciwnym kierunku do gorących spalin następuje jego suszenie, a następnie dehydratacja i dehydroksylacja minerałów ilastych, dysocjacja CaCO₃ oraz zachodzą reakcje między CaO, SiO₂, Al₂O₃ i innymi składnikami surowca, które doprowadzają do zaniku wolnego CaO i do powstania alitu 3CaO·SiO₂, belitu 2CaO·SiO₂ i innych faz klinkieru cementowego*. W wyniku spieczenia mieszaniny, która wskutek ruchu obrotowego pieca uzyskuje konsystencję żwiru, otrzymuje się klinkier cementowy portlandzki. Żwirowaty klinkier nie wykazuje własności wiążących i może być przechowywany w środowisku wilgotnym. Ta cecha klinkieru umożliwia jego przewożenie w otwartych wagonach luzem do niekiedy bardzo oddalonych przemiałowni.

Z punktu widzenia składu chemicznego klinkieru cementowego szkodliwymi składnikami są: MgO i SO₃ (tab. 26). Niepożądana jest też obecność Na₂O, K₂O, P₂O₅.

Tab. 26. Właściwości klinkieru portlandzkiego (BN-78/6731-11)

Parametr		Marka klinkieru	
		35	45
Moduł nasycenia	maks.	0,87	
Zawartość wolnego CaO	maks. %	2,0	
Zawartość całkowita MgO	maks. %	5,0	
Zawartość SO ₃	maks. %	1,5	
Wytrzymałość na ściskanie	min. MPa		
po 3 dniach		17	20
po 28 dniach		35	45

Kolejną fazą produkcji cementu jest mielenie klinkieru portlandzkiego z dodatkiem gipsu i po ewentualnym wprowadzeniu dodatków aktywnych. Gips wprowadza się zazwyczaj w ilości 3-4% w postaci kamienia gipsowego, przemiał zaś wykonuje do takiego rozdrobnienia, aby na

* W cementownictwie stosowany jest uproszczony zapis wzorów chemicznych tych faz (3CaO·SiO₂ – C₃S, 2CaO·SiO₂ – C₂S, 3CaO·Al₂O₃ – C₃A, 4CaO·Al₂O₃·Fe₂O₃ – C₄AF. Nie używa się też mineralogicznej nazwy *larnit* na określenie fazy 2CaO·SiO₂.

sicie tkanym o boku oczek 0,08 mm pozostawało nie więcej jak 1-10% ziarn. Zmielony cement jest transportowany do silosów, w których utrzymywany jest w stanie zawieszenia a następnie pakowany i przesyłany do odbiorców.

Najważniejszymi cementami krzemianowymi są:

- cementy portlandzkie (zwykłe, białe, barwne, szybkosprawne, ekspansywne i in.);
- cementy zawierające naturalne dodatki aktywne: cement puzzolanowy, cement trasowy i inne;
- cementy hutnicze i żużlowe zawierające jako istotny składnik granulowany żużel wielkopiecowy.

Innym rodzajem cementu jest cement glinowy, którego głównymi składnikami są gliniany wapniowe. Zawiera mało SiO_2 .

Wśród cementów największą grupę stanowią różne odmiany cementu portlandzkiego tj. materiału otrzymanego przez zmielenie klinkieru cementowego portlandzkiego z dodatkiem siarczanu wapniowego, najczęściej gipsu. Cementy portlandzkie dzieli się ze względu na:

1. skład fazowy (głównie udział alitu C_3S , belitu C_2S , glinianu trójwapniowego C_3A , brownmillerytu C_4AF_2) (tab. 27);
2. czas wiązania: – cement wolno wiążący (po 7 dniach zaprawa cementowa uzyskuje około 30% wytrzymałości 28-dniowej);
 - cement normalnie wiążący (po 7 dniach zaprawa uzyskuje >30% wytrzymałości 28-dniowej);
 - cement szybko wiążący (po 24 godz. zaprawa uzyskuje >25% wytrzymałości 28-dniowej).
3. zastosowanie względnie najbardziej charakterystyczną cechą (cement normalny, szybko twardniejący, wysokowytrzymałościowy, z dodatkiem, biały, barwny, o niskim ciepłe hydratacji, siarczanoodporny, ekspansywny, wodoszczelny, drogowy, wiertniczy, do wyrobów azbestowo-cementowych itp.).

Tab. 27. Podział cementu portlandzkiego ze względu na skład fazowy (W.Brylicki i in.,1983)

Cement	Stosunek $\text{C}_3\text{S}:\text{C}_2\text{S}$	Cement	Stosunek $\text{C}_3\text{A}:\text{C}_4\text{AF}$
Alitowy	>4	Glinianowy	>1,5
Normalny	1–4	Normalny	0,4–1,5
Belitowy	<1	Żelazianowy	<0,4

W Polsce wyróżnia się m.in. marki cementu portlandzkiego oznaczone liczbami: 35,45 i 55, które określają wytrzymałość na ściskanie (w MPa) normowej zaprawy cementowej po 28 dniach (tab. 28). Cement portlandzki 35 zaliczany jest do normalnego, cementy 45 i 55 – do wysokowytrzymałościowych. Podstawową marką jest cement portlandzki 35 produkowany z klinkieru o składzie fazowym: $\text{C}_3\text{S} = 45\text{-}55\%$, $\text{C}_2\text{S} = 25\text{-}30\%$, $\text{C}_3\text{A} = 8\text{-}13\%$, $\text{C}_4\text{AF} = 5\text{-}10\%$.

Tab. 28. Właściwości cementów portlandzkich produkowanych w Polsce (PN-80/B-30000)

Parametr		Marka cementu		
		35	45	55
Wytrzymałość na ściskanie: min. MPa	po 3 dniach	15	20	25
	po 7 dniach	25	30	40
	po 28 dniach	35	45	55
Powierzchnia właściwa	min. cm^2/g	2500	2700	3500
Zawartość SO_3	maks. % masy cementu	3,5	3,5	3,5
Zawartość MgO	maks. % masy cementu	5	5	5

Cementy portlandzkie szybko twardniejące są cementami alitowo-glinianowymi (zawartość C_3S w klinkierze: 65-75%, C_3A : 12-15%). Charakteryzują się bardzo szybkim wzrostem wytrzymałości w początkowym okresie twardnienia (tab. 29).

Tab. 29. Właściwości cementów portlandzkich szybkotwardniejących produkowanych w Polsce (PN-80/B-30011)

Parametr	Marka cementu				
	35	40	45	50	
Wytrzymałość na ściskanie: min. MPa	po 1 dniu	12	14	17	20
	po 3 dniach	22	24	28	32
	po 28 dniach	35	40	45	50
Powierzchnia właściwa min. cm^2/g	3000	3000	3300	3800	
Zawartość SO_3 maks. % masy cementu	4	4	4	4	
Zawartość MgO maks. % masy cementu	5	5	5	5	
Zawartość domieszki przyspieszającej twardnienie maks. % masy cementu	1,5	1,5	1,5	1,5	

Cement portlandzki biały jest produkowany z surowców o ograniczonej zawartości tlenków barwiących (Fe_2O_3 , MnO_2 , TiO_2). Pochodnymi jego odmianami są barwne cementy portlandzkie uzyskiwane przez zabarwienie pigmentami mineralnymi białego cementu portlandzkiego.

Szczególnym gatunkiem cementu portlandzkiego jest cement ekspansywny, który w przeciwieństwie do normalnego cementu nie okazuje skurczliwości podczas wiązania. Jest stosowany w przypadkach konieczności uzyskania betonu o dużej szczelności. Cement podczas wiązania wydziela pokaźne ilości ciepła. W przypadku betonowania dużych bloków, np. zapór wodnych, używa się specjalnych gatunków cementów tak produkowanych, aby podczas wiązania osiągnąć najmniejsze efekty cieplne i zmniejszyć związane z tym dylatacje i naprężenia.

Cementy portlandzkie z dodatkami (tab. 30) zawierają dodatki aktywne o właściwościach hydraulicznych (głównie granulowany żużel wielkopiecowy) i właściwościach puzzolanowych (puccolanowych). Pod tym ostatnim pojęciem rozumie się zdolność dodatku aktywnego do wykazania własności hydraulicznych w obecności wodorotlenku wapniowego i wody. Ujawniają

Tab. 30. Właściwości cementów portlandzkich z dodatkami produkowanych w Polsce (PN-80/B-30001)

Parametr	Marka cementu	
	25	35
Wytrzymałość na ściskanie: min. MPa	po 3 dniach	12
	po 7 dniach	22
	po 28 dniach	35
Powierzchnia właściwa min. cm^2/g	2000	2500
Zawartość SO_3 maks. % masy cementu	3,5	3,5
Zawartość MgO w klinkierze maks. % masy klinkieru	5	5
Zawartość dodatków (żużel wielkopiecowy, popiół lotny) % masy cementu	10–30	10–25

je niektóre surowce mineralne (tufy i tufity noszące lokalne nazwy, np. puzzolana (pucolana) w okolicach Neapolu lub tras w Nadrenii, diatomit, ziemia krzemionkowa i in.) oraz uboczne wzg. odpadowe produkty przemysłowe (np. popioły lotne ze spalania węgla kamiennych i brunatnych). Granulowany żużel wielkopiecowy jest uzyskiwany przez nagłe ochłodzenie płynnego żużla, wypływającego z wielkiego pieca, np. strumieniem wody.

Cement hutniczy otrzymuje się w wyniku wspólnego przemiału większych ilości (30-60%) (tab. 31) granulowanego żużla wielkopiecowego i ewentualnie popiołu lotnego z klinkierem portlandzkim. Wytrzymałość zaprawy z tego cementu jest niższa w początkowym okresie w porównaniu z cementem portlandzkim dorównując jej, a nawet przewyższając, po 2 – 3 miesiącach twardnienia.

Tab. 31. Właściwości cementu hutniczego 25 produkowanego w Polsce (PN-80/B-30005)

Parametr		Wymagania
Wytrzymałość na ściskanie	min. MPa	
po 7 dniach		12
po 28 dniach		25
Powierzchnia właściwa	min. cm ² /g	2500
Zawartość SO ₃	maks. % masy cementu	3,5
Zawartość MgO w klinkierze	maks. % masy klinkieru	5
Zawartość granulowanego żużla wielkopiecowego i popiołu lotnego	% masy cementu	30 – 60 (w tym popiołu lotnego najwyżej 15)

Cementy żużlowe (np. żużlowo-gipsowy, żużlowo-siarczanowy, wapniowo-żużlowy, żużlocement) zawierają 80-85% granulowanego żużla wielkopiecowego.

Cement glinowy uzyskuje się przez zmielenie klinkieru glinowego, który uzyskuje się przez stopienie w piecach elektrycznych mieszaniny drobno zmielonego wapienia i boksytu. Krajowe cementy glinowe najwyższej jakości (Górka 70, Górka 60) charakteryzują się nieznaczną zawartością SiO₂ (do 2%) i Fe₂O₃. Ważną zaletą cementu glinowego jest szybkie uzyskiwanie wysokich wytrzymałości (tab. 32). Głównym składnikiem fazowym jest glinian jednowapniowy CaO·Al₂O₃. Cementy glinowe są stosowane przede wszystkim do wytwarzania betonów ogniotrwałych i żaroodpornych.

Technologia gipsowych materiałów wiążących

Niewątpliwie najstarszym materiałem wiążącym była glina lub muł rzeczny. Najdawniejsze ślady kultury materialnej świadczą, że przy wznoszeniu budynków i otaczających je murów obronnych do łączenia kamieni lub niewypalonych cegieł, wykonanych z gliny i suszonych na powietrzu, używano tych właśnie materiałów. Pojawienie się zapraw gipsowych w najstarszych zabytkach budownictwa jest nader łatwe do wyjaśnienia. Gips wypala się na tworzywo wiążące w takich warunkach w jakich jest wypiekany chleb. Może być wytwarzany w prymitywnych warunkach przy małym zużyciu paliwa. Gips wypalony nawet przypadkowo w ognisku wiąże kamienie i piasek, także drewno. Skąły gipsowe w wielu krajach tworzą wychodnie zaznaczające się w terenie obecnością krystalicznych, łatwołupiących się i połyskliwych ziarn. Najstarsze świadectwa o używaniu gipsu palonego do sporządzania zapraw pochodzą z Asyrii i Babilonu. Gips był też używany przy wznoszeniu najstarszych piramid egipskich. Jego stosowanie rozpowszechniło się na obszarach objętych władaniem Rzymu. Tam

Tab. 32. Krajowe cementy glinowe (BN-82/6761-15)

Parametr	Gatunek		
	Górkal 70	Górkal 60	Górkal 40
Zawartość Al ₂ O ₃ ,			
– minimum %	69	63	40
– maksimum %	72		
Powierzchnia właściwa min. cm ² /g	4200	3800	3100
Ogniotrwałość zwykła min. sP	163	154	128
Badania betonu standardowego surowego:			
– wytrzymałość na ściskanie po 1 dniu, min. MPa	30	35	40
– wytrzymałość na zginanie po 1 dniu, min. MPa	6	6	5

jednak wcześniej opanowano umiejętność wypalania wapna (temperatura 900-1000°C) i rozpowszechniono ją na obszarze całego imperium rzymskiego, w tym także w I w. p.n.e. w Egipcie.

W Polsce gips był wypalany sposobami chałupniczymi od XI-XII w. nieprzerwanie do XX w. Zastosowano go m.in. do budowy Kolegiaty w Wiślicy (XI w.) wykonując z niego interesujące posadzki.

Od starożytności rozpowszechnione jest stosowanie w budownictwie tynków i ozdobnych sztukaterii, wykonywanych z zaprawy gipsowej lub gipsowo-wapiennej odciskanych szablami lub odlewanych w formach, a następnie szlifowanych i polerowanych aż do uzyskania powierzchni imitujących marmur. Do szczególnego rozkwitu zdobienie wnętrz budynków sztukateriami doszło w epoce baroku, rokoko i klasycyzmu.

Wielkie złoża gipsu w Polsce, znane m.in. w dolinie Nidy, są tylko częściowo wykorzystywane. Stwarzają warunki szczególnie sprzyjające dla rozwoju przemysłu gipsowego, także kierowania znacznych jego ilości na eksport do pobliskich krajów, które nie mają możliwości jego produkcji (Węgry, kraje skandynawskie). O rozwoju produkcji gipsu budowlanego w Polsce w latach 1970-1986 informuje tabela 33. Jest ona skoncentrowana w Zakładach Gipsowych "Dolina Nidy". Tu również jest pozyskiwany kamień gipsowy przeznaczony głównie dla przemysłu cementowego, częściowo kierowany na eksport (tab. 2).

Tab. 33. Produkcja gipsu budowlanego w Polsce w latach 1970-1986 (Rocznik Statystyczny GUS)

Rok	t	Rok	t
1970	265 000	1983	217 000
1978	329 000	1984	250 000
1980	312 000	1985	236 000
1981	290 000	1986	264 000
1982	224 000		

Wśród tworzyw gipsowych wyróżnia się spoiwa gipsowe wytwarzane przez częściową dehydratację surowców gipsowych w niskich temperaturach (<200°C) oraz spoiwa anhydrytowe otrzymywane w wyniku całkowitej dehydratacji surowców gipsowych lub przeróbki surowców anhydrytowych.

Spoiwa gipsowe dzielą się na:

- budowlane (gips sztukatorski, tynkarski, mieszany);
- techniczne (gips modelarski zwany również alabastrowym, ceramiczny, wysokowytrzymałościowy);
- medyczne (dentystyczne, chirurgiczne).

Wśród anhydrytowych tworzyw wiążących wyróżnia się:

- spoiwa otrzymane z wypalonego surowca gipsowego;
- spoiwa otrzymane z surowca anhydrytowego;
- gipsy alunowe (m.in. cement Keene'a, cement Parian);
- gips estrychowy (estrichgips).

Podstawową fazą krystaliczną spoiw gipsowych jest półwodny siarczan wapniowy $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ (bassanit), który tworzy dwie modyfikacje: α i β . Produkcja gipsu półwodnego we wszystkich typach agregatów cieplnych pracujących w warunkach normalnego ciśnienia atmosferycznego i mających bezpośredni kontakt z atmosferą prowadzi do otrzymania spoiw składających się głównie z $\beta\text{-CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$. Dla uzyskania wysokowytrzymałościowych spoiw gipsowych, w których podstawową fazą jest $\alpha\text{-CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ służą urządzenia cieplne, w których surowiec gipsowy jest poddawany obróbce termicznej w ok. 120°C parą wodną pod ciśnieniem dochodzącym do 1,2-1,5 MPa (autoklawy).

Przebieg produkcji gipsu budowlanego (prażonego) w warunkach normalnego ciśnienia jest następujący: surowiec gipsowy kruszy się do ok. 4 mm, a następnie ogrzewa w prażarce składającej się z kotła zaopatrzonego w mieszadło lub w piecu obrotowym. Po osiągnięciu $120\text{-}130^\circ\text{C}$ następuje pierwsze "wrzenie" gipsu, gdyż masa wydzielającej się wody oraz równocześnie następujące rozdrobnienie produktu sprawia wrażenie gotującej się cieczy. Dalsze podnoszenie temperatury do około 180°C doprowadza produkt do drugiego "wrzenia", któremu towarzyszy przejście gipsu w półwodzian z niewielką domieszką CaSO_4 . Produkt ten skierowuje się do dojrzewalników, w których następuje rozkład pozostałego jeszcze gipsu oraz częściowe uwodnienie CaSO_4 . Przechodzi on jeszcze przez separatory powietrzne, a to w celu uwolnienia go od grubszych ziarn nie rozłożonych składników surowca. Zużycie węgla przy produkcji gipsu prażonego jest małe, wynosi 50-70 kg/t, a więc jest wielokrotnie mniejsze niż przy produkcji cementu portlandzkiego.

Gips prażony jest powietrznym materiałem wiążącym. Zarobiony wodą przekryształizowuje energicznie w $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ i twardnieje na powietrzu. Środowisko wodne powoduje obniżenie wytrzymałości mechanicznej zapraw gipsowych a z biegiem czasu ich zniszczenie. Gips jest bowiem dość dobrze rozpuszczalny w wodzie. Nie zawilgacane elementy budowlane wykonane z gipsu prażonego mogą przetrwać wiele setek lat bez śladów uszkodzenia. Gipsy prażone są wykorzystywane do wykonywania zapraw murarskich i tynkarskich, a także wykonywane z nich są tzw. suche tynki. Jest to cienka warstwa zaprawy gipsowej, stwardniała na podkładzie papierowym, którą stosuje się do wykładania powierzchni ścian i sufitów w budynkach, w których wilgotność względna nie przekracza 60%. Z gipsu prażonego wykonuje się również prefabrykowane elementy budowlane, np. pustaki, bloki, płyty ściennie itp.

Kontrolę jakości gipsu budowlanego przeprowadza się pod kątem widzenia jego cech fizycznych i technologicznych. Początek wiązania zaprawy gipsowej liczony od chwili zarobienia z wodą nie powinien być krótszy niż 10 min., a jego koniec nastąpić po 40 min. Pozostałość na sicie 1 mm nie może przekraczać 0,2%, 0,5 mm – 15%, a wytrzymałość na zginanie po 24 godz. w stanie wilgotnym powinna być większa niż 1,8 MPa, po wysuszeniu zaś od 3,9 MPa. Wytrzymałość na ściskanie normalnej zaprawy wykonanej z gipsu budowlanego powinna być odpowiednio większa niż 3,9 i 8,8 MPa. W praktyce gipsy budowlane osiągają wytrzymałość na zginanie rzędu 10, a na ściskanie 40 MPa. Gips budowlany jest materiałem

szybko wiążącym; można to jednak regulować, a mianowicie wydłużać czas wiązania dodatkiem wapna palonego, boraksu itp. W trakcie wiązania powiększa objętość o około 1%.

Spoiwo gipsowym technicznym i medycznym stawia się specjalne wymagania; produkowane są na ogół ze szczególnie czystych odmian surowców gipsowych.

Spoiwa anhydrytowe z surowca anhydrytowego otrzymuje się poprzez drobny (<0,08 mm), wspólny przemiał z aktywatorami, np. wapnem palonym, MgO, cementem portlandzkim, granulowanymi żużłami wielkopiecowymi, siarczanami sodu, potasu, glinu, żelaza, miedzi itp., dodawanymi w zmiennych ilościach. Działanie ich polega na zwiększeniu rozpuszczalności anhydrytu w wodzie, w której krystalizuje jako $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, podobnie jak z gipsu prażonego.

Spoiwa anhydrytowe z surowca gipsowego wytwarzane są w 600-700°C z gipsów zawierających >95% $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Cement Keene'a otrzymuje się z surowca gipsowego przez dwukrotne wypalanie w ok. 800°C. Po pierwszym wypaleniu półprodukt poddaje się impregnacji roztworem alunu glinowo-sodowego lub glinowo-potasowego.

Gips estrychowy uzyskuje się przez wypalanie w piecach szybowych surowca gipsowego w bryłach o wielkości 100-200 mm. Wypalanie prowadzi się w 800-1000°C. Gips ulega całkowitej dehydratacji i częściowo przechodzi w CaO. Tlenek ten jest aktywatorem procesu wiązania powstającej w trakcie wypalania nierozpuszczalnej odmiany CaSO_4 (tzw. anhydryt II). Szkodliwe dla jakości produktu jest tworzenie się CaS, który może spowodować pęcznienie gipsu estrychowego. Twardnienie po zarobieniu wodą następuje powoli; dopiero po 28 dniach uzyskuje się wytrzymałość rzędu 30 MPa, a więc w granicach odpowiadających najpowszechniej używanym markom cementu portlandzkiego. Wyroby wykonywane z gipsu estrychowego powinny być zagęszczane przez ubijanie lub wibrowanie. Obecność niewielkich ilości CaO, który przechodzi w CaCO_3 , wpływa korzystnie na właściwości technologiczne gipsu estrychowego, który jest używany podobnie do cementu portlandzkiego, jednak tylko do elementów budowlanych nie narażonych na działanie wody.

Przez zmieszanie 10-20% gipsu prażonego z granulowanym żużłem wielkopiecowym uzyskuje się cement siarczano-żużłowy, który jest hydraulicznym materiałem wiążącym. Na budowach sporządza się zaprawy gipsowo-wapienne, dodając gips prażony do wapiennej zaprawy murarskiej czy tynkarskiej.

Cement anhydrytowy uzyskuje się przez zmieszanie w trakcie mielenia anhydrytu z dodatkiem wapna palonego CaO, dolomitu palonego (mieszanina CaO i MgO) lub żużła granulowanego z dodatkiem kwaśnych siarczanów alkalicznych itp. Cement taki nie jest w Polsce produkowany. Cechami wytrzymałościowymi jest zbliżony co najwyżej do cementów marki 25.

Wspólną cechą gipsowych i anhydrytowych materiałów wiążących jest to, że ich produkcja jest bardziej ekonomiczna z punktu widzenia zużycia węgla (tab. 34).

Tab. 34. Zużycie węgla w toku produkcji budowlanych materiałów wiążących

Material wiążący	Zużycie węgla %
Cement portlandzki	100
Cement hutniczy	89
Wapno palone	72
Cement siarczanowo-żużłowy	43
Gips estrychowy	34
Gips budowlany prażony	20

Zarówno gips jak i wyroby gipsowe z trudem torują sobie miejsce w budownictwie krajowym nastawionym głównie na używanie cementu i wapna nie bacząc na energochłonność ich produkcji. Zupełnie inaczej relacje te układają się w takich krajach gospodarczo rozwiniętych naszej strefy klimatycznej jak Wielka Brytania, Francja i RFN.

Technologia magnezjowych materiałów wiążących

Gwałtowny rozwój produkcji nawozów potasowych z soli karnalitowych (carnallit $\text{KCl}\cdot\text{MgCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$) w Niemczech na przełomie XIX i XX w. spowodował nagromadzenie się dużych ilości roztworów skądinąd silnie higroskopijnego MgCl_2 . Jest to substancja toksyczna dla środowiska biologicznego. Rygorystyczne przepisy zmuszały producentów KCl z soli karnalitowych do gromadzenia tych odpadów w starych wyrobiskach podziemnych. Były to kłopotliwe i kosztowne operacje; dlatego więc przez wiele lat roztwór MgCl_2 był wydawany zainteresowanym odbiorcom bezpłatnie. Taka sytuacja gospodarcza wysunęła zagadnienie utylizacji odpadowego MgCl_2 . Wówczas dostrzeżono i wykorzystano reakcję między MgCl_2 i MgO , w wyniku której powstaje tworzywo mające zdolność wiązania substancji mineralnych (mączka marmurowa, piasek, talk, azbest chryzotylowy i in.) i takich materiałów organicznych, jak: trociny, mączka drzewna itp. Tworzywo to może być barwione dodatkiem farb mineralnych (ziemnych), a zwłaszcza czerwonych tlenków żelazowych. Jest to skałodrzew (ksylolit) stosowany najczęściej do wykonywania podłóg. Do wyrobu skałodrzewu używa się rozdrobnionego magnezytu kaustycznego, który uzyskuje się przez wypalenie magnezytu w $800\text{--}850^\circ\text{C}$ w piecach szybowych. Aktywatorem jest MgCl_2 , który stanowi produkt uboczny przy przeróbce soli potasowo-magnezowych, np. carnallitu $\text{KCl}\cdot\text{MgCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Mieszanina magnezytu kaustycznego i chlorku magnezu w stosunku 3 : 1 do 4 : 1 stanowi cement Sorela, który odznacza się po związaniu dużą wytrzymałością na ściskanie. Dochodzi ona nawet do 100 MPa. Znaczna też jest jego wytrzymałość na rozciąganie; sięga 13 MPa. Wytrzymałość na ściskanie skałodrzewu wynosi na ogół ok. 30 MPa, a więc nie ustępuje przeciętnej wartości dla betonu używanego w budownictwie.

Podobne materiały uzyskuje się stosując dolomit palony zamiast magnezytu palonego. Produkt ten, wytwarzany przez wypalenie dolomitu poniżej temperatury dysocjacji węglanu wapnia ($650\text{--}750^\circ\text{C}$), stanowi mieszaninę MgO i CaCO_3 .

Technologia szkła

Umiejętność wytapiania masy szklanej i wytwarzania z niej wyrobów liczy kilka tysięcy lat. Najstarszymi wykonanymi przedmiotami są paciorki znalezione w Mezopotamii. W XVII w. p.n.e. w dolinie Tygrysu i Eufratu potrafią już wytwarzać wyroby ze szkła. W XV w. p.n.e. umiejętność tę rozwinęli Egipcjanie. Do Rzymu przenika ona w I w. p.n.e. a następnie w okresie rozwoju Cesarstwa Rzymskiego rozpowszechnia się w zachodniej Europie łącznie z Anglią. Rzymianie, już w pierwszym wieku naszej ery opanowali technikę formowania wyrobów szklanych sposobem dmuchania za pomocą piszczeli oraz posiadali umiejętność odlewania wyrobów szklanych. W okresie od IX-XIII w. wybitną rolę odegrała Wenecja. Dla ochrony tajemnicy wytapiania i zdobienia szkła zbudowano hutę na wyspie Murano. Zajmuje ona do chwili obecnej wybitne stanowisko wśród producentów szkła ozdobnego.

Znaleziska archeologiczne wykazują, że wyroby ze szkła były przywożone na ziemie polskie już w okresie halsztadzkim (700-550 r. p.n.e.). W I i II w. dotarły też wyroby z Rzymu. Później przywożono je ze Wschodu. Szkło na ziemiach polskich zaczęto wytapiać w X w. na wyspie Wolin. Wkrótce powstały warsztaty na całym niemal obszarze kraju. Największe znaczenie miały pracujące w Kruszwicy, Opolu i Wrocławiu. Z XIV w. zachowały się dokumenty świadczące o istnieniu huty w okolicy Poznania. W późniejszych czasach wiele hut

szklanych powstało w Małopolsce i w okolicy Gdańska. Z tych ostatnich eksportowano szkło do Szwecji i innych krajów zamorskich.

Szczególnie ważnymi dokumentami świadczącymi o produkcji szkła barwnego i umiejętności jego obróbki są witraże. Najstarsze zachowały się we Francji z okresu karolińskiego, a z XII w. w Augsburgu. W Polsce znane są witraże z XVI w. zdobiące kościół Mariacki w Krakowie oraz kościoły w Toruniu i Włocławku. Od tego czasu rękodzielnicza produkcja witraży nadal rozwija się w Polsce, także w Krakowie.

Krokami milowymi w rozwoju produkcji szklarskiej było wytopienie tzw. czeskiego kryształu przez M. Müllera w Czechach; wytopienie i obróbka kryształów ołowiowych w Anglii oraz zastosowanie węgla jako paliwa szklarskiego. Przewrót natomiast spowodowało skonstruowanie wanny o ruchu ciągłym (1856 r.), automatów do formowania butelek (1899 r.) i maszyny do ciągnięcia szkła okiennego (1907 r.). Na przełomie XIX i XX w. stworzono warunki dla rozwoju przemysłu szklarskiego. Droga tą poszedł przemysł szklarski w Polsce, który w wyniku zrealizowania kilku dużych inwestycji i modernizacji starych hut osiągnął zdolność produkcyjną (tab. 35) umożliwiającą pokrywanie zapotrzebowania kraju na zasadnicze wyroby szklane, także znaczny ich eksport (tab. 1). Obok dużych przemysłowych hut czynne są nadal w Polsce małe zakłady działające głównie w zakresie produkcji wyrobów niewytwarzanych przez przemysł państwowy.

Tab. 35. Produkcja wyrobów przemysłu szklarskiego w Polsce w latach 1970-1986 (Rocznik Statystyczny GUS)

Rok	Wyroby				
	Szkło okienne ciągnięte w przeliczeniu na 2 mm km ²	Szkło techniczne	szkło gospodarcze		opakowania szklane
			ogółem	szkło kryształowe	
		tys. t			
1970	48,5	41,3	36,1	2,7	425
1978	70,5	86,1	83,9	6,7	619
1980	69,5	99,6	89,2	9,4	638
1981	60,1	80,3	72,2	9,1	609
1982	55,7	71,5	77,9	8,5	593
1983	63,0	75,6	84,9	9,7	624
1984	69,7	81,0	83,3	10,8	675
1985	63,6	88,1	77,6	10,3	696
1986	59,0	92,5	66,9	10,5	692

Dotychczas nie ustalono jeszcze jednolitej definicji szkła. Według jednej z nich szkło jest substancją nieorganiczną lub organiczną, która w wyniku przechłodzenia, zwiększając stopniowo lepkość, przeszła ze stanu ciekłego do stanu nadającego jej mechaniczne właściwości ciała stałego. Wyróżnić tu można:

- rodzime szkła mineralne, np. szkliska wulkaniczne, które powstały w wyniku przechłodzenia lawy; są to: pumeks, obsydian, perlit, także szkliste ziarna tufów i tufitów oraz szkliste ciasto skalne skał wylewnych;
- syntetyczne szkła nieorganiczne, np. o charakterze krzemianowym;
- nieorganiczne substancje o wiązaniach atomowych lub metalicznych, np. przechłodzony selen, siarka;

- substancje nieorganiczno-organiczne, np. silikony;
- naturalne i sztuczne substancje organiczne, np. żywice, polistyren itp.

Zgodnie z definicją Polskiego Komitetu Normalizacyjnego szkło jest produktem pozostającym w swej masie nieskrystalizowanym otrzymanym z substratów po stopieniu i ostudzeniu poniżej temperatury wykrywalnej krystalizacji.

Syntetyczne szkło nieorganiczne zwane potocznie szkłem ma najczęściej charakter krzemianowy i jest produktem przemysłu szklarskiego.

Własności szkła są pośrednie między własnościami cieczy i ciała krystalicznego. Do cieczy zbliża je nieuporządkowana budowa wewnętrzna, izotropia optyczna, ale w stanie schłodzonym szkło krzemianowe jest twarde i kruche, pod pewnymi względami przypomina ciała krystaliczne. Szkło cechuje brak określonej temperatury topnienia. W pewnym przedziale temperatur przechodzi w stan ciekły i odwrotnie, związane jest to z silną zmianą lepkości masy szklanej. Temperaturę topnienia i mięknięcia szkieł krzemianowych reguluje się przez dobieranie odpowiedniego składu chemicznego zestawu surowcowego. Ma to duże znaczenie praktyczne, gdyż z szybkością zmiany lepkości i zakresu temperatur, w jakich one zachodzą, związane są możliwości formowania wyrobów. Temperatura i lepkość masy szklanej podczas produkcji wyrobów muszą być utrzymane na określonym poziomie.

Cechą wyrobów szklarskich są napięcia powierzchniowe powstające podczas krzepnięcia szkła. Przeciwdziałają pojawieniu się ostrych krawędzi, ułatwiając tym samym powstanie powierzchni gładkich. Tę właściwość wykorzystuje się przy produkcji szkła płaskiego, np. okiennego.

Własności szkła krzemianowego są ściśle związane z jego składem chemicznym. Przez odpowiedni dobór zestawu surowcowego można osiągnąć rozmaite cechy szkła w zakresie gęstości (średnia około 2,5 g/cm³, największa 8,2 g/cm³), twardości (5-7 w skali Mohsa), wytrzymałości na ściskanie (6-12 MPa), wytrzymałości na rozerwanie, współczynnika rozszerzalności cieplnej ($5 \cdot 10^{-7} - 160 \cdot 10^{-7} \text{K}^{-1}$; dla szkieł zwykłych $50 \cdot 10^{-7} - 100 \cdot 10^{-7} \text{K}^{-1}$), przewodności cieplnej, odporności termicznej (zwykłe szkło około 80°C, laboratoryjne około 300°C), współczynnika załamania światła i innych własności optycznych, przepuszczalności promieni podczerwonych, rentgenowskich i innych. O składzie chemicznym szkieł krzemianowych orientacyjnie informuje tabela 36.

Głównymi pod względem ilości surowcami używanymi do produkcji szkła zwykłego są: piasek kwarcowy (około 60%), soda (15%) i surowce wapienne (wapień, marmur) lub dolomitowe (łącznie 15-20%). Do produkcji specjalnych gatunków szkła stosuje się surowce zawierające ogromną większość znanych pierwiastków, gdyż około 90, z których 15 jest nieodzownych do wytwarzania tych gatunków szkła, które znajdują zastosowanie masowe. Są to: Al, B, Ba, Ca, F, Fe, K, Mg, Na, Li, O, P, Pb, Si, Zn. Skład mineralny surowców nie odgrywa większej roli przy produkcji szkła, gdyż w głównym stadium procesów technologicznych uzyskuje się jednorodną masę zawierającą określone składniki, głównie tlenki, w odpowiednich ilościach. Na równi można wykorzystywać różne surowce mineralne i produkty syntetyczne, które mają tę zaletę, że na ogół zawierają mniej domieszek obcych. Coraz większe trudności napotymane przy pozyskiwaniu czystych odmian surowców mineralnych przy jednoczesnym rozwoju technologii chemicznej i obniżeniu kosztów wytwarzania odpowiednio czystych związków powodują coraz większe wykorzystywanie produktów syntetycznych. Tendencję tę obserwuje się zwłaszcza w zakresie produkcji szkła wyższej jakości. Do wytwarzania niektórych szkieł, na ogół niższej jakości (np. szkło butelkowe), stosowane są substytuty surowców mineralnych i surowce wtórne (patrz: Część III).

Wśród surowców szklarskich wyróżnia się:

1. Surowce wprowadzające główne tlenki szklotwórcze: SiO₂, B₂O₃, P₂O₅;
2. Surowce wprowadzające tlenki przejściowe i modyfikatory: Al₂O₃, Na₂O, K₂O, Rb₂O, Cs₂O, Li₂O, CaO, MgO, PbO, ZnO, BaO;

3. Surowce pomocnicze:

- a) przyspieszające klarowanie masy szklanej np. siarczan sodu, arsenik As_2O_3 , $NaNO_3$, fluorki a zwłaszcza CaF_2 , sole amonowe (NH_4NO_3 , NH_4Cl , $(NH_4)_2SO_4$);
- b) odbarwiające masę szklaną: odbarwiacze chemiczne (As_2O_3 , $NaNO_3$, KNO_3 , Na_2SO_4 , Sb_2O_3 , CeO_2 , Na_3AlF_6 , Na_2SiF_6) i fizyczne (MnO_2 , metaliczny Se, Na_2SeO_3 , Co_2O_3 , NiO , Ce_2O_3 , Nd_2O_3 , Eu_2O_3);
- c) barwiące masę szklaną (związki Fe, Cr, Cu, Cd, Se, Ag, Au, V, Mo oraz pierwiastków ziem rzadkich);
- d) zmętniające masę szklaną (związki F, P, Sn, Sb takie jak kryolit, fluoryt, fluorokrzemian sodowy, apatyt, SnO_2 , Sb_2O_3 , Sb_2O_5);
- e) przyspieszające topienie masy szklanej (związki fluoru, B_2O_3 , chlorki sodu, litu i wapnia, siarczany: sodu i amonowy);
- f) utleniające (saletry, siarczan sodu i in.);
- g) reduktory (trociny, koks, węgiel, sadza, związki cyny, metaliczny antymon, kwaśny winian potasu).

Surowce mineralne przeznaczone do produkcji szkła muszą mieć ściśle określony skład chemiczny i cechy technologiczne, np. uziarnienie. Dopuszczalne są wahania w wąskich granicach. Z zasady nie używa się surowców w takim stanie, w jakim są pozyskiwane ze złoża. Są wzbogacane, oczyszczane i sortowane. Podstawowym zagadnieniem jest jakość piasku kwarcowego, który dla większości gatunków szkła jest surowcem ilościowo przeważającym w zestawie.

Sporządzenie szklarskiego zestawu surowcowego jest czynnością prostą. Musi być jednak wykonane starannie. Surowce pozbawione nadmiernej wilgoci odważa się lub odmierza, a następnie mechanicznie miesza aż do uzyskania jednorodnej mieszaniny, która nadaje się do zasilania pieców szklarskich. Masę topi się w piecach okresowych lub o ruchu ciągłym. Piece okresowe pracują w ten sposób, że porcja zestawu zostaje w nich stopiona, a następnie cała masa wyrobiona. Piece o ruchu ciągłym są stopniowo zasilane zestawem surowcowym i stale zapewniają możliwość pobierania pewnej ilości masy do wyrobienia.

W przemyśle szklarskim są używane dwa typy pieców: piece donicowe (praca okresowa) i piece wannowe (praca ciągła). W pierwszym przypadku zestaw surowcowy załadowuje się do naczyń zwanych donicami, które wstawia się do pieca. Z jednej donicy uzyskuje się 300-500 kg masy. Wanny są to wydłużone baseny, obudowane materiałami ogniotrwałymi. W dolnej ich części topi się masę szklaną, ponad którą przesuwają się rozgrzany gaz i płomień. Basen, w którym wytapia się masę szklaną, jest zbudowany z szamotu, mullitowych materiałów ogniotrwałych, topionych materiałów ogniotrwałych: mullitowych, korundowo-baddeleyitowych, korundowych, topionego kwarcu. Przy prawidłowym doborze materiałów konstrukcyjnych piec wannowy może pracować nawet do 3 lat.

Topienie zestawu surowcowego jest skomplikowane. Ogrzewa się go do około $1400^{\circ}C$, tj. do stopienia całego wsadu. W tych warunkach uzyskuje się ciekłą masę zawierającą dużo pęcherzyków gazów, których obecność w zastygniętym szkłe obniża jakość wyrobów. W celu uniknięcia tego niekorzystnego zjawiska w określonym stadium topienia masy podnosi się temperaturę, dążąc do jej wyklarowania drogą mechaniczną lub chemiczną. Dopiero po zakończeniu tej operacji obniża się temperaturę i przystępuje do wyrabiania masy. W nowoczesnych hutach szkła najbardziej rozpowszechnione są piece wannowe zmianowe o ruchu ciągłym, umożliwiające stałe czerpanie masy szklanej przez całą dobę. Jest to konieczne ze względu na potrzebę równomiernego i stałego zasilania automatów, w których przeprowadza się formowanie wyrobów. Wanny szklarskie mają szerokość 3-7 m i długość kilkunastu lub nawet kilkudziesięciu metrów. Umożliwia to wyodrębnienie takich procesów, jak: topienie, klarowanie i pobieranie masy. Piece te są ogrzewane gazem generatorowym lub ziemnym. Rzadziej stosuje się paliwo ciekłe lub energię elektryczną.

Piece wannowe mają wiele zalet, a przede wszystkim to, że koszty produkcji są znacznie niższe, głównie z powodu mniejszego zużycia paliwa. Ciągłość produkcji pozwala na mechanizację wzg. automatyzację procesu formowania wyrobów. Piece okresowe, które pod względem kosztów produkcji nie mogą wytrzymać konkurencji pieców zmianowych, mają natomiast inne zalety i dlatego są również niezbędne w przemyśle szklarskim. Umożliwiają otrzymywanie różnych gatunków szkła w niewielkich ilościach, wytwarzanych w donicach wstawianych do jednego pieca. Są przydatne w hutach produkujących specjalne gatunki szkła oraz w tych, które mają zróżnicowany, bogaty asortyment wyrobów.

Przeważającą część produkcji szkła stanowią bezbarwne gatunki. Uzyskanie szkła bezbarwnego nie jest łatwe dlatego, że surowce mineralne zawierają domieszki związków powodujących jego zabarwienie, a zwłaszcza w przyrodzie bardzo rozpowszechnionych Fe_2O_3 i TiO_2 . Szkło bezbarwne uzyskuje się z surowców nader ubogich w te tlenki barwiące, kompensując nieznaczne zabarwienie masy dodatkiem odbarwiaczy.

Szczególnym działem produkcji przemysłu szklarskiego jest wytwarzanie szkła nieprzeźroczystego, szkła zmaconego (mlecznego), które jest m.in. używane do wyrobu żarówek, lamp itp., a także jako materiał dekoracyjny. Zmącenie masy szklanej uzyskuje się wprowadzając do niej dodatek odpowiednich surowców, np. kryolitu, fluorytu itp., co przeprowadza się po uprzednim wyklarowaniu masy szklanej.

Najdawniejszym sposobem formowania wyrobów szklanych jest plastyczne kształtowanie ochładzanej masy. Sposób ten znali już Rzymianie, którzy odkryli także możliwość ich formowania przez dmuchanie i odlewanie. Początkowo wyroby wydmuchiowano przy użyciu dmuchu naturalnego płuc ludzkich, działającego na masę szklaną nabraną na puszczel, tj. rurkę metalową odpowiednio przystosowaną do tego celu. Na przełomie XIX i XX w. wprowadzono półautomatyczny, a później – automatyczny sposób wydmuchiwania wyrobów szklanych, który w zasadzie wyeliminował tę uciążliwą czynność. Stosowane są również inne metody formowania: walcowanie, wyciąganie i wytłaczanie wyrobów na urządzeniach mechanicznych.

Niezależnie od sposobu formowania w wyrobach szklanych, podobnie jak i w wyrobach emalierskich oraz petrurgicznych, występują naprężenia wewnętrzne, których powstanie wiąże się z ochładzaniem. Ważną przeto czynnością w toku produkcji jest ich usunięcie, które przeprowadza się w urządzeniach piecowych zwanych odprężalnikami. Ich praca polega na ogrzaniu wyrobów do odpowiedniej temperatury (powoduje to zmniejszenie lepkości szkła), a następnie – po przetrzymaniu w tej temperaturze – na powolnym ochładzaniu co utrudnia ponowne powstawanie niekorzystnych napięć.

Jednym z działów przemysłu szklarskiego jest produkcja szkła piankowego, które wyróżnia się małą gęstością pozorną (nawet poniżej 100 kg/m^3) i niewielką nasiąkliwością. Otrzymuje się je ze zwykłego sproszkowanego szkła spiekanego w $700\text{-}800^\circ\text{C}$ z dodatkiem topników i środków spieniających. Technologia produkcji polega na zmieszaniu zestawu wyjściowego, jego dokładnym sprasowaniu i wygrzaniu, podczas którego następuje rozkład środka spieniającego, a tworzące się bańki gazu są otaczane cienką powłoką stopionego szkła. Szkło piankowe jest budowlanym materiałem izolacyjnym; używane jest też do innych celów.

Włókna szklane i mineralne są odmianami topionych tworzyw szklanych względnie ceramicznych o grubości jednostkowej $3\text{-}30 \mu\text{m}$. Wytwarzane są także włókna specjalne o grubości do $1 \mu\text{m}$. Używane są w stanie luźnym lub w wiązках, przeważnie w formie kartonu czy tkaniny. Wyroby te wyróżniają się wybitnymi własnościami izolacyjnymi (termicznymi, akustycznymi, elektrycznymi). Niektóre z nich są ogniotrwałe. Stanowią substytuty azbestu; są nieporównanie lepsze od materiałów organicznych o podobnych cechach fizycznych. Włókna szklane są wytwarzane z zestawów surowców szklarskich, które po stopieniu w $1350\text{-}1400^\circ\text{C}$ wykazują wyższą lepkość od zwykłego szkła. Specjalny rodzaj włókien szklanych stanowią światłowody włókniste. Wytwarza się je głównie ze szkła krzemionkowego, czystego lub

domieszkowanego. Surowce stosowane do produkcji światłowodów długich (telekomunikacyjnych) charakteryzują się bardzo wysokim stopniem czystości chemicznej (dopuszczalna zawartość Fe, Cu, Cr, Co, Ni, Mn, V w produkcie – rzędu ppm). Produkowane są również włókna szklano-mineralne o temperaturze topnienia 1750°C, krzemionkowe, kaolinowe i in. Do wytwarzania włókien kaolinowych wykorzystuje się prażony kaolin, który powinien zawierać 45-54% Al₂O₃, 45-52% SiO₂ i tylko niewielkie domieszki innych składników.

Jednym ze specyficznych produktów przemysłu szklarskiego są dewitryfikaty (tworzywa dewitryfikacyjne, tworzywa szklano-ceramiczne, szkła krystalizowane) stanowiące tworzywa o strukturze drobno- i mikrokryształicznej otrzymane w wyniku kierowanej (katalizowanej) krystalizacji szkła. Polega ona na wprowadzeniu do szkła submikroskopowych cząstek katalizatora, odznaczających się wysokim stopniem rozproszenia w temperaturze poniżej zakresu zauważalnie szybkiego wzrostu kryształów fazy podstawowej. Stopione szkło z rozpuszczonym katalizatorem studzi się do momentu, w którym katalizator zaczyna tworzyć równomiernie rozmieszczone w szkłe zarodki krystalizacji lub wydziela się spontanicznie w całej jego objętości w postaci submikroskopowych cząstek. Ogrzewanie i przetrzymywanie takiego szkła w odpowiedniej temperaturze prowadzi do powstania zarodków krystalizacji heterogenicznej i wzrostu kryształów z podstawowych składników szkła przy udziale cząstek katalizatora. Duże znaczenie mają dewitryfikaty otrzymywane ze szkieł z układu SiO₂ – Al₂O₃ – LiO₂ i SiO₂ – Al₂O₃ – MgO. Odznaczają się niskim współczynnikiem rozszerzalności termicznej. Wynika to z obecności takich faz krystalicznych jak α-eukryptyt, α-spodumen, petalit, cordieryt. Dewitryfikaty znane są pod handlowymi nazwami jak np. pyroceram (USA), sitał (ZSSR), vitroceram (NRD), kriston (CSRS), minelbit (Węgry), divitroceram (Japonia), porcelana ze szkła (Rumunia), agalit (Polska) i in.

Przemysł szklarski cechuje szczególnie szeroki zakres produkcji. Do wytwarzanych asortymentów należy: szkło budowlane (płaskie ciągnione, płaskie typu "float", płaskie walcowane, kształtki budowlane, szkło piankowe, profilowe, płytki mozaikowe, szkło energooszczędne tj. przeciwsłoneczne, szkło o niskiej emisyjności termicznej, szyby zespolone, szkło dla motoryzacji tj. szyby samochodowe), opakowania szklane (np. produktów żywnościowych m.in. szkło butelkowe, leków, kosmetyków, artykułów i odczynników chemicznych), szkło gospodarcze (np. stołowe i galanteria szklana, szkło kryształowe) i oświetleniowe, szkło techniczne (optyczne, elektropróżniowe, sygnalizacyjne, laboratoryjne, krzemionkowe zwane dawniej kwarcowym, włókna, rury, pręty, baloniki szklane i in.).

Technologia emalii

Emalierstwo jest jednym z najstarszych rzemiosł artystycznych. Zaczęło się rozwijać na początku I tysiąclecia p.n.e. w Iranie, Turkiestanie i w krajach położonych na wschodnim wybrzeżu Morza Czarnego i Morza Śródziemnego. Później emalierskie dzieła artystyczne wykonywano w Rzymie, Grecji (od VI w. p.n.e.), Bizancjum (od VI w.). Wcześniej umiejętność wykonywania emalii znali Irlandczycy i Szkoci. W późniejszych wiekach powstały liczne pracownie emalierskie w zachodniej i środkowej Europie.

Po przyjęciu chrztu przez Polskę zaczęły do niej napływać emaliowane rekwizyty kościelne. Zachowały się wyroby emaliowane wykonane w czasie gotyku w Krakowie. Od tego czasu datuje się rozwój rzemiosła emalierskiego w Polsce.

Odmienne są dzieje masowej produkcji emaliowanych wyrobów (wanny, zlewy itp.) i naczyń oraz innego sprzętu gospodarczego i technicznego wykonanego z odlewów żeliwnych i wytłoczonej blachy stalowej. Nastąpiło to dopiero wówczas gdy hutnictwo żelaza i stali zdolne było do zapewniania odpowiedniej jakości i ilości podkładów metalowych. Pierwsza emaliernia przemysłowa powstała w 1815 r. w Gliwicach. Znaczącym wydarzeniem w rozwoju produkcji emalierskiej na ziemiach polskich było uruchomienie w 1826 r. odlewni "Kamienna-Skarżysko"

w miejscowości o tej samej nazwie. Specjalizowała się ona w emaliowaniu odlewów żeliwnych. W 1885 r. rozpoczęła produkcję odlewnia w Grudziądzu a w 1907 r. wytwórnia naczyń emaliowanych "Olkusz" w Olkuszu. Pod koniec XIX i w XX w. powstały też inne zakłady, także oddziały emalierskie w wytwórniach wyrobów i urządzeń metalowych. Pogląd na rozwój produkcji emaliowanych naczyń wykonanych z blachy stalowej daje tabela 37.

Tab. 37. Produkcja naczyń kuchennych i gospodarczych emaliowanych z blachy stalowej w Polsce w latach 1970-1986 (Rocznik Statystyczny GUS)

Rok	t	Rok	t
1970	27 100	1982	15 700
1978	30 700	1983	18 500
1980	32 200	1984	19 300
1981	23 500		

Emalie są to łatwo topliwe, silnie zmętnione, barwne szkła mające zdolność wiązania z podkładami, zwłaszcza z metalami, na które są nakładane. Pod względem chemicznym wyróżniają się w porównaniu z pokrewnymi gatunkami szkła dużą zawartością B_2O_3 i PbO . Osobną ich grupę, niejako przejściową do szklivi ceramicznych, stanowią emalie nakładane na podkładach szklanych, np. napisy emaliowane na naczyniach lub szyldach, jak również mające stosunkowo małe znaczenie praktyczne – emalie nakładane na podkładach ceramicznych (np. naczynia aptekarskie).

Od emalii wymaga się, by tworzyła jednolitą, nieporowatą warstwę silnie i trwale związaną z podkładem, była odporna na działanie czynników mechanicznych (tarcie, uderzenie itp.) i nie odpryskiwała w czasie zmiany temperatury. Wymaga się zatem aby współczynnik rozszerzalności cieplnej emalii i podkładu był taki sam. Niektóre emalie są odporne na działanie czynników chemicznych (emalie kwasoodporne, emalie ługoodporne). Emalia pokrywająca naczynia do gotowania i urządzenia sanitarne nie może zawierać składników działających szkodliwie na organizm ludzki. Wymagania te są dość zróżnicowane i nierzadko w praktyce dość trudne do spełnienia. Te względy doprowadziły do wyodrębnienia się emalierstwa od przemysłu szklarskiego.

W produkcji emalierskiej największy ilościowo udział stanowi:

- 1) emaliowanie przedmiotów żeliwnych, np. wanien;
- 2) emaliowanie sprzętu gospodarczego, szyldów itp.; podkładem jest cienka blacha stalowa;
- 3) emaliowanie przedmiotów ozdobnych i wykonanych z metali, nawet szlachetnych.

Podstawowym zagadnieniem jest przyczepność emalii do podłoża. Jakość emalii i jej skład chemiczny, sposób nakładania, a zwłaszcza ilość warstw, zależą od jakości podkładu, a także od tego, jakie wymagania stawia się przedmiotowi emaliowanemu. Na ogół nanosi się dwie warstwy emalii: gruntową, czyli podstawową, która zapewnia dobre przyleganie emalii do podłoża, i kryjącą, która nadaje wyrobowi cechy praktyczne i estetyczne. W niektórych przypadkach stosowane są trzy warstwy: gruntowa, której zadaniem jest związanie i wyrównanie powierzchni podkładu, środkowa, nadająca barwę oraz zewnętrzna, zapewniająca połysk i odporność na działania mechaniczne (tarcie, uderzenia itp.). Emalia powinna tworzyć nieporowatą, bezpęcherzykową, jednolitą warstwę i wykazywać dokładne zmaczenie oraz intensywne zabarwienie wystarczające do zakrycia powierzchni podkładu.

Wymagania stawiane surowcom do produkcji emalii są podobne jak w przypadku surowców przemysłu szklarskiego. Dotyczą składu chemicznego i cech technologicznych. Surowce przemysłu emalierskiego dzieli się na:

1. Zasadnicze surowce masy emalierskiej wprowadzające główne składniki chemiczne, takie jak:

- SiO₂ - kwarc, piasek kwarcowy, krzemienie, skalenie, pegmatyty, kaolin, gliny, bentonit,
 - Al₂O₃ - kaolin, gliny, bentonit, skalenie, pegmatyty, kryolit,
 - B₂O₃ - boraks, kwas borowy, borany itp.,
 - CaO - wapień, marmur i inne,
 - MgO - magnezyt, dolomit,
 - Na₂O - soda, boraks, skalenie, pegmatyty i inne,
 - K₂O - skalenie, saletra potasowa, pegmatyty, węglan potasowy itp.,
 - F - kryolit, fluoryt.
2. Składniki mączące masę emalierską – te same, które używane są do zmącenia szkła; stosowane jednak w większych ilościach.
 3. Składniki wiążące masę emalierską z podkładem, np. Co₂O₃, Ni₂O₃ itp. Ich rola polega na doprowadzeniu do reakcji chemicznych z podkładem, w wyniku których następuje silne związanie emalii. Są one dodawane do emalii podstawowej w niewielkich ilościach, np. dodatek Co₂O₃ wynosi 0,2-0,6% wag.
 4. Składniki utleniające, np. KNO₃, NaNO₃, MnO₂, których obecność jest niezbędna w przypadkach, gdy zachodzi potrzeba wyeliminowania redukcyjnego działania atmosfery pieca na składniki emalii podczas stapiania. Wprowadza się je na ogół w ilościach niewielkich, nie przekraczających 5% masy.
 5. Składniki barwiące masę emalierską. Używa się niemal wyłącznie tlenków metali ciężkich. Działanie ich jest takie same, jak w silnie zmętnionych szklach nieprzezroczystych.

Tok produkcji emalii jest podobny do produkcji szkła, jednak w odróżnieniu od niego wytwarza się ją w dwóch etapach. W pierwszym otrzymuje się frytę. W tym celu surowce są rozdrabniane, odważane i mieszane, a następnie stapiane w 1100-1300°C. Uzyskany stop jest chłodzony strumieniem wody do uzyskania fryty podatnej do mielenia. Mielenie przeprowadza się w młynach kulowych na mokro po wprowadzeniu takich dodatków jak glina, niekiedy mielony piasek kwarcowy, elektrolity. Gotowa emalia stanowi zawiesinę drobnych cząstek w wodzie. Jest poddawana procesowi starzenia przynajmniej przez 24 godz. m.in. w celu uwolnienia od banieczek powietrza. Powierzchnie wyrobów, które mają być emaliowane są starannie przygotowane, np. wyroby z blachy stalowej poddaje się wyżarzaniu w 550-800°C. Oczyszczenie tych powierzchni najczęściej wykonuje się środkami chemicznymi, np. przez trawienie kwasami. Odlewy żeliwne czyści się strumieniem piasku. Warstwy emalii nakłada się różnymi sposobami, np. przez natryskiwanie, zanurzenie, polewanie lub metodami elektrycznymi, rzadziej przez pudrowanie wysuszoną emalią. Po wysuszeniu warstwy emalii podstawowej wyrób poddaje się wypalaniu w 800-1100°C, a następnie chłodzeniu i pokryciu emalią zewnętrzną, którą wypala się powtórnie w nieco niższej temperaturze w piecach mufłowych lub tunelowych. Te ostatnie wykorzystuje się w przypadku produkcji masowej, np. naczyń lub wanien. Wyroby emaliowane mogą być w końcowej fazie produkcji zdobione metodami podobnymi do stosowanych w produkcji porcelany i innych wyrobów ceramicznych.

Technologia petrurgiczna

Petrurgia (hutnictwo skalne, technologia leizny kamiennej) to technologia otrzymywania tworzyw przez topienie skał lub ich mieszanin, także niektórych odpadów przemysłowych, np. żużli, oraz obróbkę termiczną stopów. Rozwój petrurgii został zapoczątkowany w 1909 r. we Francji, gdzie podjęto produkcję wyrobów z bazaltu topionego (leizny bazaltowej). Później podobne wyroby zaczęto wytwarzać w Niemczech z pomiedziowych żużli hutniczych. Do wielkiego rozkwitu przemysł ten doszedł w ZSRR. Wykorzystuje się tam różne skały: hornblendyty, andezyty, bazalty, diabazy, amfibolity. Skład surowca bywa modyfikowany. Wysokie zalety tych wyrobów, zwłaszcza odporność na działania mechaniczne (ściskanie,

ścieranie i in.) oraz chemiczne, a zwłaszcza powszechność występowania i niski koszt pozyskiwania surowców spowodowały rozwój tej gałęzi przemysłu w wielu krajach. W Polsce od 1954 r. czynny jest zakład topienia bazaltu w Starachowicach o zdolności produkcyjnej 7000 t/r. wyrobów. Stosowanym w nim surowcem jest bazanit nefelinowy z Mikołajowic koło Legnicy. Tok produkcji jest w zasadzie dość prosty. Rozdrobniony surowiec wraz z ewentualnymi dodatkami, korygującymi jego skład chemiczny, stapia się w piecach wannowych zbliżonych do tych, które są używane w przemyśle szklarskim, lub w piecach szybowych, które są opalane gazem albo ogrzewane elektrycznie. Temperatura procesu nie przekracza 1400°C. Stop odlewa się w formach stalowych lub piaskowych podobnie do wyrobów żeliwnych i staliwnych. Uformowane wyroby stopniowo chłodzi się do około 70°C; wówczas uważa się proces produkcyjny za zakończony.

Istotą cechą bazaltu topionego jest lity czerep zbudowany w przewodzie z piroksenów. Produkt ten można traktować jako szkło przekryształizowane. Przebieg odszklenia reguluje się dodatkami, np. wprowadzeniem 2-3% chromitu. Podczas ochładzania jego krystalizacja wyprzedza krystalizację piroksenów. Drobne osobniki fazy spinelowej stanowią zarodki krystalizacji głównych składników wyrobu. Wprowadzenie fluorytu obniża temperaturę topnienia i korzystnie wpływa na lepkość stopu. Skład mineralny bazaltu topionego mieści się w granicach: 80-85% piroksenów, 5% magnetytu, 3% spineli chromowych, resztę stanowi faza szklista.

Bazalt topiony odznacza się wytrzymałością na ściskanie rzędu 490-590 MPa, a więc zbliżoną do wytrzymałości odlewów żeliwnych. Korzystniej jeszcze przedstawia się odporność leizny bazaltowej na działanie innych czynników mechanicznych i chemicznych. Dla przykładu można wskazać, że rury żeliwne używane w kopalniach do transportu podsadzki płynnej ulegają zniszczeniu po niespełna 2 miesiącach, natomiast rury i wykładziny z leizny bazaltowej wytrzymują działanie strumienia wody zmieszanej z piaskiem przez kilka lat.

Wyroby z leizny bazaltowej znajdują zastosowanie do budowy rurociągów podsadzkowych, w zakładach przemysłu chemicznego w miejscach poddanych na intensywne działanie mechaniczne lub silnych kwasów, w budownictwie kanałów miejskich, w magazynach, a zwłaszcza ich części narażonych na zdzieranie wskutek przesypywania materiałów luźnych.

Przemysł petrugiczny wykorzystuje również inne surowce mineralne. Przykładem może służyć Doniecki Zakład Leizny Kamiennej (ZSRR), który przerabia mieszany wsad surowcowy: 70% łupku ilasto-piaszczystego z kopalń węgla, 20-22% dolomitu, 4-6% piasku kwarcowego i 1,5-2% chromitu. Moskiewski Zakład Białej Leizny Kamiennej (ZSRR) stosuje następujący zestaw surowcowy: 43% piasku kwarcowego, 35% dolomitu, 20% marmuru i kredy, 3% fluorytu i 0,3-0,8% ZnO. Przykłady te wskazują jak zróżnicowana jest gama surowców przemysłu petrugicznego.

Polska posiada duże złoża licznych odmian bazaltów i skał pokrewnych. Stwarza to sprzyjające warunki dla rozwoju tej gałęzi przemysłu chemicznego.

Technologia materiałów izolacyjnych

Współczesny człowiek i stosowane przez niego technologie wymagają ochrony przed różnorodnym promieniowaniem. Baryt BaSO₄ stosuje się na przykład jako wypełniacz do betonów, zapraw i tynków używanych do budowy pomieszczeń, w których czynna jest aparatura rentgenowska, także pracowni zajmujących się badaniami pierwiastków promieniotwórczych i ich minerałów. Konstruktorzy aparatury, w której wzbudzone jest promieniowanie szkodliwe dla człowieka, starają się o jej wyposażenie w urządzenia ekranujące, sporządzone na przykład z specjalnych gatunków szkła, co ogranicza to oddziaływanie tylko do ich wnętrza.

Szczególną problematykę, rozwiązywaną przez przemysł szklarski, stwarza potrzeba zabezpieczania wzroku przed szkodliwym oddziaływaniem promieniowania świetlnego, nawet

światła słonecznego (indowe szkła okularowe i in.), a zwłaszcza przy obserwacji żaru w piecach ceramicznych, hutniczych i in. (szkła kobaltowe). W pewnym sensie rolę taką spełniają także inne szkła barwne.

W budownictwie istnieje zagadnienie akustyki sal koncertowych, operowych, teatralnych i innych. W tym przypadku chodzi głównie o stłumienie pogłosu przez obniżenie zdolności odbijania fal głosowych przez ściany i sufity. Skutek ten osiąga się stosując tkanę zasłony i obicia, także wykonując tynki z dodatkiem wermikulitu eksfoliowanego w podwyższonej temperaturze. W budownictwie mieszkaniowym ograniczanie akustyki budynków wiąże się na ogół z rozwiązaniem zagadnienia termoizolacji. Korzystne jest użycie materiałów porowatych, np. drewna, płyt z wiórów drewnianych związanych cementem (suprema), i innych płyt wykonanych z wiórów albo paździerzy spojonych klejami organicznymi lub wreszcie stosując lekkie płyty styropianowe względnie inne porowate. Wszystkie jednak tworzywa organiczne, także wytworzone na drodze syntetycznej, ulegają zniszczeniu wraz z przekroczeniem określonych temperatur; zachowują trwałość zwykle poniżej 400°C, a wyjątkowo do 550°C. Zagadnienie termoizolacji nie ulegającej w niskich temperaturach działaniu czynników atmosferycznych i biologicznych (gnicie, butwienie) i w szerokim zakresie temperatur podwyższonych i wysokich rozwiązuje się wykorzystując tworzywa mineralne i ceramiczne.

W budownictwie mieszkaniowym przewaga cegły nad betonem i kamieniem polega właśnie na korzystniejszych własnościach termoizolacyjnych. Podobną zaletę ma lekkie kruszywo ceramiczne do betonu (str. 27). Jako tworzywa termoizolacyjne w budowie pieców hutniczych, ceramicznych i innych używa się ogniotrwałe materiały termoizolacyjne (str. 50).

Nazwą materiały termoizolacyjne określa się potocznie naturalne lub prażone minerały i skały, także wełny uzyskiwane ze stopów krzemianowych oraz bardzo porowate wyroby ceramiczne stosowane w celu zapobieżenia nadmiernemu przepływowi ciepła z jednych przestrzeni (pomieszczeń) do innych, a zwłaszcza jego rozpraszaniu się w atmosferze.

Spośród minerałów najkorzystniejsze cechy termoizolacyjne ma wermikulit. W 800-900°C powiększa on objętość 25-30 razy i uzyskuje gęstość pozorną 60-120 kg/m³ (wermikulit eksfoliowany). Można go wykorzystywać do temperatury 1100-1150°C. Bywa używany w stanie luźnym lub w postaci wyrobów ceramicznych uzyskiwanych z mas sporządzonych z bardzo plastycznych glin kaolinitowych lub zawierających spoiwa syntetyczne. Podobnie wykorzystuje się wysuszoną ziemię okrzemkową oraz rozkruszony diatomit lub ziemię krzemionkową (opokę lekką). Dobrymi materiałami izolacyjnymi azbesty chryzotylowe, zwłaszcza zasobne w MgO. Po rozwłóknieniu uzyskuje się z nich luźno nasypane masy, a także miały o gęstości pozornej 220-1100 kg/m³. Najcenniejsze są gatunki o gęstości 220-450 kg/m³. Z azbestów wykonywane są również masy, tektury, tkaniny, rozmaite inne materiały termoizolacyjne oraz szczeliwa odporne na działanie wysokich temperatur. Jako materiały izolacyjne są wykorzystywane także niektóre skały wulkaniczne (tufy, pumeksy) oraz te odmiany szkliv, które w podwyższonej temperaturze pęcznią i przekształcają się w masy porowate, np. perlity. Dobre gatunki pumeksów mają porowatość 60-100% i gęstość pozorną 300-550 kg/m³ (perlit ekspandowany). Ich ogniotrwałość wynosi 130-140 sP.

Szczególne cechy stopionego bazaltu, żuźla wielkopieczowego i niektórych gatunków szkła umożliwiają przetwarzanie ich na wełny mineralne (bazaltowe, żuźlowe) lub waty szklane. Materiały te zależnie od składu chemicznego mogą być wykorzystywane nawet w temperaturze wyższej od 1000°C. Jakkolwiek w Polsce istnieją praktycznie rzecz biorąc nieograniczone możliwości doboru odpowiednich surowców (bazalty, żuźle i in.), także dogodna możliwość ich pozyskiwania to jednak w 1983 r. zużycie termoizolacyjnej wełny mineralnej w przeliczeniu na jednego mieszkańca wynosiło zaledwie 2 kg/rok, podczas gdy w krajach RWPG – 5 kg, Europy Zachodniej – 8-12 kg, a w krajach skandynawskich sięgało 20 kg. Zwrócić trzeba uwagę, że stosowanie wełny mineralnej w betonowym (także wielkopłytowym) budownictwie mieszkaniowym umożliwia zaoszczędzenie około 150 t cementu i 1,5 t stali na każdą tonę

zużytej wełny. Ten niekorzystny stan wynikał z niefrasobliwego traktowania podstawowych nośników energii, zwłaszcza węgla kamiennego masowo używanego do ogrzewania mieszkań i innych budynków. Do wykonania izolacji obiektów, w których panują bardzo niskie temperatury, np. w chłodnictwie, wykorzystuje się również wysuszony rozdrobniony torf w stanie luźnym lub w postaci wyrobów kształtowanych, uzyskiwanych po sprasowaniu torfu z dodatkiem spoiwa najczęściej organicznego. W Polsce wełna mineralna, bazaltowa i żuźlowa, jest produkowana m.in. w Gliwicach, Ogrodzieńcu, Trzemesznie, Niedzicy.

Przemysł produkuje materiały termoizolacyjne wykorzystując ilaste odmiany ziemi okrzemkowej, rozkruszony diatomit i moler oraz plastyczne gliny kaolinitowe z dodatkiem trocin, miazgi torfowego lub podobnych materiałów wypalających się w procesie technologicznym. Uzyskuje się cegły lub inne formowane wyroby o kształtach dostosowanych do wymagań odbiorców. Ich gęstość pozorna wynosi 350-750 kg/m³. Tym są cenniejsze, im mniejsza jest ta wartość przy wytrzymałości na ściskanie umożliwiającej stosowanie w obmurzu pieców.

Spoiste wyroby termoizolacyjne są wytwarzane z mieszaniny azbestu chryzotylowego i dolomitu lub magnezytu prażonego (sowelit itp.). Ich gęstość pozorna nie przekracza 400 kg/m³. Najczęściej wykonuje się z nich kształtki otulinowe używane do izolowania rurociągów z gorącą wodą lub parą przegrzaną nawet do 450°C.

Podstawową cechą wyrobów termoizolacyjnych jest duża porowatość, a zatem mała gęstość pozorna w porównaniu z gęstością właściwą.

Technologia materiałów ściernych

Jak dawno istniało zagadnienie wyrównywania wyrobów wytwarzanych przez człowieka tak długo aktualna jest sprawa doboru narzędzi wyrównujących powierzchnię wyrobów drogą skrawania wypukłości. W przypadku drewna wiele działań można ostrzem noża lub struga. Nie są to jednak zbyt duże możliwości. Skuteczniejsze okazuje się działanie na wyrównywaną powierzchnię wieloma ziarnami materiału o odpowiedniej twardości i kształcie krawędzi. W ten sposób można ścinać nawet nieznaczne ilości materiału wystające ponad określoną powierzchnię wyrobu, szlifować ją. Najstarszymi takimi urządzeniami są osełki wycinane metodą kamieniarską z piaskowców, np. szydłowieckich, od wieków produkowane w okolicy Śmiłowa i Gielniowa. Noże używane do cięcia skóry, fibry itp. Ostrzy się przy pomocy osełek wyciętych z łupku osełkowego. Występuje on w kopalniach węgla kamiennego w okolicy Gliwic. Osełki pumeksowe działają tak subtelnie, że są używane nawet w kosmetyce. Podobnie też od dawna stosowane są piaski i mączki sporządzane z kwarcu, korundu, granatów, topazu a nawet diamentu. Pierwszą tarczę ścierną o spoiwie ceramicznym wiążącym ziarna naturalnego korundu wykonał F.H.Norton w 1877 r. W XIX w. zastosowano też produkty syntetyczne do wytwarzania wyrobów ściernych. Były to nasypowe narzędzia ścierne z mielonym szkłem, które zaczęto produkować w USA. W 1891 r. E.G.Acheson otrzymał syntetyczny węgiel krzemu a w 1900 r. Ch.B.Jacob opracował metodę wytwarzania korundu technicznego poprzez topienie boksytu w elektrycznych piecach łukowych. Później asortyment produktów syntetycznych stosowanych w technologii materiałów ściernych został powiększony m.in. o borazon BN i diamenty syntetyczne.

Przemysł materiałów ściernych wykorzystuje surowce mineralne i produkty sztuczne do wytwarzania materiałów ściernych oraz wyrobów ściernych, tj. produktów zawierających te materiały. Stosują je się je do szlifowania i polerowania powierzchni. Praktyczne zastosowanie znajdują surowce różnej twardości, od 10 w skali Mohsa (diament) do najbardziej miękkich. Twardość oraz wielkość ich ziarn dobiera się stosownie do obrabianego przedmiotu. Istotną cechą wyrobu ściernego jest jakość surowca ziarnistego, kształt krawędzi ziarn oraz ich wielkość. W tej ostatniej dziedzinie obowiązują szczegółowe normy (tab. 38).

Tab. 38. Ścierniwa. Klasyfikacja według wielkości ziarn (PN-76/M-59107)

Ziarno		Wielkość μm		Ziarno		Wielkość μm		
Zastosowanie	numer	od	do (włącznie)	Zastosowanie	numer	od	do (włącznie)	
Ziarna do wyrobu narzędzi ściernych spojonych	8	2 800	2 360		P50	355	300	
	10	2 360	2 000		P60	300	250	
	12	2 000	1 700		P80	212	180	
	14	1 700	1 400		P100	180	150	
	16	1 400	1 180		P120	125	106	
	20	1 180	1 000		P150	106	90	
	22	1 000	850		P180	90	75	
	24	850	710		P220	75	63	
	30	710	600		Mikroziarna do narzędzi spojonych, past ściernych i ścierniwa luzem	F230/53	56,0	50,0
	36	600	500			F240/45	46,5	42,5
	40	500	425	F280/37		38,0	35,0	
	46	425	355	F320/29		30,7	27,7	
	54	355	300	F360/23		24,3	21,3	
	60	300	250	F400/17		18,3	16,3	
	70	250	212	F500/13		13,8	11,8	
	80	212	180	F600/9		10,3	8,3	
	90	180	150	F800/7		7,5	5,5	
	100	150	125	F1000/5		5,3	3,7	
	120	125	106	F1200/3	3,5	2,5		
	150	106	75	Mikroziarna o rozszerzonej frakcji nominalnej do narzędzi ściernych nasypowych	P240	60,5	56,5	
180	90	63	P280		54,2	50,2		
220	75	53	P320		47,7	44,7		
Ziarna do wyrobu narzędzi ściernych nasypowych	P12	2 000	1 700		P360	42,0	39,0	
	P16	1 400	1 180		P400	36,5	33,5	
	P20	1 000	850		P500	31,7	28,7	
	P24	850	710		P600	26,75	24,75	
	P30	710	600	P800	22,8	20,8		
	P36	600	500	P1000	19,3	17,3		
	P40	425	355	P1200	16,3	14,3		

Uwaga. Wymiary charakterystyczne ziarn ścierniwa ustala się metodą przesiewania przez sita, natomiast mikroziarna – metodą sedymentacyjną.

Materiał ścierny to minerał, skała lub produkt syntetyczny, np. elektrokorund, który po rozdrobnieniu ma własności ostrzy skrawających. Jest wykorzystywany do wytwarzania ścierniwi, narzędzi i past ściernych.

Ścierniwo to materiał ścierny rozdrobniony i rozdzielony na określone frakcje ziarnowe (tab. 38).

Narzędzia ściernie wytwarza się ze ścierniwi jako narzędzia ściernie spojone. Są to wyroby o kształcie osełek, ściernic i segmentów ściernych różnego kształtu utworzone ze ścierniwa połączonego spoiwem ceramicznym, krzemionkowym, gumowym, żywicznym, szelakowym, klejowym i in. Produkowane są także narzędzia ściernie nasypowe, tj. wyroby wykonane w kształcie arkuszy, taśm, krążków, w których cienka warstwa ścierniwa umocowana jest na

podłożu wykonanym np. z papieru, tkaniny lub fibry za pomocą klejów naturalnych, syntetycznych lub ich kombinacji.

Materiały polerskie to materiały ściernie o różnej twardości charakteryzujące się drobnoziarnistością używane w postaci past lub zawiesin do ostatecznej obróbki powierzchni metali, szkła, kamieni ozdobnych i in.

Jako materiały ściernie i polerskie wykorzystywane są takie surowce mineralne jak diament, korund i szmergiel, pumeks, grafit, kaolin, kreda, talk, trypla, oraz materiały sztuczne: elektrokorundy (zwykły, szlachetny, chromowy, tytanowy, cyrkonowy), węgiel krzemu, węgiel boru, borazon (azotek boru), tlenek berylu, tlenek chromu, tlenek żelazowy oraz wapno wiedeńskie uzyskiwane drogą wypalania dolomitu.

Przemiał i sortowanie materiałów ściernych i polerskich musi być wykonane szczególnie starannie. Chodzi tu o taki dobór urządzeń, aby uzyskać optymalny dla danego surowca kształt ziarn. W żadnym wypadku nie mogą to być ziarna obtoczone, kuliste.

Do ostatecznego wygładzania powierzchni (polerowania) używa się nie tylko mikroproszków ściernych, lecz również filcu albo tarcz filcowych czystych lub nasyconych bardzo drobnoziarnistym materiałem polerowniczym, np. Al_2O_3 , Cr_2O_3 , różem polerskim itp.

Materiały i wyroby ściernie znajdują zastosowanie w przemyśle odlewniczym, metalowym, drzewnym, skórzanym, szklarskim i w wielu innych, a także w różnych gałęziach rzemiosła i w gospodarstwie domowym.

To schematyczne zestawienie zakresu produkcji przemysłu materiałów ściernych obrazuje jego rolę jako producenta materiałów i narzędzi do mechanicznego obrabiania powierzchni. Świadczy ono również o szerokim zakresie stosowanych surowców poczynając od najtwardszego minerału jak diament, po tak miękkie materiały jak ziemia krzemkowa i talk, także filc sporządzony z delikatnych włókien zwierzęcych. Wymagania stawiane surowcom przez ten przemysł dotyczą zapewnienia stałości twardości, uziarnienia, sposobu wykształcenia ziarn, braku obcych domieszek a przede wszystkim trwałej jakości surowca dostarczanego przez dłuższy czas.

Wahania w jego własnościach odbijają się niekorzystnie na jakości materiałów ściernych i ich przydatności. Odbiorcy ścierniwi niechętnie godzą się na zmianę surowca raz dostosowanego do ich potrzeb, pragnąc uniknąć konieczności przeprowadzania licznych prób i badań. Trzeba tu wskazać, że jakość materiału czy wyrobu ściernego wpływa na wielkość jego zużycia oraz na wynik pracy robotnika, a więc na ekonomikę zakładów przemysłowych. Te względy oraz rosnące zapotrzebowanie sprawiają, że coraz większą rolę w zaopatrzeniu przemysłu odgrywają syntetyczne materiały ściernie np. elektrokorund, diament syntetyczny.

Technologia barwników (pigmentów) mineralnych

Dziela malarskie, których istotą jest posługiwanie się rysunkiem i barwą, są świadectwem rozwoju ludzkości we wszystkich niemal ośrodkach kulturowych. Najstarszymi zabytkami z tego zaą kresu są malowidła naskalne sprzed około 40 000 lat odkryte w jaskiniach Francji i Hiszpanii. Zostały wykonane przy pomocy naturalnych pigmentów mineralnych. W okresie prehistorycznym i antycznym znano następujące pigmenty:

- czarne (magnetyt Fe_3O_4 , grafit C, czerń manganowa),
- czerwone (hematyt Fe_2O_3 a zwłaszcza jego odmiana tzw. śmietana hematytowa, cynober HgS , realgar AsS , minia Pb_3O_4),
- białe (kalcyt CaCO_3 , dolomit $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, gips $\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, anhydryt CaSO_4 , kaolinit $\text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$, biel ołowiowa tj. cerusyt PbCO_3),
- żółte (goethyt FeOOH , aurypigment As_2S_3 , dymorfín As_4S_3 , jarosyt $\text{KFe}^{3+}[(\text{OH})_6\text{SO}_4]_2$),

- zielone (malachit $\text{Cu}_2[(\text{OH})_2|\text{CO}_3]$, chryzokola $\text{Cu}[\text{SiO}_3] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, seladonit $\text{K}_{<1}(\text{Fe}^{3+}, \text{Mg}, \text{Fe}^{2+}) \cdot 2[(\text{OH})_2|\text{Al}_{0,5-0}\text{Si}_{3,5-4}\text{O}_{10}]$, glaukonit $\text{K}, \text{Na}, \text{Ca}_{<1}(\text{Al}, \text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Mg})_2[(\text{OH})_2|\text{Al}_{0,35}\text{Si}_{3,65}\text{O}_{10}]$, atacamit $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$),
- niebieskie (lapis lazuli tj. lazuryt $(\text{Na}, \text{Ca})_8[\text{S}, \text{SO}_4, \text{Cl}](\text{AlSiO}_4)_6$, lazulit $(\text{Mg}, \text{Fe})\text{Al}_2[\text{OH}|\text{PO}_4]_2$, glaukofan $\text{Na}_2\text{Mg}_3\text{Al}_2[(\text{OH}, \text{F})|\text{Si}_4\text{O}_{11}]_2$, riebeckit $\text{Na}_2\text{Fe}_3^{2+}, \text{Fe}_2^{3+}[(\text{OH}, \text{F})|\text{Si}_4\text{O}_{11}]_2$).

Później rozpoczęto wytwarzanie drobnoziarnistych pigmentów z minerałów ilastych. Tego przykładem jest pozyskiwanie ultramaryny z lapis lazuli w dzisiejszym Afganistanie. Ten pigment mineralny zaważył na rozwoju sztuki sakralnej islamu, później także chrześcijaństwa, które przejęło zwyczaj niebieskiego malowania sklepień w świątyniach.

Rychło po przystąpieniu do produkcji wyrobów ceramicznych, emalii i szkła nauczono się barwić je lub pokrywać barwnymi szkliwami, także artystycznie zdobić. Natomiast w czasach prehistorycznych ilość substancji nadających barwę wyrobom ceramicznym po ich wypaleniu była ograniczona. Potrafiono jedynie uzyskać barwę czarną lub brązową (stosując czerń żelazową, manganową i węglową), czerwoną (hematyt, czerwien miedziowa) oraz białą (kalcyt, kaolinit, talk). Najstarsze wielobarwne witraże zachowały się w Zachodniej Europie z XI i XII w. Kościół Mariacki w Krakowie zdołał wspaniałe witraże z XIV w. O ponad dwadzieścia wieków są od nich starsze szkliwione i bogato barwnie zdobione cegły użyte do wznoszenia monumentalnych budowli w starożytnej Asyrii. Z innego ośrodka kulturowego pochodzą barwne i zdobione wyroby porcelanowe starożytnych Chin.

Umiejętność sporządzania i wykorzystywania barwników (pigmentów) mineralnych naturalnych, później syntetycznych, podobnie jak dzieła architektury, zapewniła możliwość zachowania się najdawniejszych świadectw rozwoju kultury i sztuki wielu narodów. Barwniki mineralne są w ceramice i produkcji szkła wykorzystywane od ich początku. Nadają swoiste piętno także wyrobom rękodzieła ludowego, np. czarnej ceramice ilżeckiej. Użycie gliniek szkliwierskich do wykańczania kamionkowych wyrobów od wieków produkowanych w Bolesławcu i jego okolicy powoduje nie tylko ich swoistą brunatną barwę lecz również odporność na działanie atmosferyliów i czynników chemicznych. Na Wawelu zachowało się kilka pieców kaflowych bogato barwnie zdobionych. Wysoki artystyczny poziom prezentują dawne polskie wyroby porcelanowe, fajansowe i szklane.

Początki rozwoju produkcji barwników ceramicznych, zwłaszcza niebieskiej i błękitnej smalty, wiążą się z rozwojem kopalnictwa rud kobaltu na Pogórzu Izerskim w czasach gdy jeszcze nie znano ani kobaltu, ani jego własności metalurgicznych. Wytwarzano ją przez frytowanie z barwnymi topnikami, mielenie i pławienie. Ten najbardziej ceniony pigment ceramiczny jest nadal wytwarzany; ewolucja nastąpiła w zakresie metod jego produkcji, które doprowadzono do wysokiej doskonałości.

Wraz z rozwojem gospodarczym krajów różnicowały się działy produkcji barwników (pigmentów) mineralnych. Nie odstąpiono jednak od wykorzystywania swoistych cech minerałów sproszkowanych, rozwinięto natomiast technologie ich przetwarzania. Wzrost zapotrzebowania przyczynił się do ukształtowania samoistnej gałęzi przemysłu, której wyroby wyróżniają się coraz wyższą jakością. Jako odrębne działy tej wytwórczości można traktować produkcję:

1. tzw. farb ziemnych i pokrewnych przeznaczonych głównie dla budownictwa. Uzyskuje się je za pomocą procesów mechanicznych i termicznych, np. przez rozdrabnianie, pławienie, suszenie, wypalanie lub ekstrakcję z surowców mineralnych. Są to: kreda mielona, glina mielona, baryt, czerń manganowa, naturalna czerwien żelazowa, a zwłaszcza farby ziemne, określane nazwami ochra, satynober, ugier, siena, umbra, brunat kasselski i szary mielony łupek fyllitowy oraz grafit. Tok produkcji jest w zasadzie nieskomplikowany; muszą być jednak dokładnie wykorzystywane własności surowca mineralnego, którego jakość może być poprawiona dodatkami barwiącymi, np. wprowadzeniem czerni manganowej.

Najpowszechniejsze zastosowanie w budownictwie zajmują ochry, umbry i sieny. W Polsce produkcja ich rozwija się w okolicy Końskich, gdzie znajdują się złoża iłów ochrowych.

2. barwników i składników pomocniczych używanych przez przemysł farb i lakierów oraz wyspecjalizowaną jego gałąź wytwarzającą farby artystyczne. W tym zakresie obok pigmentów mineralnych, używanych przez mistrzów dawnych wieków, wykorzystuje się wiele barwników organicznych.

3. z punktu widzenia przemysłu ceramicznego, emalierskiego i szklarskiego najbardziej interesujących barwników (pigmentów) ceramicznych przydatnych do podą, wą i naszkliwnego barwienia wyrobów także do ich zdobienia. Wyjątkowa różnorodność oraz piękno barw i odcieni decyduje nie tylko o ich wartości estetycznej ale również o atrakcyjności rynkowej. Z tego wynika doniosłe znaczenie krajowych farb ceramicznych i szklarskich. Jest to produkcja drobno tonażowa i silnie zróżnicowana asortymentowo ale mimo to istotna dla szeroko pojętego przemysłu ceramicznego. Barwniki ceramiczne wykazują odporność termiczną i chemiczną, zwłaszcza na działanie stopionego szkła. Przez ich zmieszanie w odpowiedniej proporcji z bezbarwnym szklivem, kaolinem, gliną i in. otrzymuje się farby ceramiczne. Na jakość otrzymanej barwy wpływają:

- temperatura wypalania,
- atmosfera panująca w piecu podczas wypalania,
- rodzaj barwnika ceramicznego, jego skład chemiczny i uziarnienie,
- skład zdobionej masy ceramicznej lub szkliwa.

Do wytwarzania farb ceramicznych stosowane są surowce mineralne i syntetyczne zawierające m.in. związki kobaltu (farby niebieskie), miedzi (zielone), niklu (szare, brązowe, niebieskozielone, czerwono-fioletowe), uranu (żółte, czerwone, czarne), chromu (zielone, czerwone), żelaza (żółte, brązowo-czerwone, czerwone), manganu (fioletowe, brązowe), tytanu (żółte), złota (żółtozielone, różowe, karminowe) i wykorzystywane od niedawna związki pierwiastków ziem rzadkich a ceru (jasnoniebieskie, żółte), prazeodymu (zielone), neodymu (różowoczerwone). Do farb szczególnie wrażliwych na atmosferę panującą w piecu w procesie wypalania należą czerwone farby selenowo-kadmowe.

W ceramice najczęściej stosowane są farby naszkliwne. Są to niskotopliwe szkła zawierające pigment lub ich mieszaninę o takim rozdrobnieniu, aby nieciągłość barwy nie mogła być dostrzeżona gołym okiem. Farby te ze względu na stosunkowo niską temperaturę wypalania nie przenikają w głąb szkliwa.

Postęp w technologii barwników (pigmentów) ceramicznych i szklarskich nastąpił w kierunku wytwarzania dobrze skryształizowanych spineli. Szczególne piękno barw niektórych ich odmian, wykorzystywanych jako kamienie ozdobne, oraz poznanie warunków ich powstawania nasunęły myśl o przemysłowej produkcji spineli nadających się do wykorzystania jako ceramiczne pigmenty podszkliwne. Od pigmentów tego rodzaju wymagana jest bowiem, poza walorami estetycznymi, znacznie większa odporność na działanie wysokich temperatur w porównaniu z pigmentami na- i wszkliwnymi farb ceramicznych. Obecnie z tlenków metali o wysokiej czystości wytwarza się dla tych celów wiele spineli: CuAl_2O_4 , MnAl_2O_4 , NiAl_2O_4 , BaCr_2O_4 , CoCr_2O_4 , CuCr_2O_4 , MgCr_2O_4 , MnCr_2O_4 , NiCr_2O_4 , SrCr_2O_4 , ZnCr_2O_4 , BaFe_2O_4 , CaFe_2O_4 , CoFe_2O_4 , CuFe_2O_4 , MgFe_2O_4 , MnFe_2O_4 , NiFe_2O_4 , SrFe_2O_4 , ZnFe_2O_4 i in.

Technologia betonu i wyrobów pokrewnych

Beton jest to sztuczny kamień budowlany, składający się z kruszywa związanego cementem zarobionym wodą. Własności betonu zależą od:

- 1) jakości i uziarnienia kruszywa, które jest dominującym jego składnikiem;
- 2) jakości i ilości cementu;
- 3) ilości dodanej wody;

4) sposobu wyrobienia mieszanki kruszywa, cementu i wody, jej naniesienia do form i zagęszczenia oraz przechowywania w okresie wiązania i twardnienia.

Wyróżnia się betony zwykle o strukturze zwartej i gęstości pozornej nie mniejszej niż 1800 kg/m^3 oraz betony lekkie, dla których gęstość ta spada nawet do 300 kg/m^3 . Pierwsze odznaczają się lepszymi własnościami wytrzymałościowymi, natomiast drugie są korzystniejsze z punktu widzenia przewodnictwa ciepła i z uwagi na mniejsze obciążenie gruntu przez budowlę. Cechy wytrzymałościowe betonów na ogół znacznie przewyższają własności ceramicznych wyrobów budowlanych. Ponadto z cementu produkowane są betony specjalne z wypełniaczami organicznymi, np. z wiórami drzewnymi (płyty wiórowo-cementowe – suprema), trocinami (trocinobeton). Odmianą tych ostatnich jest ksylolit (skałodrzew) wiązany magnezowym cementem Sorela. Betony z wypełniaczami organicznymi cechują się małą gęstością pozorną ($300\text{-}1500 \text{ kg/m}^3$) i niskimi współczynnikami przewodności cieplnej. W budownictwie spełniają rolę materiałów termoizolacyjnych.

Głównym czynnikiem decydującym o jakości betonu jest kruszywo, które powinno być tak dobrane, aby możliwie najdokładniej wypełniało przestrzeń. Objętość przestrzeni między jego ziarnami nie powinna przekraczać 23-25% obj. W kopalniach kruszyw naturalnych i w zakładach produkujących kruszywa z kamienia łamanego nie napotyka się ą praktycznie biorąc ą kruszyw o optymalnym uziarnieniu. Z tego też względu do wytwarzania betonu używa się mieszanki kruszyw sortowanych, różniących się uziarnieniem. Stosunek frakcji kruszywa o różnym uziarnieniu zależy m.in. od największej wielkości jego ziarn. W Polsce, podobnie jak w innych krajach, normy budowlane określają te stosunki w postaci wykresów, wskazując na optymalne uziarnienie kruszywa oraz dopuszczalne (zalecane). Największa wielkość ziarn kruszywa nie powinna przekraczać 60 mm. Zależy ona od wymiarów elementów betonowych. Im one są większe, tym grubsze może być kruszywo. Do betonowania cienkich elementów zbrojonych prętami stalowymi używa się betonów wykonanych z kruszywa o uziarnieniu nie przekraczającym 20 mm.

Wykonywanie kruszyw z kamienia łamanego jest kosztowne i dlatego łomy kamieni drogowych i budowlanych wykorzystują do tego celu drobniejsze frakcje ziarnowe, powstające przy urabianiu skał. Kruszone natomiast muszą być kruszywa lekkie, produkowane ze skał wapiennych, tufów, pumeksów itp. Wobec niskiej wytrzymałości tych skał, zazwyczaj silnie porowatych, zużycie energii jest stosunkowo małe. O zaopatrzeniu budownictwa w kruszywa mineralne do betonów zwykłych decydują rozmiary eksploatacji złóż kruszyw naturalnych, tj. piasku, pospółki i żwiru.

W 1980 r. wielkość produkcji kruszyw naturalnych osiągnęła w Polsce poziom około 95 mln t/rok.

Do wytwarzania kamieni sztucznych (terazzo, litozyt itp.), używanych do ozdobnego wykańczania fasad czy fragmentów wnętrza budynków, np. podłóg, używa się drobnoziarnistych grysów otrzymanych z kamieni naturalnych wyróżniających się wytrzymałością mechaniczną, odpornością na działanie czynników klimatycznych oraz ładną barwą, np. marmurów. Uziarnienie ich leży zwykle w wąskich granicach, np. 2-6, 4-8 mm. Miesza się je we właściwej proporcji z piaskiem, ewentualnie dodaje farbę mineralną, a następnie zarabia wodą i nanosi na szorstką powierzchnię budynku. Po związaniu kamień taki może być polerowany, a także nadawana faktura grozdkowa lub inna odpowiednią obróbką kamieniarską. Ten rodzaj sztucznych kamieni budowlanych jest powszechnie używany w Polsce.

Ilość cementu dodawanego do betonu waha się zwykle w granicach $150\text{-}400 \text{ kg/m}^3$. Stanowi to 7,5-20% wag. masy betonu. Rola cementu powinna być ograniczona do wiązania ziarn kruszywa. W przypadku, gdy jego uziarnienie jest nieodpowiednie i występuje dużo pustych przestrzeni, znaczna ilość cementu gromadzi się w nich nie wpływając na podwyższenie wytrzymałości betonu.

Woda jest niezbędna do wiązania cementu. Z tego też powodu jest dodawana do mieszaniny kruszywa i cementu. Dodatek większych ilości wody powoduje łatwiejszą urabialność surowego betonu, nanoszenie do form oraz ich wypełnianie; obniża jednak wytrzymałość betonu, w którym pozostają wolne przestrzenie. Grozi też wymyciem cementu z niezwiązanego betonu lub przynajmniej zaburza równomierność rozmieszczenia cementu i kruszywa w jego masie. Podczas nanoszenia betonu zawierającego zbyt dużo wody większe ziarna kruszywa wykazują tendencję do osadzania się na dnie formy, cement zaś do wypływania na powierzchnię betonu. W zależności od ilości wody wyróżnia się betony wilgotne, gęstoplastyczne i plastyczne, które zagęszcza się sposobami mechanicznymi (np. wibratorami), a tylko z trudem dające się zagęszczać ręcznie, oraz betony półciekle i ciekłe łatwo wypełniające formy. Przy stałej ilości cementu i tym samym kruszywie wraz ze zwiększającym się dodatkiem wody uzyskuje się betony o stopniowo malejącej wytrzymałości.

Mieszanina kruszyw, cementu i wody, z ewentualnym dodatkiem specjalnych środków, np. uszczelniających czy umożliwiających wiązanie betonu w niskich temperaturach (np. CaCl_2), musi być podatna do wymieszania mechanicznego lub ręcznego. Po starannym wymieszaniu beton jest transportowany, наносzony do form i zagęszczany w nich w czasie krótszym od okresu wiązania cementu. W przypadku zwykłych cementów portlandzkich jest to okres nie dłuższy niż 3-5 godz. Proces wiązania jest bowiem krótszy niż 12 godz. ale jeszcze przedtem zaczyn cementowy stopniowo uzyskuje znaczną wytrzymałość.

W przypadku użycia cementu portlandzkiego beton powinien być chroniony przed wysuszeniem i polewany wodą w celu uzyskania pełnej wytrzymałości, osiąganego po 28 dniach.

Betony lekkie mogą być wytwarzane z lekkich kruszyw, podobnie do betonów zwykłych, lub też sposobami specjalnymi, powodującymi dużą ich porowatość (betony komórkowe, betony mikroporowate).

Do betonów lekkich używa się kruszywa uzyskanego z:

- 1) wapieni lekkich (węglanoporyt);
- 2) skał piroklastycznych, głównie pumeksu i tufów lub popiołów wulkanicznych (pumeksoporyt, tufoporyt);
- 3) produktów uzyskiwanych sztucznie:
 - gruzu ceglanego,
 - żużli paleniskowych,
 - żużli hutniczych: granulowanych, kawałkowych, pumeksowych itp.;
- 4) lekkich kruszyw ceramicznych: łupkoporytu ze zwałów, łupkoporytu, keramzytu, agloporytu, glinoporytu;
- 5) produktów uzyskiwanych przeróbką termiczną surowców mineralnych:
 - wermikulitu prażonego w $750-1000^\circ\text{C}$ (wermikulitoporyt),
 - perlitu prażonego w $950-1150^\circ\text{C}$ (perlitoporyt).

Kruszywa te są rozdrabniane mechanicznie lub strumieniem wody (wielkopieczowy żużel granulowany). Ich gęstość pozorną wynosi $100-1100 \text{ kg/m}^3$. Są tym cenniejsze, im jest ona mniejsza. W celu porównania można podać, że gęstość pozorną kruszywa naturalnego używanego do betonu zwykłego jest większa niż 1500 kg/m^3 . Różnica tych wartości wskazuje w przybliżeniu różnicę w gęstości pozornej betonu oraz jego porowatości. Zależności te są jednak skomplikowane wskutek wprowadzenia cementu. Technologia produkcji betonów zawierających kruszywa lekkie jest w zasadzie podobna do technologii betonu zwykłego. Również i w tym przypadku o jego własnościach w dużym stopniu decyduje jakość i dobór uziarnienia kruszywa.

Porowatość betonów komórkowych zapewnia się przez spulchnienie masy pęcherzykami gazu. Uzyskuje się pory o wielkości sięgającej 7-8 mm. Gaz wytwarza się w wyniku reakcji chemicznych wywołanych w masie zarobionego betonu wprowadzeniem odpowiednich dodatków, np. sproszkowanego aluminium. Produkcja betonów mikroporowatych polega w

zasadzie na odparowaniu wody. Betony komórkowe i mikroporowate zawierają na ogół kruszywa drobnoziarniste (piasek, glina lessowa, popioły) wiązane cementem portlandzkim lub wapnem budowlanym. Wyróżnia się:

1) betony komórkowe:

- gazobeton: piasek drobnoziarnisty, cement, proszek aluminiowy;
- pianobeton: piasek drobnoziarnisty, cement, pianotwórcze substancje organiczne (np. mydła żywiczne);
- pianogazobeton: piasek drobnoziarnisty, cement, proszek aluminiowy, pianotwórcze substancje organiczne;
- gazosilikat: jak gazobeton – tylko zamiast cementu wapno palone;
- pianosilikat: jak gazosilikat – tylko zamiast proszku aluminiowego piana;
- pianogazosilikat: jak pianogazobeton – tylko zamiast cementu wapno palone;

2) betony mikroporowate:

- autoklawizowane betony mikroporowate: glina lessowa lub popiół lotny i wapno palone;
- pyłobetony autoklawizowane: popiół lotny i cement.

Z betonów lekkich wykonuje się elementy budowlane przeznaczone dla budownictwa mieszkaniowego i gospodarczego. Używane są również do wypełniania ścian w budynkach przemysłowych. W celu zabezpieczenia przed wilgocią obiekty te muszą być tynkowane.

Specyficzną odmianą betonów jest beton ciężki stosowany głównie jako materiał zabezpieczający przed szkodliwym oddziaływaniem wysokoenergetycznego promieniowania (promieniowanie rentgenowskie, gamma, neutronowe). W celu uzyskania odpowiednio wysokiej gęstości pozornej takiego betonu stosowane są kruszywa ciężkie (naturalne i sztuczne), których gęstość właściwa zwykle przekracza $4,0 \text{ g/cm}^3$. Jednym z bardziej pospolitych kruszyw naturalnych tego typu jest baryt; stosowany jest także magnetyt, hematyt, limonit, ilmenit. Jako sztuczne kruszywo ciężkie wykorzystywana jest stal, żelazofosfor, ołów.

Wyroby azbestowo-cementowe wyróżniają się swoistymi cechami. Są lekkie, trwałe, wodoszczelne, ognioodporne, odporne na korozję i gnicie, a także charakteryzują się dużą wytrzymałością mechaniczną zwłaszcza na zginanie i rozrywanie. Liczba różnego rodzaju wyrobów azbestowo-cementowych przekracza obecnie 1000. Najważniejszymi są:

- płyty płaskie i faliste do krycia dachów;
- płyty płaskie, faliste i kształtowane do ścian wewnętrznych i pokrywania ścian zewnętrznych;
- płyty barwne;
- płyty z materiałem termoizolacyjnym;
- płyty i kształtki elektrotechniczne;
- rury oraz złącza wodociągowe i kanalizacyjne;
- elementy do budowy przewodów wentylacyjnych itp.

Surowcem do produkcji tych wyrobów jest azbest podatny do rozwłókniania, cement portlandzki i woda. W celu zaoszczędzenia ilości azbestu wprowadzana bywa wełna mineralna, a dla nadania im barwy dodaje się tlenków żelaza, chromu itp.

Technologia produkcji wyrobów azbestowo-cementowych polega na zmieszaniu rozwłóknionego azbestu (10-18% wag.), wełny mineralnej, cementu z wodą i na uformowanie wyrobów, które są poddawane procesowi dojrzewania oraz zabiegom wykończeniowym. Płyty z masy płynnej formuje się na maszynach papierniczych lub prasach hydraulicznych przystosowanych do przeróbki masy płynnej. Mogą być one również odlewane w formach lub wytwarzane z masy suchej lub proszkowej, które zawierają wodę w ilości niezbędnej do związania cementu, tj. około 10% wag. W Polsce stosuje się formowanie z masy płynnej na maszynach papierniczych. Podobnie też formuje się rury i inne wyroby o urozmaiconych kształtach. Do tego celu niezbędne są jednak specjalne urządzenia. Dojrzewanie wyrobu

azbestowo-cementowego polega na przebiegu reakcji chemicznych wiązania cementu. W pierwszym okresie wyroby te są przez 16-24 godz. przechowywane w pomieszczeniach o temperaturze pokojowej. W drugim proces ten przeprowadza się w pomieszczeniach (tunelach), w których panuje temperatura 50-55°C przy 100% wilgotności powietrza. Powoduje to przyspieszenie wiązania i twardnienia cementu. Bardziej złożony jest sposób dojrzewania wyrobów o skomplikowanych kształtach tj. rur i kształtek azbestowo-cementowych. W celu uniknięcia deformacji niezbędne jest używanie wkładek metalowych, zabezpieczających je w początkowym okresie dojrzewania. Do tego celu używane też bywają przenośniki wałkowe wyposażone w instalację z parą wodną. Dojrzewanie rur wodociągowych i kanalizacyjnych po etapie wstępnym przeprowadzane jest w basenach wodnych (20-25°C) w ciągu 6-8 dni. Ostateczne dojrzewanie wyrobów azbestowo-cementowych zachodzi na powietrzu w ciągu około 20 dni, jakkolwiek osiągają one zadowalającą wytrzymałość już po 14 dniach od uformowania.

Wielkość produkcji wyrobów azbestowo-cementowych w świecie przekroczyła 10 mln t rocznie, z czego około 50% jest wytwarzane w ZSRR.

W związku ze stwierdzeniem rakotwórczych właściwości azbestów zaszła potrzeba ograniczenia ich stosowania zgodnie z wymaganiami ochrony zdrowia. W tym kierunku zmierzają prace nad takim uszlachetnieniem powierzchni wyrobów azbestowych i azbestowo-cementowych by ograniczona została możliwość wyłuskiwania się jego włókien i przenikania do otoczenia.

Pobieranie próbek

Czynnością wstępną poprzedzającą badania surowców ceramicznych, także kopaliny, z których są produkowane, jest pobieranie próbek. Trudność polega na tym, że próbka musi być reprezentatywna, tj. dokładnie odpowiadać surowcowi (kopalinie) i umożliwiać określenie jego cech z należytą dokładnością. Kopaliny wykazują zaś w złożach niekiedy bardzo silną zmienność. Podobnie też podczas składowania surowców lub ich transportu w wagonach czy samochodach następuje rozsortowanie, np. według wielkości ziarn czy też gęstości. Tok pobierania próbek stanowi przedmiot odrębnej gałęzi nauki, która w szerokim zakresie stosuje metody matematyczne. Jej wybitnymi twórcami byli profesorowie Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie, Henryk Czeczott (1875-1928) i Witold Budryk (1891-1958). Wielkość próbek bywa różna zależnie od zakresu badań i charakteru kopaliny czy surowca. W zasadzie im jest on bardziej gruboziarnisty, tym większa musi być próbka, aby spełniała warunek reprezentatywności. Do badań technologicznych pobierane są próbki wagonowe lub nawet wielowagonowe, do badań przyrodniczych i normatywnych jakości kopaliny (surowca) zwykle wystarcza ilość rzędu jednego lub dziesiątków kilogramów.

Tok pobierania oraz ich przygotowywania do badań, które często polegają na pomniejszeniu i rozdzieleniu na kilka mniejszych próbek, ustalają przepisy normatywne. Podobnie też określają one narzędzia używane do tego celu, także sposób opakowania, zaprotokołowania i transportu do laboratoriów. Przykładowo podamy kilka norm obowiązujących w tym zakresie:

BN-64/7011-09	Surowce ceramiczne. Pobieranie i przygotowanie średnich próbek laboratoryjnych
PN-84/H-12004	Materiały ogniotrwałe. Pobieranie i przygotowywanie próbek surowców, mlew i mas
PN-70/C-84090	Anhydryt. Pobieranie próbek i metody badań
PN-77/C-84088/09	Baryt. Pobieranie próbek do badań
PN-75/C-04400	Pigmenty. Pobieranie i przygotowywanie próbek

Szczególony problem stwarza opróbowanie skał w toku wiercenia. W przypadku wiercenia obrotowego uzyskuje się próbki w formie walca – rdzeń wiertniczy. Układany jest w skrzynkach drewnianych, na których zaznacza się głębokość z jakiej został pobrany oraz procentowy uzysk. Rdzeni za stref złożowych nie wolno rozłupywać młotkiem czy w inny sposób ich uszkadzać. Jest to bowiem dokument, który musi być rozważnie traktowany pod kątem możliwości uzyskania największej ilości informacji o złożu. Dopiero po ułożeniu programu badań rdzeń dzieli się przez połowienie wzdłuż osi. Ilość materiału jest ograniczona i dlatego musi być skrupulatnie wykorzystana.

W celu pozyskania reprezentatywnej próbki niekiedy wykonywane bywają specjalne wyrobiska przebijające złożę, np. szybiki, a w przodkach eksploatacyjnych wycina się próbki bruzdowe od stropu do spągu złoża. Pobieranie próbek w toku produkcji surowców mineralnych często dokonuje się mechanicznie.

Niezależnie od sposobu zastosowanego do pobierania próbki musi być wyeliminowany czynnik subiektywny reprezentowany najczęściej przez wykonujących tę czynność. Pobieranie próbek jest czynnością wysoce odpowiedzialną; więksi producenci surowców mineralnych, także duże kopalnie organizują specjalne grupy pracowników zajmujących się pobieraniem próbek i ich pomniejszaniem aż do próbki laboratoryjnej.

Przegląd metod badania surowców ceramicznych

Fundamentalne znaczenie dla ustalenia przydatności kopalni i uzyskiwanych z nich surowców ceramicznych ma dogłębna znajomość ich cech przyrodniczych, a więc wyniki badań mineralogicznych i petrograficznych. Dokładnie powinien być określony skład chemiczny i fazowy, zawartość i charakter domieszek oraz wykształcenie ziarn, a w przypadku skał również ich struktura i tekstura. Okazuje się bowiem, że w wielu przypadkach pozornie drobne odchylenia strukturalne od wyidealizowanych schematów odgrywają dużą rolę w toku produkcji, zwłaszcza wyrobów wyższej jakości.

Przyrodniczo-poznawcze metody badań minerałów i skał, kopalni i surowców mineralnych oraz wyrobów przemysłu ceramicznego w szerokim słowa tego znaczeniu są przedstawione w pracy zbiorowej pt. *Metody badań minerałów i skał* (Wyd. Geol. II wydanie, Warszawa 1988).

Na podstawie rozpoznania przyrodniczego przystępuje się do wykonywania badań zmierzających do wyjaśnienia przydatności technologicznej surowców*. W przypadku opracowywania nowej technologii sprawa jest skomplikowana. Nieodzowne stają się niekiedy badania w skali półtechnicznej lub nawet przemysłowej. Najczęściej jednak sytuacja jest inna – znana jest technologia, a należy dobrać surowiec lub zestaw surowców. W tych przypadkach badania wykonuje się metodami znormalizowanymi ustalonymi przez Polski Komitet Normalizacyjny, a w przypadku ich braku korzysta się z norm innych krajów, np. radzieckich GOST, amerykańskich ASTM, brytyjskich BS, zachodniemieckich DIN. Dobiera się normy tych krajów, w których wdrożona jest interesująca nas technologia.

Normy są opracowane w sposób eliminujący możliwość niejednoznacznego interpretowania. Muszą być przestrzegane w najdrobniejszych szczegółach. Zapewniają możliwość uzyskiwania wyników powtarzalnych i porównywalnych. Z tych powodów nie mogą być prezentowane przez omówienie; w każdym przypadku wykonawca lub interpretator wyników musi sięgać do oryginałów. Zwracać przy tym należy uwagę na stały postęp normalizacji. Wyraża się to aktualizowaniem norm drogą wprowadzania poprawek i wydawania nowych opracowań.

* *Metodyka badań surowców skalnych*. Praca zbiorowa pod redakcją S. Kozłowskiego. Wyd. Geol. Warszawa 1979 r.

Dla większości surowców ceramicznych podstawowe znaczenie ma określenie ich składu chemicznego. Dysponujemy już bogatym zbiorem norm polskich dotyczących niemal wszystkich ważniejszych kopaliny i surowców. Metody normatywne zawierają pewne uproszczenia i dlatego wyników analiz przeprowadzanych zgodnie z ich przepisami nie można zestawiać z wynikami analiz wykonywanych metodami stosowanymi w pracowniach przyrodniczych. Przy podawaniu wyników obowiązuje cytowanie symbolu normy, według której wykonano analizę.

W celu zorientowania w zakresie i charakterze badań normatywnych podaje się wykaz norm krajowych PN i branżowych BN:

BN-71/6714-08	Surowce mineralne. Kwarc. Metody badań
BN-80/6811-01	Szklarskie surowce. Piaski szklarskie. Wymagania i badania
BN-70/0566-02	Ziemia krzemionkowa. Pobieranie próbek i metody badań
BN-73/7011-25	Wyroby ceramiczne i surowce. Oznaczanie białości i barwy
Kaoliny . Metody badań.	
BN-73/7011-02/10	Określenie maksymalnej masy brył kaolinu
BN-73/7011-02/11	Oznaczanie białości
Surowce ceramiczne.	
BN-70/7011-16	Metody badań. Analiza sedymentacyjna metodą pipetową
BN-69/7011-27	Gliny białowypalające się. Wymagania i badania
BN-69/7011-28	Gliny kamionkowe. Wymagania i badania
BN-62/6740-01	Badania skłonności do występowania wykwitów i nalotów soli rozpuszczalnych na wyrobach ceglarskich
Ceramika. Metody badań.	
BN-81/7001-01	Oznaczanie topliwości
BN-82/7001-08	Oznaczanie nasiąkliwości i porowatości
BN-85/7011-11	Oznaczanie skurczliwości surowców i mas ceramicznych
BN-70/7011-20	Badanie obecności muszki* i wytopów w surowcach ceramicznych
BN-85/7011-21	Oznaczanie lepkości tiksotropii i ich wskaźników
BN-83/7011-22	Pomiar wytrzymałości na zginanie
BN-71/7011-29	Oznaczanie pH
BN-72/7011-30	Oznaczanie stopnia deformacji pod wpływem temperatury
PN-70/B-12016	Wyroby ceramiki budowlanej. Badania techniczne
BN-63/6720-02	Kruszywo nieorganiczne lekkie budowlane. Badania techniczne
Materiały ogniotrwałe.	
PN-77/H-04175	Stożki pirometryczne
PN-79/H-04177	Oznaczanie ogniotrwałości zwykłej
PN-69/H-04178	Oznaczanie ogniotrwałości pod obciążeniem
PN-79/H-04179	Oznaczanie wytrzymałości na ściskanie
PN-85/H-04184	Oznaczanie gęstości
PN-79/H-04185	Oznaczanie nasiąkliwości, gęstości pozornej, porowatości całkowitej i otwartej
PN-75/H-04188	Analiza sitowa
PN-75/H-04189	Oznaczanie zawartości wody zarobowej oraz skurczliwości wysychania, wypalania i całkowitej
BN-70/6791-13	Wyroby z topionego bazaltu. Wymagania i badania
Wyroby ściernie.	
PN-75/M-59114	Ścierniwo. Metoda oznaczania gęstości nasypowej
PN-76/M-59115	Ścierniwo. Skład ziarnowy

* Ciemne plamki na powierzchni wyrobów.

PN-80/C-04401	Pigmenty. Ogólne metody badań
PN-70/C-04425	Pigmenty do wyrobów lakierowych. Ogólne metody badań. Porównanie białości, zażółcenia i zdolności rozpraszania białych pigmentów
BN-77/0441-01	Materiały do podsadzki hydraulicznej. Wymagania i badania
BN-79/6750-01	Azbest do produkcji wyrobów azbestowo-cementowych. Metody badań

Badania nieniszczące.

PN-76/M-70050	Metody ultradźwiękowe. Nazwy i określenia
PN-74/M-70052	Metody penetracyjne. Nazwy i określenia
PN-74/M-70053	Badanie szczelności. Nazwy i określenia.

Problem pobierania próbek i zakresu badań kopalin użytecznych wykorzystywanych do produkcji surowców ceramicznych i pokrewnych jest też przedmiotem resortowych instrukcji. Dotychczas wydano takie opracowania dotyczące:

- piasków kwarcowych dla przemysłu szklarskiego. MBiPMB* 1971 r.
- piasków kwarcowych dla przemysłu materiałów budowlanych wapienno-piaskowych. MBiPMB 1971 r.
- piasków kwarcowych do produkcji betonów komórkowych. MPiPMB 1970 r.
- piasków formierskich. MPC** 11.03.1965 r.
- kopalin kaolinowych. MBiPMB, Zjednoczenie Przemysłu Ceramicznego 1971 r.
- kopalin ilastych dla przemysłu ceramicznego. Jak wyżej 1972 r.
- kopalin ilastych i piasków dla przemysłu ceramiki budowlanej. Jak wyżej 1969 r.
- kopalin ilastych do produkcji glinoporytu. Jak wyżej 1970 r.
- kopalin ilastych do produkcji keramzytu. Jak wyżej 1969 r.
- kopalin ogniotrwałych MPC 11.03.1965 r.
- kopalin węglanowych i ilastych dla przemysłu ceramicznego. MBiPMB 1969 r.
- wapieni i gipsów dla przemysłu wapienniczego i gipsowego. MBiPMB 1968 r.
- topników hutniczych (wapienie i dolomity). MPC 11.03.1965 r.

A oto ogólne przykładowe objaśnienie cech surowców ceramicznych, o których często będzie mowa na dalszych stronach.

Gęstość (ciężar właściwy) jest to masa 1 cm³ surowca, liczona bez porów, wyrażona w g/cm³. Oznaczenie przeprowadza się w aparacie Le Chateliera, który napełnia się do kreski zerowej wodą lub inną cieczą, po czym wsypuje odważoną ilość dokładnie sproszkowanej i uprzednio starannie wysuszonej próbki. Gęstość oblicza się ze zmiany objętości cieczy, którą odczytuje się na szyjce aparatu, i z ciężaru wsypanego proszku.

Gęstość pozorna (ciężar objętościowy) jest to masa 1 cm³ surowca wysuszonego, liczona wraz z porami i innymi pustkami, wyrażona w g/cm³. Jest ona zawsze mniejsza od gęstości wskutek niedokładności wypełnienia przestrzeni przez składniki surowca. Gęstość tę ustala się w wyniku pomiarów objętości bryły surowca i jego masy.

Dla surowców sypkich, takich jak piasek, żwir itp., ustala się ciężar nasypowy na podstawie pomiarów w znormalizowanych naczyniach. Objętość pustych przestrzeni sięga nawet 50% objętości. Uzyskane wyniki są zdecydowanie mniejsze od gęstości pozornej surowca, a tym bardziej od jego gęstości.

Nasiąkliwość jest to stosunek masy cieczy pochłoniętej przez próbkę przy całkowitym nasyceniu do masy suchej próbki. W zależności od warunków przeprowadzenia pomiaru oraz sposobu przeliczenia wyników wyróżnia się:

* Ministerstwo Budownictwa i Przemysłu Materiałów Budowlanych.

** Ministerstwo Przemysłu Ciężkiego

- nasiąkliwość zwykłą, którą oznacza się pod normalnym ciśnieniem atmosferycznym w temperaturze pokojowej;
- nasiąkliwość po gotowaniu, oznaczoną pod normalnym ciśnieniem atmosferycznym po wygotowaniu próbki w wodzie;
- nasiąkliwość pod zmniejszonym ciśnieniem, którą bada się pod ciśnieniem 20 mm słupa Hg;
- nasiąkliwość wagową, wyrażoną w procentach wagowych;
- nasiąkliwość objętościową, wyrażoną w procentach objętościowych.

Porowatość całkowita jest to stosunek całkowitej objętości porów do objętości próbki łącznie z jej wszystkimi porami.

Porowatość otwarta jest to stosunek objętości otwartych porów próbki (połączonych z atmosferą) do całkowitej jej objętości łącznie z porami.

Uziarnienie surowców ceramicznych oznacza się różnymi sposobami zależnie od ich zwięzłości i wielkości ziarn.

Uziarnienie skał zwięzłych bardzo gruboziarnistych, np. pegmatytów, można określić makroskopowo za pomocą miarki; w przypadku skał średnio- i drobnoziarnistych posługujemy się metodami mikroskopowymi, używając do tego celu okularów zaopatrzonych w podziałki.

Uziarnienie skał luźnych o wielkości ziarn większej od 0,04 mm określa się przez przesiewanie na sitach blaszanych o oczkach okrągłych lub tkanych o oczkach kwadratowych. Przy podawaniu wyników określa się typ sita oraz wymiary oczka (średnica lub bok kwadratu). Zestawy sit są znormalizowane (tab. 39). Obok obowiązujących u nas ustaleń normy krajowej używane są również określenia zaczerpnięte z norm radzieckich GOST i amerykańskich ASTM (tab. 40, 41).

Uziarnienie surowców ceramicznych składających się z ziarn mniejszych od 0,04 mm nie może być określone metodą sitową, gdyż nie produkuje się sit poniżej tej granicy prześwitu. W przypadkach, gdy surowiec można przeprowadzić w zawiesinę wodną, w której swobodnie unoszą się ziarna (np. gliny), wielkość ziarn ustala się metodami analizy sedymentacyjnej w środowisku wodnym lub innej cieczy, rzadziej w środowisku powietrznym, sposobami stosowanymi w petrografii.

Z punktu widzenia technologii ceramicznej wyróżnia się:

- 1) surowce plastyczne (gliny, ily itp.) stosowane jako składnik spajający masę ceramiczną i umożliwiające kształtowanie wyrobów;
- 2) surowce nieplastyczne, które mogą być:
 - a) schudzające, np. piasek kwarcowy dodawany do gliny przerabianej na cegłę budowlaną. Zadaniem surowców schudzających jest zmniejszenie skurczliwości masy podczas suszenia, wypalania i spiekania; zbyt duża skurczliwość jest przyczyną mechanicznej deformacji wyrobu;
 - b) topniki (skaleń, pegmatyt, fluoryt itp.) dodawane do masy ceramicznej w celu obniżenia temperatury jej spiekania.

Dla poznania tych grup surowców ważne są specyficzne cechy technologiczne określane metodami znormalizowanymi; wybitnie zależy tu na porównywalności i powtarzalności wyników. Do tych cech zalicza się:

- zdolność wiązania, czyli zdolność surowca plastycznego (np. gliny) do wiązania materiałów nieplastycznych (np. piasku) bez utraty podatności na formowanie wyrobów, a więc do przyjmowania kształtów nadanych im przed suszeniem i wypalaniem; jako wskaźnik tej własności może służyć wytrzymałość odpowiednio przygotowanej próbki na ściskanie, zginanie lub rozciąganie, wyrażona w MPa;
- wodę zarobową, czyli ilość wody, jaką trzeba dodać do wysuszonego w 105°C surowca plastycznego, aby uczynić go podatnym do formowania. Wodę zarobową wyraża się w procentach wagowych odniesionych do masy suchej próbki.

Tab. 39. Sita i siatki z drutu (PN-80/M-94008)

Szereg nominalnych wymiarów oczek ¹ (mm)			
Podstawowy	Uzupełniający	Podstawowy	Uzupełniający
0,022	0,020	2,00	1,80
	0,022		2,00
0,032	0,025	2,80	2,24
	0,028		2,50
	0,032		2,80
	0,036		3,15
0,045	0,040	4,00	3,55
	0,045		4,00
	0,050		4,50
0,063	0,056	5,60	5,00
	0,063		5,60
	0,071		6,30
0,090	0,080	8,00	7,10
	0,090		8,00
	0,100		9,00
0,125	0,112	11,2	10,00
	0,125		11,2
	0,140		12,5
0,180	0,160	16,0	14,0
	0,180		16,0
	0,200		18,0
	0,224		20,0
0,250	0,250	22,4	22,4
	0,280		25,0
	0,315		28,0
0,355	0,355	31,5	31,5
	0,400		35,5
	0,450		40,0
0,500	0,500	45,0	45,0
	0,560		50,0
	0,630		56,0
0,710	0,710	63,0	63,0
	0,800		71,0
	0,900		80,0
1,00	1,00	90,0	90,0
	1,12		100
1,40	1,25	125	112
	1,40		125
	1,60		

¹Dopuszcza się wymiar oczka 0,075 mm

Ważną cechą surowców plastycznych jest wytrzymałość na zginanie (złamanie), którą określa się na odpowiednio uformowanych i wysuszonych próbkach. Jest miarą plastyczności surowca. Oznaczenie to ma duże wskaźnikowe znaczenie, zwłaszcza w przypadku surowców używanych do produkcji wyrobów cienkościennych, np. kaolinu szlamowanego.

Tab. 40. Sita kontrolne (ANSI/ASTM C 92-76)

ASTM Sieves (US Standard Sieves) No (Mesh ¹)	Tyler Standards series (Mesh Designation)	Wielkość otworów (sita tkane)
0,265 in	3	6,70 mm
4	4	4,75 mm
6	6	3,35 mm
8	8	2,36 mm
12	10	1,70 mm
16	14	1,18 mm
20	20	850 μm
30	28	600 μm
40	35	425 μm
50	48	300 μm
70	65	212 μm
100	100	150 μm
140	150	106 μm
200	200	75 μm

Tab. 41. Stożki pirometryczne (PN-77/H-04175)

Numer stożka sP	Temperatura zgięcia stożka $^{\circ}\text{C}$	Numer stożka sP	Temperatura zgięcia stożka $^{\circ}\text{C}$
60	600	130	1300
63	630	132	1320
66	660	135	1350
69	690	138	1380
71	710	141	1410
74	740	143	1430
76	760	146	1460
79	790	148	1480
81	810	150	1500
83	830	152	1520
85	850	154	1540
88	880	156	1560
90	900	158	1580
92	920	161	1610
94	940	163	1630
96	960	165	1650
98	980	167	1670
100	1000	169	1690
102	1020	171	1710
106	1060	173	1730
108	1080	175	1750
110	1100	177	1770
112	1120	179	1790
114	1140	182	1820
116	1160	185	1850
118	1180	188	1880
120	1200	192	1920
123	1230	196	1960
125	1250	200	2000
128	1280		

Skurczliwość wysychania jest to zmiana wymiarów liniowych świeżo uformowanej próbki, spowodowana jej wysuszeniem. Wyraża się to w procentach pierwotnej długości próbki lub odcinka zaznaczonego na jej powierzchni.

Skurczliwość wypalania jest to zmiana wymiarów liniowych próbki wysuszonej, spowodowana jej wypaleniem w określonej temperaturze (900, 1000, 1200, 1300 lub 1400°C), którą podaje się obok wielkości określającej tę skurczliwość, wyrażoną w procentach długości.

Skurczliwość całkowita jest to suma skurczliwości wysychania i skurczliwości wypalania w określonej temperaturze.

Temperaturę spiekania surowców ceramicznych określa się na podstawie pomiaru najmniejszej nasiąkliwości próbki spieczonej w różnych temperaturach. Nie może przekraczać 1-2% wag. Wymiary próbki nie powinny ulegać zmianie podczas powtórnego wypalania w tej samej temperaturze. Przejawem zewnętrznym spiekania próbki jest pojawienie się na jej powierzchni nieznacznej powłoki szklistej.

Zakres temperatury spiekania jest to interwał pomiędzy temperaturą spiekania a temperaturą, w której następuje odkształcenie próbki. Badania te wykonuje się na prostopadłościanach o wymiarach 65 x 35 x 15 mm.

Ogniotrwałość zwykła jest to ogniotrwałość laboratoryjnego stożka pirometrycznego, który zgina się równocześnie ze stożkiem wykonanym z badanego surowca aż do zetknięcia z podstawką. Ogniotrwałość zwykłą oznacza się znakiem sP i numerem stożka pirometrycznego. Stożek pirometryczny jest to trójścienny ostrosłup ścięty o znormalizowanych wymiarach (wysokość stożków laboratoryjnych 32 mm a przemysłowych 58 mm), wykonany z mas ceramicznych. Przy ogrzewaniu do określonej temperatury stożek mięknie i zgina się łukiem, dotykając wierzchołkiem podstawki, na której jest osadzony. Stożki piromeryczne stosowane są również do kontroli temperatury w piecach. Stosuje się je do pomiarów w zakresie 600-2000°C. Tabela 42 podaje temperatury zgięcia stożków pirometrycznych, czyli ich ogniotrwałość zwykłą. Dawniej były również używane stożki Segera o odmiennej numeracji, np.: 32 sS = 171 sP, 36 sS = 179 sP, 42 sS = 200 sP.

W zasięgu oddziaływania technologii amerykańskiej używana jest numeracja ASTM stożków pirometrycznych (tab. 42).

Tab. 42. Stożki pirometryczne (ANSI/ASTM 24/79)

Nr	°F	°C	Nr	°F	°C
12	2439	1337	31	3061	1683
13	2460	1349	31 1/2	3090	1699
14	2548	1398	32	3123	1717
15	2606	1430	32 1/2	3135	1724
16	2716	1491	33	3169	1743
17	2754	1512	34	3205	1763
18	2772	1522	35	3245	1785
19	2806	1541	36	3279	1804
20	2847	1567	37	3308	1820
23	2921	1605	38	3335	1835
26	2950	1621	39	3389	1865
27	2984	1640	40	3425	1885
28	2995	1646	41	3578	1970
29	3018	1659	42	3659	2015
30	3029	1665			

Ogniotrwałość pod obciążeniem (PN-69/H-04178) jest temperaturą, w której próbka surowca czy wyrobu poddana równomiernie wzrastającej temperaturze przy stałym obciążeniu 0,2 MPa zaczyna mięknąć. Ogniotrwałość tę określa się temperaturami:

$T_{0,6}$ – temperatura początku mięknięcia, w której próbka zostaje zgnieciona o 0,6% początkowej wysokości;

T_4 – temperatura, w której próbka zostaje zgnieciona o 4%;

T_{20} – temperatura, w której próbka zostaje zgnieciona o 20%;

T_{40} – temperatura, w której próbka zostaje zgnieciona o 40%;

T_p – temperatura, w której próbka zostaje całkowicie zgnieciona.

Badania ogniotrwałości pod obciążeniem przeprowadza się w aparatach, których zasadniczymi częściami są: piec kryptolowy, urządzenie do wywierania nacisku oraz urządzenie do rejestracji zmian wysokości próbki, która jest wykonywana w kształcie walca o wysokości 50 mm.

Wytrzymałość na ściskanie wyraża się naprężeniem odpowiadającym sile zgniatającej badaną próbkę. Określa się ją w MPa. W celu jej oznaczenia wycina się z większej bryły litego surowca kostki o długości krawędzi 5 cm lub walce o średnicy równej wysokości wynoszącej też 5 cm, a następnie zgniata się je w prasie hydraulicznej, stopniowo zwiększając nacisk aż do zniszczenia próbki. Po osiągnięciu pewnej wartości wskazówka manometru wyrażająca wielkość nacisku zatrzymuje się po czym zaczyna opadać. Wytrzymałość na ściskanie oblicza się, dzieląc największą wartość nacisku przez powierzchnię zgniataanej kostki czy walca.

Analogiczne badanie wykonuje się w zakresie wytrzymałości na zginanie, rozciąganie lub ścinanie.

CZEŚĆ II

SUROWCE CERAMICZNE

Szeroko pojęty przemysł ceramiczny wykorzystuje wiele surowców mineralnych o silnym zróżnicowaniu jakościowym i niemniejszym ilościowym. Niektóre z nich, np. główne surowce przemysłu cementowego są zużywane w milionach ton, a inne, np. stosowane do zdobienia wyrobów porcelanowych w ilościach określanych w tonach lub nawet w setkach kilogramów. Często istnieją tylko ograniczone możliwości ich zastępowania czyli substytucji bez obniżania jakości wyrobów finalnych. Surowce ceramiczne zostaną przedstawione w dwóch grupach:

I. **Podstawowe surowce ceramiczne***, tj. główne surowce ceramiki klasycznej, których zużycie zadecydowało o rozwoju podstawowych jej gałęzi.

II. **Specjalne surowce ceramiczne**, których stosowanie w ceramice klasycznej zmierza do doskonalenia wyrobów, np. do odbarwiania lub mętnienia szkła, zdobienia wyrobów porcelanowych i podobnych. Ogólnie ujęte tu zostaną też surowce, głównie syntetyczne, wykorzystywane do produkcji specjalnych gatunków szkła, wyrobów najwyższej ogniotrwałych, wyrobów ceramicznych potrzebnych do budowy silników odrzutowych i raketowych, także dla elektroniki, techniki półprzewodnikowej i innych nowoczesnych technik. W tej grupie surowców zostaną też uwzględnione te podstawowe w innych krajach surowce ceramiczne, które ze względów zaopatrzeniowych nie są w Polsce używane w stanie rodzimym lecz po ich przetworzeniu przez przemysł chemiczny, np. surowce berylowe, borowe, litowe.

Analitycznie traktując obie grupy surowców z punktu widzenia liczby pierwiastków uczestniczących w ich budowie w charakterze składników głównych można wskazać, że podstawowe surowce ceramiczne stanowi około 15 pierwiastków: Si, O, Al, Na, K, Ca, Mg, Cr, Zr oraz B, Be, Li itp. Ogólna natomiast lista pierwiastków wchodzących w skład wyrobów

* W Polsce funkcjonuje pojęcie surowiec skalny. Zakres jego stosowania został ostatnio określony postanowieniem normy BN-86/6710-02. Przewiduje ona, że obejmuje kamienie budowlane i drogowe oraz kruszywa, także niektóre wybrane surowce mineralne wykorzystywane wyjątkowo lub w małych tylko ilościach w budownictwie, np. bentonity, kreda jeziorna, surowce przemysłu budowlanych materiałów wiążących, masowe surowce przemysłu materiałów ogniotrwałych, materiałów ściernych, a nawet odlewnictwa (np. piaski formierskie). Ustala ona również nazewnictwo asortymentów sypkich tak pojętych surowców skalnych:

<0,5 mm	– mączki
0,5 – 4,0	– grysy drobne
4,0 – 31,5	– grysy grube
31,5 – 63,0	– tłucznie
63,0 – 250,0	– kamienie
>250,0	– głazy

W olbrzymiej większości przypadków nie jest ono zgodne z postanowieniami norm dotyczących surowców mineralnych i wymaganiami, np. przemysłu szklarskiego. Nie może być zatem przyjęte jako wiążące w przypadku surowców ceramicznych. W wielu przypadkach znane jest wielokierunkowe wykorzystywanie surowców mineralnych. Wówczas takie surowce zalicza się do surowców tej technologii, która decyduje lub w sposób podobny wpływa na jego produkcję i zużycie. Tej zasady nie uwzględnia wskazana norma, podobnie też pomija wiele surowców ceramicznych i to nawet zbliżonych do surowców skalnych, jak np. perlit, pumeks.

Przez **surowce ceramiczne** autorzy rozumieją te, które są wykorzystywane w technologiach określanych jako ceramika.

ceramicznych w szerokim pojęciu jest znacznie dłuższa. Już w okresie międzywojennym do produkcji wyrobów szklanych w celu nadania im specyficznych własności fizycznych, np. wysokiego współczynnika załamania światła, wysokiej czystości, uzyskania przez nie odpowiedniej barwy, zmatwienia oraz do wygładzania ich powierzchni wykorzystano surowce zawierające 56 kationów oraz takie aniony jak NO_3^- , OH^- . Rozwój produkcji specjalnych wyrobów ceramicznych dla nowoczesnych technik ustawicznie wydłuża tę listę i zbliża do wyczerpania ich liczby.

Kopaliny przydatne do przetworzenia na surowce ceramiczne w liczbie odpowiadającej około 40 pierwiastkom są w przewadze pozyskiwane ze złóż, stanowiących określone elementy geologiczne w skorupie ziemskiej. Jest to domena działalności nauki o złożach, górnictwa i przeróbki mechanicznej. Poznanie jakości kopaliny i surowców mineralnych, wskazanie możliwości pozyskania pozostałych pierwiastków i ich związków dla potrzeb ceramiki, także wyjaśnienie genezy minerałów, co wiąże się z możliwością produkcji syntetycznych surowców mineralnych, to domena mineralogii.

Przemysłowa działalność produkcyjna wymaga wyprzedzającego rozwiązywania problemu zaopatrzenia w surowce. Każda technologia wysuwa w tym zakresie swoje wymagania, które muszą być zaspokojone przed jej wprowadzeniem. Osiąga się to zwiększaniem produkcji surowców i ich asortymentów ze złóż oraz poszerzaniem asortymentów syntetycznych surowców mineralnych produkowanych technologiami ceramicznymi i chemicznymi. W przypadku braku rozwiązywania tych problemów, wobec ograniczonej krajowej bazy surowcowej, w grę wchodzi import z zagranicy. Duże znaczenie dla gospodarki ma też wykorzystywanie pierwiastków rozproszonych w surowcach importowanych, np. fluoru i pierwiastków ziem rzadkich zawartych w importowanych apatytach, także surowców wtórnych, np. stłuczki szklanej, złomu materiałów ogniotrwałych.

Ogólny pogląd na sytuację surowcową w jakiej działa polski przemysł ceramiczny dają tabele 1 i 2. Wynika z nich, że jest on w szerokim zakresie uzależniony od importu. Można z nich także wnioskować o możliwości polepszenia sytuacji drogą poszerzenia asortymentu surowców produkowanych ze złóż krajowych, z surowców importowanych, także polepszenia gospodarki surowcami wtórnymi.

W tym podręczniku najszerszej zostaną omówione podstawowe surowce ceramiczne. Zagadnienia dotyczące specjalnych surowców, zwłaszcza syntetycznych, będą potraktowane w sposób ogólniejszy niekiedy sprowadzający się do podania informacji o ich źródłach.

Skróty używane w opisach surowców ceramicznych

- G - gęstość wyrażona w g/cm^3 ,
- l.a - liczba atomowa,
- ppm - part per milion = milionowa część = $\text{g/t} = 10^{-4}\%$,
- sP - ogniotrwałość zwykła, wyrażona w znormalizowanych stożkach pirometrycznych,
- T_{tp} - temperatura topnienia, wyrażona w $^{\circ}\text{C}$,
- T_w - twardość minerału, wyrażona w stopniach skali Mohsa,
- T_{wrz} - temperatura wrzenia, wyrażona w $^{\circ}\text{C}$.

Podstawowe surowce ceramiczne

Podstawowymi surowcami ceramicznymi są:

- surowce krzemionkowe, tj. zasobne w SiO_2 ;
- surowce ilaste;
- surowce glinowe, glinokrzemianowe i zawierające alkalia;
- surowce wapniowe, tj. zasobne w CaO ;

- surowce magnezowe, tj. zasobne w MgO;
- surowce chromowe, tj. zasobne w Cr₂O₃;
- surowce cyrkonowe;
- grafit.

Surowce krzemionkowe – SiO₂

Surowce krzemionkowe, których głównym, niekiedy niemal wyłącznym składnikiem są minerały grupy SiO₂, można podzielić na:

- minerały grupy SiO₂: kwarc oraz jego odmiany i opal;
- skały krzemionkowe: piaski kwarcowe i pokrewne, kwarcyty, chalcedony, krzemienie, ziemia okrzemkowa i diatomity, moler, ziemia krzemionkowa, łupki kwarcytowe.

Głównym sposobem wprowadzania SiO₂ do mas ceramicznych i zestawów szklarskich jest dodawanie surowców krzemionkowych. Przy ustalaniu ogólnego składu chemicznego mas ceramicznych, szklarskich i emalierskich konieczne jest uwzględnianie również ilości SiO₂ wprowadzonych w innych surowcach, np. ilastych, skaleniowych itp.

Surowce krzemionkowe są podstawowymi surowcami przemysłu krzemionkowych materiałów ogniotrwałych, szklarskiego, emalierskiego, materiałów ściernych i ceramiki szlachetnej (porcelana itp.).

Minerały grupy SiO₂

Tę grupę minerałów tworzą polimorficzne odmiany substancji SiO₂, zaliczamy tu również opal, określane przybliżonym wzorem SiO₂·nH₂O. Najbardziej rozpowszechniony jest kwarc-β*, skrótkowo – kwarc. Inne fazy są nieporównanie słabiej rozpowszechnione i nie odgrywają roli jako surowce mineralne. Powstają jednak w toku produkcji wyrobów ceramicznych, np. krzemionkowych materiałów ogniotrwałych. Stąd też wypływa potrzeba znajomości przynajmniej niektórych ich cech fizycznych, zwłaszcza zmian liniowych i objętościowych następujących w czasie przeobrażania się (tab. 43, 44).

Tab. 43. Zmiany wymiarowe podczas tworzenia się polimorfów SiO₂ (H.-J. Blankenburg 1978)

Temperatura przeobrażenia °C	Przeobrażenie ¹	Przyrost	
		długości	objętości
		%	
117–163	trydymit-β ⇌ trydymit-α	0,17	0,50
230–270	crystalit-β ⇌ crystalit-α	1,00	2,00–2,80
575	kwarc-β ⇌ kwarc-α	0,26–0,45	0,86–1,30
ok. 870	kwarc-α → trydymit-α	5,55	14,4
ok. 1100	kwarc-α → crystalit-α	6,60	ok. 17,4
ok. 1470	trydymit-α → crystalit-α	1,05	
> 1460	kwarc-α → stop		15,5
1670 ± 10	trydymit-α → stop	1,05	
1710 ± 10	crystalit-α → stop		ok. 0,1

* Ze względu na wymagania informatyki komputerowej przedrostki dodawane do nazw minerałów dla określenia ich polimorfów pisze się obecnie po nazwie.

Tab. 44. Gęstość polimorfów SiO₂

Układ	Polimorf	Gęstość g/cm ³
Trygonalny	kwarc-β	2,65
Heksagonalny	kwarc-α	2,51
Tetragonalny	crystalit-β	2,32
Regularny	crystalit-α	2,20
Rombowy	trydymit-β	2,27
Heksagonalny	trydymit-α	2,26
Forma bezpostaciowa	lechatelieryt	2,20

Kwarc

SiO₂

Klasa trapezoedru trygonalnego

Kwarc (kwarc-β) powstaje w przyrodzie jako produkt krystalizacji w temperaturach niższych od 575°C lub jako paramorfoza po kwarcu-α, który krystalizuje w wyższych temperaturach. Tworzy odosobnione kryształy i ich skupienia (szczotki, druzy, geody) w pustkach skalnych; wypełnia również szczeliny przecinające masywy skalne tworząc żyły (kwarc żyłowy). Znane są jego skupienia ziarniste, zbite i naciekowe. Pospolity składnik wielu skał, stanowi ponad 12% ogólnej masy skał magmowych. Jeden z najbardziej rozpowszechnionych minerałów. Tw. 7, G 2,65. Odmiany zabarwione noszą odrębne nazwy, np. fioletowy – ametyst, ciemnobrunatny – kwarc dymny.

Teoretycznie 100% SiO₂. Zupełnie czyste krystaliczne odmiany kwarcu (kryształ górski) mają skład chemiczny zbliżony do teoretycznego. Bywają dobrze wykształcone pod względem krystalograficznym, sięgają wielkości 1 m oraz 200 kg ciężaru. Kwarc jest odporny na działanie ługów i kwasów z wyjątkiem HF, z którym daje lotny i trujący SiF₄.

Jeden z głównych składników granitoidów, pegmatytów i aplitów. W dużych ilościach pojawia się wśród utworów pneumatolitowych i hydrotermalnych (kwarc pegmatytowy, kwarc żyłowy). Odporny na wietrzenie przechodzi do osadów mechanicznych (żwir, piasek itp.). W dużych ilościach występuje także w skałach metamorficznych, np. w gnejsach, kwarcytach i in.

W Polsce pospolicie występuje w wymienionych typach skał; nie ma jednak złóż dużych kryształów górskich, także pegmatytów zawierających wielkie ziarna kwarcu, nadające się do eksploatacji dla przemysłu ceramicznego.

Kwarc krystaliczny, kryształ górski itp., niekiedy obejmowane techniczną ogólną nazwą kwarc to urozmaicona grupa surowców wykorzystywanych w stanie naturalnym do obróbki na elementy aparatów pomiarowych, np. płytki piezokwarcowe (piezokwarc), i jako swojego rodzaju "pożywka" używana w toku hodowli syntetycznych kryształów kwarcu. Ich produkcja jest rozwijana w wielu krajach uprzemysłowionych, m.in. w Polsce. Zapewnia pokrycie około 90% zapotrzebowania na kryształy kwarcu. Duże ilości czystego kwarcu, także niektórych odmian piasków kwarcowych, stanowią surowce przemysłu kwarcu topionego (szkła krzemionkowego).

Przez długi okres czasu na rynku kwarcu krystalicznego dominowała Brazylia, która dotąd zachowała czołową pozycję. Światową produkcję kwarcu na początku lat 1980 oceniano na około 20 000 t, z czego na Brazylię przypadało 8 400 t, Stany Zjednoczone (Arkansas) – 545 t. Znaczącymi producentami są: ZSRR, Madagaskar, RPA, a ostatnio Angola i inne kraje. Niektóre z tych surowców, które używa się m.in. do produkcji szkła krzemionkowego, znane są w Polsce pod nazwami handlowymi Telequartz, Angola, Watanabe. W Stanach Zjednoczonych

wyróżnia się cztery gatunki kwarcu krystalicznego, określanego nazwą lascas. Ich charakterystykę zawiera tabela 45.

Tab. 45. Gatunki lascas produkowanego w Arkansas (USA) (Mineral Facts and Problems. 1985)

Cechy wizualne i dopuszczalna zawartość domieszek ppm	Gatunki			
	1	2	3	4
	przeświecalność 90%, wolny od domieszek dostrzegalnych gołym okiem	przeświecalność 50–60%, dopuszczalne inkluzje gazowe i ciekłe	przeświecający	mlecznobiały, ograniczona przeświecalność
Al	15	15	15	20
Fe	2	2	3	5
Ca	1	1	1	1
Mg	1	1	1	1
Na	2	2	15	25
K	2	2	7	10
Li	1	1	1	1
Ti	1	1	1	1
Razem	25	25	44	64

W 1983 r. lascas na rynku amerykańskim osiągały ceny:

Arkansas lascas loco kopalnia

gatunek 1.	5 750	USD/sh t
" 2.	2 645	
" 3.	1 265	
" 4.	807	

Crude brazilian pebbles 1 240

W Polsce przezroczyste, bezbarwne kryształy górskie są znane z Jęglowej koło Strzelina. Występują w kaolinie stanowiącym gniazda w łupku kwarcytowym. Są to na ogół osobniki wyjątkowo osiągające długość 20 cm przy grubości, która rzadko przekracza 2 cm. Występują też odmiany białawe. Zwykle są połamane.

Kwarc pegmatytowy i kwarc żyłowy są podstawowymi surowcami ceramiki szlachetnej i pokrewnych działów. Zastosowanie znajdują przede wszystkim odmiany zawierające 0,05-0,006% Fe_2O_3 i około 0,005% TiO_2 . Surowiec ten jest uzyskiwany z pegmatytów i żył znanych w Szwecji, Norwegii i ZSRR. Najlepsze jego gatunki uzyskuje się drogą przeróbki, która polega na rozkruszeniu i poddaniu wzbogacaniu magnetycznemu, działaniu HCl na gorąco i przemywaniu wodą. Najlepiej oczyszczone produkty tego rodzaju zawierają około 11 ppm Fe_2O_3 , 4,5 ppm TiO_2 i 32 ppm Al_2O_3 . W ceramice i przemyśle szklarskim zużytkowuje się także odmiany zawierające nieco większe ilości tych domieszek, wartość ich jest odpowiednio mniejsza. Domieszki te wpływają bowiem niekorzystnie na jakość wyrobów. Używa się mączek kwarcowych, które uzyskuje się przez zmielenie kwarcu, kwarcytu lub piasków kwarcowych. Analizy mączek kwarcowych wysokich klas wykazują zawartość 0,005-0,02% Fe_2O_3 i 0,015-0,035% TiO_2 .

Nazwą kwarc żyłowy określa się odmianę kwarcu, która stanowi wypełnienie żył przecinających masywy skalne. Niekiedy odznacza się dużą czystością. Wykorzystywany podobnie jak kwarc uzyskiwany z pegmatytów, jest używany też do produkcji żelazostopów, np. żelazokrzemu. Najczęściej w żyłach napotyka się różne odmiany kwarcu i dlatego ich

wykorzystywanie jest uwarunkowane względami ekonomicznymi. Wymagania przemysłu ceramicznego są w tym przypadku takie same, jak dla innych sortymentów kwarcu, natomiast przemysł krzemionkowych materiałów ogniotrwałych wysuwa kryteria kwalifikacyjne podane w tabeli 46.

Tab. 46. Kwarc, kwarcyty i piaskowce kwarcytowe do produkcji krzemionkowych materiałów ogniotrwałych (BN-74/6761-08)¹

Wymagania	Kwarc		Kwarcyty		Piaskowce kwarcytowe		
	KSi 99	KSi 98	KwSi 99	KwSi 98	KpSi 99	KpSi 98	KpSi 97
Strata prażenia maks. %	0,2	0,4	0,4	0,5	0,4	0,5	0,7
SiO ₂ w stanie surowym min. %	99	98	99	98	99	98	97
Al ₂ O ₃ + TiO ₂ + alkalia maks. %	0,4	1,0	0,5	0,8	0,5	1,0	2,2
Fe ₂ O ₃ w stanie surowym %	0,1–0,3	0,3–0,5	0,2–0,5		0,1–0,4	0,3–0,6	0,4–0,8
Gęstość po wypaleniu w 1460°C g/cm ³	2,55–2,60		2,55–2,63		2,55–2,63		
Porowatość otwarta w stanie surowym maks. %	1,5	3	6	3	3,5		
Porowatość otwarta po wypaleniu w 1460°C %	8		8		5–7		
Gęstość pozorna w stanie surowym g/cm ³	2,56–2,59		2,57–2,60		2,55–2,62		2,62–2,65
Gęstość pozorna po wypaleniu w 1460°C g/cm ³	2,40–2,50		2,48–2,55		2,40–2,50		2,35–2,50

¹ Kwarc – Góry Izerskie, Taczalin, Jędrzychowice (Dolny Śląsk). Kwarcyty – rejon bolesławiecki. Piaskowce kwarcytowe – Bukowa Góra, Wiśniówka (Góry Świętokrzyskie).

Przemysł materiałów ogniotrwałych równorzędnie niemal traktuje kwarc żyłowy, kwarcyty i piaskowce kwarcytowe. Wyróżniane są ich gatunki:

kwarc – KSi99, KSi98,

kwarcyt – KwSi99, KwSi98,

piaskowce kwarcytowe – KpSi99, KpSi98, KpSi97, produkowane w trzech klasach ziarnowych I, II i III. Wymagania im stawiane podają tabele 46 i 47.

Mączkę kwarcową otrzymuje się przez rozdrobnienie kwarcu żyłowego, kwarcytu lub piasku kwarcowego (tab. 48). Mączki kwarcowe stosuje się do wyrobu ceramiki szlachetnej, radiowej i elektrotechnicznej oraz używa w przemyśle emalierskim, zapalczanym, chemii gospodarczej i zapraw kwasoodpornych. W zasadzie do wyrobów ceramiki szlachetnej należy używać mączki pochodzącej z przemiału kwarcu żyłowego. Norma BN-80/6714-19 wyróżnia – obok grysiku, miału, grysu i tłuczni – następujące asortymenty mączki kwarcowej:

M 0,040 – ziarna < 0,040 mm

M 0,063 – ziarna < 0,063 mm

M 0,075 – ziarna < 0,075 mm

M 0,125 – ziarna < 0,125 mm

M 0,25 – ziarna < 0,25 mm

Tab. 47. Uziarnienie kwarcu, kwarcytów i piaskowców kwarcytowych do produkcji materiałów ogniotrwałych (BN-74/6761-08)

Uziarnienie		I	II	III
Uziarnienie frakcji głównej	mm	10–150	40–120	40–250
Zawartość podziarna	maks. %	5	10	10
Zawartość nadziarna	maks. %			
150–200 mm		10	–	–
120–150 mm		–	5	–
250–300 mm		–	–	5

Tab. 48. Surowiec kwarcowy i jego skład chemiczny (BN-80/6714-19)

Składniki		Gatunek						
		E	1	2	3	4	5	6
		%						
SiO ₂	min.	99,5	98,5	98,5	97,5	95,0	90,0	80,0
Fe ₂ O ₃	maks.	0,01	0,06	0,10	0,25	1,50	nie normuje się	
TiO ₂	maks.	0,01	0,02	0,07	nie normuje się			
Al ₂ O ₃	maks.	0,3	nie normuje się					

W Polsce znane są żyły kwarcowe w Sudetach (np. na Rozdrożu Izerskim) i na ich przedpolu. Ogółem do 1986 r. rozpoznano 7 złóż o łącznych zasobach 6 240 000 t kwarcu żyłowego różnej jakości. Ze względu na wielkość zasobów i łatwość zorganizowania wydobycia największe zainteresowanie gospodarcze wzbudziła żyła znana na Rozdrożu Izerskim o grubości dochodzącej do 60 m. Kopalnia odkrywkowa odsłania ją na wysokości około 30 m. Żyła ta przecina gnejsy oraz łupki mikowe. Kwarc jest przeważnie mlecznobiały lub zabarwiony na odcienie różowawe, brunatnawe lub fioletowawe; gruboziarnisty. W spękaniach pojawiają się nacieki wodorotlenków żelaza. Obecne są niewielkie ilości mik i innych minerałów. O składzie chemicznym informuje tabela 49. Jego ogniotrwałość waha się w granicach 175-177 sP. Porowatość względna średnio 2,36%, a gęstość 2,64 g/cm³. Po wypaleniu wartości te wynoszą odpowiednio: 4,52% i 2,55 g/cm³.

Tab. 49. Skład chemiczny kwarcu żyłowego z Izerskich Garbów

Składniki	Zawartość w %	
	od--do	średnia
SiO ₂	85,6 – 99,9	98,9
Al ₂ O ₃ + TiO ₂	0,2 – 7,4	0,5
Fe ₂ O ₃	0,13 – 1,1	0,5
CaO	ślady – 0,2	0,05
MgO	ślady – 0,3	0,03
K ₂ O	ślady – 0,2	0,02
Na ₂ O	ślady – 0,2	0,01

W 1979 r. na Rozdrożu Izerskim uzyskano 79 000 t kwarcu dla przemysłu ceramicznego i hutniczego. Wysoka jakość kopalin tego złoża stwarza możliwość zwiększenia produkcji wyższych gatunków kwarcu dla przemysłu ceramicznego i szklarskiego.

Polska posiada w rezerwie szereg innych żył, z których na uwagę zasługuje np. złożo w Olesznej Podgórskiej koło Lubomierza, które osiąga grubość 20 m i daje się śledzić na powierzchni na długości około 100 m. Stromo zapadającą w głąb. żyłę tworzy kwarc mleczny, bezbarwny lub zabarwiony wodorotlenkiem żelaza na brunatno, o wielkości ziarn sięgającej 4 i więcej centymetrów. Jest interesująca ze względu na zapotrzebowanie na surowiec do produkcji szkła krzemionkowego do lamp jarzeniowych. Wykazano bowiem, że z wysortowanego najwyższego gatunku tego kwarcu drogą przeróbki mechanicznej i działaniem gorącego HCl można uzyskać odpowiednie sortymenty.

W Barcinku znana jest 5 m grubości żyła kwarcu, którego analiza wykazuje zawartość 86,5-98,7% SiO₂ przy zawartości 0,65-7,83% Al₂O₃, 0,02-0,16% TiO₂, 0,14-1,17% Fe₂O₃ i 0,24-1,38% alkaliów. Podobnie interesujące są żyły tworzące wychodnie w Nowej Kamienicy (grubość 12 m, 99,5-99,7% SiO₂), Pasieczniku (83,2-98,9% SiO₂ i 0,8-9,8% Al₂O₃) i innych miejscowościach. Eksploatowana jest również żyła w Taczalinie koło Legnicy. Grubość sięga 35 m. Stanowi na powierzchni morfologiczny grzbiet o długości około 600 m. Kwarc jest wybitnie zróżnicowany, reprezentuje kilka odmian, np. gruboziarnistą mlecznobiałą, drobnoziarnistą nieco szarawą oraz białawą z obfitymi brunatnymi naciekami wodorotlenku żelaza. Ich skład chemiczny waha się w granicach: 99,95-99,70% SiO₂, 0,16-0,60% Al₂O₃, 0,02-0,29% Fe₂O₃. Przemysłowa próba surowca wykazała nieco zubożony skład: 98,92-97,12% SiO₂, 0,22-1,81% Al₂O₃ i 0,08-0,45% Fe₂O₃. Można z niego wysortować gatunki odpowiadające wymaganiom hutnictwa, przemysłu materiałów ogniotrwałych i ceramicznego oraz pokrewnych. Interesujące odmiany kwarcu żyłowego występują w żyłach poznanej w Kraskowie: 99,70-98,89% SiO₂, 0,15-0,69% Al₂O₃ i 0,10-0,28% Fe₂O₃.

Badania przeprowadzone w skali półprzemysłowej na próbkach o ciężarze kilku ton wykazały, że drogą przeróbki mechanicznej surowców produkowanych w krajowych łomach kwarcu można uzyskać mączki kwarcowe zawierające poniżej 0,05% Fe₂O₃ i 0,01% TiO₂, tj. takie jak są obecnie sprowadzane do Polski.

Łączne wydobycie kwarcu ze złóż Rozdroże Izerskie, Taczali i Jędrzychowice w 1978 r. wynosiło 122 000 t gatunków przeznaczonych dla szeroko pojętego przemysłu ceramicznego i hutniczego.

Istnieją pewne możliwości uzyskiwania wyższych gatunków kwarcu żyłowego drogą zorganizowania selektywnego wybierania złożona Rozdrożu Izerskim, a także po przystąpieniu do wybierania małych złóż, ukierunkowanego na uzyskiwanie mniejszej ale gatunkowo lepszej produkcji kwarcu. Ten dział produkcji surowców ceramicznych, podobnie jak szeregu innych o wysokiej jakości, wymaga szczególnej troskliwości kierownictwa i załogi małych zakładów górniczych.

Chalcedon – skrytokrystaliczna, najczęściej naciekowa odmiana kwarcu. Tworzy wiele odmian, z których w technice najważniejsze to: agat i karneol.

Agat odznacza się wstęgowym zabarwieniem. Jest wykorzystywany do produkcji moździerzy laboratoryjnych i łożysk, a szczególnie piękne odmiany na kamienie ozdobne. W Polsce agaty znane są m.in. z melafirów występujących w okolicy Złotoryi i Nowego Kościoła na Dolnym Śląsku.

Karneol jest żółtawoszarawą lub brunatnawoczerwonawą odmianą chalcedonu, która wyróżnia się równomierną twardością i ścieralnością. Wykorzystywany do produkcji łożysk do aparatów precyzyjnych, np. łożyska pryzmatowe i czopowe w wagach analitycznych.

Wiele ładnie zabarwionych odmian chalcedonu stanowi surowce obrabiane na kamienie ozdobne.

W przemyśle ceramicznym chalcedon ma znaczenie jako główny składnik skał chalcedonowych: chalcedonitów i krzemieni.

Opal – $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Nietrwała w przyrodzie bezpostaciowa krzemionka, której dokładniejsze badania wykazują istnienie słabo uporządkowanej struktury przestrzennej o charakterze zbliżonym do cristobalitu lub trydymitu. Pod wpływem działań mechanicznych lub ciepła przekształca się w chalcedon lub kwarc. Tworzy odmiany bezbarwne (hialit) lub rozmaicie zabarwione: opal krwisty, chryzopraz (zielony), opal mleczny, opal szlachetny – dwa ostatnie okazują piękną grę barw na białym tle. Zawartość H_2O może sięgać 21% wag. Rozpuszcza się w wodnych roztworach NaOH i KOH.

Opal powstaje jako produkt działalności hydrotermalnej niskich temperatur i procesów hipergenicznych. Tworzy naskorupienia niekiedy rozwinięte do pokaźniejszych form geologicznych (gejzeryty, nawary krzemionkowe itp.) oraz wypełnienia pustek, a także spoiwo niektórych skał osadowych. Wydziela się z wód krążących w skorupie ziemskiej, zwłaszcza w strefach klimatu suchego, tworząc naskorupienia pustyniowe rozpowszechnione w takich pustyniach jak Kara-Kum (ZSRR) i innych. W sprzyjających warunkach rozwijają się organizmy żywe o szkieletach opalowych, np. okrzemki, radiolarie, gąbki. Ich nagromadzenie prowadzi do powstania ziemi okrzemkowej, diatomitów, radiolarytów, spongiolitów itp. krzemionkowych skał organogenicznych.

W Polsce opal jest dość pospolity. Odmiana bulasta (menilit) wchodzi w skład łupków fliszu karpackiego. Skały krzemionkowe w pokaźnych ilościach występują w utworach fliszu karpackiego, skałach pienińskiego pasma skałkowego, w okolicy Inowłódza nad łukiem Pilicy, w Górach Świętokrzyskich i na innych obszarach naszego kraju. Nieznane są jednak takie nagromadzenia opalu, aby mogły stanowić przedmiot eksploatacji i wykorzystania praktycznego. Jego znaczenie użytkowe związane jest z występowaniem w skałach o znaczeniu surowcowym.

Skąły krzemionkowe

Piaski kwarcowe*

Spółród pospolitych minerałów skałotwórczych kwarc jest najbardziej odporny na wietrzenie oraz działanie mechaniczne w czasie transportu produktów wietrzenia przez lodowiec, wodę czy wiatr. Powoduje to koncentrowanie się jego ziarn w produktach sedymentacji mechanicznej, która prowadzi do powstania żwirów, piasków i mułków, z których tworzą się zlepierce, piaskowce i mułowce.

Piaski kwarcowe wyróżniające się wśród osadów średniookruchowych zasobnością w ziarna kwarcu powstają na skutek osadzania się luźnych ziarn w środowisku wodnym (piaski rzeczne, piaski fluwiogłacjalne – piaski rzeczno-lodowcowe, piaski morskie, piaski plażowe itp.). Są to średniookruchowe luźne skały osadowe. Ze względu na skład mineralny wyróżnia się ich rodzaje, spośród których dla przemysłu ceramicznego i szklarskiego najważniejsze są:

Piaski szklarskie (niemal monomineralne piaski kwarcowe) wyróżniające się dużą zawartością SiO_2 i nieznaczną domieszką tlenków barwiących (Fe_2O_3 , TiO_2 i in.) oraz innych składników (Al_2O_3 , CaO, MgO, K_2O , Na_2O i in.). Są produktami wietrzenia skał magmowych i etamorficznych zasobnych w SiO_2 , piaskowców lub innych skał osadowych zasobnych w kwarc oraz transportu, sedymentacji i diagenety. Do ich powstania niezbędne jest działanie czynników chemicznych (H_2O , CO_2 , kwasy humusowe itp.) powodujących rozkład innych minerałów skałotwórczych, np. mik, amfiboli, piroksenów itp., także odprowadzenie produktów wietrzenia chemicznego. Jednym z minerałów towarzyszących kwarcowi w tych piaskach niekiedy w znaczniejszych ilościach jest kaolinit. Przy masowej ich przeróbce koncentruje się on w

* Nazwa piasek dotyczy wszystkich luźnych skał osadowych składających się z ziarn minerałów odpornych na wietrzenie o wielkości 0,1-2 mm. Obok piasków, których przeważającym składnikiem jest kwarc, znane są piaski monacytowe, magnetytowe, granatowe i in.

osadnikach i bywa wykorzystywany jako surowiec towarzyszący, np. pozyskiwany w Osiecznicy koło Bolesławca.

Piaski kaolinitowe powstałe w podobnych warunkach geologicznych, najczęściej stanowią produkt przetworzenia piasków arkozowych przy pH 5. Często wyróżniają się małą zawartością tlenków barwiących. Do piasków arkozowych zalicza się te odmiany, których analizy wykazują większą zawartość alkaliów, a pod mikroskopem dostrzega się ziarna skaleni. Ich wielkość jest na ogół zbliżona do wielkości ziarn kwarcu. Złoża piasków kaolinitowych wykazują często powiązania z seriami skał zawierających glinki lub ropy kaolinitowe. Większe znaczenie gospodarcze mają złoża piasków kaolinitowych w Bułgarii. Wybiera się tam odmiany zawierające do 15% Al_2O_3 (tab. 50). Oddziela się od nich kaolinit. Duża zawartość skaleni alkalicznych w niektórych arkozach, np. znanych w Polsce z okolicy Kwaczały, wskazuje na możliwość uzyskiwania z nich koncentratów skaleniowych.

Tab. 50. Skład chemiczny piasków arkozowych i kaolinitowych

Składniki	Piasek kaolinitowy Kaolinovo (Bułgaria) (N. Manolov i in. 1969)	Piasek arkozowy Ujazd (Dolny Śląsk)
	% wag.	
SiO ₂	75–92	84,92
Al ₂ O ₃	5–15	8,94
Fe ₂ O ₃	0,12–1,20	0,15
TiO ₂	0,02–0,07	n.o.
CaO	0,2–0,6	ślady
MgO	0,1–0,2	ślady
K ₂ O	0,1–0,9	} 4,84
Na ₂ O	0,01–0,10	
Strata prażenia	n.o.	1,88

Piaski kaolinowe (piaski porcelanowe) od poprzednich różnią się dużą zawartością kaolinitu, czasem przekraczającą 25%; bywają odpławiane w celu uzyskania kaolinu szlamowanego i piasku kwarcowego.

Piaski kwarcowo-wapienne (piaski muszlowe) są sedymentem mieszanym; zawierają ziarna kwarcu i fragmenty muszli. Powstają w strefie brzegowej i plażowej mórz w klimacie ciepłym i tropikalnym, także jako produkt przeniesienia przez wiatr osadów plażowych. Wówczas zawierają drobne okruchy muszli, zwykle dobrze obtoczone. Są stosowane w północnoamerykańskim przemyśle szklarskim z uwagi na ich rozpowszechnienie, przy niedostatku piasków szklarskich.

Zwykle piaski kwarcowe są sedymentami eolicznymi, rzeczными i morskimi nader pospolitymi w przyrodzie. Osadzone w Wiśle i innych naszych rzekach niejednokrotnie zawierają ponad 92% SiO₂ oraz znaczne ilości innych minerałów, np. wodorotlenków żelaza. Obecność dużych ilości tlenków barwiących czyni je nieprzydatnymi dla przemysłu ceramicznego. Bywają określane nazwami wyprowadzonymi od głównego ich zastosowania, np. piaski budowlane, do betonu komórkowego, podsadzkowe, formierskie itp.

Piaski kwarcowe i skały im pokrewne znajdują szerokie zastosowanie. Ich zużycie w Polsce trzeba oceniać na około 100 mln m³/r. Jest ono duże wskutek masowego zastosowania w budownictwie wszelkiego rodzaju łącznie z budową dróg oraz w górnictwie do wypełniania wyrobisk. Gdyby nawet pominąć te masowe zastosowania najpowszechniejszych ich odmian, to trzeba wskazać, że zapotrzebowanie na najwyższe gatunki, które muszą być sortowane i płukane,

a niekiedy wykwaszane, wyraża się ilością ponad 4 mln t/r. W trakcie płukania piasków szklarskich, formierskich, podobnie jak podczas szlamowania kaolinu, otrzymuje się drobnoziarnistą ciemną frakcję minerałów ciężkich. Jest ona zasobna w cyrkon, granaty, ilmenit, sillimanit, turmaliny, i in. w ilości 1-2% wag., tj. w ilości kilkudziesięciu tysięcy ton rocznie. Z frakcji tej możliwe jest uzyskanie ich koncentratów dotychczas importowanych do kraju.

Najbardziej interesującym surowcem przemysłu ceramicznego i szklarskiego są piaski szklarskie o małej zawartości tlenków barwiących. Zbliżone do nich własnościami są piaski używane w przemyśle odlewniczym (piaski formierskie), jako dodatek przy produkcji krzemionkowych materiałów ogniotrwałych oraz do badania cementu. Względy ekonomiczne powodują, że najczęściej piaski są wybierane z jednego złoża dla różnych odbiorców, wśród których czołowe miejsce zajmuje przemysł szklarski. Nie są wykorzystywane w stanie surowym, tj. takim, w jakim znajdują się w złożach. Są płukane, lepsze gatunki są wzbogacane również na stołach koncentracyjnych, elektromagnetycznie, a nawet chemicznie, np. wykwaszane i ponownie płukane. Eksploatacja złóż piasków i ich przeróbka musi być starannie zorganizowana ze względu na konieczność unikania zanieczyszczeń żelazem, rdzą, np. z narzędzi do urabiania i środków transportowych. Jakkolwiek w wielu technologiach piasek kwarcowy gra ilościowo dominującą rolę, to jednak jego koszt w małym stopniu decyduje o cenie produktu. Ten wzgląd przemawia za używaniem możliwie czystych piasków uzyskiwanych dzięki staranniejszej, chociaż droższej przeróbce kopaliny wydobywanej ze złóż. Tabela 51 podaje orientacyjne analizy chemiczne niektórych zagranicznych gatunków piasków szklarskich.

Tab. 51. Analizy piasków szklarskich¹

Składniki	Złoże i gatunek					
	Hohenbocka Niemcy	Hohenbocka Niemcy <i>Ekstra-prima</i>	Hohenbocka Niemcy <i>Kristall – Quarzsand I</i>	Ashustwood, Sussex Wielka Brytania	Fontainebleau Francja	Moll Belgia
	% wag.					
SiO ₂	99,24	99,77	99,89	98,77	99,75	99,24
TiO ₂	0,13	0,034	0,010	ślady	0,037	0,04
Al ₂ O ₃	0,37	0,070	0,030	0,73	0,086	0,37
Fe ₂ O ₃	0,033	0,012	0,008	0,01	0,010	0,02
K ₂ O + Na ₂ O	0,11	0,055	0,031	–	0,025	0,18
CaO	0,08	0,057	0,027	0,14	0,047	0,08
MgO	0,01	0,007	–	ślady	0,010	0,02
Strata prażenia	0,14	0,066	0,020	0,43	0,040	0,08

¹ Bardzo czystych odmian piasków szklarskich nie analizuje się na zawartość SiO₂, gdyż błąd popełniany przy tym oznaczeniu bywa większy, aniżeli zawartość szkodliwych domieszek.

Przemysł szklarski wysuwa wymagania dotyczące zawartości tlenków barwiących (TiO₂, Fe₂O₃, a niekiedy także innych) oraz uziarnienia. Rygorystycznie stawiana jest sprawa tlenków barwiących, których obecność określa możliwość uzyskania szlachetniejszych odmian szkła. Ekonomika pracy pieców szklarskich jest uzależniona m.in. od wielkości ziarn. Ziarna zbyt duże topią się wolniej i wpływają na zmniejszenie wydajności pieców; zbyt drobne okazują tendencję zatrzymywania baniek powietrza w stopie i zmuszają do jego klarowania.

W zależności od zawartości zanieczyszczeń, przede wszystkim związków żelaza, w Polsce wyróżnia się klasy piasków szklarskich, których skład chemiczny podaje tabela 52 a przykłady zastosowań – tabela 53. Inne składniki piasku są dopuszczalne w ilości określonej w porozumieniu między producentem a odbiorcą.

Tab. 52. Skład chemiczny piasków szklarskich (BN-80/6811-01)

Klasa piasku	Zawartość %						
	SiO ₂ min.	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	SO ₃	Na ₂ O + K ₂ O
	maks.						
Sp	99,5	0,006	0,02	0,15	0,1	0,01	nie normuje się
1	99,5	0,010	0,02	0,20	0,1	0,01	
1 a	99,4	0,015	0,03	0,30	0,1	0,01	
2	99,3	0,020	0,05	0,40	0,1	0,01	
3	98,5	0,030	0,08	0,80	0,2	0,02	
4	98,5	0,050	0,08	0,80	0,2	0,02	
5	97,5	0,080	0,10	0,80	0,3	0,05	
6	95,0	1,000	0,20	3,50	1,5	0,15	

Tab. 53. Przykłady zastosowań piasków szklarskich

Klasa piasku	Zastosowanie
Sp	szkło przepuszczające promienie nadfioletowe, krzemionkowe, optyczne
1	szkło optyczne, kryształowe
2	szkło półkryształowe, stołowe bezbarwne, grubościennie
3	szkło stołowe dmuchane i prasowane; opakowania szklane bezbarwne, kształtki budowlane
4	szkło okienne, walcowane, techniczne
5	opakowania szklane walcowane
6	opakowania szklane barwne, izolatory szklane

Wyróżnia się odmiany o uziarnieniu specjalnym oraz podstawowym: A i B (tab. 54).

Piaski zawierające dużo tlenków barwiących są używane do produkcji ciemnych gatunków szkła, np. butelkowego. Na ogół jednak nie zawierają one dostatecznej ich ilości i dlatego do zestawu surowcowego muszą być wprowadzane np. mączki bazaltowe lub uzyskane przez zmielenie tufu.

Producenci szkła przepuszczającego promienie ultrafioletowe wysuwają szczególne wymagania pod adresem zawartości TiO₂. Piaski niskożelazowe i niskotytanowe przeznaczone do tych celów uzyskuje się w wyniku przeróbki urobku sposobami mechanicznymi, elektromagnetycznymi i chemicznymi. Z braku takich gatunków konieczne staje się użycie mączki kwarcowej, otrzymanej z kwarcu żyłowego lub kryształu górskiego.

Tab. 54. Uziarnienie piasków szklarskich (BN-80/6811-01)

Fracja ziarnowa mm	Zawartość %		
	uziarnienie		
	specjalne	podstawowe	
A		B	
> 1,000	0,0	0,0	0,0
1,000 – 0,500	0,0	≤ 3,0	≤ 3,0
0,500 – 0,315	≤ 3,0	} ≥ 94,0	} ≥ 92,0
0,315 – 0,100	≥ 95,0		
0,100 – 0,063	≤ 2,0	≤ 2,5	≤ 4,5
< 0,063	≤ 0,2	≤ 0,5	≤ 0,5

Wyjątkowo ostre wymagania stawia przemysł produkujący wyroby optyczne, naczynia laboratoryjne, z przezroczystego szkła krzemionkowego. Nie dopuszcza on surowca, który zawiera więcej niż 0,3% domieszek.

Wiele piasków szklarskich okazuje brunatnawe zabarwienie spowodowane domieszką składników organicznych (węglowych). Nie jest to szczególnie szkodliwe, gdyż podczas stapiania masy wypalają się niemal bez reszty.

Rozwój produkcji szkła i ograniczoność zasobów piasków odpowiadających wymaganiom tego przemysłu, powodują, że wzrasta jego zainteresowanie innymi surowcami krzemionkowymi. Piaski kwarcowe są używane również do szlifowania szkła, zwłaszcza kryształów. Wymaga się, aby piasek taki zawierał nie mniej niż 96,5% SiO₂ i co najwyżej 3,5% substancji ilastych. Jego ziarna powinny być ostrokrawędziste i niewydłużone. Wyróżnia się trzy ich klasy:

- klasa M – piaski miłkie,
- klasa D – piaski drobnoziarniste,
- klasa G – piaski gruboziarniste.

Ponadto w zależności od zawartości ziarn frakcji właściwej wyróżnia się w każdej klasie dwa gatunki: I i II (tab. 55).

Tab. 55. Piasek do szlifowania szkła

Wielkość ziarn mm	M		D		G	
	I	II	I	II	I	II
> 0,80	niedopuszczalne					
0,80 – 0,71	nie więcej niż 1	nie więcej niż 1	nie więcej niż 5	nie więcej niż 5	nie więcej niż 10	nie więcej niż 10
0,71 – 0,56	nie więcej niż 4	nie więcej niż 4	nie więcej niż 5	nie więcej niż 5	nie mniej niż 80	nie mniej niż 65
0,56 – 0,315	nie więcej niż 5	nie więcej niż 10	nie więcej niż 10	nie więcej niż 15	nie więcej niż 15	nie więcej niż 15
0,315 – 0,180	nie więcej niż 15	nie więcej niż 20	nie więcej niż 75	nie więcej niż 65	nie więcej niż 15	nie więcej niż 15
0,180 – 0,063	nie więcej niż 75	nie więcej niż 65	nie więcej niż 15	nie więcej niż 15	nie więcej niż 15	nie więcej niż 15
< 0,063	nie więcej niż 15	nie więcej niż 15	nie więcej niż 15	nie więcej niż 15	nie więcej niż 10	nie więcej niż 10

Zachodnioniemiecka norma DIN 8201 T.5 przewiduje wykorzystywanie do celów szlifierskich piasków szklarskich o różnym uziarnieniu (tab. 56).

Przemysł ceramiki szlachetnej, np. porcelany, używa piasków kwarcowych, które nie powinny zawierać więcej niż 0,1-0,2% Fe_2O_3 . Podobnie szkodliwa jest większa zawartość TiO_2 , który podczas wypalania wchodzi w reakcję z Fe_2O_3 i powoduje żółtą barwę czerepu. W zasadzie do tego celu mogą być używane piaski szklarskie. W Związku Radzieckim do produkcji porcelany i fajansu stosuje się piaski, które po wypaleniu uzyskują barwę białą lub nieco różowawą (tab. 57). Do produkcji cementów kwasoodpornych używa się piasków kwarcowych zawierających: 96-98% SiO_2 , 1-2% ($Al_2O_3 + Fe_2O_3$) oraz nie więcej niż 0,5% ($CaO + MgO$). Wymaganiom tym odpowiada przeważająca część piasków szklarskich.

Tab. 56. Kwarcowe piaski szlifierskie (DIN 8201 T.5)

Wielkość ziarna od – do mm	Zawartość ¹ frakcji głównej min. %
0 – 0,008	90
0,008 – 0,016	80
0,016 – 0,032	80
0,032 – 0,063	80
0,063 – 0,125	80
0,125 – 0,25	80
0,25 – 0,5	80
0,5 – 1,0	80
1,0 – 1,4	80
1,4 – 2,0	80
2,0 – 2,8	80

¹Przy zawartości podziarna nie większej niż 10%.

Badania wytrzymałości cementów przeprowadza się na próbkach zapraw wykonanych z badanego cementu oraz ze specjalnie do tego celu przeznaczonych piasków z kopalni "Biała Góra" koło Tomaszowa Mazowieckiego. Są one produkowane zgodnie z wymaganiami normy PN-87/B-11000. Piasek ten pakowany jest w worki szczelnie zamknięte w sposób zabezpieczający przed ubytkiem zawartości. Wymagane jest aby nie zawierał obcych zanieczyszczeń i charakteryzował się uziarnieniem określonym w tabeli 58.

Piasek do skałodrzewu powinien składać się z ziarn kwarcu dobrze obtoczonych; nie może zawierać domieszek innych minerałów i okruchów skał macierzystych. Wielkość ziarn <2 mm, a zawartość pyłu <3%. Ważne jest, aby objętość wolnych przestrzeni między ziarnami nie

Tab. 57. Piasek kwarcowy dla ceramiki szlachetnej (GOST 7031-75)

Wymagania		Gatunek	
		PK-95	PK-93
		%	
Zawartość:			
SiO_2	min.	95	93
$Fe_2O_3 + TiO_2$	maks.	0,2	0,3
CaO	maks.	1,0	2,0
kaolinitu	maks.	1,0	2,0
wilgoci	maks.	5,0	5,0
Strata prażenia		1,0	2,0

Tab. 58. Uziarnienie piasku z kop. "Biała Góra" przeznaczonego do badania wytrzymałości cementu (PN-87/B-11000)

Sito o wielkości oczka, mm	Pozostałość na sicie, %
0,08	98 ± 2
0,16	87 ± 5
0,50	67 ± 5
1,00	33 ± 5
1,60	7 ± 5
2,00	0

była większa niż 40% obj. Szkodliwa jest obecność siarczanów (gips, anhydryt) i siarczków (piryt, markasyt), których zawartość w przeliczeniu na SO₃ nie może przekraczać 1% wag. Podobnie niekorzystne są domieszki substancji organicznych (węglowych).

Przy produkcji cegły, dachówek, pustaków i innych podobnych wyrobów ceramiki budowlanej z glin zbyt tłustych o dużej skurczliwości wykorzystuje się piaski kwarcowe jako środek schudzający masę. Znajdują tu zastosowanie piaski kwarcowe średnio- i gruboziarniste, wolne od okruchów skał wapiennych, marglistych, gipsowych i ziarn pirytu. Obecność innych składników mineralnych nie stanowi przeszkody w ich wykorzystaniu do tych celów. Chodzi bowiem tylko o to, aby w trakcie wypalania nie powstawały produkty szkodliwe dla jakości wyrobu.

Przemysł materiałów ogniotrwałych aktualnie stosuje nieznaczne ilości piasków kwarcowych do produkcji palonek kwarcowo-szametowych, mas do ubijania kadzi stalowniczych oraz stosowanych w nich tzw. zamknięć suwakowych. Piaski z kopalni "Hermanówka" koło Zebrzydowej (Dolny Śląsk), z kopalni "Biała Góra" koło Tomaszowa Mazowieckiego, z kopalni "Rejowiec" (woj. chełmskie) oraz kopalni "Koszary" koło Ostrowca Świętokrzyskiego były używane do produkcji wyrobów i zapraw krzemionkowych, kwarcowo-szametowych i szametowych. Przy ocenie ich jakości brano pod uwagę skład chemiczny i uziarnienie. Odnośnie składu chemicznego wymagania były analogiczne, jak w odniesieniu do kwarcytów. Korzystna była duża zawartość ziarn <0,09 mm, a zawartość ziarn większych, lecz nie przekraczających 0,20 mm, nie powinna być większa niż 10%. Z krajowych piasków tego typu najkorzystniejsze uziarnienie ma piasek z Rejowca. Surowiec taki może być wytworzony w niemal każdym zakładzie przeróbczym piasków szklarskich.

Piaski kwarcowe do filtrowania wody są na ogół znacznie bardziej gruboziarniste od piasków szklarskich. Do tego celu używa się również żwirów (żwirki filtracyjne), które oddziela się np. przy płukaniu i sortowaniu piasków lub żwirów. Wymagania dotyczą dużej zawartości kwarcu (z zasady ponad 96%) i ograniczonej do 3% ilości CaO + MgO oraz braku minerałów rozkładających się w wodzie, tworzących z nią zawiesiny, oraz takich, których produkty rozkładu są toksyczne. Te ostatnie wymagania w praktyce okazują się łatwe do wypełnienia. Jeżeli chodzi o wielkość ziarn, to przykładowo można podać, że w ZSRR do filtrowania wody używanej do zasilania kotłów parowych stosuje się piaski, zawierające ziarna:

0,3-0,8 mm w ilości około 80%

0,8-2,5 mm w ilości około 10%

2,5-5,0 mm w ilości około 10%

natomiast filtry wody pitnej wymagają piasków o uziarnieniu 0,6-1,0 mm. Warunki te zależą od stosowanej technologii filtrowania wody.

Odlewnictwo jest równorzędnym użytkownikiem piasków kwarcowych z przemysłem szklarskim. Używa naturalne piaski formierskie, które mogą zawierać pokaźne domieszki innych minerałów poza kwarcem. Ogólną ich charakterystykę i klasyfikację podaje tabela 59. Obecność domieszki minerałów ilastych stwarza możliwość sporządzania form do odlewów. Piaski te są eksploatowane m.in. przez małe kopalnie należące do przemysłu odlewniczego. Zaznacza się przechodzenie z naturalnych piasków formierskich na tzw. Masy syntetyczne sporządzane z sortowanego piasku kwarcowego i spoiwa, np. bentonitu. Piaski formierskie są zbliżone własnościami do piasków szklarskich i przeważnie są pozyskiwane z tych samych złóż. Klasyfikacja ich jest jednak odmienna; muszą spełniać wymagania wysuwane przez odlewnie różnych metali (żeliwa, staliwa, metale kolorowe) o różnej wielkości i różnej technologii. W zależności od zawartości węglanów i spoiwa, przez które rozumie się głównie minerały ilaste i wodorotlenek żelaza, wyróżnia się klasy piasków formierskich. Dalszy podział na grupy jest dokonany według wielkości ziarn frakcji głównej. W przypadku, gdy frakcja główna stanowi ponad 80% masy piasku, określa się go jako jednorodny; mało jednorodny zawiera jej 60-80%, a niejednorodny jest taki piasek, który zawiera mniej niż 60% frakcji głównej.

Tab. 59. Podstawowe parametry piasków formierskich (A. Gołaś 1979)

Rodzaj piasku	Nazwa piasku	Klasa	Zawartość			Minimalna temperatura spiekania °C
			lepiszcza %	SiO ₂ min. %	węglanów maks. %	
Uszlachetniony Surowy	kwarcowy	1K, 2K	≤0,5	96	0,5	1400
	kwarcowy	3K, 4K	≤0,2	96	1,0	1350
O lepiszczu naturalnym	chudy	C	2– 8	–	1,0	–
	półtusty	P	8– 15	–	1,0	–
	tłusty	T	15– 25	–	–	–
	bardzo tłusty	G	25– 35	–	–	–

Technologia wyrobów wapienno-piaskowych i betonów komórkowych stawia umiarkowane wymagania (tab. 60), które spełnia wiele piasków pospolicie występujących w kraju.

Tab. 60. Piaski do produkcji wyrobów wapienno-piaskowych i betonów komórkowych

Wymagania		Wyroby wapienno-piaskowe (S. Wolfke 1986)	Betony komórkowe
		%	
Zawartość:			
SiO ₂	min.	80	80
Na ₂ O + K ₂ O	maks.	0,5	
Al ₂ O ₃	maks.	5,0	
Fe ₂ O ₃	maks.	1,5	
MgO	maks.	3,0	
zanieczyszczeń			
– organicznych		poniżej barwy wzorcowej PN-66/N-06714	
– pylasto-ilastych	maks.	10,0	5,0
Udział frakcji:			
5,0– 2,5 mm	maks.	5– 10	15
2,5– 0,5 mm	maks.	30,0	
0,5– 0,05 mm	min.	65,0	

*

* *

Polska jest krajem zasobnym w złoża piasków kwarcowych, które są klasyfikowane według dominującego ich użytkownika. Pomijając piaski zakwalifikowane jako materiały podszkawkowe czy kruszywa dla budownictwa można wskazać, że dotychczas rozpoznano i udokumentowano ogólne zasoby geologiczne w ilości:

piaski szklarskie	30 złóż	500 mln t
piaski formierskie	62 złoża	126 mln t
piaski do produkcji wyrobów wapienno-piaskowych	89 złóż	309 mln t
piaski do produkcji betonów komórkowych	47 złóż	130 mln t

Złoża dwóch ostatnich rodzajów piasków kwarcowych są traktowane jako złoża kopalin miejscowych, tj. wybiera się z nich piasek dla pobliskich zakładów przemysłowych.

Odlewnictwo dokonało koncentracji produkcji piasków formierskich na kilku dużych złożach: Szczakowa i Bukowno, Grudzeń-Las, (przedłużenie złoża piasków szklarskich Biała Góra koło Tomaszowa Mazowieckiego), Krzeszówek koło Kamiennej Góry i Zrębice w województwie częstochowskim, a nadto wybiera kilka mniejszych złóż. W 1985 r. wydobyto w Polsce 2 256 000 t piasków formierskich, których zużycie jest duże; nie zorganizowano ich odzysku na właściwą skalę.

Podobna koncentracja produkcji rozwinęła się w zakresie piasków szklarskich. Głównymi ich dostawcami są: Biała Góra (1985 r. – 507 000 t), Osiecznica w województwie jeleniogórskim (414 000 t) i Świniary koło Tarnobrzega (98 000 t). Nadto piaski te są uzyskiwane ze złóż: Lutynka, Rejowiec koło Chełma, Wyszaków – Skuszew koło Ostrołęki, Ujście Noteckie, Wołomin. Najlepszych piasków krajowych dostarcza obecnie złożo Osiecznica. Łączna produkcja piasków szklarskich w 1985 r. wynosiła 1 153 000 t. O jej strukturze geograficznej ogólnie informuje tabela 61.

Tab. 61. Struktura geograficzna produkcji piasków szklarskich w Polsce w 1974 r. (A. Gołaś 1982)

Producent	Wielkość produkcji tys. t		Klasa piasku
	ogółem	w podziale na klasy	
Biała Góra	557,470	71,900	3
		279,150	4
		206,420	5
Osiecznica II	268,620	31,360	1
		152,550	2
		84,710	3
Świniary	73,360	–	4
Nowogrodziec ¹	62,500	–	6
Lutynka	36,930	–	4
Wyszaków	} 174,880	–	pozanormatywna
Wołomin			
Ujście Noteckie			
Ogółem	1 173,760	–	–

¹Produkt uzyskiwany w KSM Surmin przy przeróbce piaskowca kaolinitowego eksploatowanego ze złoża "Maria III"

W rezerwie przemysł szklarski ma tak interesujące złoża: Piaseczno koło Tarnobrzega, Unewel w województwie piotrkowskim (zasoby rzędu 122 mln t) i Zajączków (zasoby 168 mln t) oraz szereg mniejszych złóż rozmieszczonych w różnych częściach kraju. Mimo znacznych inwestycji dokonanych w zakresie urządzeń do wzbogacania piasków np. ze złoża Osiecznica, utrzymują się trudności z uzyskaniem piasków klas wyższych z wielkich złóż. Stosunkowo dobre rezultaty osiągnięto z wykorzystaniem stosunkowo niewielkiego złoża Lutynka. Dalszy problem stwarzają koszty transportu na wielkie odległości dużych mas piasków. To zwraca uwagę na złoża mniejsze, ale dogodniej położone w stosunku do hut, a więc do tradycji

dawniejszych, gdy hutnictwo szkła łączyły silniejsze niż obecnie związki ze złożami głównego surowca, tj. ze złożami piasków szklarskich.

Złoża Białej Góry (tab. 62) i pobliskie złoża piasków formierskich Grudzeń – Las tworzą utwory deltowe osiagające miąższość 50 m. Lokalnie obserwuje się przewarstwienia materiałem gruboziarnistym, który ma wartość jako żwirki filtracyjne. Złożę zaczęto eksploatować w 1922 r.; do pełnego rozwoju działalności górniczej doszło dopiero w ostatnich dziesiątkach lat, gdy wybudowano zakład przeróbczy. Dzięki temu roczna produkcja mogła osiągnąć kilkaset tysięcy ton piasków szklarskich. W złożu występują piaski klasy 4, 5 i 6, natomiast po przeróbce można uzyskiwać piaski klas 3 i 4. W toku przeróbki uzyskuje się około 10 000 t żwirków filtracyjnych używanych do oczyszczania wód pitnych i przemysłowych.

Tab. 62. Piaski szklarskie niecki północno-sudeckiej, synkliny Tomaszowskiej i rejonu Tarnobrzega (J. Hammer 1987)

Parametry	Niecka północno-sudecka (1)	Synklina tomaszowska (2)	Rejon Tarnobrzega (3)
	w %		
Skład chemiczny:			
SiO ₂	97,76 – 99,77	96,08 – 99,80	95,02 – 99,66
Fe ₂ O ₃	0,006 – 0,160	0,001 – 1,00	0,02 – 0,38
TiO ₂	ślady – 1,84	ślady – 1,75	0,007 – 0,147
CaO	ślady – 0,25	0,00 – 0,90	0,00 – 5,28
Zawartość frakcji podstawowej	75,15 – 88,06	66,10 – 92,80	88,76 – 97,97

Drugim ze względu na wielkość produkcji ośrodkiem jest Osiecznica. Z tego złoża uzyskuje się piaski szklarskie najlepsze z produkowanych w Polsce (do klasy 1 włącznie). Sprzyja temu zasobne złożę, którego miąższość sięga 40 m, oraz praca nowoczesnego zakładu przeróbczego wyposażonego w płuczki, stoły koncentracyjne i separator elektromagnetyczny.

Piaski kwarcowe wysokiej czystości tworzą wychodnie w pobliżu wioski Świniary nad Wisłą koło Baranowa (piaski baranowskie). Ich eksploatację rozpoczęto ponownie w 1952 r., a w latach następnych rozpoznano to złożę. Jego miąższość sięga 17-25 m, a w spągu złoża siarki w Piasecznie i Machowie 45-50 m. Piaski występują w 2-3 pokładach przedzielonych cienkimi pokładami piaskowców wapnistych. Składają się z ziarn średniej i dużej wielkości. W niektórych ławicach zawierają niemal wyłącznie ziarna o wielkości 0,10-0,30 mm, a więc optymalne dla przemysłu szklarskiego. W 1985 r. z tego złoża wydobyto 98 000 t piasku. Analizy chemiczne wykazują znaczne wahania w zawartości tlenków barwiących i innych składników (tab. 63). Piaski baranowskie stanowią dobry surowiec do produkcji drogą płukania piasków szklarskich klas 3-6, także piasków formierskich.

Niewielkie złoża piasków kwarcowych wysokiej czystości, które stanowią wschodnie przedłużenie złóż lużyckich (Hohenbocka i in.), występują w okolicy Żar i Żagania (Lutyńka i in.). Znane są również inne złoża w pobliżu Bolesławca (Wierów, Hermanów, Kleszczowa). Niektóre z nich są związane ze złożami kwarcytów stanowiących surowce przemysłu krzemionkowych materiałów ogniotrwałych.

Ze złóż eksploatowanych w Ujściu Noteckim (woj. pilskie) i w Skuczewie koło Wyszkowa (woj. ostrołęckie) uzyskuje się po kilkadziesiąt tysięcy ton piasku szklarskiego rocznie dla pobliskich hut.

Tab. 63. Skład chemiczny piasków kwarcowych ze Świniar koło Tarnobrzega

Poziom	Zawartość w % wag.				
	SiO ₂	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO + MgO
Górny					
od – do	98,77 – 92,38				
średnio	97,43	0,096	0,0125	0,91	0,96
Środkowy					
od – do	99,43 – 95,02	0,18 – 0,05	0,13 – 0,06	1,48 – 0,61	
średnio	97,93	0,127	0,088	0,86	0,43
Dolny					
od – do	99,02 – 97,07	0,22 – 0,07	0,14 – 0,66	1,50 – 0,66	
średnio	97,99	0,155	0,107	1,07	0,30

Piaski kwarcowe uzyskiwane przy wzbogacaniu skał kaolinitowych

Wśród skał kaolinitowych można wyróżnić dwa rodzaje charakteryzujące się obecnością dużych ilości ziarn kwarcu. Są to: kaoliny i piaski kaolinitowe oraz chude ily kaolinitowe. Nie można poprowadzić granicy między piaskiem z umiarkowaną zawartością kaolinitu a ıłem kaolinitowym z ograniczoną zawartością ziarn kwarcu. Podczas odplawiania kaolinitu, tj. wytwarzania kaolinu szlamowanego, oddzielane są ziarna kwarcu. Bywa to produkt wartościowy. Zależnie od czystości i uziarnienia jest wykorzystywany podobnie do naturalnych piasków kwarcowych w przemyśle ceramicznym, szklarskim, a najgrubsze frakcje bywają używane jako żwirki filtracyjne. W procesie tym otrzymuje się również ciemną frakcję zasobną w minerały ciężkie (str. 100).

Kwarc oddzielany podczas obróbki kaolinu jest gruboziarnisty; często zawiera ziarna o kształtach urozmaiconych, zadziorowatych. Produkt uboczny zawiera też domieszki anatazu, cyrkonu, turmalinu, magnetytu i in. Praktyczne jego wykorzystanie wymaga opracowania technologii dostosowanej do charakteru petrograficznego złoža. W przypadku kaolinów, które powstały w wyniku przeobrażenia arkoz, tj. piasków zasobnych w skalenie, uzyskuje się piasek kwarcowy o ziarnach nieco zaokrąglonych.

Najkorzystniejszym przypadkiem jest wzbogacanie skał piaszczysto-kaolinitowych, tj. piasków kaolinitowych czy chudych glin kaolinitowych. Bez trudu oddziela się w tych przypadkach kaolinit od większych ziarn kwarcu.

W Polsce eksploatuje się złoże słabo zwięzłych piaskowców i piasków kaolinitowych w południowej części niecki bolesławieckiej (Dolny Śląsk). W wyniku przeróbki urobku z kopalni "Maria III" uzyskuje się 15-20% kaolinu szlamowanego oraz duże ilości produktu piaszczystego. Ujemną jego cechą, którą można usunąć przez dokładniejsze płukanie, jest zbyt duża zawartość Al₂O₃. Dalszym zagadnieniem jest konieczność mechanicznego odsortowania frakcji wymaganej przez przemysł szklarski. W 1985 r. ze złoža "Maria III" uzyskano około 50 000 t piasku dla tego przemysłu.

Kwarcyty

Petrograficzna nazwa kwarcyty dotyczy metamorficznych skał krzemionkowych zbudowanych niemal wyłącznie z kwarcu. W technice tą samą nazwą obejmuje się wszystkie skały zasobne w SiO₂ przydatne do produkcji krzemionkowych materiałów ogniotrwałych. Kryterium to wyłącza większość skał w petrografii nazywanych kwarcytami. Z tego względu niezbędna jest ostrożność przy interpretowaniu wyników badań petrograficznych kwarcytów pod kątem zainteresowań surowcowych i odwrotnie; określenia surowcowe bywają nieprawidłowe pod względem przyrodniczym. Omówione zostaną kwarcyty w rozumieniu technicznym z

wyłączeniem kwarcu żyłowego, chalcedonitów i krzemieni, które też bywają wykorzystywane przez przemysł krzemionkowych materiałów ogniotrwałych. Nazwę kwarcyty ograniczymy zatem do zdiagnozowanych skał osadowych zbliżonych do piaskowców kwarcowych. Ważną ich cechą, obok składu chemicznego, jest struktura i wewnętrzna budowa spoiwa kwarcowego czy pokrewnego. Wywiera ono wpływ na szybkość przemian polimorficznych substancji SiO₂ (tab. 45) zachodzących podczas wypalania materiałów krzemionkowych i w czasie ich pracy w piecach przemysłowych. Wskutek przemian polimorficznych SiO₂ w trakcie ogrzewania do 1460°C:

kwarcyty	zwiększają objętość o	4,8-11,4%
piaski	" "	o 0,4-13,6%
krzemienie	" "	o około 12,0%

przy czym zmniejsza się wytrzymałość mechaniczna produktu wypalonego. Grubozianiste odmiany skał kwarcowych wskutek silnego ogrzewania, a zwłaszcza następującego potem ochładzania, tracą spoistość.

Ze względu na strukturę, tj. zespół cech uwarunkowanych:

- stopniem skryształizowania składników skały;
- wielkością indywiduów mineralnych w ujęciu bezwzględny lub względnym w odniesieniu do współwystępujących;
- prawidłowością wykształcenia ziarn minerałów; wyróżnia się następujące odmiany kwarcytów:

1. Kwarcyty bezpostaciowe (cementowe), składające się z ziarn i pyłu kwarcowego, spojonych bardzo drobnoziarnistą odmianą SiO₂ skryształizowaną w niskich temperaturach. Wyróżnia się tu:

a) kwarcyty kontaktowe, w których ilość spoiwa jest tak mała, że wystarcza zaledwie na powiązanie ziarn kwarcu w pobliżu miejsc zetknięcia się;

b) kwarcyty podstawowe (bazalne), w których ziarna kwarcu są rozsiane wśród przeważającego spoiwa krzemionkowego. Na ich przełamie można nieuzbrojonym okiem wyróżnić większe ziarna kwarcu, niekiedy dobrze obtoczone. Typowe dla nich jest spoiwo skrytokryształiczne, rzadziej zaś optycznie bezpostaciowe.

2. Kwarcyty krystaliczne (skaliste) – to piaskowce kwarcowe przekryształizowane na skutek procesów diagenety. Odnznaczają się dobrym wykryształizowaniem SiO₂ w formie kwarcu, obecnością obwódek regeneracyjnych wokół ziarn pierwotnie osadzonych, strukturą ziarnistą o zadziorowatych liniach granicznych ziarn oraz zazwyczaj równą ich wielkością. Wyróżnia je wysoka wytrzymałość na ściskanie, która może znacznie przekraczać 200 MPa. Są to kamienie drogowe oraz surowiec na kruszywo do betonu.

3. Kwarcyty ziarniste, tj. piaskowce, których pierwotne spoiwo, np. ilaste lub węglanowe, zostało wyparte i zastąpione przez krzemionkę w mniejszym lub większym stopniu skryształizowaną.

4. Zlepience kwarcytowe, tj. skały powstałe na skutek spojenia krzemionką żwirów lub żwirków kwarcowych, czy kwarcytowych. Na ogół wielkość ich ziarn nie przekracza 10 mm.

Ze względu na wielkość ziarn kwarcu w tych skałach bywają wyróżniane trzy ich odmiany:

a) kwarcyty cementowe zawierające więcej niż 50% ziarn mniejszych od 0,01 mm, które stanowią spoiwo spajające większe ziarna;

b) kwarcyty ziarniste zbudowane przeważnie z ziarn o wielkości 0,1-0,3 mm i zawierające mniej niż 3% spoiwa drobnoziarnistego;

c) kwarcyty gruboziarniste zawierające pokaźną ilość ziarn o wielkości dochodzącej do 10 mm.

Za kryteria w określaniu wartości kwarcytów jako surowca dla przemysłu krzemionkowych materiałów ogniotrwałych przyjmuje się cechy fizyczne i skład chemiczny:

1. kwarcyt nie powinien zawierać makroskopowo dostrzegalnych zanieczyszczeń, np. dużych nacieków wodorotlenków żelazowych, wkładek słabiej spojonych piaskowców krzemionkowych itp.

2. powinien zawierać 97-99% SiO₂. Szkodliwe są domieszki Al₂O₃ i TiO₂. W przypadku gdy zawartość TiO₂ jest mniejsza od zawartości Al₂O₃, wówczas do produkcji najlepszych materiałów ogniotrwałych dla stalowni używa się surowców o zawartości Al₂O₃ <0,5%, a do materiałów przeciętnej jakości dopuszcza się nawet surowce zawierające do 1,4% Al₂O₃. Z surowców charakteryzujących się podwyższoną ilością Al₂O₃ można wytwarzać materiały przeznaczone dla koksowni i gazowni. Rzadko się zdarza aby zawartość TiO₂ górowała nad Al₂O₃. Ograniczona zawartość CaO, FeO, MnO i MgO nie stanowi cechy ujemnej; działają one przyspieszająco w procesie wypalania na przemianę kwarcu w trydymit, który jest najbardziej pożądaną fazą wyrobu krzemionkowego. W przypadku zbyt małej ich zawartości bywają wprowadzane do masy przed formowaniem wyrobów.

3. Gęstość 2,64-2,66 g/cm³.

4. Twardość powinna zbliżać się do 7 w skali Mohsa. W ZSRR wyróżnia się cztery gatunki kwarcytów w zależności od zachowania się podczas rozdrabniania: kwarcyty bardzo twarde, kwarcyty twarde, kwarcyty średnio twarde i kwarcyty miękkie, najpodatniejsze do mielenia. Ten podział jest ważny ze względu na zużywanie się urządzeń mielących i zużycie energii podczas przygotowania masy.

5. Ze względu na porowatość względną wyróżnia się cztery sortymenty kwarcytów:

Kwarcyty:	bardzo zwarte	porowatość względna	< 1,2%
	zwarte	"	1,2- 4,0%
	porowate	"	4,0-10,0%
	bardzo porowate	"	>10,0%

Za wartościowe uważa się kwarcyty, których porowatość względna jest mniejsza niż 7,5%. Kwarcyty o porowatości po wypaleniu w 1460°C > 10% oraz niezachowujące zwartości struktury nie mogą być użyte do produkcji krzemionkowych materiałów ogniotrwałych.

6. Ogniotrwałość kwarcytów jest wyższa niż 173 sP, niekiedy nawet 177 sP.

7. Najkorzystniejsze są odmiany kwarcytów zasobne w spoiwo oraz zawierające małe ziarna kwarcu. Niekorzystne są natomiast duże jego osobniki, zwłaszcza gdy są niedokładnie powiązane spoiwem. Z tego względu niezbędne dla technologii jest rozeznanie struktury surowca w badaniach mikroskopowych i ustalenie rodzaju spoiwa (skrytokrystaliczne, bezpostaciowe itp.). Dokonuje się też pomiaru wielkości ziarn kwarcu.

8. W kwarcytach dobrej jakości przemiany polimorficzne SiO₂ nie zachodzą zbyt szybko. Nie powinny one powodować zbyt dużych zmian objętości (rośnięcie kwarcytu), a po ochłodzeniu podatności do kruszenia się. W zależności od szybkości przemian polimorficznych SiO₂ wyróżnia się odmiany kwarcytów (tab. 64). Do produkcji krzemionkowych materiałów ogniotrwałych używa się kwarcytów wolno i średnio przemieniających się. Kwarcyty szybko przemieniające się mogą być wykorzystywane jako domieszka.

Tab. 64. Odmiany kwarcytów wyróżniane ze względu na szybkość przemian podczas ogrzewania (Z. Tokarski 1960)

Odmiany	Gęstość po wypaleniu przez 1 h, w 1460°C g/cm ³
Bardzo wolno przemieniające się	> 2,50
Wolno przemieniające się	2,50 – 2,45
Średnio przemieniające się	2,45 – 2,40
Szybko przemieniające się	< 2,40

W przyrodzie stosunkowo często występują skały krzemionkowe i kwarcowe odpowiadające poszczególnym wymaganiom. Przemysłową wartość mają jednak tylko te, które spełniają wszystkie warunki, a także te, które wykazały przydatność dla określonej technologii w wyniku próby wykonanej w skali przemysłowej. Rozpoznanie złoża kwarcytu dla przemysłu materiałów ogniotrwałych jest trudnym zadaniem.

Najważniejszymi rejonami występowania złóż kwarcytów przydatnych dla przemysłu materiałów ogniotrwałych w Polsce są:

- okolice Bolesławca na Dolnym Śląsku (Milików, Kleszczowa, Kliczków, Parzyce), których zasoby pozostałe po odstąpieniu od wybierania wynoszą jeszcze 1 215 000 t. W okresie powojennym pozyskiwano tutaj najlepsze surowce tego typu w Polsce.

- Góry Świętokrzyskie z licznymi wychodniami i łomami w okolicach Bielin, Bukowej Góry, Wojtkowej Góry, Świniej Góry i in. Rozpoznano tu 6 złóż kwarcytów przydatnych do produkcji krzemionkowych materiałów ogniotrwałych o łącznych zasobach rozpoznanych 20 793 000 t (1985 r.), a wydobyte skoncentrowano na złożu Bukowa Góra I, z którego w 1985 r. uzyskano 256 000 t kwarcytu.

Nadto kwarcyty tworzą mniejsze nieeksploatowane występowania, np. w okolicy Strzelina, Gryfowa Śląskiego, Ostrzeszowa w województwie kaliskim.

Ze względu na jakość surowca najcenniejsze są liczne, jakkolwiek niewielkie, złoża bolesławieckie (Parzyce, Kleszczowa i in.). Są to sedymenty rzeczne i jeziorne wieku trzeciorzędowego, na które składają się głównie piaski, żwirki i żwiry o różnej wielkości ziarn i o różnym stopniu wysortowania. Część z nich to piaski szklarskie. Odprowadzeniu innych, poza SiO₂, składników tego osadu sprzyjał ciepły klimat oraz obfitość wód jeziornych zasobnych w produkty rozkładu roślin, których resztki stanowią współwystępujące węgle brunatne. Ich pH było niskie i sprzyjało odprowadzeniu żelaza, manganu, wapnia i magnezu oraz alkaliów. W tych warunkach doszło też do utworzenia kwarcytów, które tworzą wiele odmian od słabo spojonych piaskowców po skały zlewne z bardzo obfitym skrytokrystalicznym spoiwem. Spotyka się tam ławice bardzo wolno i wolno przemieniających się cementowych i ziarnistych kwarcytów, którym towarzyszą mniej wartościowe surowce Grubiej ziarniste i bezwartościowe skały bardzo porowate o skąnym spoiwie. O jakości niektórych odmian informuje tabela 65. Dla przemysłu materiałów ogniotrwałych wybierano z tych złóż odmiany, których ogniotrwałość wynosiła 173-175 sP. Produkowano z nich również kwarcyt mielony używany jako składnik mas ogniotrwałych dla elektrycznych pieców indukcyjnych o uziarnieniach: 0-1, 0-2, 2-4 i 4-8 mm.

Tab. 65. Własności niektórych kwarcytów bolesławieckich (J. Pokusa 1971, T. Ostrowski 1972)

Kwarcyt	Złoże	Kleszczowa	Kliczków (kop. „Edek”)	Nawojów
		cementowy	zlepińcowy	cementowy
Skład chemiczny:				
SiO ₂	% wag.	98,94	99,41	98,5
Al ₂ O ₃	% wag.	0,27	0,23	0,4
Fe ₂ O ₃	% wag.	0,06	0,04	0,5
Gęstość:				
— w stanie surowym	g/cm ³	2,65	2,64	2,65
— po wypaleniu w 1460°C	g/cm ³	2,50	2,54	2,44
Porowatość otwarta:				
— w stanie surowym	%	1,2	2,6	1,9
— po wypaleniu w 1460°C	%	6,3	10,2	9,2

Jako składnik krzemionkowych zapraw kwasoodpornych używana jest również mączka uzyskiwana przez rozdrobnienie piasku kwarcowego, andezytu i drogą przeróbki naturalnych mułków kwarcowych. Wyróżnia się trzy ich odmiany: mączki uzyskiwane przez zmielenie surowców mineralnych, z dodatkiem fluorokrzemianu sodowego i z dodatkiem fluorokrzemianu potasowego.

Wśród zdiagnozowanych skał osadowych kambru Gór Świętokrzyskich występują piaskowce kwarcytowe, tworząc serię o grubości około 200 m, przedzieloną łupkami ilastymi, piaszczystymi i szarogłazami. Na zachodzie (Wiśniówka koło Zagnańska, Masłów, Mąchocice) wyróżnia się dwa ich pakiety, które ku wschodowi łączą się i tworzą grzbiety centralnej i wschodniej części Łysogór. Urabiane są m.in. w łomie koło Wiśniówki, który dostarcza piaskowców kwarcytowych o spoiwie regeneracyjnym. W 1975 r. na szeroką skalę rozpoczęto eksploatację dewońskich piaskowców kwarcytowych ze złoża Bukowa Góra w Łącznej koło Kielc. Będzie ono przez kilkanaście lat podstawową bazą surowcową krajowego przemysłu krzemionkowych materiałów ogniotrwałych. Piaskowce kwarcytowe występują również w pasmach: Zgórskim, Poślowickim, Dymińskim, Cisowskim, Orłowińskim oraz w okolicy Klimontowa. Wyróżniają się wytrzymałością na ściskanie, która przekracza 225 MPa. Otwarty pozostaje problem, który polega na opracowaniu i wdrożeniu technologii produkcji wyrobów krzemionkowych wysokiej jakości z kwarcytów świętokrzyskich (tab. 66). Jest on rozwiązywany od przeszło pół wieku. Pierwsze interesujące wyniki uzyskano przed II wojną światową z kwarcytów występujących na Świniej Górze koło Kielc. Złoże to było eksploatowane przez przemysł materiałów ogniotrwałych. Od 1955 r. weszło w skład rezerwatu leśnego; Wybieranie kwarcytu zawieszono.

Tab. 66. Właściwości niektórych kwarcytów świętokrzyskich
(J. Pokusa 1971, T. Ostrowski, M. Drożdż 1963 i in.)

Właściwości	Złoże				
	Bukowa Góra	Wiśniówka	Wierzejska Góra	Wojtkowa Góra	Biskupie Doły
Skład chemiczny:					
SiO ₂ % wag.	99,07	97,51	96,7 – 98,9	97,6 – 98,0	98,8
Al ₂ O ₃ % wag.	0,38	1,60	0,5 – 1,5 ¹	0,9 – 1,1 ¹	0,7
Fe ₂ O ₃ % wag.	0,08	0,13	0,3 – 0,6	0,4 – 0,8	0,2
Gęstość:					
– w stanie surowym g/cm ³	2,65	2,65	2,66	2,65	2,65
– po wypaleniu g/cm ³	2,53	2,48	2,52	2,50	2,56
Porowatość otwarta:					
– w stanie surowym %	2,0	1,0	1,3 – 1,6	2,2	4,0
– po wypaleniu %	10,1	8,2	8,0	9,7	10,0

¹Al₂O₃ + TiO₂

Góry Świętokrzyskie to baza surowcowa kwarcytowego kamienia łamanego i kruszywa do budowy dróg i nawierzchni kolejowych oraz kruszywa do betonu. Mała część z nich odpowiada warunkom, jakie stawia przemysł krzemionkowych materiałów ogniotrwałych.

W południowej części województwa kaliskiego w okolicy Ostrzeszowa i Parzynowa, także bardziej ku zachodowi występują kwarcyty wolno przemieniające się. Są to skały osadowe

o naturze podobnej do kwarcytów bolesławieckich. Daleko posunięta diageniza nadała osadom piaszczystem charakter bardzo zasobnych w SiO₂ piaskowców lub pseudozlepieńców kwarcytowych. Krzemionka cementująca osad pochodzi z okrzemek, które osadziły się wraz z towarzyszącymi piaskowcom osadami ilastymi. Taka geneza spoiwa krzemionkowego wyróżnia je w porównaniu z kwarcytami bolesławieckimi pod względem własności technologicznych. Są to wysokiej jakości kwarcyty cementowe o bardzo obfitym spoiwie. W latach 1935-1939 były eksploatowane początkowo metodą odkrywkową, a następnie – podziemną. W 1939 r. koszt wydobycia 16-krotnie przewyższał cenę kwarcytów ze Świniej Góry koło Kielc. Pogarszające się wraz z głębokością warunki geologiczno-górnice (dopływ wody do wyrobisk), spowodowały odstąpienie od ich wybierania.

Aktualnie w Polsce do produkcji krzemionkowych materiałów ogniotrwałych stosuje się też importowane ze Związku Radzieckiego kwarcyty ze złoża Owruż nad Prypecią.

Czechosłowacka norma ČSN 72 1230 określa wymagania stawiane surowcom krzemionkowym przeznaczonym do wyrobu krzemionkowych materiałów ogniotrwałych, żelazokrzemu i krzemu metalicznego (tab. 67). Wyróżnia:

- K1 - kwarcyty bezpostaciowe, np. ze złoża Kamenna Woda;
- K2, K3 - słowackie limnokwarcyty, np. ze złoża Sobov;
- K4 - surowce przeznaczone do produkcji żelazokrzemu i krzemu metalicznego;
- K5, K6 i K7 - kwarcyty przekryształizowane do wyrobu krzemionkowych materiałów ogniotrwałych.

Tab. 67. Surowce krzemionkowe do wyrobu krzemionkowych materiałów ogniotrwałych, żelazokrzemu i krzemu (ČSN 72 1230)

Cecha		Gatunek						
		K1	K2	K3	K4	K5	K6	K7
Zawartość:								
SiO ₂	min. %	96,5	97,5	96,5	98,5	97,5	97,0	96,0
Al ₂ O ₃	maks. %	1,5	0,5	0,9	0,3	0,7	0,8	1,5
Fe ₂ O ₃	maks. %	0,6	1,3	1,7	0,2	0,8	1,1	1,5
TiO ₂	maks. %	nie normuje się			0,10	nie normuje się		
CaO	maks. %	nie normuje się			0,20	0,10	nie normuje się	
P ₂ O ₅	maks. %	nie normuje się			0,03	0,04	0,04	0,05
Ogniotrwałość								
zwykła	min. sP	173/175	173/175	173	n.n.	173	171/173	171
Masa pojedynczego kawałka	maks. kg	20	20	20	nie normuje się			
Wielkość ziarn	mm	nie normuje się			40–125			
Zawartość ziarn < 40 μm	maks. %	nie normuje się			5	5	8	13

Kwarcyty słodkowodne (limnokwarcyty)

Są to skały zbudowane z krzemionki bezpostaciowej, chalcedonu i kwarcu w zmiennych stosunkach; porowate lub komórkowe. Ich występowanie jest związane z młodszymi utworami geologicznymi, np. trzeciorzędowymi. Wybierane są na potrzeby przemysłowe w Basenie Paryskim i w Nadrenii. Nie znane w Polsce.

Chalcedonity i rogowce

Nazwa chalcedonit dotyczy skały zbudowanej głównie z chalcedonu wykrystalizowanego z krzemionki tworzącej szkielety organizmów, np. gąbek, radiolari i innych (chalcedonity spongiolitowe, radiolarytowe i in.). Zawierają domieszki kwarcu, opalu, wodorotlenków żelaza, minerałów ilastych i in.

Chalcedonity spongiolitowe (tab. 68) odsłaniają się nad Pilicą w pobliżu Inowłódza, Teofilowa i Luboczy. Tworzą ławice przewarstwiające się z piaskami, mułkami i pelitem kwarcowym. Łączna ich miąższość sięga kilkunastu metrów. Sedymentacja osadu następowała w płytkim morzu, którego woda była wzbogacona w SiO₂, w następstwie intensywnego wietrzenia skał na pobliskim lądzie. Mlecznobiałe, częściej jednak niebieskawe. W dotyku szorstkie, o przełamie nierównym lub muszlowym, kawerniste.

Tab. 68. Skład chemiczny chalcedonitów spongiolitowych z rejonu Tomaszowa Mazowieckiego (J. Pokusa 1971 i in.)

Składniki	Teofilów k/Inowłódza (T. Ratajczak, P. Wyszomirski 1991)	Lubocz (J. Pokusa 1971)
	% wag.	
SiO ₂	94,35 – 99,54	98,40
Al ₂ O ₃	0,40 – 3,69	0,37
Fe ₂ O ₃	0,12 – 0,49	0,12
TiO ₂	0,01 – 0,23	0,09
CaO	0,01 – 0,10	0,08
MgO	0,01 – 0,04	0,03
K ₂ O	0,06 – 0,42	n.o.
Na ₂ O	0,01 – 0,04	n.o.
Strata prażenia	0,89 – 1,28	0,91

n.o. – nie oznaczono

Z technologicznego punktu widzenia jest to surowiec szybko przemieniający się, który może być wykorzystywany jako składnik dodatkowy do produkcji wyrobów krzemionkowych, tj. w mieszaniu z kwarcytami. Tabela 69 podaje wymagania stawiane przez przemysł krzemionkowych materiałów ogniotrwałych. Otrzymane z nich mączki mogą być wykorzystywane jako wypełniacz farb i laierów. Chalcedonit z Teofilowa jest interesującym surowcem do wytwarzania sztucznie barwionych, charakteryzujących się trwałym zabarwieniem w wyniku wypalania w 1000-1250°C, grysów do wykonywania elewacji budowlanych. Aktualnie stosowany jest jedynie do produkcji kruszywa do betonu.

Pokrewne chalcedonitom skały krzemionkowe, określane nazwą rogowce (spongiolity) np. rogowce mikuszowickie, znane są w Karpatach fliszowych, np. w okolicy Myślenic. Tworzą cienkie wkładki niebieskie, ciemnoszare, a wyjątkowo białe. Są to schalcedonityzowane osady krzemionkowych szczątków zwierzęcych. Rogowce mikuszowickie zawierają około 50% krzemionkowych igieł gąbek. Chalcedon stanowi rzędu 95% ich masy. Nie są wykorzystywane wobec zbyt małej ilości w miejscach występowania oraz trudności technicznych, wynikających z budowy geologicznej fliszu karpackiego.

Krzemienie (*flint, sileks*)

Krzemienie są to конкреcje krzemionkowe kształtu owalnego lub nieregularnego o konturach wyraźnie zaznaczonych w stosunku do skały otaczającej, od której różnią się barwą. Pokrewne krzemieniom *cherty* (czerty) mają natomiast kontury niewyraźne i są barwy zbliżonej

Tab. 69. Chalcedonyt spongiolitowy z Teofilowa dla przemysłu materiałów ogniotrwałych (BN-67/6761-07)

Wymagania		Gatunek	
		Ch1	Ch2
Zawartość:			
SiO ₂	min. %	97,5	96,0
Al ₂ O ₃ + TiO ₂ + alkalia	maks. %	1,0	1,2
Strata prażenia	maks. %	1,2	1,5
Porowatość otwarta	maks. %	7	15
Gęstość po wypaleniu w 1460°C	g/cm ³	2,32	2,40
Uziarnienie:			
chalcedonit sortowany, nieplukany	mm	50–250	
chalcedonit rozdrobniony i plukany	mm	10–150	

do skały otaczającej, przy czym składniki ich i skały wzajemnie się przenikają. Cherty nie mają wartości surowcowej. Krzemienie występują głównie w wapieniach, kredzie, marglach, opokach, rzadziej w dolomitach i skałach mułkowo-ilastych. Ich głównymi składnikami są: chalcedon, autigeniczny kwarc, rzadziej opal, w którym stwierdza się obecność cristobalitu. W krzemieniach sporadycznie spotyka się igły gąbek lub resztki innych organizmów krzemionkowych. Pospolite są domieszki węglanów, głównie kalcytu, wodorotlenku żelaza, pirytu oraz substancji bitumicznych. Zawierają ponad 90% SiO₂. Odporne na wietrzenie przechodzą do osadów żwirowych. Najobficiej występują w węglanowych skałach wieku jurajskiego i kredowego. Są pozyskiwane ze żwirowisk lądowych oraz przybrzeżnych morskich, a także są oddzielane przy urabianiu skał węglanowych. Skład chemiczny krzemieni jest zmienny w szerokich granicach (tab. 70).

Tab. 70. Skład chemiczny krzemieni zagranicznych

Składniki	Producent			
	ZSRR (Ukraina)	Belgia	Francja	Dania
	% wag.			
SiO ₂	86,0 – 95,6	68,7 – 96,0	98,2	99,3
Al ₂ O ₃	0,55 – 1,10	0,55 – 1,22	0,25	0,20
Fe ₂ O ₃	0,30 – 2,47	0,50 – 1,28	0,05	0,09
CaO	0,36 – 6,05	ślady – 15,70	0,50	.
MgO	0,11 – 0,38	.	0,20	.
Na ₂ O	.	0,26 – 0,29	.	.
SO ₃	.	.	0,24	.
CO ₂	.	ślady – 12,0	.	.
Strata prażenia	0,46 – 6,50	0,80	0,52	0,35

Krzemienie są mielone w stanie naturalnym lub po skalcynowaniu i wykorzystywane w przemyśle ceramiki szlachetnej, szklarskim, do wyrobu farb ceramicznych (smalta kobaltowa). Ponadto w przemyśle ceramicznym, farmaceutycznym i kosmetycznym są stosowane do

wykonywania okładzin młynów kulowych, a jego kulaki jako mielniki. W ZSRR używa się kształtek krzemionych o wymiarach:

140 x 100 x 80 mm

180 x 100 x 80 mm

220 x 120 x 80 mm

i masie 1-3 kg. W Stanach Zjednoczonych są natomiast produkowane kształtki krzemienne o wymiarach:

długość 150 – 225 mm

szerokość 100 – 125 mm

grubość 50 – 100 mm.

Krzemienie przeznaczone do wyrobu tych płytek powinny być wolne od spękań, twarde i zwarte, jednorodne i podatne do obróbki kamieniarskiej. Nie mogą zawierać fragmentów miękkich oraz pustek. W ZSRR do tego celu wykorzystuje się surowiec o następującym składzie chemicznym:

SiO ₂	przynajmniej	86,0%
Fe ₂ O ₃	nie więcej niż	1,5%
Al ₂ O ₃	nie więcej niż	2,7%
CaO	nie więcej niż	6,2%
Strata prażenia	nie więcej niż	6,3%

który charakteryzuje się dobrymi parametrami mechanicznymi (mała ścieralność, wysoka wytrzymałość na ściskanie i uderzanie).

Od kul krzemionych do młynów – kulaków wymaga się, aby miały kształt owalny i średnicę 60-100 mm. Są sortowane na kilka klas według wielkości. Przykładowo można wskazać, że radziecki przemysł ceramiki szlachetnej i przemysł szklarski wymagają dostawy kul krzemionych, których analiza wykazuje zawartość co najmniej 96-98% SiO₂, nie więcej niż 0,25-0,68% Fe₂O₃ przy zawartości CaO nie większej niż 0,95-2,64%.

Przemysł materiałów ściernych wymaga dostawy surowca czystego, bez większego okorowania zasobnego w kalcyt, które jest znacznie miększe od treści kongrecji krzemionych. Krzemienie te są mielone na ścierniwa sypkie, także nanoszone na podkład płócienny lub papierowy (krzemienne papiery ściernie = flintowe papiery ściernie). Dawniej krzemienie były stosowane w przemyśle szklarskim, emalierskim, krzemionkowych wyrobów ogniotrwałych, także jako środek do schudzania mas porcelanowych i fajansowych. Wskutek rozwoju technologii innych surowców ich rola zmniejszyła się w tych działach przemysłu ceramicznego.

W Polsce krzemienie występują w węglanowych skałach osadowych różnego wieku geologicznego. Najłatwiej dostępne są na wychodniach wapieni jurajskich i kredowych, odsłaniających się na Lubelszczyźnie, w północnym obrzeżeniu Gór Świętokrzyskich i w Jurze Krakowskiej. Znajdowane są także duże ich ilości w zwirowiskach i kotłach krasowych. Wśród skał wapiennych tworzą odosobnione kongrecje, o wymiarach do 30 cm (na ogół są znacznie mniejsze), a także większe lub mniejsze ciągłe wkładki między poszczególnymi warstwami. Często są pokryte białą korą o grubości sięgającej 1-2 cm. Tabela 71 podaje skład chemiczny niektórych krzemieni krajowych.

Zużycie krzemieni na świecie jest oceniane na około 100 000 t/r. Orientacyjne zapotrzebowanie Polski wynosi około 3 000-4 000 t/r. Potrzeby krajowe na kształtki krzemienne i częściowo kule pokrywane są importem. Te ostatnie są uzyskiwane jako koprodukt* przy eksploatacji wapieni (Zakrzówek w Krakowie); wielkość produkcji nie pokrywa jednak potrzeb krajowego przemysłu.

Badania porównawcze cech fizycznych niektórych naszych krzemieni w porównaniu z wysokiej klasy materiałem duńskim wykazały, że mają one większą nasiąkliwość (0,54-1,17

* Ostatnio powszechnie stosowane określenie współproduktu (produktu równorzędnego, *ang. co-product*)

Tab. 71. Skład chemiczny krzemieni krajowych (J. Stawin 1970)

Składniki	Miejscowość				
	Zakrzówek	Kutery	Zawały	Zabierzów	Krzemionki Opatowskie
	% wag.				
SiO ₂	97,91	94,2 – 96,5	93,1 – 95,8	96,4 – 97,5	96,50 – 96,70
Al ₂ O ₃	0,59	0,09 – 1,43	0,62 – 1,63	0,15 – 0,17	n.o.
Fe ₂ O ₃	0,07	0,71 – 1,75	1,93 – 3,00	0,40 – 0,65	0,32 – 0,46
CaO	0,03	0,30 – 0,88	ślady – 0,30	0,33 – 0,59	0,38 – 0,46
MgO	0,13	ślady – 0,54	ślady – 0,19	n.o.	n.o.
Strata prażenia	1,14	0,06 – 1,90	1,01 – 1,60	n.o.	1,04 – 1,50

n.o. – nie oznaczono

wobec 0,16%), mniejszą wytrzymałość na ściskanie (96-103 wobec 132 MPa) oraz nieco większą ścieralność, natomiast ich mikrotwardość tylko nieznacznie ustępuje materiałowi duńskiemu. Wskazuje to na możliwość wykorzystania ich w przemyśle materiałów ściernych, a zapewne także w produkcji kształtek i kul.

W Krzemionkach Opatowskich koło Ostrowca Świętokrzyskiego znane są rozległe wyrobiska najstarszych kopalń krzemienia w Polsce, czynnych przed 3 500-1 600 r. p.n.e. Warstwy zasobne w krzemienie pasiaste eksploatowano wyrobiskami filarowymi z podsadzką suchą, układaną z wapienia urabianego przy pozyskiwaniu krzemieni. Podobnie dawna, a może nawet jeszcze starsza jest produkcja krzemieni i narzędzi z nich wykonywanych w pobliżu Orońska koło Radomia.

Ziemia okrzemkowa, diatomit, moler

Ziemia okrzemkowa i diatomit zawierają opalowe szkielety okrzemek. Opal ten łatwo przekształca się w chalcedon lub kwarc. Zawierają też podrzędne ilości szkieletów innych organizmów, np. otwornic, i domieszki minerałów ilastych, kalcytu, glaukonitu i in. Ich analizy chemiczne wykazują często zawartość ponad 80% SiO₂, jednak bywa ona znacznie mniejsza. Typowy dobry gatunek ziemi okrzemkowej (diatomitu) charakteryzuje się poniższymi parametrami:

SiO ₂	85,3%
Al ₂ O ₃	5,4%
Fe ₂ O ₃	1,1%
CaCO ₃	1,1%
Wilgotność	5,6%
T _{tp}	1715°C
Gęstość pozorna (nasykowa)	0,8-1,2 g/cm ³

Określenie skały nazwą ziemia okrzemkowa lub diatomit wymaga stwierdzenia pod mikroskopem obecności okrzemek. Sam wynik analizy chemicznej łącznie z rozpuszczalnością SiO₂, oraz porowatość, mała gęstość pozorna itp. nie uzasadniają takiego określenia. Znane są skały krzemionkowe bardzo porowate, które nie mają nic wspólnego z ziemią okrzemkową czy diatomitem. Ziemia okrzemkowa jest biaława, żółtawa lub szarawa, bardzo porowata, lekka, miękka i pylista w dotyku. Diatomity są zwarte. Najstarsze skały osadowe morskie zasobne w okrzemki znane są z utworów kredowych. Powstawały jeszcze dawniej, ale wobec tendencji opalu do przekształcania w chalcedon uległy diagenecie zacierającej ich pierwotny

charakter. Większość skał krzemkowych wykazuje związek z bentonitami i skałami zeolitowymi, tj. z produktami przeobrażenia wulkanicznego materiału piroklastycznego.

Duża porowatość oraz małe wymiary pustek w szkieletach krzemek są przyczyną wielkiej chłonności ziemi krzemkowej, dlatego znajduje ona szerokie zastosowanie w przemyśle chemicznym jako adsorbent i nośnik katalizatorów. Porowatość powoduje jej małe przewodnictwo cieplne. Pozwala to na stosowanie w stanie luźnym lub w wyrobach ceramicznych jako ciepłych materiałów izolacyjnych.

Reprezentantem skał przejściowych między ziemią krzemkową a skałami ilastymi zawierającymi domieszkę pyłu wulkanicznego, niekiedy także frakcji nieco grubszych, jest moler, eksploatowany na duńskich wyspach Mors i Limf oraz koło Hollertrup w Jutlandii. Zarobiony wodą daje się formować, a po wypaleniu dostarcza lekkich, porowatych wyrobów termoizolacyjnych. Wypalony moler stanowi też lekkie kruszywo ceramiczne do betonu. Kruszony diatomit i inne porowate skały krzemionkowe, np. spongiolity, radiolaryty, ziemie krzemionkowe (opoki lekkie), gezy odwapnione itp., używane jako kruszywo do betonu, są w Polsce określane nazwą krzemoporyt.

Ceny ziem krzemkowych podano w tabeli 72.

Tab. 72. Ceny surowców krzemionkowych¹

Wyszczególnienie	Kraj	Cena	Styczeń 1981 r.
Mączka kwarcowa 98–99,7% SiO ₂			
loco producent			
120 mesh	UK ²	GBP/t	22
300 mesh	UK	GBP/t	26
mikronizowane < 10 μm	UK	GBP/t	61
Ziemia krzemkowa			
<i>Kieselguhr</i> ³ algierski	CIF UK	GBP/t	46–52
Diatomit kalcynowany	CIF UK	GBP/t	260–270
Diatomit silnie kalcynowany, nadtopiony, filtracyjny	CIF UK	GBP/t	265–300
Trypla/trypoli loco producent:			
biała, 200 mesh		USD/1b	2,75
różowa, Rogers, Ark. mielona		USD/1b	2,90
– sortowana powietrznie mielona		USD/1b	3,15
Krzemionka bezpostaciowa			
200 mesh loco producent	USA		
90–95% SiO ₂		USD/sht	56
99,5% SiO ₂		USD/sht	80,72
mikronizowana < 10 μm		USD/sht	37,50

¹ W tabelach podane są ceny w określonym przekroju czasowym dla ogólnej orientacji w ich proporcji. Wykazują one ustawiczne zmiany. Dla potrzeb rachunku ekonomicznego produkcji i zbytu surowców muszą być bieżąco śledzone ich notowania giełdowe, które są podawane m.in. przez Chemical Marketing Reporter wydawany przez Schnell Publishing Co. Inc. w Nowym Jorku. Jest on dostępny w czytelnicy Polskiej Izby Handlu Zagranicznego (Warszawa, ul. Trębacka 4).

² United Kingdom – Zjednoczone Królestwo (Wielka Brytania); skrót UK jest powszechnie używany w notowaniach giełdowych, także dla oznaczenia Wielkiej Brytanii jako producenta towarów.

³ Powszechnie stosowana nazwa handlowa dla ziemi diatomitowej, tj. słabo związłej odmiany diatomitu.

Surowcami pokrewnymi ziemi okrzemkowej są diatomity. Głównym ich składnikiem jest substancja opalowa, a wartość surowcowa w równej mierze zależy od składu chemicznego i przestrzennego wykształcenia opalu. Od tego bowiem zależy porowatość i powierzchnia wewnętrzna, a zatem zdolności sorpcyjne i izolacyjne. W przemyśle ceramicznym surowce te odgrywają rolę mniejszą niż piaskowce czy kwarcyty. Niektóre jednak specyficzne właściwości czynią je niezbędnymi w różnych gałęziach techniki. Diatomity poza zastosowaniem jako krzemoporyt są używane jako sorbent substancji koloidalnych i filtrat drobnodispersyjnych domieszek mechanicznych, np. mineralnych i organicznych zanieczyszczeń tłuszczów, smół itp. Niektóre z nich są surowcami przemysłu materiałów ściernych, zwłaszcza środków do polerowania metali kolorowych i lekkich.

W przemyśle budowlanych materiałów wiążących ziemia okrzemkowa, zwłaszcza diatomity, bywają stosowane jako aktywne dodatki mineralne do cementu. Używane są też jako składniki mas azbestowych i azbestowo-cementowych stosowanych do produkcji materiałów termoizolacyjnych.

W 1955 r. odkryto złożę kopalin diatomitowych na obszarze synkliny Leszczawki, rozciągające się wąskim pasem o długości 20 km na południowy zachód od Przemyśla. Diatomity o dobrych właściwościach surowcowych występują w miejscowości Leszczawka, Jaworowice, Kuźmina. Później odkryto je w Borku Nowym, Futomie i Hermanowej. Złożę ma charakter pokładowy lub pokładowo-soczewkowy. Diatomity karpackie charakteryzują się znaczną mikroporowatością (17-48%) związaną z obecnością do 50% okrzemek. Obok nich występują igły gąbek, szczątki radiolarii i niewielkie ilości kwarcu detrytycznego. Mineralom krzemionkowym towarzyszy illit, glaukonit i chloryt. Skład chemiczny diatomitów przykładowo podaje tabela 73. Mogą znaleźć szerokie zastosowanie do produkcji betonów i cegieł termalitowych. Stwierdzono ich przydatność jako nośnika substancji chemicznych do zwalczania szkodników roślin, do oczyszczania ścieków, pochłaniania olejów i smarów, a także do produkcji wyrobów izolacyjnych żaroodpornych pracujących do 900°C. W tym zakresie diatomit powinien charakteryzować się gęstością pozorną 0,84-1,35 g/cm³ i ogniotrwałością zwykłą 150-163 sP.

Tab. 73. Przykładowa analiza chemiczna diatomitu z Leszczawki (J. Kotlarczyk, B. Kawalec 1966)

Składnik	Zawartość w % wag.	Składnik	Zawartość w % wag.
SiO ₂	81,54	MgO	0,73
Al ₂ O ₃	7,99	K ₂ O	0,92
Fe ₂ O ₃	1,79	Na ₂ O	0,10
CaO	0,41	str. praż.	6,89

Ogólne zasoby karpackich skał diatomitowych ocenia się na około 100 mln t. Dotychczas ustalono zasoby tylko ich części. Pomyślnie wyniki prób technologicznych umożliwiły uzyskanie w 1979 r. partii pilotowej 3 500 t.

Norma ASTM D 604-42 (1975) wyróżnia dwa typy diatomitu przeznaczonego na potrzeby malarskie, różniące się dokładnością przemiału. Ich charakterystyka jest następująca:

składniki rozpuszczalne w HCl	maksimum 3%
wilgotność	maksimum 1%
strata prażenia	maksimum 1%
pozostałość na sicie 45 µm:	
gatunek A (standard)	< 5 – 15%
gatunek B	maksimum 1%.

W budownictwie radzieckim stosuje się kruszywo o charakterystyce podanej w tabeli 74. Diatomity są głównie wykorzystywane jako materiał filtracyjny, szlifierski, polerski, do celów izolacyjnych; także jako nośniki substancji chemicznych i wypełniacze.

Tab. 74. Diatomitowe kruszywo do betonu

Właściwości		Kruszywo do betonu sporządzonego z dodatkiem	
		cementu portlandzkiego	wapna budowlanego
Uziarnienie	mm	5 – 25 i 5 – 40	5 – 25, 0,15 – 25, 5 – 40, 0,15 – 40
Gęstość nasypowa	kg/m ³	600	750
Skład chemiczny			
SiO ₂	min. %	65	65
Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃	maks. %	15	15
CaO + MgO	maks. %	10	10
Strata prażenia	maks. %	8	8

Ziemie krzemkowe i diatomity stanowią szeroką gamę surowców o subtelnie zróżnicowanych cechach technologicznych. Brak jest jednolitych kryteriów nieodzownych przy zestawianiu statystyki produkcji i określaniu struktury ich zużycia. US Bureau of Mines podaje, że w 1983 r. na świecie wydobyto około 1 300 000 t różnych ich gatunków. Zużycie w Stanach Zjednoczonych określono na około 435 000 t. W Polsce, w okolicy Leszczawki wyprodukowano zaledwie 7 000 t. Surowiec ten odpowiada wymaganiom kilku gałęzi przemysłu, m.in. nadaje się do produkcji wyrobów termalitowych oraz zasypek termoizolacyjnych do pieców hutniczych i innych. Na przeszkodzie w rozwoju produkcji i wykorzystywania diatomitów stoi zarówno organizacja selektywnego pozyskiwania asortymentów o ściśle ustalonych parametrach technologicznych, odpowiadających użytkownikom, jak i trudności napotykanne we wdrażaniu nowych surowców w przemyśle.

Ziemia krzemionkowa

Ziemia krzemionkowa jest zbudowana głównie z opalu; cechami fizycznymi przypomina diatomity. Jest to swoisty produkt wietrzenia chemicznego (odwapnienia) skał węglanowych, zwanych opokami, który może zachowywać się pod pokrywą innych skał. W takich też warunkach występuje złożo ziemi krzemionkowej eksploatowane w Piotrowicach koło Zawichostu nad Wisłą. O składzie chemicznym ziemi krzemionkowej informuje tabela 75.

Tab. 75. Skład chemiczny ziemi krzemionkowej (H. Bareja, M. Ruśkiewicz 1972)

Składniki	Złoże			
	Piotrowice	Lechówka	Dąbrówka Czostkowska	Góra Puławska
	% wag.			
SiO	87,82	74,30	86,77	80,95
R ₂ O ₃	6,78	15,56	7,39	16,00
Fe ₂ O ₃	2,94	4,87	2,06	5,80
CaO	1,42	3,62	1,07	0,34
MgO	0,43	1,43	0,72	0,60

Ziemia krzemionkowa zwana również opoką lekką, opoką odwapnioną, lechowitem lub martwicą krzemionkową (nieprawidłowa nazwa) jest specyficznym surowcem mineralnym. Dotychczas nie rozwiązano w pełni technologii produkcji tego surowca, jakkolwiek posiadamy jego złoża w Piotrowicach i Dąbrówce na obrzeżeniu Gór Świętokrzyskich oraz w Lechówce na Wyżynie Lubelskiej. Łączne rozpoznane zasoby geologiczne 4 złóż wynoszą 2 167 000 t przy produkcji rocznej 10 000 t, uzyskanej w 1985 r. ze złoża w Piotrowicach. Występowania ziemi krzemionkowej są też znane na Wyżynie Lubelskiej.

Ziemia krzemionkowa jest wykorzystywana w przemyśle ceramicznym, w ograniczonym zakresie do produkcji materiałów termoizolacyjnych. Może znaleźć szersze zastosowanie jako dodatek aktywny do cementów, do zapraw kwasoodpornych, także jako lekkie kruszywo naturalne do betonów używanych w budownictwie mieszkaniowym i specjalnym, np. w chłodnictwie.

Tabela 76 podaje wymagania stawiane mielonej ziemi krzemionkowej. Łagodniejsze nieco kryteria przyjęła spółdzielczość pracy, która dopuściła, w przypadku ziemi krzemionkowej używanej do produkcji wyrobów izolacyjnych, zawartość ($Al_2O_3 + Fe_2O_3$) do 10%, a gęstość nasypową do 700 kg/m^3 .

Tab. 76. Mielona ziemia krzemionkowa (BN-70/0566-01)

Własności	Gatunek			
	82	80		78
		I	II	
Zawartość w próbce suchej:				
SiO ₂ min. %	82	80	80	78
R ₂ O ₃ maks. %	6	7	7	7
w tym Fe ₂ O ₃ maks. %	2,5	3	3	2,5
CaO maks. %	3	5	5	5
MgO maks. %	0,5	1	1	1
Strata prażenia maks. %	5	nie normuje się		7
Gęstość nasypowa maks. kg/m ³	380	450	450	440
Uziarnienie:				
pozostałość na sicie 0,077 mm maks. %	2	3	10	nie normuje się
przechodzi przez sito 0,10 mm min. %		nie normuje się		100

Gezy odwapnione

Gezy odwapnione są skałami chemicznie i genetycznie odpowiadającymi ziemi krzemionkowej z tą różnicą, że zawierają więcej ziarn detrytycznego kwarcu, minerałów ciężkich, także igieł gąbek i innych szczątków większych organizmów. W Polsce występują w województwie lubelskim, np. w okolicy Piotrkowa Lubelskiego (Krzczonów, Boży Dar). Cechą wyróżniającą je od normalnych gez o spoiwie wapiennym jest większa porowatość i mniejsza gęstość pozorna. Badania technologiczne wykazały, że krajowe gezy wieku kredowego znane w okolicy Iłży i Bełzca mogą być wykorzystywane do produkcji cementów jako aktywne dodatki mineralne (substytuty puzzolany). Okazuje się, że wprowadzenie ich w ilości 15% do cementu portlandzkiego marki 35 nie powoduje pogorszenia jego jakości. Stwierdzono ponadto, że możliwe jest dodawanie ich w ilości 15-45% do cementów siarczanowych. Wykorzystywanie takich dodatków zmniejsza energochłonność produkcji cementów portlandzkich.

Łupek kwarcytowy

Rodzimym materiałem ogniotrwałym i surowcem do produkcji mieliwa, z którego wykonuje się masy i zaprawy ogniotrwałe, jest łupek kwarcytowy z Jegłowej koło Strzelina (Dolny Śląsk). Zasoby rozpoznane tego złoża wynoszą około 9 768 000 t. Jest to kopalina unikatowa w skali światowej. Jej złożo występuje wśród serii łupków krystalicznych, otulających strzeliński masyw granitowy. Łupek kwarcytowy jest zbudowany z drobnych ziarn kwarcu, niewielkiej ilości serycytu, oraz nikłych ilości innych minerałów, spośród których uwagę zwracają osobniki czarnego turmalinu. W niektórych częściach złoża pojawia się kwarc żyłowy, a w partiach stropowych gniazda białego kaolinu, z występującymi w nim kryształami górskimi. Tabela 77 podaje ogólną charakterystykę łupku kwarcytowego.

Złożo jest eksploatowane od 1854 r. W 1985 r. uzyskano około 53 000 t. Większe bryły były do 1971 r. obrabiane mechanicznie na kształtki do budowy pieców. Jest dostarczany w formie mielonej przystosowanej do produkcji specjalnych materiałów ogniotrwałych, a zwłaszcza zapraw i mas krzemionkowych oraz szamotowo-krzemionkowych w trzech asortymentach (I, II, III – tab. 78).

Tab. 77. Łupek kwarcytowy z Jegłowej (BN-67/6761-11)

Własności		Gatunek	
		LKS	LKN
Zawartość:			
SiO ₂	min. %	92	88
Al ₂ O ₃ + TiO ₂	maks. %	5	8
Fe ₂ O ₃	maks. %	1	1,3
K ₂ O + Na ₂ O	maks. %	1	1,5
Ogniotrwałość zwykła	min. sP	169	167
Wielkość ziarn	mm	0–250	
Ilość nadziarna	maks. %	10	

Tab. 78. Łupek kwarcowy mielony (BN-67/6762-08)

Cechy		Gatunek LKM	
SiO ₂	min. %	88	
Ogniotrwałość zwykła	min. sP	167	
		Zawartość:	
Uziarnienie	Frakcja główna mm	ziarn 0–0,5 mm min. %	nadziarna maks. %
I	0–0,5	95	5
II	0–1	60	5
III	0–2	50	5

Surowce ilaste

Ogólną nazwą kopaliny ilaste określa się skały zasobne w minerały ilaste, także utwory bogate w słabo rozpowszechnione w przyrodzie krzemiany warstwowo-wstęgowe: pałygorskit (attapulgit). Minerały ilaste występują pospolicie w częściach skorupy ziemskiej objętych procesami wietrzeniowymi. Są to różne pod względem chemicznym i strukturalnym krzemiany warstwowe lub ciała bezpostaciowe, tworzące osobniki o wielkości na ogół mniejszej od 0,02 mm. Pojęcie *minerały ilaste** nie jest zdefiniowane w sensie mineralogicznym. Główną ich cechą jest występowanie wśród plastycznych, niekiedy pęczniejących produktów wietrzenia i w skałach ilastych. Do minerałów ilastych zalicza się następujące grupy:

- kaolinitu: kaolinit $Al_4[(OH)_8|Si_4O_{10}]$ i zbliżone do niego: dickit, haloizyt i hydrohaloizyt, które to ostatnie zawierają drobiny H_2O ;
- hydromik – hydromuskowit $(K, H_3O^+)Al_2[(OH)_2|AlSi_3O_{10}]$ i pokrewny mu illit;
- smektytu (montmorillonit, beidellit, nontronit, wołkonskoit) i saponitu;
- wermikulitu i pałygorskitu (attapulgitu).

Minerały ilaste o strukturach mieszanych są niejednorodne, zwykle zbudowane z pakietów dwóch rodzajów, np. illitowych i smektytowych (struktury I/S). Zalicza się tu także alofany, rentgenograficznie bezpostaciowe składniki gleb i skał ilastych o zmiennym składzie chemicznym $mAl_2O_3 \cdot nSiO_2 \cdot pH_2O$, w których stosunek molowy $SiO_2 : Al_2O_3$ waha się w granicach 0,89-1,99, a stosunek $SiO_2 : H_2O$ może sięgać 1 : 8. Alofany zawierają niekiedy znaczniejsze ilości innych składników.

Identyfikacja minerałów ilastych możliwa jest przy zastosowaniu zespołu metod, na które składają się metody rentgenograficzne, spektroskopowe w podczerwieni, termiczne i in.

Skały ilaste są urozmaiconą grupą na ogół wielomineralnych produktów wietrzenia lub oddziaływania metasomatowego roztworów na starsze skały zasobne w glinokrzemiany, głównie skalenie i miki, pozostającą w miejscu występowania skał macierzystych (np. kaolin) lub osadzoną w innym miejscu w wyniku erozji zwietrzliny, jej transportu wodnego, sedymentacji i diagenety. Ich głównymi składnikami są minerały ilaste. Kaolinit i pokrewny mu dickit mogą powstawać w strefie oddziaływania wód juvenilnych o temperaturze sięgającej 400°C. Obfitość minerałów ilastych w utworach wietrzeniowych wzrasta w niskich temperaturach, a zwłaszcza w warunkach klimatu umiarkowanego. Swoistą ich cechą jest zdolność przebudowy strukturalnej przy zmianie warunków fizycznych i chemicznych środowiska. Przykładowo wskazać można, że w strefie wietrzenia krzemiany pakietowe skał magmowych (miki) przechodzą w hydromiki, wermikulit lub chloryty, dalsza ich degradacja następuje w kierunku smektytów lub kaolinitu. Inna zmiana środowiska powoduje, że przebudowa ta może następować w kierunku odwrotnym. Podobieństwo strukturalne oraz wrażliwość na warunki panujące w środowisku sprzyjają temu, że tylko w przypadku trwale utrzymującej się niezmienności tych warunków mogą tworzyć się większe nagromadzenia minerału ilastego jednego typu, np. kaolinitu w postaci kaolinu czy ilu kaolinitowego. Typowa dla sfery wietrzenia zmienność tych warunków, powodowana zmianami dobowymi i sezonowymi, prowadzi do powstawania minerałów ilastych o strukturach mieszanych oraz skał zawierających mieszaniny minerałów ilastych. Dalszą komplikację stanowi podatność minerałów ilastych na zmiany diagenetyczne, np. świeżo osadzony glaukonit, spotykany również w skałach młodych pod względem geologicznym, cechuje strukturą zbliżoną do montmorillonitu, a odmiany znajdowane w skałach starszych, np. sylurskich, wykazują budowę właściwą illitom.

Silny wpływ na rodzaj powstające go minerału ilastego wywiera chemizm środowiska wietrzeniowego, sedymentacyjnego i diagenetycznego, gdyż:

kaolinit powstaje przy pH około 5 i niższym

* L. Stoch – *Minerały ilaste*. Wyd. Geol. Warszawa 1974.

hydromiki powstają przy pH 5,5-7,8
smektyty powstają przy pH >7,8

Czynniki powodujące zmianę pH mogą być różne. Na przykład zakwaszenie środowiska może być wynikiem oddziaływania ekshalacji wulkanicznych lub gnicia substancji organicznej w czasie przemieniania się jej w torf i węgiel brunatny, a wreszcie rozwoju życia roślin. Każdemu środowisku geologicznemu i każdemu w strefie wietrzenia sialitowego* zespołowi czynników fizycznych i chemicznych odpowiadają swoiste paragenetyczne związki między minerałami ilastymi. W rzadkich przypadkach osiągnięty zostaje końcowy rezultat tych procesów, wyrażający się obecnością tylko jednego z nich. Z tego wynika, że w większości przypadków skały ilaste odznaczają się urozmaiconym składem mineralnym.

Szczególną cechą smektytów, a więc i skał oraz gleb w nie zasobnych, jest obecność kationów wymiennych, tj. takich, które mogą być zastępowane przez inne. Wśród nich pojawiają się składniki odżywcze dla roślin, np. K^+ , NH_4^+ . Tak związany jon amonowy wykazuje trwałość nawet do 400°C, a mimo to jest łatwo wymienialny i przyswajalny przez rośliny. Istnieją również kompleksy organiczno-montmorillonitowe, które podobnie do poprzednich mogą powstawać w warunkach naszego otoczenia, np. w glebach. Mają duże znaczenie dla żyzności gleb. Wykorzystywane są w niektórych technologiach ceramicznych wymagających używania mas plastycznych i lejnych; także przy sporządzaniu odlewniczych mas formierskich z udziałem bentonitu lub łu montmorillonitowego.

Wpływ zmienności warunków fizycznych i chemicznych na tworzenie się minerałów ilastych znajduje odzwierciedlenie w wielkości ziarn. Im częstsze są te zmiany, tym osady ilaste są bardziej drobnoziarniste, a ich składniki wykazują tendencję do tworzenia układów koloidalnych. Dopiero wprowadzenie metod rentgenowskich, termicznych i spektroskopii absorpcyjnej w podczerwieni oraz innych nowoczesnych sposobów badania minerałów umożliwiło rozpoznanie składu mineralnego kopalin i surowców ilastych.

W odniesieniu do większości skał ilastych używane są nazwy: glina, glinka, ił, iłowiec, łupek ilasty (iłołupek). Obecnie utrzymuje się tendencja do stosowania nazwy glina w odniesieniu do osadów ilastych czwartorzędu, nagromadzonych w związku z rozwojem osadów morenowych. Inne surowce bywają określane jako ily z dodatkiem nazwy głównego minerału ilastego, np. ił kaolinitowy. Można zatem ogólnie zdefiniować: ił (glinka) jest to skała utworzona głównie z minerałów ilastych, która może zawierać domieszkę ziarn kwarcu i innych minerałów, a także wodorotlenku żelaza, manganu oraz węglanu wapnia i magnezu; mogą być w niej obecne substancje organiczne, np. resztki roślin. Skały określane nazwą łupek ilasty (iłołupek) są zwykle uwarstwionymi skałami ilasto-mułkowymi.

Rezydualne skały ilaste są produktami wietrzenia na terenach speneplenizowanych. Obok minerałów ilastych, głównie kaolinitu, zawierają odporne na wietrzenie składniki skał macierzystych, głównie kwarc i minerały ciężkie, np. cyrkon, rutil, turmalin. Mogą być produktami działalności metasomatycznej np. wód juvenilnych. Wykazują stopniowe przejścia do skał pierwotnych.

Ze względu na przeważającą zawartość określonego minerału ilastego wyróżnia się:

1) skały zasobne w kaolinit:

kaoliny, ogniotrwałe łupki kaolinitowe (tonsteiny), gliny zasobne w kaolinit (biało wypalające się);

2) ily (gliny) barwnie wypalające się;

3) skały zasobne w smektyty:

bentonity, ily bentonitowe, skały (ily) montmorillonitowe;

* Wietrzenie chemiczne glinokrzemianowych minerałów skałotwórczych, np. skaleni w klimacie umiarkowanym prowadzi do powstania minerałów ilastych, w których obecny jest krzem i glin (silicium – aluminium). Jest ono określane nazwą wietrzenie sialitowe w odróżnieniu od wietrzenia alitowego, którego produkty zawierają wodorotlenki glinu. Jest ono właściwe klimatowi tropikalnemu, w którym powstają lateryty, boksyty itp.

- 4) skały wermikulitowe;
- 5) skały paługorskitowe (attapulgitowe).

Wyróżniane bywają także argility, to jest silnie zdiagenezowane, nieplastyczne pelitowe skały masywne – rzadziej warstwowane zawierające przynajmniej 50% minerałów ilastych lub wodorotlenków Al. Nazwa ta pochodzi z języka francuskiego i stanowi odpowiednik polskiego określenia ił (iłowiec) z tą jednak różnicą, że dopuszcza obecność zarówno minerałów ilastych, jak i wodorotlenków oraz uwodnionych tlenków Al. Obejmuje zatem nie tylko skały ilaste, ilasto-mułkowe, lecz również skały alitowe*, np. boksyty, obok glin zwałowych. Szeroki zakres stosowania nazwy argilit jest niedokładnie sprecyzowany. Metaargilitami bywają określane skały ilaste wykazujące zaawansowaną diagenezę lub nieco zmetamorfizowane.

W Stanach Zjednoczonych wyróżniane są następujące główne gatunki surowców ilastych:

- common clay and shale – pospolite gliny i łupki ilaste wykorzystywane przez przemysł ceramiki budowlanej, przemysł cementowy itp. US Bureau of Mines w 1985 r. oceniało, że światowe ich wydobycie osiąga poziom 400 mln t z czego w USA – około 36 mln t.

Wśród lepszych gatunków surowców ilastych US Bureau of Mines wyróżnia jako główne:

- kaolin (china clay) zasobny w kaolinit i przydatny dla przemysłu ceramiki szlachetnej (33% zużycia), przemysłu papierniczego (43%), przemysłu materiałów ogniotrwałych (15%), przemysłu gumowego (9%) oraz dla innych celów, w tym także dla przemysłu chemicznego.

- ball clay – biało wypalające się gliny ceramiczne; zużycie: 33% – wyroby ceramiki szlachetnej i garncarskiej; 15% – ceramika sanitarna; 12% – płytki ceramiczne.

- fire clay – gliny plastyczne lub nieplastyczne łuki ogniotrwałe zasobne w kaolinit, zawierające domieszki innych minerałów, niekiedy wodorotlenków glinu. Ich złoża są często związane, z występowaniem węgla brunatnych i kamiennych. Wyróżniają się ogniotrwałością; zużycie: 91% – przemysł materiałów ogniotrwałych, 4% – odlewnictwo.

- bentonite – skały ilaste zasobne w smektyty (głównie montmorillonit). Wyróżniają się zdolnością powiększania objętości i tworzenia zawiesin wodnych.

- fuller's earth – surowce ilaste dawniej używane przez foluszników (fuller) do czyszczenia tkanin wełnianych. Określenie to nie posiada ścisłej definicji mineralogicznej. Mogą zawierać odmiany smektytów (np. montmorillonit), także attapulgit, opal lub gel SiO₂.

W wielu krajach, podobnie jak w Stanach Zjednoczonych, używane są technologiczne tradycyjne nazwy skał ilastych nie zawsze przetłumaczalne na inne języki.

Skały zasobne w kaolinit

Kaolin

Kaoliny są skałami rezydualnymi powstałymi na miejscu przeobrażenia skał zasobnych w glinokrzemiany (głównie skalenie), tj. niektórych skał magmowych (np. granitów), metamorficznych (np. gnejsów) i osadowych (np. arkoz). Niektóre kaoliny ulegają niedalekiemu transportowi. Dlatego wyróżniane są kaoliny pierwotne (rezydualne) i wtórne (osadowe), które stanowią ogniwa przejściowe ku iłom (glinom) kaolinitowym. Zawartość kaolinitu w typowych kaolinach zwykle nie przekracza 20-30% wag. Domieszki substancji zawierających Fe³⁺ barwią je na czerwono lub brunatno, a zawierających Fe²⁺ na zielono. Te ostatnie zwykle występują w spągowych częściach złóż kaolinów pierwotnych. Najwartościowsze są odmiany białe, ubogie w tlenki barwiące i zawierające dobrze skryształizowany kaolinit.

Kaoliny pierwotne makroskopowo przypominają skały macierzyste pod względem zachowania kształtu i sposobu ułożenia ziarn kwarcu oraz blaszek mik i hydromik. Rozsypują

* Skały alitowe wyróżniają się zawartością dużych ilości wodorotlenków i uwodnionych tlenków glinu, np. gibbsytu, diasporu.

się w rękę, łatwo rozmakają w wodzie. Podczas szlamowania kaolinit przechodzi do frakcji drobnoziarnistych.

Kaolinizacji ulegają skały zasobne w glinokrzemiany, zwłaszcza skalenie, w strefie krążenia wód hydrotermalnych oraz wód zasobnych w humusowe produkty rozkładu materii organicznej. Niezbędne jest pH około 4-5. Strefy takie osiągają miąższość kilkudziesięciu metrów. W Kornwalii występują złoża kaolinu pochodzenia hydrotermalnego. Napotyka się wśród nich kasyteryt, a w Górach Kruszcowych (NRD) znane są podobne złoża, zawierające również topaz, turmalin i fluoryt. W Horni Briza koło Pilzna eksploatowane są skaolinizowane arkozy.

Kaoliny wtórne tworzą ławice lub pokłady peryferycznie często powiązane ze skałami macierzystymi. Nie zawierają reliktyw strukturalnych skał pierwotnych. Są to wysedymentowane drobnoziarniste frakcje kaolinitowe.

Charakterystykę chemiczną kaolinów podają tabele 79-80.

Tab. 79. Skład chemiczny niektórych kaolinów krajowych

Składnik	Kop. „Turów II” w Turoszowie (K. Szpila 1968)	Kop. „Andrzej” w Żarowie (M. Budkiewicz 1974)	Gola Świdnicka (M. Budkiewicz 1974)	Wyszonowice k/Strzelina (K. Szpila 1967)	Jęglowa k/Strzelina (P. Wyszomirski 1990)
	% wag.				
SiO ₂	72,57	60,37	59,52	74,54	49,75
Al ₂ O ₃	18,50	26,68	25,58	15,22	35,25
Fe ₂ O ₃	0,79	1,01	2,70	2,84 ¹	0,65
TiO ₂	0,13	0,01	0,15	0,64	0,27
CaO	0,01	0,30	0,59	0,40	0,32
MgO	0,21	0,46	0,03	0,32	0,36
K ₂ O	1,70	0,90	0,15	0,21	0,08
Na ₂ O	0,05	0,75	0,17	0,02	0,05
strata prażenia	6,08	9,67	11,79	5,52	13,22

Tab. 80. Skład chemiczny handlowych kaolinów szlamowanych

Składnik	Kaolinit teoretycznie	Standard Wielka Brytania (ECC International)	Burela 201 Hiszpania (C.M. Bristow 1987)	Oka Kemmlitz Niemcy (M. Störr, G. Schwerdtner, 1975)	Wolfska Kemmlitz Niemcy (M. Störr, G. Schwerdtner, 1975)	Standard Sedlec CSRF (Czechoslovak Ceramics)	KDA Sedlec CSRF (Czechoslovak Ceramics)
	% wag.						
SiO ₂	46,54	48	51	52,0	55,8	47,35	51,30
Al ₂ O ₃	39,50	37	36	33,5	31,0	37,00	33,50
Fe ₂ O ₃	—	0,68	0,72	0,55	0,35	0,83	0,61
TiO ₂	—	0,02	0,02	0,2	0,25	0,20	0,46
CaO	—	0,07	0,05	0,35	0,3	0,65	0,68
MgO	—	0,30	0,23	0,3	0,2	0,24	0,22
K ₂ O	—	1,65	1,3	0,5	0,2	} 1,11	1,31
Na ₂ O	—	0,15	0,03	0,2	0,01		
Strata prażenia	13,96	12,5	11,3	12,3	11,7	12,60	11,90

Płytko pod powierzchnią ziemi w sprzyjających warunkach morfologicznych zachowały się na Dolnym Śląsku fragmenty pokrywy zwietrzelinowej rozwiniętej w trzeciorzędzie na skałach magmowych i metamorficznych, a w tej liczbie złoża kaolinów rezydualnych. Ich występowanie jest związane z:

- 1) lużyckim masywem granitoidowym (Turoszów);
- 2) gnejsami Gór Izerskich (Kamień koło Mirska);
- 3) krą gnejsową Gór Sowich (Krzyżowa);
- 4) masywem granitoidowym Strzegom – Sobótka (Żarów, Gola Świdnicka, Gołszyce, Kalno, Bolesławice, Śmiałowice, Pożarzyno, Wirki, Wiry, Roztoka, Dzierzków, Niedaszów);
- 5) z masywem granitoidowym Strzelin – Otmuchów (Wyszonowice, Gębczyce, Kaczów, Witostowice, Widna, Zakrzów).

Ogółem rozpoznano do 1985 r. 12 złóż o ogólnych zasobach geologicznych około 220 mln t. Grupują się one w kilku obszarach.

W spągu odkrywki węgla brunatnego "Turów" odsłania się kaolin pierwotny, który zawiera około 45% stosunkowo groboziarnistego kaolinitu. Jego analizy wykazują zawartość 0,13% TiO_2 , 0,55% Fe_2O_3 i 0,24% FeO . Jest to surowiec interesujący z punktu widzenia przemysłu ceramicznego. W 1970 r. z tego złoża dostarczono 23 000 t surowca. Urobek ten nie jest jednak szlamowany*. Okresowo wykorzystuje się go na niewielką skalę.

Na Pogórzu Izerskim w okolicy Kamienia koło Mirska występuje kaolin różniący się od innych dolnośląskich skał tego typu. Jest wyjątkowo gruboziarnisty i zawiera mało tlenków barwiących (ok. 1,0% Fe_2O_3). Jest to związane m.in. ze specyfiką jego skał macierzystych (silnie zgrejzenowane gnejsy izerskie). Złoże to było eksploatowane w czasie II wojny światowej i w pierwszych latach po jej zakończeniu; dostarczało kaolinu surowego dla przemysłu materiałów ogniotrwałych oraz kaolinu pławionego dla przemysłu kosmetycznego i papierniczego. W 1947 r. uzyskiwano 300 t/miesiąc.

Na W od Strzegomia i na S od Jawora odkryto liczne występowania kaolinu, z których zainteresowania wzbudzają złoża stwierdzone w miejscowościach Jugowa, Roztoka i Dzierzków. Ich grubość sięga lokalnie 76 m przy nadkładzie 2-75 m. Dość obficie pojawiają się tu kaoliny wtórne, które przeciętnie zawierają 40-60% frakcji <0,06 mm. Na ogół wykazują silną zmienność jakości w profilach pionowych i po rozciągłości.

W okolicach Świdnicy znane są złoża kaolinów pierwotnych przydatne dla uzyskiwania kaolinu dla przemysłu ceramicznego. Największe z nich to złoże "Antoni" w Kalnie o zasobach bilansowych niespełna 20 mln t. W jego stropie i spągu obecne są kaoliny przydatne dla przemysłu materiałów ogniotrwałych o własnościach lepszych od obecnie eksploatowanych w sąsiedniej kopalni "Andrzej" w Żarowie. Ze środkowej części złoża możliwe jest uzyskanie urobku nadającego się do przeróbki na kaolin pławiony odpowiadający wymaganiom przemysłu porcelitowego i fajansowego. Zasoby złoża "Andrzej" zbliżają się natomiast do wyczerpania.

Niezagospodarowany górniczo obszar strzegomski obejmuje złoża wtórne o łącznych zasobach udokumentowanych około 42 mln t. Największe jego złoża to "Michał" i "Julia" (Dzierzków – Roztoka) o zasobach około 28 mln t. Są to kaoliny przydatne głównie dla przemysłu materiałów ogniotrwałych.

W masywie granitoidowym Strzelin – Otmuchów (Zulowa w CSRS) i w jego osłonie metamorficznej znane są liczne fragmenty silnie skaolinizowane. Niektóre z nich były przedmiotem eksploatacji w różnym czasie. W Wyszonowicach czynna była szlamownia. Przeważnie uzyskiwano kaolin surowy lub palony dla przemysłu materiałów ogniotrwałych.

* W Polsce nazwa kaolin szlamowany, mimo obcego jej pochodzenia, jest powszechnie stosowana na określenie surowca mineralnego otrzymanego w procesie przeróbki kaolinu surowego. Używa się także pojęć kaolin pławiony, kaolin wzbogacony, kaolin flotowany. Nazewnictwo to jest również stosowane w normach czeskosłowackich ČSN (kaolin pławiony) i radzieckich GOST (kaolin wzbogacony).

Wyjątkowy charakter mają gniazdowe skupienia białego kaolinu z kryształami górskimi, które spotyka się w stropowej części złoża kwarcytowych łupków ogniotrwałych w Jegłowej (p. str. 122). Ten rodzaj surowca wyróżnia się wysoką czystością (tab. 80) i niemal wyłącznie kaolinitowym charakterem. W niektórych częściach tego złoża pojawia się unikatowy minerał mieszanopakietowy kaolinit/smektyt. Kaolin wydobywany jest w Jegłowej na niewielką skalę i w stanie surowym wykorzystywany przez przemysł ceramiki szlachetnej. Zasoby nieznaczne.

Z przemysłowego punktu widzenia pojęciem kaolin obejmuje się również osadowe skały ilasto-piaszczyste, z których można uzyskać kaolin szlamowany. Skały takie występują w niecce bolesławieckiej na Dolnym Śląsku. Santońskie piaski kaolinitowe i słabo zwięzłe piaskowce są wykorzystywane przez kopalnię "Maria III". Ich skład chemiczny podaje tabela 81. Po odszlamowaniu dostarczają:

5%	urobku	kaoliny ceramiczne,
16%	"	kaoliny dla przemysłu gumowego i papierniczego,
32%	"	piaski szklarskie pozanormatywne,
34%	"	piaski budowlane i
13%	"	produkty odpadowe.

Tab. 81. Przeciętny skład chemiczny piaskowców kaolinitowych z kop. "Maria III" (L.Stoch i in. 1978)

Składnik	Zawartość w %	Składnik	Zawartość w %
SiO ₂	83,41	MgO	0,14
TiO ₂	0,22	CaO	0,36
Al ₂ O ₃	11,01	K ₂ O	0,27
Fe ₂ O ₃	0,26	Na ₂ O	0,02
MnO	0,002	strata prażenia	4,30

W 1985 r. ze złoża "Maria III" wydobyto 250 000 t urobku, z czego uzyskano 48 500 t kaolinów szlamowanych. Zawierają dobrze wykształcony gruboziarnisty kaolinit-Tc*. Wiąże się z tym ich niska plastyczność i słaba wytrzymałość mechaniczna półproduktów porcelanowych w stanie niewypalonym. Jest to przyczyną ograniczonej możliwości ich wprowadzania do mas porcelanowych.

Eksploatowane od 1843 r. złoża "Andrzej" w Żarowie jest wykorzystywane głównie dla potrzeb pobliskiej fabryki materiałów ogniotrwałych. Urobek nie jest szlamowany lecz kierowany do użytkowników w stanie surowym. W 1985 r. wydobyto 25 000 t kaolinu surowego.

Niewielkie ilości kaolinu szlamowanego są oddzielane podczas płukania piasków szklarskich ze złoża w Osiecznicy (p. str. 98). Surowiec ten wzbudza zainteresowanie przemysłu ceramiki szlachetnej ze względu na niską zawartość tlenków barwiących i odpowiednią białość (73%).

Krajowa produkcja kaolinu nie pokrywa zapotrzebowania pod względem asortymentowym, gdyż dla różnych działów przemysłu potrzebne jest około 30 jego gatunków a w kraju produkuje się tylko kilka. Również niedostateczna jest wielkość produkcji. Polska importowała – głównie z NRD i Czechosłowacji, także z Wielkiej Brytanii i Hiszpanii – różne gatunki kaolinu szlamowanego:

1977 r.	161 034 t
1978 r.	185 221 t

* Kaolinit występuje w dwóch odmianach: trójskośnej o uporządkowanej strukturze wewnętrznej (kaolinit-Tc) i pseudojednoskośnej o zaburzonej strukturze (kaolinit-D, niekiedy kaolinit-pM).

1979 r.	218 032 t
1980 r.	210 700 t
1985 r.	137 000 t

Główne trudności wynikają z powodu nie wdrożenia w skali przemysłowej metod wzbogacania urobku kaolinowego oraz opóźnienia inwestycji.

Strukturę zużycia kaolinu w Polsce określa się następująco:

przemysł materiałów ogniotrwałych	39%
przemysł ceramiczny łącznie z elektro-ceramicznym i szklarskim	26%
przemysł celulozowo-papierniczy	23%
przemysł gumowy, tworzyw sztucznych, farb i lakierów oraz inne	12%

Niektóre ważniejsze złoża kaolinu na świecie

W ZSRR dominujące znaczenie mają złoża ukraińskie; kaolin jest też eksploatowany na Uralu i w części azjatyckiej ZSRR, np. w Uzbekistanie, Turkmenii, Republice Buriacko-Mongolskiej i na Zakaukaziu. Złoża ukraińskie zawierają głównie kaolin pierwotny. Ciągną się od Wołynia (okolice Korca) do Morza Azowskiego pasem szerokości do 350 km. Ural stanowi drugi co do wielkości i zasobności obszar występowania złóż kaolinu w ZSRR. W części azjatyckiej ostatnio odkryto liczne złoża tej kopaliny. Interesujące jest to, że na tym ostatnim obszarze skałami macierzystymi kaolinu są na ogół skały metamorficzne, zmienione piaskowce typu arkozowego i skały wylewne. Na wyróżnienie zasługują złoża okolic Nowosybirsk, Krasnojarsk i Irkucka.

W NRD złoża kaolinu związane są przeważnie ze skałami magmowymi Łużyc i Saksonii. Złoża łużyckie powstały w wyniku kaolinizacji granitów i porfirów kwarcowych. Największe z nich występują na SE od Lipska, gdzie są eksploatowane w niecce Kemmlitz – Bortewitz. Cenione są produkty szlamowane, m.in. eksportowane do Polski pod markami: Oka, Meka, Boka i Wolfka. Najdawniej w Saksonii było eksploatowane (od XVIII w.) złożo kaolinu w miejscowości Aue w Górach Kruszcowych. Dostarczyło kaolinu do produkcji pierwszej porcelany w Europie. Dalsze złoża znajdują się w okolicy Salzmünde i Spergau, Hohburg koło Wurzen, Seilitz koło Meissen i Caminau koło Budziszyna.

W Czechach światowej sławy złoża kaolinu są eksploatowane na N od Karlovyh Varów w okolicach Sedlec (złoża Sedlec, Bohemia, Podlesi i w okolicach Bozican – złoża Bozicany, Kaolina, Jimlikov, Nova Role. Powstały one niemal wyłącznie w wyniku wietrzenia granitoidów zasobnych w skalenie; tylko złożo Kyselka jest pochodzenia hydrotermalnego. Kaolin sedlecki został przyjęty na Międzynarodowym Kongresie Chemii (1924 r.) jako wzorzec światowy. Drugim interesującym obszarem występowanie kopaliny kaolinowej w Czechach są okolice Pilzna. Skałą macierzystą są arkozy karbońskie. Eksploatuje się je m.in. w Horni Briza, Kaznejov, Chlumcany.

W Wielkiej Brytanii jedno z największych złóż kaolinu na świecie jest eksploatowane w Kornwalii (St. Austell, St. Just, Bugle, St. Dennis i in.). Wydobywany jest też w Devonshire. Kaolin pochodzący z St. Austell uchodzi za jeden z najlepszych surowców ceramicznych tego typu. Kornwalijskie złoża kaolinu wykazują związek genetyczny z żyłami kwarcowo-turmalinowymi z topazem, fluorytem oraz kasyterytonośnymi, a więc są produktami metasomatozy hydrotermalnej lub nawet pneumatolitowej. Obok typowych kaolinów (*china clay*) w złożach tych napotyka się surowce *china stone*, które są zbliżone do kaolinów chińskich Pe-tun-tse. *China stone* jest skałą zbitą i zwięzłą. Jej analiza wykazuje pokaźną zawartość alkaliów.

W Hiszpanii eksploatowane są kaoliny wtórne (prowincje Zaragoza, Teruel, Cuenca, Valencia, Albacete) i pierwotne (Galicja – prowincje La Coruna, Lugo). Drugie z nich są

produktami przeobrażenia hydrotermalnego zmylonityzowanych granitów. Największe zasoby (>20 mln t) mają takie złoża w Galicji jak: Burela, Jove, Foz, Cachadas.

Poza Europą duże złoża kaolinów wtórnych eksploatowane są w Stanach Zjednoczonych (Georgia, Południowa Karolina). Kaolinit występuje w nich w znacznych ilościach; od 60 do nawet 100%. Reprezentuje odmianę dobrze i słabo uporządkowaną. W 1976 r. z kopaliny eksploatowanej w Georgii wyprodukowano 5 mln t kaolinu szlamowanego.

Szczególne zainteresowanie wzbudzają kaoliny chińskie, które dały początek produkcji porcelany na świecie. Ich złoża leżą niedaleko Jauchau Fu w prowincji Kiang-Si. Kaolin ten różni się od surowców europejskich. Powstał w wyniku przeobrażenia kwaśnych law oraz skał piroklastycznych. Jest surowcem nieplastycznym. Stanowi skałę zbliżoną bardziej do kwarcytów zasobnych w serycyt niż do kaolinów utworzonych w wyniku kaolinizacji granitoidów. Lepszym określeniem jest dawna nazwa kamień porcelanowy.

*
* *

Techniczne określenie kaolin obejmuje różne odmiany skaolinizowanych skał magmowych, metamorficznych i osadowych (np. arkozy), których wspólną cechą jest duża, niekoniecznie przeważająca zawartość kaolinitu. Bywają kaoliny białe, także różnie zabarwione, np. Fe^{3+} na czerwono, Fe^{2+} na zielono, grafitem na czarno itd. Uziarnienie kaolinu waha się w szerokich granicach. Mogą w nich występować domieszki mik, hydromik i in. Skala własności kaolinów jest szeroka i dlatego trudno jest sformułować ogólne kryteria określające ich przydatność technologiczną. O przemysłowej ich wartości przede wszystkim decydują:

- 1) zasobność w kaolinit, sposób skryształizowania i wielkość jego ziarn;
- 2) zawartość tlenków barwiących (Fe_2O_3 , FeO , TiO_2 i in.);
- 3) zawartość innych minerałów ilastych, w tym zakresie szczególnie wrażliwy jest przemysł porcelanowy;
- 4) własności fizyczne, np. białość po wypaleniu, ogniotrwałość.

Nie zawsze jednak obecność innych poza kaolinitem minerałów jest szkodliwa, np. w ceramice stała określona zawartość kwarcu jest niemal obojętna. Mimo to rozpoznanie i przekazanie do eksploatacji złoża kaolinu nasuwa duże trudności. Konieczne tu jest:

- 1) stwierdzenie takiej ilości zasobów występujących w dogodnych warunkach geologiczno-górnictwowych, aby możliwe było utrzymanie produkcji surowców o odpowiedniej jakości przez dłuższy okres czasu;
- 2) stwierdzenie możliwości uzyskiwania surowca o niezbyt wielkich wahaniami składu mineralnego i chemicznego ze względu na konieczność opanowania określonej technologii jego przerobu;
- 3) rozwiązanie zagadnienia przeróbki mechanicznej kopaliny i wdrożenia jej w skali przemysłowej.

Kaolin surowy, tj. urobek kaolinowy bywa użytkowany w przemyśle materiałów ogniotrwałych. Po wypaleniu i rozdrobnieniu dostarcza szamotu. Palony kaolin ma w tym przemyśle znaczenie podobne do palonego łupku ogniotrwałego, który zwykle odznacza się wyższą ogniotrwałością. Produkowane również bywają wyroby z kaolinu surowego przez sprasowanie i wypalenie. Użycie kaolinu w przemyśle szamotowym jest najłatwiejszym, lecz nie zawsze najbardziej racjonalnym sposobem jego wykorzystania. Każde złożo kaolinu powinno być zbadane pod kątem widzenia możliwości uzyskania produktów odpławionych wyższej jakości.

Artykułem handlowym w Stanach Zjednoczonych jest kaolin kalcynowany (calcined kaolin), którego analizy wykazują zawartość:

SiO ₂	52 – 55 % wag.
Al ₂ O ₃	42 – 43 "
Fe ₂ O ₃	< 0,75 "
TiO ₂	< 1,70 "
CaO	< 0,10 "
MgO	< 0,10 "
K ₂ O	< 0,20 "
Na ₂ O	< 0,10 "

Istotne jest to, że ponad 90% zawartego w nim Al₂O₃ jest związane w formie mullitu. G około 2,67. Ogniotrwałość zwykła 1750-1770°C. Jest używany do wyrobu lepszych gatunków szamotowych materiałów ogniotrwałych.

Polski przemysł materiałów ogniotrwałych używa kaolinów surowych ze złoża kopalni "Andrzej" w Żarowie (tab. 82) oraz palonych kaolinów szlamowanych (tab. 83).

Tab. 82. Kaolin dla przemysłu materiałów ogniotrwałych (BN-75/6761-06)

Wymagania		Gatunek	
		Ko1	Ko2
Al ₂ O ₃ po wyprażeniu	min. %	21	17
Fe ₂ O ₃ po wyprażeniu	maks. %	1,2	2,0
Ogniotrwałość zwykła	min. sP	173	167
Zawartość ziarn > 0,063 mm	maks. %	50	65

Tab. 83. Kaolin palony dla przemysłu materiałów ogniotrwałych (BN-76/6761-17)

Wymagania		Gatunek	
		PKO	PKNO
Al ₂ O ₃	min. %	23	42
Fe ₂ O ₃	maks. %	2,3	1,7
Ogniotrwałość zwykła	min. sP	169	177
Porowatość otwarta	maks. %	26	15
Informacje dodatkowe			
SiO ₂	%	67,5	48,5
K ₂ O + Na ₂ O	%	0,7 – 1,0	0,2 – 0,3
Gęstość pozorna	g/cm ³	2,0 – 2,1	2,1 – 2,3
Wielkość ziarn	mm	0 – 50	

Kaoliny surowe i palonka z nich uzyskiwana jest przeznaczona do wyrobów kwarcowoszamotowych o niższej ogniotrwałości. W mniejszej ilości używa się natomiast w Polsce kaolinów pławionych do produkcji szamotu wyższej ogniotrwałości. Do tego celu stosuje się wysokiej jakości nieplastyczne łupki ogniotrwałe, które były wydobywane głównie w Nowej

Rudzie i w Słupcu (p. str. 142) oraz kaolinitowe gliny ogniotrwałe z Jaroszowa. Z tego względu wymagania polskich norm dotyczące kaolinu dla przemysłu szamotowego różnią się od wymagań radzieckich czy czechosłowackich, tj. krajów, w których kaoliny w szerszym stopniu znajdują zastosowanie w przemyśle szamotowym po wzbogaceniu. Kaolin przeznaczony dla innych działów przemysłu musi być mechanicznie wzbogacony aż do oddzielenia możliwie czystego koncentratu kaolinitowego (kaolin pławiony, szlamowany). Domieszki są niepożądane lub wręcz szkodliwe. Odnosi się to zwłaszcza do minerałów zawierających tlenki barwiące. Aby je usunąć urobek kaolinowy poddaje się odpławianiu (np. na hydrocyklonach), flotacji, wysokogradentowej separacji magnetycznej, elektroosmozie itp., które umożliwiają uzyskanie frakcji wzbogaconych w kaolinit i oddzielenie minerałów ciężkich, np. cyrkonu, rutyłu. Gruboziarniste produkty oddzielone przy wzbogacaniu kaolinu są wykorzystywane jako żwirki filtracyjne, do tynków szlachetnych itp. Czyste kwarcowe piaski i żwirki, niekiedy dość zasobne w skalenie, stanowią surowce ceramiczne i szklarskie.

Kaolin wzbogacony (pławiony itp.) znajduje zastosowanie w ceramice (tab. 84), przemyśle szklarskim, papierniczym, gumowym, kosmetycznym, chemicznym i in.

Tab. 84. Kaolin dla przemysłu ceramicznego (BN-73/7011-02/03)

Właściwości		Klasy ¹				
		I		II	III	
		A	B		A	B
Skład chemiczny						
Al ₂ O ₃	min. %	37	32	32	35	32
Fe ₂ O ₃ + TiO ₂	maks. %	1,0	1,2	1,4	nie określa się	
Fe ₂ O ₃	maks. %	0,8	0,8	1,0	1,5	nie określa się
TiO ₂	maks. %	0,3	0,5	0,6	nie określa się	
Uziarnienie						
Odsiew na sicie o boku oczka 0,063 mm	maks. %	0,1	0,1	0,5	0,7	1,0
Zawartość ziarn < 5 μm	min. %	60	50	40	nie określa się	
Wytrzymałość na zginanie	min. MPa	1,4	1,0	0,7	1,0	0,7

¹Klasa I A i B oraz klasa II używane są do produkcji ceramiki szlachetnej, klasa II i klasa III A i B do wyrobów sanitarnych i płytek.

Przemysł ceramiczny wysuwa ostre wymagania jeżeli chodzi o kaolin szlamowany przeznaczony do produkcji porcelany stołowej i artystycznej oraz porcelany elektrotechnicznej. Surowiec musi być możliwie zasobny w kaolinit, oraz wyróżniać się małą zawartością tlenków barwiących. Przepisy normatywne dotyczą surowca kaolinowego KOC ze złoża "Maria III" (tab. 86) przeznaczonego do produkcji ceramicznych materiałów budowlanych, który spełnia wymagania dla kaolinów ceramicznych klasy IIIB według BN-73/7011-02/03 (tab. 84) oraz kaolinu KTC ze złoża kopalni "Turów II" w Turosszowie przeznaczonego głównie do wyrobu płytek ceramicznych. Spełnia on również wymagania klasy IIIB.

Przemysł szklarski używa kaolinu pławionego KOWS (tab. 85) z kopalni "Maria III".

Przemysł papierniczy stosuje do produkcji papieru szeroki asortyment kaolinów pławionych, które spełniają rolę jego wypełniacza. Do ich najważniejszych cech należą biała barwa i uziarnienie. W Polsce ze złoża "Maria III" uzyskuje się gatunki KOP, FPB, FPW (tab. 85).

Tab. 85. Kaoliny pławione (szlamowane) ze złoża "Maria III" i "Turów" (KTC) i ich symbole (BN-73,74,75/7011-02/100,101,102,103,104,107,110)

Wymagania	Kaoliny dla przemysłu:						
	ceramicznego		szklar- skiego	papierniczego		poligra- ficznego	gumowego
	KOC	KTC	KOWS	KOP	FPW	FPB	KOG
Zawartość:							
Al ₂ O ₃ min. %	32,0	32,0	32,0				
SiO ₂ maks. %			54,5				
Fe ₂ O ₃ maks. %	0,8	2,0	0,8	0,4 ¹	0,2	0,2 ¹	0,35 ¹
TiO ₂ maks. %	0,6	0,5	0,6				
CaO + MgO maks. %	0,6		0,6				
Na ₂ O + K ₂ O maks. %	0,8	4,5	0,8				
MgO							0,0026
CuO							0,0013
Strata							
prażenia min. %	11,0	10,0	11,0			11–15	11–14
Wilgotność maks. %	12,0		1	12	6	12	1
Uziarnienie:							
Odsiew na sicie							
0,063 mm maks. %	0,7	1,0	0,2	0,7	0,1	0,1	0,2
Ziarn > 20 μm maks. %					10		10
Ziarn < 5 μm min. %		40			60	60	
pH zawiesiny 10%	6 ± 1	7	6 ± 1	6 ± 1	5 ± 1	5 ± 2	6 ± 1
Białość po wysuszeniu min. %				71	80	76	70
Wytrzymałość na zginanie po wysuszeniu min. MPa	0,7	1,0					
Liniowa skurczliwość:							
po wysuszeniu maks. %	2,0	5,5					
po wypaleniu w 1200°C maks. %	6,0	12,0					
po wypaleniu w 1350°C maks. %	10,0	15,0					
Nasiąkliwość:							
po wypaleniu w 1200°C maks. %	21,0	18,0					
po wypaleniu w 1350°C maks. %	12,0	14,0					

¹Fe₂O₃ rozpuszczalne w HCl.

Przemysł gumowy używa kaolinu pławionego jako napelniacza. Wyróżnia się dwa jego rodzaje: kaolin twardy, tj. taki, który nadaje sztywność surowym mieszankom gumowym, wysoki moduł sprężystości i wysoką wytrzymałość na rozciąganie wulkanizatam. Kaolin miękki nie nadaje tych własności mieszankom gumowym, jest mniej aktywny. Zróżnicowanie to nie ma związku ze składem chemicznym; jest związane z uziarnieniem (tab. 86). Skład chemiczny aolinów używanych jako napelniacze w przemyśle gumowym może być zróżnicowany w szerokich granicach (tab. 87). Istotną rzeczą jest staranne szlamowanie surowca i precyzyjne utrzymanie jego specyficznych cech w granicach odpowiadających technologii użytkowania.

Tab. 86. Uziarnienie kaolinów dla przemysłu gumowego (A. Żarczyński, A. Dmowska 1970)

Kaolin szlamowany	Wielkość ziarn, μm ; zawartość, % wag.								
	> 10	10–5	5–4	4–3	3–2	2–1	1–0,5	0,5–0	< 2
Twardy	2,3	5,3	2,4	3,9	4,9	9,0	13,9	58,3	81,2
Miękki	13,4	14,6	4,6	5,5	6,5	9,9	11,8	33,7	55,4

Tab. 87. Skład chemiczny niektórych kaolinów dla przemysłu gumowego (A. Żarczyński, A. Dmowska 1970)

Marki handlowe	Zawartość, % wag.							
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	CaO	MgO	$\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$	Strata prażenia
<i>Franclay A</i>	55,2	33,4	0,3		0,3		0,2	10,6
<i>Pigment 33</i>	54,0	43,75	0,25	0,75			1,25	ślady
<i>Vercoryl</i>	55–58	29–32	1,2–1,7	0,3	0,3		0,3	10,5–11,5
<i>Devolite</i>	47,6	37,2	0,84	0,05	0,1	0,2	2,3	11,75
<i>Speswhite</i>	46,2	38,7	0,56	0,09	0,2	0,2	1,08	13,14
Kaolin twardy USA	44,90	37,94	1,68	0,89	0,39	0,26	ślady	14,40
Kaolin miękki USA	45,12	39,25	0,71	0,89	0,49	0,14	ślady	14,13
<i>Buca</i>	44,34	37,54	ślady	0,90			0,07	13,84
<i>Windsor</i>	44,80	37,99	1,10	2,07			0,57	13,64

W Polsce ustalono wymagania dotyczące kaolinu KOG dla przemysłu gumowego w sposób podany w tabeli 85.

Przemysł chemiczny i elektrotermiczny oraz polimerów wymagają kaolinów szlamowanych.

Ostatnio obserwuje się tendencję do stosowania kaolinów jako surowca do wytwarzania syntetycznych zeolitów używanych m.in. jako sita molekularne w przemyśle petrochemicznym oraz jako neutralny dla środowiska naturalnego składnik detergentów.

Znaczące ilości kaolinu szlamowanego są zużywane w formie kaolinu malarskiego. W tabeli 88 podano wymagania stawiane przez normę amerykańską ASTM D 3627-77.

Przemysł cementowy wykorzystuje kaolin i białowypalające się glinki kaolinowe do produkcji cementu białego i jego pochodnych odmian różnobarwnych. Ze względu na barwę produktu finalnego wymagane jest stosowanie surowca kaolinowego o ograniczonej zawartości tlenków barwiących, tj. zawierającego nie więcej niż 0,9% Fe_2O_3 i 0,3% TiO_2 . Pożądana duża zawartość Al_2O_3 .

Tab. 88. Kaolin malarski (ASTM D 3627-77)

Składniki	Skład teoretyczny	Produkt typowy	Zakres zmienności	Zawartość maksymalna
	%			
Al ₂ O ₃	45,91	41,4	43–49	
SiO ₂	54,09	53,2	56–50	
Fe ₂ O ₃		0,1		0,1
TiO ₂		2,0		2,5
CaO				0,1
Na ₂ O				0,1
K ₂ O				0,1
Inne tlenki				0,1
Wilgotność		0,5		0,5
Strata prażenia w 1000°C		0,5		0,5

*
* *

Racjonalna gospodarka złożem i dążność do uzyskania korzystnych wyników gospodarczych wymagają optymalnego wykorzystania wszystkich odmian kopaliny kaolinowej jakie napotyka się w nim oraz możliwości ich wzbogacania metodami przeróbki mechanicznej. Najprostszym, rzecz można prymitywnym, sposobem użytkowania urobku kaolinowego jest przekazywanie go w stanie surowym lub prażonym do wykorzystywania np. w przemyśle materiałów ogniotrwałych. Producenci dostarczający kaolin szlamowany są z zasady nastawieni na sprzedaż kilku jego asortymentów odpowiadających potrzebom różnych technologii ich przerobu. W przypadku produkcji koncentratów rud metali istnieją proste kryteria ich oceny zawartość składnika użytecznego i pierwiastków śladowych. W przypadku kaolinu szlamowanego sprawa jest skomplikowana z powodu drobnoziarnistości kaolinitu, różnego sposobu wykształcenia jego ziarn i zróżnicowanych właściwości powierzchniowych. Użytkownicy kaolinu szlamowanego nie zawsze mogą sformułować swoje wymagania w formie parametrów możliwych do określenia liczbowego. Są to relacje złożone. Producenci kaolinu szlamowanego mozolną długotrwałą pracą dochodzą do uzyskania produktów o specyficznych właściwościach technologicznych. Ich doświadczenia w ograniczonym stopniu można przenosić na inne złoża. Mimo postępu nauk poznawczych nadal szczególną rolę w przeróbce urobku kaolinowego gra doświadczenie produkcyjne i skrupulatność w czuwaniu nad tokiem jego przerobu. Kaolin szlamowany, uzyskiwany z różnych złóż, wykazuje własności porównywalne w ograniczonym stopniu. Stąd wynika zwyczaj handlowy utrzymywania specyficznych oznaczeń poszczególnych gatunków kaolinu szlamowanego. Próby normalizacji ich gatunków podjęto w krajach o gospodarce planowej centralnie sterowanej. Podano już zbiór norm polskich, których oddziaływanie jest ograniczone wobec tego, że krajowa produkcja kaolinu szlamowanego w części tylko pokrywa zapotrzebowanie. Kaoliny importowane są oznaczane symbolami norm zagranicznych lub nazwami obowiązującymi w krajach niesocjalistycznych.

Na tym tle interesujące są kryteria czechosłowackie dotyczące kaolinu surowego i zastosowań kaolinu pławionego (tab. 89), kaolinu pławionego dla ceramiki szlachetnej (tab. 90), przemysłu papierniczego (tab. 91) oraz dla przemysłu kosmetycznego i mydlarskiego (tab. 92).

Tab. 89. Charakterystyka kaolinu surowego i zastosowanie kaolinu pławionego (CSN 7215-41)

Symbol kaolinu surowego	Wydajność minimalna % wag. kaolinitu	Barwa po wypaleniu	Maksymalna zawartość % wag.			Zastosowanie koncentratu
			Fe ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃ + TiO ₂	
K1	15	biała	0,9	0,3	1,1	porcelana ekstra porcelana, ceramika sanitarna
K2	15	kremowa	–	0,4	1,2	
K3T	15	kremowa	1,0	–	1,6	porcelana elektrotechniczna, ceramika sanitarna
K3	15	żółtawa	–	0,4	1,6	
K4	15	żółta, szaro-żółta, beżowa	–	–	3,0	ceramika szlachetna ceramika grubościenna, wyroby szamotowe
K5	15	–	–	–	> 3,0	

Tab. 90. Kaolin szlamowany dla ceramiki szlachetnej (CSN 7215-41)

Własności	Gatunek kaolinu szlamowanego					
	extra	A			B	C
		a	b	c		
Al ₂ O ₃ min. %			37,0		34,0	
Fe ₂ O ₃ + TiO ₂ maks. %	1,10	1,20	1,35	1,40	1,60	1,80
Fe ₂ O ₃ maks. %	0,90		1,10		nie określa się	
TiO ₂ maks. %	0,30			0,40		0,50
CaO maks. %	0,70			nie określa się		
Pozostałość na sicie 0,06 mm maks. %	0,03		0,05	0,06	0,60	1,70
Wytrzymałość na zginanie min. MPa	1,2	1,0	1,5	1,2	1,5	0,6
Ogniotrwałość zwykła sP			175			171

W połowie lat 1970-tych osiągnięto w ZSRR wysoki stopień normalizacji jakości kaolinu wzbogaconego* przeznaczanego dla różnych technologii dalszego przerobu. Obok ogólnej normy dotyczącej kaolinu wzbogaconego dla przemysłu ceramicznego (tab. 93) określono normatywne wymagania dotyczące produktu przeznaczanego dla przemysłu ceramiki szlachetnej (tab. 94) i elektro-technicznej (tab. 95), także dla ceramiki sanitarno-budowlanej i na płytki okładzinowe (tab. 96). Norma GOST 19285-73 ustala wymagania jakim odpowiadać powinny marki (gatunki) kaolinu wzbogaconego przeznaczone dla przemysłu papierniczego (tab. 97); określa też ich przeznaczenie technologiczne:

KP-87 – papier kredowy,

KP-81 – papier i karton kredowy, i jako wypełniacze masy,

KN-84 – papier piśmienny i drukarski z celulozy bielonej,

* Określenie to – powszechnie używane w ZSRR – ma większy zakres aniżeli kaolin szlamowany (pławiony), gdyż obejmuje wzbogacanie metodą flotacji, separacji magnetycznej i in. Celowe jest zatem jego stosowanie przy omawianiu wymagań normatywnych obowiązujących w tym kraju w odniesieniu do kaolinów.

Tab. 91. Kaolin szlamowany dla przemysłu papierniczego (ČSN 72 1310)

Własności	Gatunek							
	koloidalny	specjalny				I	II	III
		a	b	c	d			
Białość min. %	66	81	77	75	66	74	66	n.n.
Pozostałość na sicie: 0,2 mm maks. %	n.n.	0,005				0,1		
0,2 mm + 0,063 mm maks. %	0,01	0,03		0,06		0,3	0,6	2,6
Zawartość ziarn < 2µm min. %	70	nie normuje się						
Wilgotność maks. %	10			12			15	

Tab. 92. Kaolin szlamowany dla przemysłu kosmetycznego i mydlarskiego (ČSN 7215-41)

Własności	Wymagania
Białość min. %	66
Pozostałość na sicie: 0,063 mm maks. %	0,01
Zawartość ziarn < 2 µm min. %	70
pH zawiesiny wodnej maks.	9,0
Wilgotność maks. %	10

Tab. 93. Kaolin wzbogacony dla przemysłu ceramicznego (GOST 21286-75)

Marka	Przeznaczenie
KF-1	porcelana artystyczna i in. wyroby wysokiej jakości
KF-2	porcelana artystyczna i stołowa, fajans
KF-3	fajans stołowy
KE-1, KE-2, KE-3	ceramika elektrotechniczna
KS-1	ceramika sanitarna i budowlana

Tab. 94. Kaolin wzbogacony przeznaczony do wyrobu porcelany i fajansu artystycznego, domowego i elektrotechnicznego (GOST 21286-75)

Cechy	Marka		
	KF-1	KF-2	KF-3
Zawartość:			
Fe ₂ O ₃ maks. %	0,6	0,8	0,8
TiO ₂ maks. %	0,4	0,5	0,8
CaO maks. %	0,8	0,8	0,9
SO ₃ maks. %	0,3	0,3	0,3
pH maks.	9,5	9,5	9,5
Wilgotność maks. %	22	22	22
Pozostałość na sicie 0,063 mm maks. %	0,5	0,5	0,6
Nasiąkliwość po wypaleniu w 1350°C min. %	—	6	6

Tab. 95. Kaolin wzbogacony dla ceramiki elektrotechnicznej (GOST 21286-75)

Cechy		Marka		
		KE-1	KE-2	KE-3
Zawartość:				
Al ₂ O ₃	maks. %	36	36	36
Fe ₂ O ₃	maks. %	0,7	1,0	1,2
TiO ₂	maks. %	0,6	0,8	0,8
CaO	maks. %	0,8	0,8	0,8
Wilgotność	maks. %	22	22	22
Pozostałość na sicie				
0,063 mm	maks. %	1	1	1
Wytrzymałość na zginanie po wysuszeniu				
	min. MPa	1,0	1,2	2,5

Tab. 96. Kaolin wzbogacony dla przemysłu ceramiki sanitarnej i budowlanej (GOST 21286-75)

Cechy		Marka KS-1
Zawartość:		
Al ₂ O ₃	min. %	35
Fe ₂ O ₃	maks. %	1,0
TiO ₂	maks. %	1,2
CaO	maks. %	0,9
pH	maks.	9,5
Pozostałość na sicie		
0,063 mm	maks. %	0,6
Wilgotność	maks. %	22
Zawartość CaO i MgO w wyciągu wodnym		maks. mg/100g
		0,3%

Tab. 97. Kaolin wzbogacony dla przemysłu papierniczego (GOST 19285-73)

Cechy		Marka							
		KP-87	KP-84	KN-84	KN-82	KN-80	KN-78	KN-77	KN-73
		%							
Białość	min.	87	84	84	82	80	78	77	73
Pozostałość na sicie:									
0,2 mm	maks.	0	0	0,02	0,02	0,05	0,05	0,05	0,05
0,09 mm	maks.	0,01	0,02	0,30	0,30	0,40	0,40	0,40	0,40
Zawartość ziarn o średnicy:									
> 10 μm	maks.	0,2	0,2			nie normuje się			
10–5 μm	maks.	0,3	19,8			nie normuje się			
5–2 μm	maks.	7,5	19,8			nie normuje się			
< 2 μm	min.	92,0	80,0			nie normuje się			
Wilgotność	maks.	12,0	12,0	22,0	22,0	22,0	22,0	22,0	22,0

KN-80 – papier piśmienny i drukarski z dodatkiem ścieru,

KN77 i KN67 – papier i karton produkowane z celulozy niebielonej i ścieru.

Inne normy dotyczą kaolinu dla produkcji siarczanu glinowego i chlorku glinowego (tab. 98), celów elektrotermicznych i wyrobu ultramaryny (tab. 99), przemysłu kablowego (tab. 100) oraz przemysłu tworzyw sztucznych, futer sztucznych i przemysłu tekstylnego (tab. 101). Zestaw tych norm charakteryzuje różnorodność gatunków kaolinu szlamowanego znajdujących się w obrocie handlowym.

Tab. 98. Kaolin wzbogacony dla przemysłu chemicznego do produkcji chlorku glinowego (GOST 19607-74)

Zawartość		Marka	
		KACH-1	KACH-2
		%	
Al ₂ O ₃ w suchej masie	min.	36	35
Fe ₂ O ₃	maks.	1,2	2,0
TiO ₂	maks.	0,8	1,0
Wilgotność	maks.	20	20
Pozostałość na sicie 0,056 mm	maks.	1,0	2,0

Tab. 99. Kaolin wzbogacony na sucho do celów elektrotermicznych i na mokro – do produkcji ultramaryny (GOST 20080-74)

Zawartość		Elektrotermia			Produkcja ultramaryny KUM
		KES-37	KES-36	KES-35	
		%			
Al ₂ O ₃	min.	37	36	35	38
Fe ₂ O ₃	maks.	0,4	0,5	0,8	0,5
TiO ₂	maks.	0,4	0,6	0,8	nie normuje się
CaO	maks.	0,6	0,7	0,8	nie normuje się
Wilgotność	maks.	1	1	1	25
Pozostałość na sicie 0,056 mm	maks.	nie normuje się			0,5

Wykorzystywanie złóż kaolinu, zwłaszcza jego szlamowanie (wzbogacanie) jest tym działem wytwórczości surowców mineralnych, który wymaga szczególnej skrupulatności w toku prowadzenia procesów produkcyjnych. Od jakości kaolinu szlamowanego, zwłaszcza stabilności jego cech zależy jakość szerokiego wachlarza finalnych produktów wielu gałęzi przemysłu.

Tab. 100. Kaolin wzbogacony dla przemysłu kablowego (GOST 21288-75)

Cechy		Marka	
		K-1	K-2
		%	
Zawartość:			
Fe ₂ O ₃	maks.	0,5	0,8
Cu	maks.	0,005	0,005
MnO ₂	maks.	0,01	0,01
Cl ⁻ w wyciągu wodnym	maks.	0,01	0,01
SO ₄ ²⁻ w wyciągu wodnym	maks.	0,01	0,01
Składniki rozpuszczalne w wodzie	maks.	0,1	0,1
Pozostałość na sicie:			
0,14 mm		0	0
0,045 mm		nie normuje się	
Udział ziarn < 2 μm	min.	65	50
Wilgotność	maks.	1	1

Tab. 101. Kaolin wzbogacony dla przemysłu gumowego, tworzyw sztucznych, do produkcji futer sztucznych i tkanin (GOST 19608-74)

Wymagania		Marka					
		KRt	KRtSzP		KR		KKT
			gatunek				
			1	2	1	2	
		%					
Skład chemiczny:							
Fe ₂ O ₃	maks.	0,5	0,8	0,8	1,2	1,2	2,0
SO ₃	maks.	0,2	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
Sole rozpuszczalne w wodzie		maks.	0,1	0,2	0,2	nie normuje się	
Pozostałość na sicie							
0,14 mm	maks.	0	0,02	0,04	0,02	0,04	0,04
0,056 mm	maks.	0,2	nie normuje się				
Wilgotność:							
kaolin wzbogacony na sucho	maks.				0,7		
kaolin wzbogacony na mokro	maks.	—	—	—	—	—	5,0

*

* *

Rozproszenie i niejednokrotnie głęboka specjalizacja produkcji zróżnicowanego asortymentu gatunków kaolinu przeznaczonych dla różnych technologii i trudności z ich jednoznacznym określeniem uniemożliwiają zestawienie światowej statystyki ich produkcji. Źródła amerykańskie oceniają, że w 1979 r. wyprodukowano na świecie ogółem 15-17 mln t surowców kaolinowych. Na czele listy ich producentów wymieniają:

Stany Zjednoczone	7,00 mln t	Czechosłowacja	0,60 mln t
Wielka Brytania	3,10	RFN	0,54
ZSRR	2,54	Indie	0,40
Brazylia	1,18	Francja	0,25
Chiny	0,90	Japonia	0,20

102. Ceny kaolinu i innych surowców ilastych na rynkach niesocjalistycznych podaje tabela

Tab. 102. Ceny kaolinu i innych surowców ilastych

Wyszczególnienie		Kraj	Cena	Styczeń 1981 r.
Kaolin wzbogacony:	loco kopalnia	UK	GBP/t	50 – 70
	<i>coating clays</i>		GBP/t	15 – 40
	<i>filler clays</i>		GBP/t	16 – 48
<i>pottery clays</i>				
<i>Ball clay</i> , suszona	loco producent	UK	GBP/t	9 – 25
<i>Ball clay</i> , mielona i sortowana			GBP/t	30 – 52
<i>Flint clay</i> , prażona	loco producent lub CIF	UK	GBP/t	45 – 65

*
* *

Z zagadnieniami surowców ceramicznych powiązana jest problematyka drobnoziarnistych surowców mineralnych wykorzystywanych w budownictwie i przemyśle jako wypełniacze używane w celu nadania korzystnych cech wyrobom, np. papier kredowy, opony samochodowe. Stanowią one też wypełniacze wprowadzane do farb i lakierów w celu zaoszczędzenia drogich barwników bez obniżenia jakości produktu. Niekiedy są używane dla zafałszowania ciężaru wyrobu, np. skóry. Takim obciążnikiem najczęściej bywa mączka barytowa. Istotne jest to, że każda z dziedzin techniki, wykorzystująca wypełniacze (wypełniacze, obciążniki), wysuwa określone wymagania dotyczące ich jakości. Będą one przedstawiane przy omawianiu poszczególnych surowców; nie ma tu bowiem ustaleń ogólnych. A oto ogólne przeglądowe zestawienie stref zainteresowań niektórych branż:

- | | |
|--|--|
| - budownictwo drogowe | - mączki wapienne; |
| - budownictwo przemysłowe i mieszkaniowe | - mączka tufowa, kaolin, kreda, mączka kwarcowa; |
| - przemysł chemiczny (łącznie z zapalczanym) | - kaolin, kreda, kreda strącana, mączka kwarcowa i skaleniowa; |
| - przemysł farmaceutyczny i kosmetyczny | - talk, kreda, kreda strącana, glinki kaolinitowe; |
| - przemysł gumowy | - kaolin, kreda, kreda strącana, kreda aktywowana, mączka dolomitowa, mączka anhydrytowa, glejta i minia ołowiowa, baryt, grafit, ZnO, MgO, TiO ₂ , talk, azbest; |
| - przemysł nawozów i środków ochrony roślin | - kreda, kreda strącana, mączka wapienna, fyllitowa, serycytowa, bentonity; |
| - przemysł papowy | - mączka fyllitowa, serycytowa; |
| - przemysł papierniczy | - kaolin, kreda, kreda strącana i in.; |
| - przemysł tworzyw sztucznych | - kaolin, kreda, kreda strącana i in. |

Oceniano, że w 1985 r. zapotrzebowanie na napelniacze w Polsce osiągnie poziom około 4 500 tys. t i przewidywano następującą jego strukturę ilościową:

Baryt	2,8%	- fyllitowa	1,1
Bentonit	4,4	- kwarcowa	0,7
Glinka kaolinitowa	0,1	- marmurowa	0,02
Kaolin	11,0	- wapienna (głównie	
Kreda	3,2	na masy bitumiczne)	57,0
Mączka anhydrytowa	0,9	- serycytowa	1,3
- dolomitowa	3,9	Inne	13,5

Podobnie do produkcji surowców ceramicznych tak i w tych zakresach istnieje szeroka problematyka specjalizacyjna. Stwarza trudności w organizacji produkcji wynikające z potrzeby utrzymywania jakości wyrobów na stałym poziomie odpowiadającym użytkownikom, jednocześnie otwiera możliwość kompleksowego wykorzystywania złóż, także uzyskiwania lepszych efektów gospodarczych związanych ze zbyt surowców wyższej jakości.

Łupki ogniotrwałe

Łupki ogniotrwałe (tonsteiny kaolinitowe) są kaolinitowymi skałami nieplastycznymi. Stanowią przerosty w węglu kamiennym, także pojawiają się wśród skał piaszczystych i ilastych karbonu produktywnego. Zwięzłe, twarde, w wodzie nie rozmakają. Powstanie ich wiąże się z opadem materiału piroklastycznego. Wykazano obecność wśród nich inkrustatów roślinnych, które powstanie zawdzięczają krystalizacji kaolinitu z niewielką domieszką gibbsytu z roztworów jonowych. Nie wykazują sprasowania w osadzie. Musiały uzyskać zwięzłość i odporność mechaniczną najpóźniej w okresie wczesnej diagenety osadu macierzystego, który nie mógł być poddany większemu naciskowi mechanicznemu. Być może był on złożony na powierzchni i tam przekrystalizował. Ich płaszczyzna stropowa jest zazwyczaj gładka.

Dominującym składnikiem łupków ogniotrwałych jest kaolinit, często wykształcony w postaci zrostów robakowatych. Towarzyszą mu nikiel ilości skaleni (sanidyn i in.), mik (biotyt) i niezbyt obfite ilości minerałów ciężkich, pirytu itp.

Są to skały jasne, odcinające się na tle węgla. W niektórych ich częściach pojawiają się jasne, owalne skupienia, na których można obserwować zjawiska podobne do pierścieni Liesegang'a. Są popękane, szczeliny przebiegają na ogół prostopadle do uławicenia. Najczęściej tworzą przerosty o grubości nie przekraczającej 20 cm, jakkolwiek w niektórych zagłębieniach zdarzają się grubsze, a nawet samodzielne wiązki ich pokładów.

W łupkach dolnośląskich pojawia się też diaspor. Lokalnie może tworzyć większe skupienia. Stwierdzono je w kopalni "Nowa Ruda". W kopalni "Słupiec" znane są łupki wysokoogniotrwałe zawierające do 14,5% diasporu. W tym samym złożu pojawiają się też łupki żelaziste zawierające przeciętnie 12,3% Fe_2O_3 , którego zawartość lokalnie sięga 23% wag. Łupki dolnośląskie wyróżniają się wysoką ogniotrwałością. Po wypaleniu stanowią podstawowy surowiec (szamot) schudzający masę używaną do produkcji szamotowych materiałów ogniotrwałych. To jednak, że w złożach występują w postaci zrostów z węglem kamiennym albo przewarstwiają się z innymi skałami, w tym także z łupkami żelazistymi, zmusza do poddawania ich wzbogacaniu elektromagnetycznemu po uprzednim wypaleniu. W rezultacie otrzymuje się wysokogatunkowy surowiec (palony łupek ogniotrwały = szamot). Jakość określa się podając ogniotrwałość zwykłą i granulację; niekiedy uzupełnia się wskazaniem zawartości Fe_2O_3 .

Cienkie (5-20 cm) przerosty łupków ogniotrwałych eksploatowano w okresie międzywojennym w kopalni "Szyby Piast" w Łędzinach (obecnie Tychy). Wybierano je ręcznie w spągu opuszczonych wyrobisk prowadzonych uprzednio za węglem kamiennym w okresie kryzysu gospodarczego w latach 1930. Przyczyniło się to do uratowania tej kopalni przed zamknięciem. Niewielkie ilości łupku ogniotrwałego uzyskiwano też w sortowniach kopalni "Artur" w Sierszy i pobliskiej kopalni "Zbyszko". Przez parę lat była czynna kopalnia łupku

ogniotrwałego w Brzezince koło Mysłowic. Wybierała wychodnie złoża kilkoma płytkimi szybikami. Lokalnie pojawiała się warstwa łupku o miąższości ok. 40 cm.

Duże znaczenie w środkowoeuropejskiej gospodarce prażonym łupkiem ogniotrwałym miała kopalnia "Nowa Ruda", która ubocznie wydobywała węgiel kamienny. W 1985 r. jej zasoby rozpoznane i udostępnione oceniano na 11 164 000 t łupku. W 1980 r. wstrzymano eksploatację tej kopaliny w polu "Piast" i w polu "Słupiec" z powodu wyeksploatowania prażalni przerabiającej urobek z pola "Piast". W 1984 r. ze względów technicznych wydobyto nieco łupku ale bez efektów produkcyjnych. Jeszcze w 1979 r. kopalnia "Nowa Ruda" dostarczyła około 28 000 t łupku prażonego zakładom przemysłu materiałów ogniotrwałych. Unieruchomienie tej produkcji pogłębia poważną sytuację surowcową tego przemysłu.

W tabeli 103 podana jest ogólna charakterystyka chemiczna polskich łupków ogniotrwałych, a następna (tab. 104) zawiera kryteria jakości ustanowione w 1961 r. przez resort przemysłu ciężkiego normą resortową RN-61/MPC/MO 660, która wyróżniała dwa ich gatunki. Tabela 105 podaje natomiast charakterystykę palonego łupku z kopalni "Nowa Ruda" dostarczanego w okresie normalnej pracy zakładu przerobczego.

Tab. 103. Ogólna charakterystyka chemiczna polskich łupków ogniotrwałych
(Z. Kozydra, R. Wyrwicki 1970)

Składniki	Górnośląskie Zagłębie Węglowe		Dolnośląskie Zagłębie Węglowe	
	od – do	średnio	od – do	średnio
	% wag.			
SiO ₂	39,2 – 51,0	44,9	24,0 – 45,6	36,0
Al ₂ O ₃	26,2 – 38,7	33,6	26,7 – 42,7	38,6
TiO ₂	0,1 – 1,2	0,5	0,1 – 1,5	0,4
Fe ₂ O ₃	0 – 5,1	1,4	0 – 4,0	1,1
FeO	0,1 – 1,7	0,6	0,1 – 4,2	1,9
CaO	0,1 – 2,1	1,4	0,1 – 3,8	1,1
MgO	0 – 2,4	0,7	0,2 – 2,2	0,7
Na ₂ O	0 – 1,2	0,5	0 – 0,6	0,1
K ₂ O	0 – 1,9	0,7	0 – 1,1	0,3
P ₂ O ₅	0 – 0,2	0,1	0,1 – 0,6	0,3
SO ₃	0 – 1,4	0,2	–	–
H ₂ O ⁺	8,7 – 17,7	13,1	–	–
H ₂ O ⁻	0,7 – 1,9	1,2	–	–
Strata prażenia	–	–	10,9 – 31,3	19,5

Tab. 104. Kryteria jakości karbońskich łupków ogniotrwałych

Wymagania	Gatunek	
	ŁO-1	ŁO-2
Skład chemiczny		
Strata prażenia maks. %	22	25
Al ₂ O ₃ + TiO ₂ min. %	35	35
(po wyprażeniu)	40	40
Fe ₂ O ₃ maks. %	1,2	1,6
(po wyprażeniu)	1,5	2,0
Ogniotrwałość zwykła min. sP	175	175
Porowatość względna po wypaleniu maks. %	18	18

Tab. 105. Łupek palony z kopalni "Nowa Ruda"

Skład chemiczny i własności fizyczne		Gatunki			
		łupek palony	łupek palony gruby	grysik specjalny	groszek specjalny
Zawartość:					
SiO ₂	%	50,0	49,0	49,0	49,0
Al ₂ O ₃	%	47,0	46,5	46,5	46,8
Fe ₂ O ₃	%	0,8–1,2	2,3	1,4	1,4
CaO	%	0,2	0,4	0,8	0,4
MgO	%	0,2	0,4	0,4	0,4
Strata prażenia	%	1,3	0,8	0,9	0,9
Ogniotrwałość zwykła	sP	177	175/177	177/179	177/179
Uziarnienie	mm	3–25	40–120	0,5–6	6–15

Iły (gliny)

Gliny (iły) stanowią urozmaiconą rodzinę skał osadowych, których cechą wyróżniającą jest zasobność w kaolinit, illit, hydromiki i smektyty. Tworzą się w środowiskach morskich i jeziornych, także w związku z działalnością lodowców. Przy ich omawianiu nieuchronne jest nawiązywanie do cech technologicznych. Wyróżnione więc zostaną:

- gliny ogniotrwałe (kaolinitowe),
- gliny białowypalające się (porcelitowe, fajansowe itp.),
- gliny (iły) kamionkowe,
- gliny szklivne,
- surowce ilaste do produkcji klinkieru drogowego i budowlanego,
- surowce ilaste przemysłu cementowego,
- surowce ilaste przemysłu kruszyw lekkich,
- surowce ceramiki budowlanej,
- surowce ilaste przemysłu odlewniczego,
- surowce ilaste dla wiertnictwa.

W innych krajach surowce te noszą też tradycyjne nazwy, wprowadzone do powszechnego użycia przed opracowaniem metod umożliwiających rozpoznanie ich składu mineralnego. Niekiedy, podobnie jak w nazewnictwie polskim, bywają powiązane z technologią przetwarzania. Liczni ich producenci od dawna pozostają w ścisłym związku z zakładami przemysłu ceramicznego, który na nich opiera swoją działalność. Przykładem takiego związku w Polsce jest relacja zakładów czynnych w okolicach Opoczna, np. produkujących płytki podłogowe i okładzinowe, i niektórych innych działających w dolinie Kamiennej, z pobliskimi złożami. O jakości wyrobów często nadal decyduje długoletnie doświadczenie. Mimo postępu nauki o minerałach i skałach ilastych odgrywa ono nadal doniosłą rolę.

Iły (gliny) ogniotrwałe

Gliny ogniotrwałe wyróżniają się wysoką ogniotrwałością związaną z dominującą zawartością kaolinitu; skład chemiczny niektórych ich odmian jest zbliżony do wyników analizy kaolinu szlamowanego. Często zawierają odmianę kaolinitu o nieuporządkowanej budowie wewnętrznej (*fire clay kaolinite* – kaolinit-D) tworzącą ziarna na ogół mniejsze od 1 μm. Ich obecność powoduje, że iły te okazują pewną plastyczność wymaganą w technologii glinokrzemianowych materiałów ogniotrwałych. Kaolinitowi w tych iłach towarzyszy zwykle illit oraz inne minerały ilaste. Zawierają domieszkę bardzo drobnego kwarcu. Obok plastycznych iłów ogniotrwałych znane są również odmiany nieplastyczne (chude iły kaolinitowe), które

zawierają dużo ziarn kwarcu o wielkości nawet 0,1-0,5 mm. Skały te stanowią ogniwa przejściowe do piaskowców kaolinitowych, z których przez odpalanie można wydzielić frakcje zasobne w kaolinit (kaolin pławiony) i piasek kwarcowy, niekiedy przydatny w ceramice. Badania ich składu mineralnego prowadzi się sposobami chemicznymi, za pomocą metod rentgenowskich, termicznych (głównie derywatograficznych) oraz spektroskopii absorpcyjnej w podczerwieni. Korzysta się przy tym z wyników innych, bardziej specjalistycznych metod, także wyników badań normatywnych. Minerale ilaste, tworzące ziarna na ogół znacznie mniejsze od 0,01 mm, koncentrują się we frakcjach najdrobniejszych, natomiast pozostałe (kwarc i in.) stanowią frakcje gruboziarniste.

Gliny kaolinitowe bywają rozmaicie zabarwione. Związki organiczne barwią je na szaro lub niemal czarno; wodorotlenki Fe na żółto, brązowo lub czerwono. Szczególną odmianą jest odmiana szaroniebieska w literaturze – zwłaszcza dawniejszej – określana nazwą niemiecką Blauton. Wyróżnia się plastycznością i wysoką ogniotrwałością. W profilach złóż tych łączy się soczewy węgla brunatnego, także pnie zwęglonych drzew. Znane są wśród nich koncentracje FeS_2 , które na powietrzu łatwo ulegają utlenieniu. Silnie zdiagenezowane łąki kaolinitowe, które napotyka się w sąsiedztwie pokładów węgla kamiennego, zyskują pewną plastyczność po zarobieniu wodą. W zależności od obszaru występowania rozróżnia się w Polsce trzy rodzaje glin: jaroszewskie (strzegomskie), opoczyńskie i lubuskie z okolic Żar, a w zależności od ogniotrwałości zwykłej – gatunki: G1, G2, G3 i G4 (tab. 106). Dawniej w przemyśle materiałów ogniotrwałych stosowano też gliny bolesławieckie.

Tab. 106. Iły (gliny) ogniotrwałe (BN-83/6761-05)

Wymagania	Iły (gliny) jaroszewskie				Iły (gliny) opoczyńskie		Iły (gliny) lubuskie
	gatunek				G3	G4	G4
	G1	G2	G3	G4			
Strata prażenia maks. %	11–14	11–14	8–12	8–12	9–11	9–11	8–11
Al_2O_3 po wyprażeniu min. %	37	35	29	23	30	28	22
TiO_2 po wyprażeniu ¹ %	1	1	2	2	2	2	2
Fe_2O_3 po wyprażeniu maks. %	2,3	2,6	2,8	3,2	2,6	3,1	2,5
Ogniotrwałość zwykła min. sP	175	173	169	165	169	165	165
Zawartość ziarn > 0,06 mm maks. %	2	3	6	10	3	7	15

Iły (gliny) jaroszewskie. Wielkie złoża miocenowych plastycznych glin ogniotrwałych występują na obszarze jaroszewskim (Jaroszew, Rusko, Lusina-Udanin) w pobliżu północnego skłonu masywu granitoidowego Strzegom-Sobótka. Szczególnie zasobne w kaolinit są szare gliny, wyróżniające się odcieniem niebieskawym (Blauton). Ogniotrwałość ich sięga 177 sP. W Jaroszewie (kop. "Stanisław" i "Halina") odkrywkowo eksploatuje się złożo o miąższości kilkudziesięciu metrów, któremu towarzyszą ławice węgla brunatnego. Substancja humusowa powoduje ciemne zabarwienie tych glin. Złożo to dostarcza plastycznych glin ogniotrwałych, a pobliska palarnia wytwarza z nich szamot. Niższe gatunki glin jaroszewskich znajdują zastosowanie w przemyśle odlewniczym jako składniki mas formierskich. Obszar ten stanowi główną bazę surowcową krajowego przemysłu materiałów ogniotrwałych. Dostarcza 85% wydobycia łąk ogniotrwałych, z czego część jest kierowana na eksport (tab. 2).

Tabela 107 podaje ogólną charakterystykę składu chemicznego i mineralnego oraz własności termicznych omawianych łąk, a następna (tab. 108) ich własności technologiczne.

Tab. 107. Skład chemiczny, mineralny i własności termiczne ilów ogniotrwałych obszaru jaroszewskiego (kopalnia "Stanisław") (Z. Piotrowski i in. 1986)

Właściwości		Gatunek			
		G-1	G-2	G-3	G-4
SiO ₂	%	55,45	56,58	59,56	67,88
Al ₂ O ₃	%	38,21	36,82	33,61	25,30
Fe ₂ O ₃	%	2,30	2,30	2,35	2,90
TiO ₂	%	1,14	1,42	1,58	2,08
CaO	%	0,40	0,46	0,52	0,45
MgO	%	0,42	0,48	0,42	0,35
K ₂ O	%	2,00	2,12	1,32	0,85
Na ₂ O	%	0,08	0,08	0,08	0,09
Strata prażenia	%	12,93	12,90	10,67	8,51
Skład mineralny:					
kaolinit	%	72	70	71	58
illit	%	23	24	15	10
kwarc	%	3	4	13	31
Ogniotrwałość zwykła	sP	175/177	173/175	169/171	165/169
Temperatura spiekania	°C	1200–1400	1200–1400	1200–1300	1300–1400

Tab. 108. Własności technologiczne ilów ogniotrwałych obszaru jaroszewskiego, dane przeciętne (Z. Kozydra, R. Wyrwicki 1970)

Właściwości		Gatunek			
		G-1	G-2	G-3	G-4
Pozostałość na sicie 0,06 mm	%	1,22	0,98	1,98	4,29
Ogniotrwałość zwykła	sP	175/177	173/175	169/171	167/169
Woda zarobowa	%	37,1	36,8	36,0	31,8
Skurczliwość wysychania	%	8,8	9,7	9,6	8,7
Skurczliwość całkowita					
po wypaleniu w:					
1200°C	%	18,9	19,7	18,5	16,7
1300°C	%	19,0	19,8	18,0	16,1
1400°C	%	17,7	17,9	15,7	14,0
Porowatość względna					
po wypaleniu w:					
1200°C	%	6,1	4,8	8,1	7,6
1300°C	%	4,7	4,6	9,1	8,8
1400°C	%	7,5	8,7	12,5	15,0
Gęstość pozorna					
po wypaleniu w:					
1200°C	g/cm ³	2,27	2,31	2,17	2,24
1300°C	g/cm ³	2,29	2,29	2,12	2,17
1400°C	g/cm ³	2,14	2,10	1,94	1,92

Gliny jaroszowskie zawierają 58-72% kaolinitu i 3-31% pelitu kwarcowego. Współwystępują z węglem brunatnym. Temperatura spiekania wynosi najczęściej 1300-1350°C. W kopalni "Halina" występują gliny bardzo plastyczne, a w kopalni "Stanisław" – plastyczne. Ze względu na wyczerpywanie się złoża "Rusko-Jaroszków" przemysł materiałów ogniotrwałych przystępuje do udostępnienia znajdującego się w bezpośrednim sąsiedztwie złoża Lusina-Udanin o ogólnych zasobach 18 967 000 t.

Iły (gliny) opoczyńskie. Skąły osadowe liasu występują na niewielkich głębokościach w północnym obrzeżeniu Gór Świętokrzyskich oraz na obszarze krakowsko-wieluńskim. Szczególnie silnie są rozwinięte w dorzeczu Kamiennej, osiągają miąższość do 900 m. Występują pasem rozszerzającym się ku północnemu zachodowi, począwszy od okolic Opatowa aż po Przysuchę i Drzewicę na północy i Żarnów oraz Czeremno na zachodzie. Składają się głównie z piaskowców kwarcowych i skał mułkowych. Skąły ilaste stanowią w nich przeciętnie 13%; rozmieszczone są nierównomiernie, grupują się w niektórych odcinkach zwanych serią zagajską, rudonośną i ciechocińską (tab. 109). W serii ciechocińskiej i zagajskiej skąły ilaste stanowią zwykle większe kompleksy o grubości do kilkunastu metrów, natomiast w rudonośnej towarzyszą płaskurom syderytu ilastego. Jej łączna grubość wynosi 2-11 m. Pochodzenie tych skał związane jest ze środowiskiem jeziornym i jeziorno-bagiennym, a zapewne tylko powstanie serii liasu górnego wiąże się ze środowiskiem morskim. Skład mineralny omawianych skał ilastych jest zmienny w dość szerokich granicach. Ich przeważającym składnikiem ilastym jest illit oraz kaolinit, którym towarzyszą zmienne ilości drobno ziarnistego kwarcu. Tabela 110 obrazuje zmienność składu chemicznego.

Tab. 109. Udział osadów ilastych w seriach liasu świętokrzyskiego (Z. Kozydra, R. Wyrwicki 1970)

Lias	Seria	Udział skał ilastych %
Górny	borucicka	2,5
	ciechocińska	20,0
Środkowy	drzewicka	—
	gielniowska	5,5
Dolny	koszorzowska	1,0
	ostrowiecka	3,5
	rudonośna (zarzecka)	35,0
	skłobska (gromadzicka)	2,0
	zagajska	49,0

Tab. 110. Skład chemiczny iłów obszaru świętokrzyskiego (Z. Kozydra, R. Wyrwicki 1970)

Składniki	Zawartość %	
	od – do	średnia
SiO ₂	39,14 – 78,22	59,50
Al ₂ O ₃	11,07 – 37,41	22,00
TiO ₂	0,24 – 2,09	1,05
Fe ₂ O ₃	0,23 – 14,00	4,00
CaO	0,22 – 2,90	0,80
MgO	0,05 – 2,97	1,10
Na ₂ O	0,02 – 2,00	0,55
K ₂ O	0,41 – 4,10	2,70
SO ₃	0 – 0,99	0,35
Strata prażenia	4,24 – 15,17	8,25

Zróźnicowanie składu mineralnego powoduje, że z liasu świętokrzyskiego uzyskiwane są surowce przydatne dla różnych technologii. Obok złóż iłów kaolinitowych obszaru jaroszowskiego i iłów kredowych niecki przedsudeckiej są to nasze największe i najdawniej wykorzystywane złoża kopalin ceramicznych, oczywiście z wyjątkiem ceramiki budowlanej.

W większości przypadków iły liasu świętokrzyskiego okazują ogniotrwałość zwykłą 135-165 sP. Wyjątkowo osiągają 177 sP. Zdarza się to zwłaszcza wśród serii rudonośnej pojawiającej się na wychodniach lub na małej głębokości. Takie gliny występują w okolicy Przysuchej (Jakubów, Kryzmanówka-Zapniów, Borkowice, Radestów), w okolicy Rozwad i Mroczkowa, między Gielniowem i Opoczmem, oraz w okolicy Żarnowa. Charakterystykę składu chemicznego i mineralnego pierwszych podaje tabela 111. Tabela 112 ujmuje charakterystykę technologiczną

iłów ogniotrwałych z Jakubowa koło Przysuchej. Uzysk glin G2 i G3 z tych złóż wynosi przeciętnie około 10%, a G4 około 45%. Z zestawienia tego wynika, że złoża te zawierają kopaliny na ogół niżej ogniotrwałe niż jaroszewskie. Są one jednak wartościowe dla niektórych działów produkcji wyrobów szamotowych i dobrze uzupełniają krajową bazę surowcową tego przemysłu.

Tab. 111. Ogólna charakterystyka iłów ogniotrwałych liasu świętokrzyskiego
(Z. Kozydra, R. Wyrwicki 1970)

Właściwości		Gatunek		
		G-2	G-3	G-4
Zawartość:				
SiO ₂	%	48,86	51,92	54,10
Al ₂ O ₃	%	34,76	31,68	29,54
TiO ₂	%	1,36	1,25	1,32
Fe ₂ O ₃	%	1,59	1,75	2,09
CaO	%	0,90	0,99	0,99
MgO	%	0,55	0,56	0,60
Strata prażenia	%	11,15	10,36	9,59
Ogniotrwałość zwykła	sP	173–173/175	169–169/171	165–165/167
Zawartość:				
kaolinit	%	68	49	40
illit	%	21	30	38
kwarc i in.	%	11	21	22

Tab. 112. Własności technologiczne iłów ogniotrwałych z Jakubowa koło Przysuchej
(Z. Kozydra, R. Wyrwicki 1970)

Właściwości		Gatunek		
		G-2	G-3	G-4
Pozostałość na sicie 0,06 mm	%	0,5	1,1	2,3
Ogniotrwałość zwykła	sP	173/175	169/171	167
Woda zarobowa	%	30,6	27,3	26
Skurczliwość wysychania	%	7,0	6,8	6,5
Skurczliwość całkowita po wypaleniu w:				
1250°C	%	17,4	15,7	15,7
1350°C	%	17,1	15,6	14,7
Porowatość względna po wypaleniu w:				
1250°C	%	3,3	3,0	2,7
1350°C	%	3,0	2,5	4,9

Zasoby kopalń "Jakubów" i dawniej intensywnie wybieranych glin kopalni "Żarnów" uległy wyczerpaniu. Rezerwowe zasoby opoczyńskich iłów ogniotrwałych zawiera złożo Borkowice-Radestów o szacunkowych zasobach około 2 mln t.

Od 1927 r. eksploatowane są złoża opoczyńskie: "Mroczków-Rozwady" i "Zapniów". Surowiec wykorzystywany jest do produkcji wyrobów ogniotrwałych o wysokiej wytrzymałości

mechanicznej, także mas i zapraw. W przemyśle ceramicznym gliny te są używane do produkcji płytek podłogowych, elewacyjnych, także ceramiki sanitarnej. Są dostarczane w bryłach 0-250 mm i mielone 0-1 i 0-3 mm. Ich charakterystykę podaje tabela 113.

Tab. 113. Charakterystyka glin z kopalń "Mroczków-Rozwady" i "Zapniów" (Według producenta)

Właściwości	Mroczków – Rozwady			Zapniów		
	G-3	G-4	G-5	G-3	G-4	G-5
Skład chemiczny: % wag.						
SiO ₂	57,2	57,0	57,5	56,0	58,5	62,0
Al ₂ O ₃	26,0	27,5	25,5	29,0	2,60	23,0
TiO ₂	1,3	1,4	1,3	1,4	1,5	1,0
Fe ₂ O ₃	3,0	2,5	3,0	1,5	2,0	2,5
CaO	0,5	0,4	0,6	0,3	0,7	1,1
MgO	1,0	0,8	0,9	0,7	0,7	0,6
K ₂ O	2,5	2,5	2,5	2,0	2,2	2,0
Na ₂ O	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2
Skład mineralny % wag.						
kaolinit		50–46			53	
illit		37–33			25	
kwarc		17			20	
Własności technologiczne:						
Ogniotrwałość zwykła sP	161/165	165/167	161/163	169/171	165/169	161/165
Woda zarobowa %	16–26	22–27	20–26	20–22	17–21	16–18
Skurczliwość wysychania %	4–8	5–8	5–8	4–6	3,5–6,0	3–5
Pozostałość na sicie 0,06 mm %	0,5–5,0	0,2–2,8	0,2–3,5	0,2–1,5	0,5–2,5	2–7
Zawartość ziarn 0–2 μm %	55–65	60–65	50–60	56–60	40–55	30–45
Temperatura spiekania °C	1200	1200	1150	1250	1250	1300
Skurczliwość wypalania						
w temperaturze spiekania %	6,8–10,5	9–12	8–10	7–11	7–10	5–7
Porowatość otwarta						
w temperaturze spiekania %	2–8	2–5	3–10	2–5	2–7	3–10
Barwa po wypaleniu	jasno- ceglasta	szaropopielata		jasno- popielata	szaropopielata	

Iły (gliny) lubuskie. Eksploatowane są ze złóż w rejonie Żar (Łęknica, Małomice). Charakteryzują się zmiennym składem chemicznym i ziarnowym (tab. 114). Duża ilość kwarcu wpływa ujemnie na ich spiekalność. Odpowiadają gatunkowi G5, rzadziej G4, i nadają się do wytwarzania wyrobów szamotowych w gatunkach C i D, wyrobów i mas do ubijania kadzi stalowniczych a także do produkcji wyrobów kwasoodpornych. Wydobywane są w kopalniach "Łęknica" i "Małomice" na potrzeby miejscowych zakładów szamotowych.

Iły (gliny) bolesławieckie. Największe zainteresowanie spośród skał ilastych i pokrewnych wzbudzają gliny i iły piaszczyste tworzące pokłady lub soczewy wśród serii piaskowcowej santonu niecki północnosudeckiej. Obok odmian plastycznych rozpowszechnione są przejściowe do skał piaskowcowych. Zawierają 0,2-78% wag. Ziarn <0,06 mm. Tabela 115 podaje ogólną ich charakterystykę chemiczną. Były wydobywane w Czerwonej Wodzie przez przemysł materiałów ogniotrwałych. Ich ogniotrwałość mieściła się w granicach 161/163-171

Tab. 114. Skład chemiczny i własności technologiczne lubuskich glin ogniotrwałych z rejonu Żar (E. Maziarz 1980)

Właściwości	Złoże	
	Łęknica	Małomice
Skład chemiczny:		
SiO ₂	% 54,0–66,0	66,0–75,0
Al ₂ O ₃	% 19,0–28,0	14,5–21,5
Fe ₂ O ₃	% 1,70–2,90	1,40–2,14
TiO ₂	% 0,60–2,30	0,84–1,24
CaO	% 1,80–3,10	0,63–0,88
MgO	% 0,20–1,20	0,20–0,31
K ₂ O	% 1,10–2,00	0,98–1,56
Na ₂ O	% 0,05–0,15	0,08–0,14
Strata prażenia	% 6,4–10,0	5,5–6,9
Ogniotrwałość zwykła	sP 165–169	161–167
Pozostałość na sicie 0,063 mm	% 4,0–16,5	23,1–33,3
Skurczliwość wysychania	% 6,6–7,4	5,8–7,1
Temperatura wypalania	°C 1200–1300	1300–1400
Zakres spiekania	°C ok. 100	ok. 100
Porowatość otwarta		
w temperaturze spiekania	% 4,0–12,8	3,7–6,1
Gęstość pozorna		
w temperaturze spiekania	g/cm ³ 2,15–2,37	2,10–2,15
Skurczliwość całkowita		
w temperaturze spiekania	% 12,4–18,0	8,3–10,5

Tab. 115. Skład chemiczny ilów obszaru bolesławieckiego (Z. Kozydra, R. Wyrwicki 1970)

Składniki	Zawartość w %	
	od – do	średnia
SiO ₂	49,91 – 88,08	64,16
Al ₂ O ₃	7,75 – 39,90	23,36
Fe ₂ O ₃	0,13 – 5,67	1,20
TiO ₂	0,22 – 1,65	0,76
CaO	0,04 – 1,90	0,33
MgO	< 1,48	0,60
Na ₂ O	0,03 – 1,48	0,20
K ₂ O	0,20 – 3,38	1,57
Strata prażenia	2,00 – 18,17	7,61

sP. Uzyskiwano 14-43% gatunku G3 i 24-54% gatunku G4. Resztę stanowiły surowce niżej ogniotrwałe o zmiennej charakterystyce. Zawierają 65-70% kaolinitu i 20-25% kwarcu; mają charakter mułkowy ale są plastyczne. Temperatura spiekania ok. 1300°C. Obecnie wydobywane są w niewielkiej ilości (ok. 120 t/rok) przez miejscowych rzemieślników i używane do wytwarzania wyrobów ceramicznych.

Stosownie do potrzeb sporządzania mlew i mas formierskich gliny ogniotrwałe są suszone i mielone (tab. 116).

Obok glin surowych do produkcji glinokrzemianowych materiałów ogniotrwałych (m.in. szamotowych) używa się palonych glin ogniotrwałych, dostarczanych m.in. przez duży zakład w Jarosławie (tab. 117).

Tab. 116. Iły (gliny) mielone (BN-67/6762-07)

Gatunek	Ogniotrwałość zwykła min. sP	Wytrzymałość na ściskanie w stanie surowym		Uziarnienie	
		wilgotnym min. MPa	wysuszonym	0–0,5 mm min.	0–0,2 mm min.
GMO	175	–	–	} 70 lub 55	
GM1	173	–	–		
GM2	169	–	–		
GM3	165	–	–		
GM4M	163	–	–		
GM1-F ¹	173	0,07	0,25	} 80	50
GM2-F	169	0,05	0,25		

Tab. 117. Palone iły (gliny) ogniotrwałe (BN-83/6761-09)

Wymagania	Gatunek						
	PG1/1	PG1/2	PG2/1	PG2/2	PG3/1	PG3/2	PG4
Al ₂ O ₃ min. %	37	37	35		29		23
Fe ₂ O ₃ maks. %	2,4	2,4	2,6		2,8		3,2
Ogniotrwałość zwykła min. sP	175	175	173		169		165
Porowatość otwarta maks. %	10	15	12	20	15	20	20
Gęstość pozorna min. g/cm ³	2,05	2,00	1,90	–	1,85	–	–
Uziarnienie mm	0–30 ¹						

*
* *

W Polsce rozpoznano dotychczas 16 złóż glin ogniotrwałych o ogólnych zasobach rzędu 61 mln t, licząc łącznie zasoby glin gatunku G1-G4, także pewne ilości nieco niżej ogniotrwałych. Na 6 złóż glin opoczyńskich przypada około 10,6 mln t. W 1985 r. wydobyto 104 000 t. Zasoby największego i najintensywniej eksploatowanego złoża Rusko-Jaroszów wynosiły w 1985 r. 21,8 mln t. Roczne wydobycie 788 000 t przy ogólnym wydobyciu krajowym 930 000 t. W zakresie produkcji glin ogniotrwałych w latach 1960-1970 nastąpiła silna koncentracja wydobycia połączona z mechanizacją urabiania zróżnicowanego złoża jakie stanowią gliny ogniotrwałe na obszarze Rusko-Jaroszów. Otwarte pozostaje pytanie czy zapewniono możliwość wykorzystania najlepszych gatunków glin.

Tabela 2 zawiera informację o imporcie i eksporcie glin ogniotrwałych w Polsce.

Iły (gliny) biało wypalające się

Gliny biało wypalające się stosowane są do produkcji wyrobów o białym czerepie (porcelit, fajans)*. Ich cechą charakterystyczną jest stopień białości po wypaleniu w 1300°C co najmniej 50%, a w 1200°C co najmniej 60%. W zależności od plastyczności i wytrzymałości na zginanie w stanie suchym wyróżnia się ich typy (tab. 118). Wymagania podaje tabela 119. Ponadto wyróżnia się rodzaje glin uwzględniając pozostałość na sicie, stopień spieczenia w czasie wypalania w 1250°C i stopień białości po wypaleniu w tej temperaturze. Oznacza się je cyframi arabskimi 1, 2, 3, 4. Poszczególne symbole cyfrowe odnoszą się tylko do danego typu gliny. Symbol gatunku gliny składa się z następujących elementów:

1. Pierwsza litera wskazuje kopalnię: A – kopalnię "Anna"**, B – kopalnię "Bolko", J – kopalnię "Janina"**, M – kopalnię "Maria".

2. Myślnik.

3. Druga litera określa typ gliny, a trzecia jej rodzaj.

4. Litera S oznacza glinę sortowaną.

Przykład: glina J-B2/S – glina ze złoża "Janina", plastyczna rodzaju 2, sortowana.

Tab. 118. Typy iłów (glin) biało wypalających się (BN-69/7011-27)

Ił	Typ	Pozostałość na sicie 0,06 mm maks. %	Wytrzymałość na zginanie po wysuszeniu min. MPa
Bardzo plastyczny	A	3	3,0
Plastyczny	B	10	2,0
Średnio plastyczny	C	15	1,5
Mało plastyczny	D	25	0,9
Bardzo mało plastyczny	E	45	0,6
Do wzbogacenia	F	85	nie normuje się
Wzbogacony	W	właściwości odpowiadają jednemu z powyższych typów	

Tab. 119. Iły (gliny) biało wypalające się (BN-69/7011-27)

Wymagania		Iły (gliny) biało wypalające się												
		bardzo plastyczne		plastyczne				średnio plastyczne		mało plastyczne		bardzo mało plastyczne		do wzbogacenia
		A1	A2	B1	B2	B3	B4	C1	C2	D1	D2	E1	E2	F
Wilgotność	maks. %	16	16	16	16	16	16	16	16	14	14	14	14	14
Pozostałość na sicie:	maks. %	0,05	0,05	0,1	0,3	0,3	0,5	0,5	0,5	1,0	1,0	2,0	2,0	
	maks. %	1,5	3,0	4,0	8,0	6,0	10,0	12,0	15,0	25,0	25,0	45,0	45,0	85,0
Nasiakliwość po wypaleniu w:	maks. %	6	6	6	6	10	10	6	10	10	10	10	10	
	maks. %	4	5	4	4	8	8	4	8	8	8	8	8	
	maks. %	3	3	3	3	4	4	3	4	5	5	5	5	
Stopień białości po wypaleniu w:	min. %	70	60	70	70	60	60	70	60	70	60	70	60	60
	min. %	67	57	67	67	57	57	67	57	67	57	67	57	55
	min. %	60	50	60	60	50	50	60	50	60	50	60	50	55
Deformacja po wypaleniu w:	maks. mm	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	
	maks. mm	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	
	maks. mm	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	

* Są używane również do produkcji białego cementu (str. 156, 157)

** Eksploatacja zaniechana.

Gliny biało wypalające się (fajansowe, porcelitowe) tworzą złoża na obszarze bolesławieckim na Dolnym Śląsku. Towarzyszą im gliny ogniotrwałe i kamionkowe. Rozpoznano dotychczas 8 ich złóż o łącznych ogólnych zasobach geologicznych około 58 mln t z czego w kategoriach ABC₁ – 5,1 mln t (1985 r.). Są wydobywane przez kopalnię "Bolko" (1985 r. – 21 000 t). Gliny biało wypalające się zostały także rozpoznane w ilości około 7,9 mln t jako kopalina towarzysząca węglowi brunatnemu w złożu kopalni "Turów". W 1985 r. wydobyto 14 000 t glin. Łącznie stanowiło to 35 000 t, a więc nieznaczną część rozpoznanych zasobów.

W Stanach Zjednoczonych dopuszcza się do użycia jako pigmentu malarskiego glinę kaolinitową (tab. 120), której głównymi składnikami są glinokrzemiany pakietowe typu 1:1, w tym nie więcej jak 5% halozytu. Może zawierać co najwyżej 5% ziarn kwarcu.

Tab. 120. Skład chemiczny kaolinitowej glinki malarskiej (ASTM D 606-66/79)

Składniki	Skład typowy	Zakres zmienności	Maksymalna domieszka
	% wag.		
Al ₂ O ₃	38,8	37 – 42	
SiO ₂	45,4	48 – 43	
Fe ₂ O ₃	0,3		0,5
TiO ₂	1,5		2,0
CaO	0,1		0,2
Na ₂ O	0,1		0,3
K ₂ O	0,1		2,0
Inne tlenki	ślady		0,1
Wilgotność			1,0
Strata prażenia	13,8		15,0

Iły (gliny) barwnie wypalające się

Iły (gliny) kamionkowe

Iły (gliny) kamionkowe są to plastyczne skały ilaste 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 i oddziaływanie czynników chemicznych. Są podstawowym składnikiem mas ceramicznych do produkcji: kamionkowych wyrobów kwasoodpornych dla przemysłu chemicznego, kamionki budowlanej (płytki ścienne, podłogowe), kamionkowych wyrobów sanitarnych (zmywaki itp.), kamionkowych wyrobów kanalizacyjnych (rury itp.) i gospodarczych (pojemniki na wodę, karmiki itp.) oraz naczyń gospodarczych. W zależności od ogniotrwałości zwykłej i wytrzymałości na zginanie po wysuszeniu wyróżnia się typy glin kamionkowych (tab. 121). Gliny kamionkowe nie mogą zawierać domieszek ziarn marglu, pirytu, gipsu, węgla, piaskowca i in. większych od 3 mm. Wytopy są niedopuszczalne.

Gatunki glin (iłów) kamionkowych określa się symbolami rozpoczynającymi się literą (literami) wskazującą złożę (tab. 122). Zasobne w illit gliny barwnie wypalające się powstają w środowiskach słabo alkalicznych. Wyjątkowo tylko spotyka się ich odmiany niemal jednomineralne. Illitowi towarzyszą smektyty, kaolinit lub chloryty i materiał detrytyczny. Z zasady spotyka się utwory wielomineralne mniej lub bardziej zasobne w illit i struktury mieszane bogate w pakiety illitowe. Pod względem chemicznym gliny illitowe i pokrewne różnią się od kaolinitowych większą zawartością alkaliów, która może osiągnąć 6,5% wag., także Fe₂O₃, CaO i MgO. Wskutek tego nie są ogniotrwałe a po wypaleniu dają barwny czerep. Wymagania stawiane glinom kamionkowym podaje tabela 123.

Tab. 121. Typy iłów (glin) kamionkowych (BN-69/7011-28)

Ił (gлина)	Typ	Ogniotrwałość zwykła sP	Wytrzymałość na zginanie po wysuszeniu MPa
		min.	
Bardzo plastyczny	M	161	3
Bardzo plastyczny	N	158	3
Plastyczny	O	158	2,4
Plastyczny	P	128	2,4

Tab. 122. Symbole złóż iłów (glin) kamionkowych (BN-69/7011-28)

Złoże	Symbol	Podstawowy typ i rodzaj produkowanych iłów (glin)
Zebrzydowa	Zb	M1 ¹ , N2, N3
Gozdnica	Gz	M1, N2, N3
Żarnów	Żr	M1, N1, O1
Baranów	Br	O1, P1, P2
Bolko	B	
Kraniec	Kr	
Parszów	Pr	
Anna	A	
Sielec	Sc	

Tab. 123. Iły (gliny) kamionkowe (BN-69/7011-28)

Wymagania		Iły (gliny) kamionkowe									
		bardzo plastyczne						plastyczne			
		161 sP			158 sP			158 sP		128 sP	
		M1	M2	M3	N1	N2	N3	O1	O2	P1	P2
		%									
Wilgotność	maks.	16,0	16,0	16,0	16,0	16,0	16,0	16,0	16,0	16,0	16,0
Pozostałość na sicie:		nie dopuszczalna									
5,0 mm	maks.										
1,0 mm	maks.	0,5	0,5	3,0	0,5	0,5	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
0,06 mm (łącznie)	maks.	10,0	10,0	15,0	10,0	10,0	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0
Nasiąkliwość po wypaleniu w:		nie normuje się									
1100°C											
1200°C	maks.	5,0	6,0	5,0	5,0	6,0	5,0	5,0	6,0	2,0	4,0
1300°C	maks.	2,0	4,0	2,0	2,0	4,0	2,0	2,0	4,0	–	–
Deformacja po wypaleniu w:		nie normuje się									
1100°C											
1200°C	maks.	20	20	20	25	25	25	25	25	35	35
1300°C	maks.	25	25	25	35	35	35	35	35	–	–

Na obszarze zgorzeleckim i bolesławieckim ility kaolinitowe znane są z Gozdnicy, Zebrzydowej i Ołdrzychowa. Przeważają tu kopaliny o ogniotrwałości zwykłej 161-169 sP. W dużej części są to typowe gliny kamionkowe. W 1985 r. ze złoża w Zebrzydowej uzyskano 85 000 t, a w pobliskim Ołdrzychowie 8 000 t surowców kamionkowych.

Od niemal 100 lat zainteresowanie przemysłu ceramicznego wzbudzają ility baranowskie (ility suchedniowskie) wydobywane w okolicy Skarżyska-Kamiennej. Tworzą kilka pokładów o grubości 3-20 m wśród zwięzłych piaskowców. Powstały w środowisku jeziornym lub deltowym. Przeważnie są zabarwione czerwono, tylko niespełna 10% wydobywania stanowią ility jasne. Są to dobre surowce dla przemysłu kamionkowego, używane również do produkcji kamionki kwasoodpornej. Wyrabia się z nich kafle i wyroby garncarskie. Głównymi ich składnikami są: kaolinit, illit i kwarc detrytyczny. Z minerałów żelaza pojawia się goethyt i piryt. W odmianach czerwono zabarwionych zawartość Fe_2O_3 waha się w granicach 1,3-7,8% wag. Zawierają około 2,7% alkaliów i 1,5-2,5% CaO + MgO. Po wypaleniu w 1300°C odmiany czerwone dają brunatny czerep o bardzo małej porowatości (0,1-4,5%). Rocznie wydobywa się ich około 78 000 t (1980 r.).

W serii rudonośnej i zagajskiej (tab. 110) liasu północnego obrzeżenia Gór Świętokrzyskich ility kamionkowe tworzą pokłady o miąższości na ogół mniejszej od 2 m, a w serii zagajskiej kompleksy o grubości 10-30 m. Eksploatuje się je na wychodniach i z głębokości 10-30 m. Są to gliny dobrze spiekające się, z których można uzyskać wyroby o małej porowatości czerepu. Były eksploatowane w miejscowościach Parszów-Szkleniec koło Skarżyska-Kamiennej, Zawada koło Przysuchej, Stara Góra i Włochów koło Stąporkowa oraz Paszkowice koło Żarnowa. W 1985 r. wydobyto 62 000 t, a w Paszkowicach 26 000 t.

W niecce żytańskiej (Turoszów i okolice) znana jest seria utworów miocenu węglonośnego osiagająca 320 m grubości, wśród której występują ility kaolinitowe o ogniotrwałości wyższej niż 161 sP. Ocenia się, że około 1% tych skał stanowią ility G1 i G2 (173-175 sP), a około 15% gatunek G3 (169-171 sP). Przeważają ility o niższej ogniotrwałości typu G4 i G5. Znaczna część tych kopaliny odpowiada wymaganiom stawianym glinom kamionkowym. Ich zasoby ustalono na 1 078 tys. t w kategorii C₂.

Szczególny rodzaj kopaliny zasobnych w illit tworzy złoża Kraniec koło Brzegu Dolnego (północno-zachodnia część województwa wrocławskiego). Są to skały jeziorne lokalnie osiagające miąższość 11 m. Z ich składem chemicznym zapoznaje tabela 124. Zasoby tego złoża ustalono na około 952 000 t; w 1985 r. wydobyto z niego 10 000 t surowca kamionkowego.

Tab. 124. Skład chemiczny ility illitowych z kopalni "Kraniec"

Składniki	Zawartość %	Składniki	Zawartość %
SiO ₂	61,42 – 56,95	K ₂ O	2,49 – 3,33
Al ₂ O ₃	21,57 – 18,20	Na ₂ O	0,31 – 0,42
Fe ₂ O ₃	5,14 – 12,30	SO ₃	0,20 – 0,21
CaO	0,80 – 0,42	Strata prażenia	8,49 – 9,08
MgO	0,52 – 0,63		

Łączne zasoby geologiczne glin (ility) kamionkowych w Polsce w 14 rozpoznanych złożach wynoszą około 43 mln t (łącznie ze złożem kopalni "Turów"). W 1985 r. z 6 złóż pozyskano ogółem 333 000 t surowca.

ility (gliny) szklivne

Przemysł wyrobów kamionkowych wykorzystuje gliny szklivne, tj. gliny niskotopliwe, nadające się do wytwarzania pól na wyrobach. Ich ogniotrwałość zwykła jest niższa od 135

sP. Podobnie niska jest temperatura topnienia. Nie powinny zawierać więcej niż 3% ziarn >0,06 mm, a ich skurczliwość powinna być taka, aby polewa z nich wykonana szczelnie pokrywała czerep i nie wykazywała pęknięć i rys. Ma ona barwę brudną w różnych odcieniach. Jest charakterystyczna dla wielu wyrobów kamionkowych, np. rur kanalizacyjnych, naczyń domowych itp. Gliny te występują w Nietkowie koło Czerwieńska (woj. zielonogórskie), Złocińcu (woj. koszalińskie, Kadynach (woj. elbląskie), Łapczycy koło Bochni (woj. tarnowskie) i w okolicach Bolesławca na Dolnym Śląsku. Ich zapotrzebowanie jest małe. W 1985 r. ze złoża w Nietkowie, którego zasoby zostały wstępnie ocenione na 146 000 m³, dostarczono 150 t.

Surowce ilaste do produkcji klinkieru drogowego i budowlanego

Surowce ilaste do produkcji klinkieru drogowego i budowlanego wyróżniają się tym spośród pospolitych skał ilastych, że w czasie wypalania wyrobów, najczęściej prasowanych z suchego zestawu surowcowego, następuje ich klinkieryzacja, tj. silne spieczenie. Wskutek tego wyrób wykazuje małą nasiąkliwość (np. klinkier drogowy klasy 1000 – mniejszą niż 6%), bardzo dużą wytrzymałość na ściskanie i odporność na działanie mrozu oraz małą ścieralność. Wykorzystuje się do tego celu łupki ilaste i pokrewne oraz niektóre odmiany lessów.

Ocenę surowców klinkierowych przeprowadza się na podstawie gęstości pozornej możliwej do uzyskania w temperaturze spiekania. Miara ich wartości jest stosunek tej gęstości do gęstości spieczonego klinkieru. Im bliższy on jest 1, tym lepszy jest surowiec. Nadto bierze się pod uwagę moduł krzemionkowy

$$\frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{topniki}}$$

który powinien mieścić się w granicach 2,5-5,0. Dla lepszych surowców wynosi 3,0-4,5. Tabela 125 podaje analizy typowych surowców używanych do produkcji klinkieru. Poznanie składu mineralnego surowca ilastego daje tylko przybliżone pojęcie o możliwości wykorzystania go do produkcji klinkieru. Miarodajne są badania technologiczne oraz sprawdzenie jakości uzyskanego produktu, określonej normami. Do produkcji klinkieru drogowego wykorzystuje się w Polsce różne surowce, np. karbońskie łupki ilaste tworzące wychodnię koło Grodkowa w pobliżu Łagiszy (wschodnia krawędź Górnośląskiego Zagłębia Węglowego), odmiany lessów z południowej części Wyżyny Lubelskiej.

Tab. 125. Analizy chemiczne typowych surowców ilastych używanych do produkcji klinkieru

Zawartość %	Surowiec ilasty		Zawartość %	Surowiec ilasty	
	żelazisty	wapnisty		żelazisty	wapnisty
SiO ₂	80,08	73,95	MgO	1,35	1,84
Al ₂ O ₃	4,63	4,40	Alkalia	2,34	4,37
CaO	1,75	6,41	Strata prażenia	5,52	7,10
Fe ₂ O ₃					
CaO	2,4	0,4			

Surowce ilaste przemysłu cementowego

Przemysł cementowy używa glin i innych pokrewnych surowców ilastych jako dodatku wprowadzanego do mieszaniny surowcowej w celu podwyższenia zawartości Al₂O₃, Fe₂O₃ i SiO₂. Najbardziej pożądane są skały miękkie, podatne do rozdrabniania. Polski przemysł

cementowy używa różnych surowców występujących w pobliżu cementowni; tanich, nierzadko stanowiących odpady kopalń węgla, rud i innych. Jako przykład służyć może wykorzystywanie skał ilastych kopalń rud żelaza w Łęczycy, węgla kamiennego w Górnośląskim Zagłębiu Węglowym itp. Ponieważ surowce ilaste w toku produkcji cementu portlandzkiego grają rolę czynnika korygującego skład mieszaniny surowcowej, przeto ich jakość musi być funkcją składu surowca podstawowego. Zagadnienie doboru odpowiedniego surowca ilastego i jego ilości rozwiązują technolodzy produkujący cement. Ogólnych kryteriów, które kwalifikowałyby określoną skałę ilastą do tego celu, nie może być. Pewne światło na chemizm rzuca klasyfikacja radziecka, która wyróżnia trzy ich gatunki (tab. 126).

Tab. 126. Radziecka klasyfikacja surowców ilastych przemysłu cementowego

Grupa	Moduł krzemianowy $\frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3}$	Moduł glinowy $\frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{\text{Fe}_2\text{O}_3}$	MgO	Cechy drugorzędne	
				zawartość Ti, Mn, P, S	uziarnienie
A	2,0–3,0	1,5–3,0	obowiązkowe wykonanie analizy chemicznej; dopuszczalna zawartość jest uzależniona od składu innych surowców	określenie zawartości poszczególnych pierwiastków obowiązuje, gdy ich sumaryczna zawartość jest >4%	analiza ziarnowa na sitach 1,2; 0,09 i 0,063 mm; pozostałość na dwóch ostatnich nie większa niż 5 i 40%; niedopuszczalne były krzemienne, żwir i piasek gruboziarnisty
A ₁	1,7–2,0 lub 3,0–4,0	1,0–1,5 lub 2,0–4,5			
B	poniżej 1,7 lub ponad 4,0	poniżej 1,0 lub ponad 4,5			

Cementownie produkujące cement portlandzki z surowców zbyt zasobnych w CaO zabezpieczają sobie korzystnie położone złoża lub inne źródła dopełniających surowców ilastych położone możliwie blisko tych fabryk. Dotychczas (1985 r.) rozpoznano 19 złóż takich surowców o ogólnych zasobach geologicznych około 250 mln t. W tym czasie eksploatowano tylko złożę Krasiejów (woj. opolskie), z którego uzyskano 214 000 t (1985 r.). Cementownia "Warta" w Działoszynie wykorzystwała w tym czasie 5 000 t łupków z syderytami z Łęczycy. Od 1984 r. cementownia "Chełm" podjęła inicjatywę produkcyjną na złożu iłów w Pawłowie o zasobach 704 000 t.

Do wyrobu cementu portlandzkiego wykorzystuje się też odpady ilaste kopalń węgla dostarczane przez HALDEX i pyły z elektrowni w łącznej ilości około 400 000 t/rok.

Do produkcji cementu białego i barwnych jego pochodnych używa się białe wypalających się glin lub odmian kaolinu. Nie mogą wprowadzać do zestawu surowcowego tlenków barwiących. Cementy te zawierają mniej niż 0,9% wag. Fe_2O_3 i 0,3% TiO_2 .

Norma indyjska IS:1344-1968 przewiduje stosowanie drobno zmielonej (<45 μm) palonej gliny jako aktywnego mineralnego dodatku do cementu. Jej powierzchnia właściwa powinna być większa od 3 200 cm^2/g . Zalecane jest wypalanie w temperaturze dobranej odpowiednio do składu mineralnego kopaliny:

- gliny montmorillonitowe - 600 – 700°C
- gliny kaolinitowe - 700 – 800°C
- gliny illitowe - 900 – 1100°C

Skład chemiczny wypalanej gliny określa tabela 127.

Tab. 127. Skład chemiczny gliny wypalanej stosowanej jako aktywny dodatek mineralny do cementu (IS: 1344-1968)

Składniki		Zawartość % wag.	Składniki		Zawartość % wag.
SiO ₂ + Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃	min.	70	Na ₂ O + K ₂ O	maks.	3
SiO ₂	min.	40	Alkalia rozpuszczalne w wodzie	maks.	0,1
CaO	maks.	10	Składniki rozpuszczalne w wodzie (suma)	maks.	1,0
MgO	maks.	3	Strata prażenia	maks.	5,0
SO ₃	maks.	3			

Surowce ilaste przemysłu kruszyw lekkich

Surowce ilaste przemysłu kruszyw lekkich są dzielone na Gatunki, których jakość ustala się zależnie od technologii przerobu.

Surowce ilaste do produkcji łupkoporytu stanowią ilaste łupki węglowe towarzyszące pokładom węgla kamiennego. Miarą ich jakości jest ciężar nasypowy łupkoporytu otrzymanego przez skruszenie materiału spieczonego do ziarn o wielkości 0-20 mm. Im jest mniejszy, tym lepszy surowiec. W stanie surowym powinien on odznaczać się zawartością części węglistych wystarczającą do samowypalenia.

Surowce ilaste do produkcji glinoporytu to ilaste skały niskotopliwe, okazujące zdolność do pęcznienia. Przydatność ich ustala się na podstawie wyników badania wyprodukowanego glinoporytu, który powinien odpowiadać postanowieniom normy PN-86/B-23006. Im mniejszy jest ciężar nasypowy tym cenniejszy jest glinoporyt.

Surowce ilaste do produkcji keramzytu powinny wykazywać zdolność do pęcznienia w toku szybkiego wypalania w stanie naturalnym lub po wzbogaceniu dodatkami uzdatniającymi. Do oceny ich przydatności miarodajne są wyniki badań produktów wyprodukowanych w skali półtechnicznej i technicznej. Badania laboratoryjne dają ogólne wskazówki. Produkt powinien być spieczony w formie kulek o dostatecznej wytrzymałości i strukturze porowatej oraz odpowiadać postanowieniom normy PN-86/B-23006. Do produkcji keramzytu wykorzystywane są: skały ilaste wyróżniające się przewagą minerałów grupy smektytu, hydromik i chlorytów; korzystna jest obecność wermikulitu. Powinny odpowiadać wymaganiom podanym w tabeli 128.

Współczynnik termicznego pęcznienia jest to stosunek objętości próbki spęczniałej do objętości próbki wysuszonej.

Temperatura maksymalnego spęcznienia – temperatura, w której próbka osiąga najwyższy współczynnik termicznego pęcznienia.

Zakres (interwał) pęcznienia – przedział między temperaturą początku pęcznienia a temperaturą, w której próbka osiąga maksymalne spęcznienie.

Keramzyt jest produkowany w piecach obrotowych. Uzyskuje się granulaty o różnej wielkości ziarn. Umożliwia to otrzymanie kruszywa do betonu o odpowiednim składzie ziarnowym.

Lekkie kruszywa ceramiczne umożliwiają produkcję prefabrykatów wielkopłytowych do budownictwa mieszkaniowego i in. o korzystniejszych cechach termicznych i akustycznych od sporządzonych ze zwykłego betonu. Użycie ich zmniejsza ciężar budynków, także elementów, które są transportowane samochodami na budowę, a następnie podnoszone dźwigami. Użycie ich przynosi korzyści gospodarcze.

Dotychczas rozpoznano 46 złóż surowców ilastych do produkcji lekkiego kruszywa ceramicznego, głównie keramzytu, o łącznych zasobach geologicznych około 200 mln m³. Są one rozmieszczone na niemal całym obszarze kraju. W 1985 r. były czynne tylko trzy zakłady

Tab. 128. Ogólna charakterystyka surowców ilastych do produkcji keramzytu

Wymagania		Wartości graniczne
Uziarnienie:		
< 0,002 mm	min. %	40
0,002 – 0,05 mm	maks. %	30
0,05 – 2,00 mm	maks. %	20
> 2 mm		niedopuszczalne
Skład chemiczny:		
SiO ₂	%	50 – 65
Al ₂ O ₃	%	15 – 25
Fe ₂ O ₃	%	3,5 – 10
CaO + MgO	maks. %	7
Na ₂ O + K ₂ O	%	3,5 – 5,0
SO ₃ całkowite	maks. %	3,0
Strata prażenia	min. %	5,0
Zawartość kwarcu	maks. %	30,0
Współczynnik pęcznienia termicznego	min. %	2,5
Temperatura maksymalnego pęcznienia	°C	1300
Zakres temperatury spiekania	min. °C	50

produkujące kruszywa lekkie. Opierały działalność na złożach Bukowo koło Szczecina (w 1985 r. zużyły 7 000 m³), Budy Mszczonowskie (odpowiednio – 82 000 m³) i Gniew II w województwie gdańskim, które łącznie przerobiły 202 000 m³ surowców ilastych. Ograniczona produkcja i podaż lekkich kruszyw mineralnych nie sprzyja rozwojowi prefabrykatów budowlanych, np. wielkich płyt, o korzystnych parametrach cieplnych.

Surowce ilaste ceramiki budowlanej

Surowce ilaste ceramiki budowlanej przedstawiają wyjątkowo różnorodną grupę pod względem składu mineralnego i charakteru petrograficznego. Znamiennej ich cechą jest to, że po wypaleniu dostarczają wyrobów o silnie porowatym i barwnym czerepie, odpowiadających wymaganiom technicznym w zakresie wytrzymałości i odporności na działania klimatyczne, niekiedy także chemiczne. Surowcem ilastym ceramiki budowlanej jest skała ilasta, z której można wyprodukować dobry jakościowo wyrób. W glinach ceramiki budowlanej obecne są duże ilości illitu, który nie pęcznieje pod wpływem wody. Obecne w nich bywają smektyty, które powiększają plastyczność, ale jednocześnie podnoszą wrażliwość na suszenie.

Domieszka kaolinitu podwyższa temperaturę spiekania, obniża wrażliwość na suszenie i plastyczność. Wpływ na jakość wyrobów ceramiki budowlanej wywierają domieszki kalcytu (aragonitu), pirytu lub markasytu, gipsu, okruszków marglu, wapienia, węgla i in. Zasobność w CaCO₃ nawet w formie pylastej, podnosi nasiąkliwość wyrobów oraz obniża temperaturę deformacji i spiekania. Dyskwalifikuje to możliwość użycia takich surowców do produkcji materiałów dekarских (dachówek, gąsiorów). Obecność związków siarki, zwłaszcza rozpuszczalnych w wodzie siarczanów, może powodować powstawanie wykwitów na gotowych wyrobach pod wpływem działania wilgoci. Ujawnienie szkodliwego ich oddziaływania może nastąpić dopiero po oddaniu budowy do użytkowania, po kilku miesiącach lub nawet po latach. Z tych powodów ważne znaczenie dla oceny jakości surowców ilastych ceramiki budowlanej mają wyniki użytkowania wyrobów z nich produkowanych (tzw. dokumentacja historyczna).

Skład chemiczny ilastych surowców ceramiki budowlanej mieści się w szerokich granicach:

- SiO₂ - jest związana głównie w postaci kwarcu i minerałów ilastych;
 - Al₂O₃ - wchodzi w skład przeważających minerałów iła tych;
 - Fe₂O₃ - zawarty jest w wodorotlenkach żelaza (goethyt, syderogel i in.), syderycie, hematycie, pirycie lub markasyście, także w minerałach ilastych; powoduje czerwone (ceglaste) zabarwienie wyrobów;
 - CaO - pochodzi głównie z domieszki kalcytu (aragonitu), okruchów marglu, wapieni lub dolomitów;
 - MgO - zawarty jest w chlorytach i niektórych innych minerałach ilastych, także w okruchach i w pyle dolomitowym;
 - Na₂O i K₂O - to składniki illitu, hydromik, także skaleni;
 - SO₃ - wykazywany jest w analizach zwykle jako suma zawartości siarki związanej w siarczanach (np. gipsie) i siarczkach, np. w pirycie i markasyście;
- strata prażenia (ubytek H₂O, CO₂, substancji organicznych) – powstaje w wyniku dehydratacji i dehydroksylacji minerałów ilastych, dysocjacji termicznej węglanów i siarczanów oraz w wyniku spalenia części organicznych.

Wyniki analizy chemicznej kopaliny czy surowca mają znaczenie orientacyjne dla oceny jego jakości. Ważne jest określenie uziarnienia, zawartości ziarn <0,002 mm oraz zawartości domieszek nieplastycznych o większych ziarnach. Zwykle obecne są one w ilości 5-30%. W przypadku ich niedostatku lub zbyt wielkiej plastyczności surowca dodaje się środków schudzających, np. piasku, mączki ceglanej, popiołów lub pyłów. Istotne jest określenie ilości wody zarobowej, tj. ilości wody, którą trzeba dodać, aby z surowca uzyskać masę podatną na formowanie. Jej ilość wynosi zwykle 20-35%. Zwiększenie zawartości środków schudzających powoduje zmianę jej ilości. Dalszymi cechami ważnymi ze względu na tok produkcji wyrobów są: skurczliwość wysychania i wypalania, a dla jakości wyrobów ich nasiąkliwość, porowatość, wytrzymałość na ściskanie i mrozoodporność oraz skłonność do powstawania na ich powierzchni wykwitów. Kwalifikowanie kopaliny ilastych dla ceramiki budowlanej opiera się na poznaniu ich cech petrograficznych; decydujące jednak znaczenie mają wyniki badań echnologicznych normatywnych i przeprowadzonych w skali przemysłowej. Uwzględnia się przy tym doświadczenia dawniejsze choćby były uzyskane w małych wytwórniach przemysłowych, rzemieślniczych lub nawet chałupniczych.

Do produkcji wyrobów ceramiki budowlanej mogą być używane rozmaite kopaliny ilaste pod warunkiem, że są podatne do formowania po zarobieniu wodą z ewentualnym dodatkiem środków schudzających oraz wykazują umiarkowaną plastyczność. Duże znaczenie ma określenie skurczliwości wysychania, która w pewnym przybliżeniu wskazuje zakres możliwego wykorzystania surowca (tab. 129).

Ogólną klasyfikację technologiczną surowców ilastych ceramiki budowlanej z punktu widzenia ich plastyczności podaje tabela 130.

Polska jest krajem zasobnym w surowce ilaste ceramiki czerwonej. Do 1985 r. rozpoznano i udokumentowano zasoby 576 złóż w ilości około 982 mln m³ (kategorie ABC₁C₂) i zarejestrowano 294 złoża o zasobach około 54 mln m³. W tym roku wydobyto z nich około 4 600 tys. m³ surowca przerobionego w około 400 pobliskich zakładach. Nadto rozwijała się eksploatacja nie rozpoznanych mniejszych złóż, prowadzona przez ludność.

Postępując od najmłodszych utworów geologicznych występujących na powierzchni ku formacjom coraz starszym, które rzadziej odsłaniają się na niej, można przedstawić złoża ceramiki czerwonej w Polsce w sposób następujący:

Tab. 129. Skurczliwość wysychania surowców ceramiki budowlanej

Wyrób	Skurczliwość wysychania surowca naturalnego lub schudzonego %
Cegła budowlana ręcznie formowana	6
Cegła budowlana maszynowo formowana	6–8
Sączki melioracyjne	8–12
Pustaki, cegła dziurawka, dachówki tłoczone	10–12
Dachówki „karpiówki”	około 10
Dachówki ciągnięte	12–14

Tab. 130. Klasyfikacja technologiczna surowców ilastych ceramiki budowlanej (Z. Tokarski i in. 1964)

Własności	Surowce		
	slabo plastyczne (chude)	średnio plastyczne	bardzo plastyczne (tłuste)
Ilość ziarn <0,005 mm %	10–30	30–60	> 60
Woda zarobowa %	< 20	20–35	> 35
Ubytek wody zarobowej po 72 h suszenia %	> 90	> 80	70–80
Plastyczność po zarobieniu wodą	slabo plastyczne, ugniatalne	średnio plastyczne, łatwo dające się formować	bardzo plastyczne, łatwo dające się formować
Skurczliwość po wysuszeniu %	< 6	6–8	> 8
Wytrzymałość: na ściskanie po wysuszeniu MPa	< 2,0	2,0–2,5	> 2,5
na rozciąganie MPa	< 0,3	0,3–1,0	0,7–1,5
na zginanie MPa	≥ 0,3	≥ 1,0	≥ 2,0
Porowatość po wysuszeniu %	> 30	25–30	< 25

Czwartorzęd prezentują gliny zwietrzelinowe, wykorzystywane na obszarze Karpat i Sudetów, oraz gliny aluwialne używane do produkcji wyrobów ściennych i drenarskich, które występują na terasach dużych rzek i u ujścia Wisły.

Nieco starsze od nich są lessy używane na Wyżynie Lubelskiej i na innych obszarach ich występowania do produkcji cegły, także klinkieru drogowego. Dość pospolicie na obszarze Niziu Polskiego wykorzystuje się gliny zwałowe, a lokalnie ily i muły zastoiskowe.

Trzeciorzęd. Iły najmłodszego jego piętra – plicenu występują na Mazowszu, w Wielkopolsce i w województwach południowo-zachodnich. Wykorzystuje się je jako surowiec ceglarski i do wyrobu klinkieru budowlanego.

Morskie skały osadowe miocenu znajdują się przede wszystkim na obszarze zapadliska przedkarpackiego. Lokalnie osiągają grubość do 2 000 m. Wśród nich występują skały znane pod nazwą iłów krakowieckich, iłów grabowieckich i iłów chodenickich. Pojawiają się one obficie np. w okolicy Tarnowa, w nadkładzie złoża siarki w Tarnobrzegu, w widłach Wisły i Sanu. Trzeciorzędowe ily miocenne w dużych ilościach występują też w Krakowskim oraz na Górnym Śląsku w nadkładzie złóż węgla kamiennego. Pokrewne im skały znane są ze Śląska

Opolskiego. Wszystkie pokryte są utworami czwartorzędu zwykle małej miąższości. Iły miocenu morskiego charakteryzują się obecnością głównie illitu, któremu towarzyszą smektyty i kaolinit. Zawierają na ogół 8-22% Al_2O_3 i 47-80% SiO_2 , która w dużej części obecna jest w postaci ziarn kwarcu. Są to więc skały mułkowe, niekiedy zawierające sporo węglanów. W podobnie szerokich granicach waha się zawartość SO_3 (0,04-3,53%, przeciętnie około 0,90%). Sporadycznie napotyka się w nich rozproszony piryt lub gips. Tabela 131 podaje orientacyjny ich skład chemiczny. Iły miocenu morskiego stanowią wartościowy surowiec przemysłu ceramiki budowlanej południowej Polski. Ich spiekanie następuje zazwyczaj w 1050-1150°C, przy czym interwał temperatur między spiekaniem a początkiem deformacji wyrobu wskutek topnienia jest wąski. W spągu tej serii występują skały zasobne w smektyty.

Tab. 131. Skład chemiczny iłów miocenu morskiego (Z. Kozydra, R. Wyrwicki 1970)

Składniki	Zawartość % wag.		Składniki	Zawartość % wag.	
	od – do	średnia		od – do	średnia
SiO_2	47,28 – 79,79	55,49	CaO	1,10 – 16,18	7,68
Al_2O_3	8,31 – 20,46	15,10	MgO	ślady – 7,65	2,04
Fe_2O_3	0,60 – 13,53	5,25	Strata prażenia	3,45 – 19,20	10,76

Z mioceniem lądowym związane są nie tylko złoża surowców ceramiki budowlanej, ale również gliny biało wypalające się i kamionkowe.

W Karpatach i w okolicy Szczecina (iły septariowe) do produkcji ceramiki budowlanej i drenów wykorzystuje się również iły najniższego odcinka trzeciorzędu – iły eoceńskie i oligoceńskie.

Jura brunatna. Praktyczne znaczenie dla przemysłu ceramiki budowlanej mają iły tworzące tzw. serię rudonośną, która była eksploatowana w celu pozyskania rud żelaza w okręgu częstochowskim i łęczyckim. Na niektórych odcinkach, zwłaszcza w okręgu częstochowskim, tworzy ona wychodnie. Miąższość tych skał jest zmienna, sięga 180-200 m.

Serię rudonośną tworzą barwnie wypalające się iły i łupki ilaste często o charakterze mułkowym, wśród których pojawiają się zwykle trzy ławice syderytów ilastych oraz odosobnione sferosyderyty. W ogólnym jej przekroju kopaliny ilaste stanowią 80-85%, a resztę skały piaszczyste i żelaziste. Są ciemnoszare, a bliżej powierzchni szarobrunatne lub brunatne. Z chemicznego punktu widzenia charakteryzuje je duża zawartość SiO_2 (średnio około 62%) przy na ogół małej zawartości Al_2O_3 (6,6-19,4%, średnio 12,7%) oraz znacznej topników, np. zawartość CaO waha się w granicach 0,6-15,8%. Często zawierają sporo SO_3 , którego zawartość sięga 4%. Podstawowym składnikiem mineralnym jest illit i kwarc. Obecne są minerały grupy chlorytu (szamozyt, chloryt), piryt i markasyt, węglany (kalcyt, dolomit, syderyt) i in.

Iły doggeru są eksploatowane przez zakłady ceramiki budowlanej w okolicy Ogrodzieńca, Żarek, Wielunia, a zwłaszcza w pobliżu Częstochowy i na jej przedmieściach (Gnaszyn, Kawodrza, Korwinów, Bugaj, Lisiniec i in.). Znajdują też zastosowanie do produkcji cementu portlandzkiego (iły łęczyckie i in.). Ich moduł krzemianowy wynosi 1,5-5,5; a glinowy 1,3-7,3.

Trias (kajper). Wychodnie skał ilastych kajpru są wykorzystywane na obrzeżeniu Gór Świętokrzyskich, Wyżynie Krakowsko-Częstochowskiej i Górnym Śląsku. Są to pstre (wiśniowe, czerwone, zielone) lub szare iłowce i mułowce niekiedy przewarstwione wapieniami, dolomitami, anhydrytami, gipsami lub skałami okrucowymi. Wydobywane dla zakładów ceramiki budowlanej w Miasteczku Śląskim, Czarnym Lesie, Patoce, Jeżowej, Kluczborku i Krośnicy. Są to surowce ilaste zasobne w illit.

Perm. Iły permskie są eksploatowane w okolicy Sławkowa i Strzemieszyc. Osiągają miąższość 80-100 m i występują pod cienką pokrywą utworów lodowcowych. Wyróżniają się teksturą zwięzłą i charakterem łupkowym. Czerwone, brunatne, lokalnie zielonawe. Zawierają ławice piaskowców i skupienia gipsu o wielkości do 30 cm. Są to skały kaolinitowo-illitowe. Lokalnie zawierają do 15% kalcytu, kwarc, skalenie i miki, także okruchy skał wapiennych i marglistych. Używane do produkcji cegły budowlanej.

Karbon. W zagłębiach węglowych skały ilaste występują we wszystkich niemal ogniach stratygraficznych. W wielu miejscach Górnośląskiego Zagłębia Węglowego odsłaniają się na powierzchni (Sosnowiec, Dąbrowa Górnicza i in.) lub pod cienką pokrywą utworów czwartorzędowych. Przeważnie są to dość silnie zdiagenezowane łupki ilaste i ilasto-piaszczyste lokalnie za sferosyderytami. Na potrzeby ceramiki wydobywane są w okolicy Grodkowa, Będzina, Dąbrowy Górniczej, Sosnowca, Mysłowic i Kozłowej Góry. Głównym ich składnikiem jest illit. W miarę przechodzenia do najmłodszych ogni stratygraficznych wzrasta udział kaolinitu i wskutek tego uzyskują charakter glin ogniotrwałych. Przykładem takich skał są ily tworzące przerosty oraz w inny sposób towarzyszące pokładom węgla kamiennego w Libiążu (tab. 132). Można z nich uzyskać wyroby o ogniotrwałości 169/171 sP. Plastyczne ily niskoogniotrwałe, wydobywane ubocznie przy węglu w kopalni Libiąż, były wykorzystywane przez rzemieślników do produkcji kaflów i wyrobów szamotowych dla piekarń i budownictwa domowego. W okolicy Bytomia łupki karbońskie przetwarzane są na lekkie kruszywo ceramiczne do betonu (łupkoporyt). Ich przeciętna wartość opałowa 600-1 000 kcal/kg, a nierzadko sięga nawet 3 000 kcal/kg.

Tab. 132. Przykłady analiz łupków karbońskich z Libiąża

Składniki	1	2
	% wag.	
SiO ₂	57,13	52,44
Al ₂ O ₃ + TiO ₂	27,01	28,15
Fe ₂ O ₃	2,24	2,38
Strata prażenia	11,82	10,65
Ogniotrwałość zwykła	sP 165	167

Przegląd krajowych skał osadowych zasobnych w kaolinit i illit wykazuje, że wiele ich odmian nieprzydatnych w innych działach ceramiki jest wykorzystywana do produkcji wyrobów ceglarskich. Do tego celu nadają się nie tylko gliny, ily czy łupki ilaste, ale również polodowcowe skały ilaste i lessy. Są to skały rozpowszechnione na niemal całym obszarze kraju. Warunkiem jest ich występowanie na powierzchni lub pod cienkim nadkładem. Wykorzystuje się też odpady kopalń węgla i rud. Ogólną charakterystykę kopalni (surowców) przemysłu ceramiki budowlanej podaje tabela 133.

Powszechność i łatwa dostępność złóż kopalni ceramiki budowlanej oraz wielowiekowa tradycja powodują, że istnieją warunki, aby obok przemysłu państwowego, dysponującego dużymi i wielkimi zakładami przemysłowymi, produkcją ceramiki budowlanej zajmowała się również gospodarka terenowa, komunalna, spółdzielczość, rzemiosło i ludność. Cegła i inne wyroby ceramiki budowlanej mają duże znaczenie w budownictwie, zwłaszcza mieszkaniowym. Podobny wniosek można wyciągnąć również w odniesieniu do produkcji garncarskiej i obecnie wzbudzającej mniejsze zainteresowanie – kaflarskiej.

Tab. 133. Ogólna charakterystyka krajowych surowców ilastych ceramiki budowlanej
(Z. Tokarski i in., 1964)

Zastosowanie	Cechy	Iły Karbońskie łupki ilaste	Miło plastyczne (gliny zwietrzelinowe i zwalowe, lessy, młki zastoiłkowe)	Średnio plastyczne (iły mioceńskie, iły plioceńskie, jurajskie)	Bardzo plastyczne (iły oligocieńskie – septariowe, mioceńskie morskie i lądowe plioceńskie, iły zastoiłkowe)
Zawartość:					
SiO ₂	%	30,0–60,0	70,3–82,0	50,8–73,8	41,6–78,1
Al ₂ O ₃ + TiO ₂	%	13,0–28,7	7,0–11,9	12,5–26,8	8,9–31,5
topniki	%	4,7–19,0	7,2–12,5	6,6–14,7	3,5–26,9
w tym CuO	%	0,1–2,8	0,7–6,0	0,6–2,3	0,9–15,0
Moduły:					
SiO ₂		1,0–2,9	>3,0	1,5–3,5	1–2 (1–4)
Al ₂ O ₃ + topniki					
Al ₂ O ₃		0,9–6,0	0,8–1,2	1,0–2,5	ok. 1 (1–4)
topniki					
Skład mineralny		kaolinit, illit oraz: kwarc, piryt, węgiel, w niektórych smektyty i in.	illit, kwarc oraz: smektyty, węglany, skalenie	illit, kaolinit, smektyty oraz: kwarc, piryt, skalenie, wodorotlenki żelaza	illit, smektyty oraz: kaolinit, chloryty, kwarc, węglany, piryt, skalenie itp.
Własności fizyczne:					
Zawartość ziarn <0,005 mm	%		<20	30–60	50–90
Woda zarobowa	%	13–30	15–25	20–33	25–45
Skurczliwość wysychania	%	<6	1–7	3–9	8–12 (do 15)
Temperatura topienia	°C	1200–1650	1200–1500	1200–1500	1200–1400
Interwał spiekania i topienia	°C	do 350	>100	100–300	30–80 (iły oligocieńskie i plioceńskie), 100–350 (iły mioceńskie i plio- ceńskie), cegła pełna, wyroby cien- kościennie (dziurawka, dachówka, sączki), lekkie kruszywa cera- miczne
Zastosowanie		cegła pełna, nieskompli- kowane wyroby drążone, klinkier budowlany i drogowy	cegła pełna, klinkier dro- gowy, jako surowce schu- dzające	cegła pełna, dziurawka, klinkier	cegła pełna, wyroby cien- kościennie (dziurawka, dachówka, sączki), lekkie kruszywa cera- miczne
Technologia		rozdrabnianie, przerób na zestawie maszyn, formo- wane półsuche lub plasty- czne; mało wrażliwe na suszenie; temperatura wy- palania 1000–1200°C; niektóre ilolupki zawiera- ją dużo części palnych, dy- skwalifikujących je jako surowce podstawowe do produkcji ceramicznych materiałów budowlanych	przerób plastyczny (cegła) lub półsuchy (klinkier); odpowiednio wysoka temperatura wypalania	przerób plastyczny (cegła pełna, dziurawka) lub półsuchy (klinkier); w niektórych ilach plioceń- skich i in. występują siar- czany	przerób plastyczny (schu- dzanie, dokładne ujedno- rodzenie, ostrożne susze- nie i wypalanie); w ilach mioceńskich występują często siarczany

Skąły zasobne w smektyty

Skąły zasobne w smektyty stanowią urozmaiconą grupę utworów osadowych, których wyróżniającym składnikiem są smektyty różniące się rodzajem kationów na pozycjach wymiennych – głównie Na⁺ i Ca²⁺. Wyróżnia się następujące ich odmiany:

1. Bentonity – produkty montmorillonityzacji szkliwa magmowego zawartego w osadach piroklastycznych (tufy, tufity). Jako główny składnik zawierają smektyty określonego typu, któremu towarzyszą resztki materiału piroklastycznego, np. sanidyn, biotyt, kwarc, minerały ciężkie, a także opal cristobalitowy i zeolity.

Tworzą odmiany przejściowe do skał zeolitowych.

2. Iły bentonitowe różnią się od bentonitów zasobnością w inne, poza smektytami minerały ilaste. Stanowią ogniwa przejściowe od bentonitów do ilów illitowych czy kaolinitowych, najczęściej do skał ilastych typu mieszanego.

3. Iły montmorillonitowe zawierają domieszkę innych minerałów ilastych, dość powszechnie także mieszane minerały pakietowe typu montmorillonit/illit, montmorillonit/chloryt, montmorillonit/kaolinit i inne, o lepszym lub gorszym uporządkowaniu pakietów. Często obecny jest w nich zmieniony biotyt, sanidyn, konkretne węglanowe (kalcyt, dolomit, ankeryt, syderyt), produkty krystalizacji opalu itp. Ich występowania są związane ze skałami osadowymi paleozoiku (karbon, sylur i in.).

Wspólną cechą skał zasobnych w smektyty jest podatność na dyspergowanie wodą. Okazują zdolność sorbowania kationów i substancji organicznych z roztworów. Bentonit pochłania 4-5 razy więcej błękitu metylenowego niż kaolinit lub illit odbarwiając jego roztwór. Jedną z cech wyróżniających skały montmorillonitowe jest też zdolność tworzenia zawiesin tiksotropowych, które przez dłuższy czas nie ulegają sedymentacji. W wodzie pęcznieją. Skład chemiczny zmienny w szerokich granicach i to nawet w jednym złożu (tab. 134). Barwa skał montmorillonitowych bywa rozmaita: zielonawa, biaława, kremowa lub brunatna. W stanie suchym są to skały kruche, pod uderzeniem rozpadają się na okruchy ostrokrawędziste. Niekiedy okazują przełam muszlowy i połysk woskowy.

Tab. 134. Skład chemiczny niektórych polskich skał zasobnych w smektyty (A. Bolewski i in. 1970, Z. Kozydra, R. Wyrwicki 1970)

Składniki	Bentonit Jawor k/Chmielnika	II montmorillonitowy kop. „Saturn” Sosnowiec-Milowice
	% wag.	
SiO ₂	44,80 – 58,59	49,05 – 62,09
Al ₂ O ₃	11,34 – 21,76	15,62 – 21,23
Fe ₂ O ₃	1,84 – 8,05	1,63 – 4,90 ¹
CaO	2,38 – 18,82	0,60 – 3,63
MgO	1,30 – 4,71	2,40 – 3,61
Na ₂ O	0,47 – 3,37	0,15 – 1,26
K ₂ O	0,17 – 2,08	0,64 – 3,75
Strata prażenia	8,50 – 19,05	6,11 – 18,08

¹Fe₂O₃ + FeO + MnO

Różnorodność odmian skał i surowców bentonitowych uniemożliwia zestawienie porównywalnych danych o ich produkcji na świecie. Przykładowo można tylko podać dane dotyczące produkcji i obrotów surowcami bentonitowymi, bez ziem odbarwiających (*fuller's earth*) (p. str. 169 – Utwory attapulgitowe). W Stanach Zjednoczonych, które są największym ich producentem i eksporterem, w 1981 r. wyprodukowano ogółem około 4,5 mln t różnych gatunków bentonitów przy czym 73,2% ich ilości pochodziło ze stanu Wyoming. W tym czasie do 84 krajów wyeksportowano 571,5 tys. t gatunków bentonitów przeznaczonych:

- 58,7% dla potrzeb wiertnictwa (płuczki),
- 34,5% dla odlewnictwa,
- 6,0% dla grudkowania rud żelaza i
- 0,8% dla innych celów.

Przeciętna cena eksportowanych bentonitów wynosiła 74,87 USD/sh t. W tym czasie importowano około 9 600 t innych gatunków z RFN, Meksyku, Wielkiej Brytanii, Japonii i Szwajcarii. Wskazuje to na silną specjalizację w zakresie produkcji uszlachetnionych gatunków bentonitów.

W Polsce skały montmorillonitowe występują wśród skał różnego wieku geologicznego. Cienkie ich wkładki i warstwy są napotymane w skałach począwszy od syluru aż po trzeciorzęd. Znaczenie praktyczne mają tylko nieliczne złoża, a mianowicie:

1. W Górnośląskim Zagłębiu Węglowym ility montmorillonitowe tworzą cyklotem pojawiający się poniżej pokładu 610 w kopalniach "Czerwona Gwardia" w Sosnowcu-Milowicach i "Powstańców Śląskich" w Bytomiu-Radzionkowie. Łączne zasoby geologiczne tej kopaliny towarzyszącej określono na około 2,3 mln t. W 1985 r. w kopalni "Czerwona Gwardia" wydobyto 85 000 t kopaliny dla odlewnictwa. Warstwa zasobna w smektyty osiąga grubość 2,5-3,0 m. Są to ility, których głównymi składnikami są minerały grupy smektytu o strukturach mieszanych i homogenicznych. Te ostatnie są przedstawicielami szeregu montmorillonit-beidellit, z tym że na pozycjach kationów wymiennych zawierają Ca^{2+} , w mniejszych ilościach Na^+ , K^+ i inne. Wśród składników o strukturach mieszanych przeważa typ częściowo uporządkowanych struktur smektytowo-illitowych, którym towarzyszą zrosty zawierające pakiety chlorytowe. Rzadziej obecne są minerały mieszanopaketowe o strukturze uporządkowanej smektyt/illit. Czyste odmiany smektytu pojawiają się tylko we frakcjach najdrobniejszych. Skład chemiczny typowych iłów jest podany w tabeli 134.

Są wykorzystywane do produkcji bentonitu odlewniczego i ziemi odbarwiającej oleje o nazwie "Miltar-Standard".

2. W okolicy Chmielnika (Śrecze, Ciecierze, Jawor i in.) płytko pod powierzchnią ziemi pojawiają się ility bentonitowe z wkładkami jasnych bentonitów. Są eksploatowane w pobliżu Chmielnika na potrzeby wiertnictwa. Szczególne zainteresowanie wzbudza złoża w miejscowości Jawor. Na głębokości 0,7-6,6 m występuje warstwa bentonitu o grubości 0,4-0,9 m o charakterystycznej powierzchni przełamu i swoistym połysku woskowym. We wschodniej części złoża znany jest nadto drugi poziom, utworzony przez ławicę bentonitu o grubości 0,2-0,5 m. Przeważa montmorillonit wapniowy. Na obszarze tym rozpoznano trzy złoża o łącznych zasobach geologicznych około 10,5 mln t. W 1985 r. na potrzeby wiertnictwa wydobyto ze złoża w Ciecierzach koło Chmielnika 20 000 t.

3. Spośród często pojawiających się w Karpatach fliszowych ławic i wkładek bentonitów i iłów bentonitowych największe znaczenie ma złoża w Polanach koło Krynicy (zasoby rzędu 0,7 mln t). Grubość ławic wynosi 0,5-0,7 m, a łupków bentonitowych jest znacznie większa. Te i podobne skały montmorillonitowe wzbudzają zainteresowanie wiertnictwa. Jednak niska jakość kopaliny spowodowała wstrzymanie jej wykorzystywania.

4. Pokrywy wietrzeniowe towarzyszące bazaltom i tufom bazaltowym Dolnego Śląska o charakterze smektytowym, także kaolinitowo-haloizytowym. Zasoby niektórych z nich (Dunino k/Legnicy, Krzeniów k/Złotoryi, rejon Leśnej) są znaczne; stanowią przedmiot zainteresowania przemysłu odlewniczego, chemicznego (produkcja sorbentów mineralnych i zeolitów syntetycznych), wiertniczego.

W ceramice bentonity stosowane są w ograniczonej ilości jako plastyfikatory mas. Wymagana jest tu drobnoziarnistość, podatność na dyspergujące działanie wody oraz niska zawartość żelaza. W Czechosłowacji do mas ceramicznych, z których produkuje się ceramikę sanitarną, stosowany jest dodatek odmian zawierających nie więcej niż 1,8% Fe_2O_3 , a w przypadku ceramiki cienkościennej – 1,2% Fe_2O_3 . Chodzi tu głównie o działanie barwiące na czerep, obniżanie temperatury mięknięcia i topnienia masy. Polski przemysł ceramiczny nie stosuje surowca bentonitowego w postaci odrębnego składnika mas; wprowadzany jest natomiast z kaolinem. Takim surowcem jest importowany z Czechosłowacji kaolin szlamowany KDA (tab. 81) do którego w procesie przeróbki kopaliny dodaje się bentonit ceramiczny.

W ZSRR wyróżniane są dwa gatunki bentonitów dla przemysłu ceramicznego (tab. 135).

Bentonity wysokiej jakości używane są w ograniczonej ilości jako składniki mas emalierskich.

Głównym odbiorcą surowców montmorillonitowych jest odlewnictwo i wiertnictwo. W odlewnictwie stosuje się je jako spoiwo do mas formierskich, w wiertnictwie do płuczek iłowych. Szlachetniejsze odmiany bentonitów są używane w petrochemii, do rafinacji olejów jadalnych, win, także w kosmetyce.

Tab. 135. Wymagania technologiczne dla bentonitów ceramicznych (GOST 7032-75)

Cechy		Marka	
		FRK	SK
Zawartość:			
Fe ₂ O ₃ + TiO ₂	maks. %	1,75	2,25
SO ₃	maks. %	0,50	0,75
Liczba bentonitowa (jako miara podatności na pęcznienie)		min. ml	75
Wskaźnik absorpcji	min. mg/g	200	150
Wytrzymałość na zginanie	min. MPa	2	2
Wilgotność	maks. %	20	20

FRK – glina bentonitowa przeznaczona dla przemysłu porcelany artystycznej, stołowej, elektrotechnicznej i radiotechnicznej.

SK – glina przeznaczona dla przemysłu ceramiki budowlanej i płytek okładzinowych.

Odlewnictwo. Odlewnictwo wykorzystuje plastyczne surowce ilaste jako składniki wiążące mas formierskich. Szczególnie cenione są surowce montmorillonitowe (bentonity), zastosowanie znajdują również kaolinitowe gliny plastyczne. Przemysł ten używa dwa zasadnicze ich rodzaje: gliny kaolinitowe oznaczone symbolem K i surowce montmorillonitowe – BT. W zależności od zawartości pelitu kwarcowego i plastyczności wyróżnia się:

gliny tłuste, w których $SiO_2 : Al_2O_3 < 2,65$,

gliny średnie, w których $SiO_2 : Al_2O_3 > 2,65$.

W zależności od składu mineralnego, uziarnienia i cech technologicznych (wskaźnik pęcznienia, wytrzymałość na ściskanie, osypliwość) norma PN-85/H-11003 wyróżnia trzy gatunki bentonitu odlewniczego (gliny formierskie) (tab. 136). Pierwszy gatunek pochodzi z importu; pozostałe otrzymuje się z krajowych bentonitów karbońskich. Przydatność określonego gatunku surowca ustala się przede wszystkim w wyniku prób wdrożeniowych w skali

Tab. 136. Bentonity odlewnicze (gliny formierskie) (PN-85/H-11003)

Gatunek	Zawartość			Pozostałość na sicie		Wskaźnik pęcznienia cm	Wytrzymałość na ściskanie w stanie wilgotnym, min. MPa	Osypliwość ¹ maks. %
	montmorillonitu, %	wody maks. %	węglanów maks. %	0,16 mm maks. %	0,056 mm maks. %			
I	≥ 75	6	5	2	20	≥ 15	0,070	–
II	ok. 50	6	5	2	20	> 10	0,055	5
III	ok. 50	6	5	2	20	7–10	0,045	5

¹W trakcie przygotowywania formy do wykonania odlewu masa formierska ulega suszeniu, które może spowodować deformację kształtu wskutek osypania się ziarn piasku. Stąd wynika potrzeba określenia osypliwości.

przemysłowej. W przypadku uzyskania pozytywnych rezultatów dany zakład przemysłowy przyjmuje tak ustaloną technologię, wdraża ją do produkcji i chroni przed nieoczekiwanymi zmianami, np. wskutek zmiany jakości surowca. Producenci glin (bentonitów) formierskich muszą zwracać baczność uwagę na niezmienną ich jakość.

Wobec odkrycia złóż kopalin bentonitowych i wdrożenia ich w naszym odlewnictwie, jego zainteresowanie glinami kaolinitowymi zmniejszyło się. Ceramika wykorzystuje bentonity w niewielkim stopniu; dla producentów surowców montmorillonitowych odlewnictwo pozostaje zatem poważnym odbiorcą.

Wiertnictwo wykorzystuje skały ilaste do sporządzania płuczki wiertniczej, tj. zawiesiny lub roztworu koloidalnego w wodzie o specyficznych cechach, zapewniających m.in. bieżące oczyszczanie dna otworu wiertniczego z urobku powstającego wskutek działania urządzenia wiertniczego. Najlepsze wyniki uzyskuje się, stosując bentonity lub inne surowce montmorillonitowe podatne na dyspergowanie wodą czystą lub zawierającą dodatki dyspergujące. Do tego celu nie są zatem przydatne odmiany skał ilastych odporne na dyspergujące działanie roztworów wodnych.

Strefa zainteresowania wiertnictwa surowcami ilastymi ząbija się wyraźnie z problematyką stwarzaną przez odlewnictwo, odbiega natomiast coraz bardziej od problematyki ceramicznej. Ustalono normatywne wymagania dotyczące krajowych karbońskich kopalin montmorillonitowych, także wytworzonych z nich bentonitów odlewniczych.

Najniższe gatunki skał montmorillonitowych mogą być wykorzystywane do rekultywacji gleb. Niedostatek krajowych surowców bentonitowych wyższej jakości zmusza do importu. W 1985 r. sprowadzono:

18 400 t bentonitów dla odlewnictwa i
5 130 t dla potrzeb wiertnictwa
razem 23 530 t

Nie zabezpiecza to potrzeb innych gałęzi gospodarki, np. ceramiki. Z tego powodu ograniczono ich stosowanie.

Skaly wermikulitowe

Utworki wermikulitowe tworzą się jako produkty wietrzeniowego przeobrażenia biotyту, flogopitu, niektórych chlorytów i innych krzemianów i glinokrzemianów zasobnych w Mg. Powstają również w strefie zmian kontaktowych skał zasadowych z intruzjami kwaśnymi, także na drodze hydrotermalnej. W małych ilościach wermikulit stwierdzono w osadach morskich i w glebach. Analizy surowca wermikulitowego wykazują znaczne jego zróżnicowanie (tab. 137).

Tab. 137. Skład chemiczny kopalin wermikulitowych

Składniki	Złoże	
	Libby, USA	Transvaal, RPA
	% wag.	
SiO ₂	38,64	41 – 46
Al ₂ O ₃	14,94	10 – 18
Fe ₂ O ₃	9,29	7
CaO	1,23	brak danych
MgO	22,68	30 – 31
Alkalia	7,84	1
Strata prażenia	5,59	6 – 10

Kopalina wermikulitowa poddawane jest przeróbce termicznej na wermikulit ekspandowany (eksfoliowany), tj. wzdęty. W tym celu urobek kieruje się do pieców, w których w około 1000°C następuje jego dehydratacja. Oddzielenie wody międzypakietowej jest połączone z 15-25-krotnym powiększeniem objętości, a tym samym odpowiednim zmniejszeniem gęstości pozornej i nasypowej. Ta wyjątkowa cecha wermikulitu powoduje jego stosowanie jako materiału izolacyjnego (termicznego i akustycznego) w formie luźnej, wyrobów kształtowanych oraz lekkich materiałów budowlanych sporządzonych na osnowie cementowej i gipsowej. Umożliwia racjonalną gospodarkę cieplną w chłodnictwie, także w trakcie jej przekazywania rurociągami.

Radziecka norma GOST 12865-67 określa wermikulit ekspandowany jako materiał termoizolacyjny, dźwiękochłonny, ognioodporny uzyskany w wyniku prażenia surowca, trwałe w zakresie temperatur od -260 do +1100°C. Produkowany jest w postaci piasku i żwiru o wielkości ziarn:

- sortyment gruby 10- 5 mm
- sortyment średni 5- 0,6 mm
- sortyment drobny < 0,6 mm

w trzech markach: 100, 150 i 200 (tab. 138).

Tab. 138. Wermikulit ekspandowany (GOST 12865-67)

Cecha		Marka		
		100	150	200
Gęstość nasypowa	maks. kg/m ³	100	150	200
Przewodność cieplna	maks. kcal/m · h · °C (W/m · K)			
w temperaturze +25 ± 5°C		0,055 (0,064)	0,060 (0,070)	0,065 (0,076)
w temperaturze +325 ± 5°C		0,130 (0,151)	0,135 (0,157)	0,140 (0,153)
Wilgotność	maks. %	3	3	3

Wielkość produkcji światowej w 1985 r. oceniano na 550 000 t wermikulitu ekspandowanego. Największym producentem są Stany Zjednoczone (ok. 260 000 t). Znaczące miejsce zajmuje ZSRR wykorzystujący złożę Kowdor położone za kręgiem polarnym. Dużym jego producentem jest RPA, a mniejszymi: Japonia, Brazylia, Argentyna. Brak jest danych o produkcji wermikulitu w Egipcie, Indii, Kenii i Tanzanii.

Polska nie posiada złóż kopalni wermikulitowych. Importowane są skąpe ich ilości. Ceny wermikulitu podaje tabela 139.

Tab. 139. Ceny wermikulitu

Wyszczególnienie		Kraj	Cena	Styczeń 1981 r.
Wermikulit Montana	loco producent	USA	USD/sht	59 – 93
Wermikulit surowy RPA	CIF port atlantycki	USA	USD/sht	30 – 100

Utwory pałygorskitowe (attapulgitowe)

Pałygorskit jest słabo rozpowszechniony w przyrodzie. Stanowi produkt wietrzenia krzemianów zasobnych w Mg. Tworzy skały jasne nieco przypominające skały ilaste. Są one najcenniejszymi kopalinami do produkcji ziem odbarwiających dla przemysłu petrochemicznego, spożywczego, tłuszczowego itp. Gliny pałygorskitowe są eksploatowane w ZSRR, Stanach Zjednoczonych (Floryda, Georgia) oraz w niektórych innych krajach. W Polsce dotychczas nie zostały rozpoznane. Tabela 140 podaje przykładowe ich analizy.

Kopaliny pałygorskitowe (attapulgitowe), także montmorillonitowe (bentonity) są przetwarzane na ziemie odbarwiające (fuller's earth). W tym zakresie wybitną specjalizację oraz dużą produkcję osiągnięto w Stanach Zjednoczonych. W 1981 r. przerobiono tam: około 830 000 t kopalin attapulgitowych pozyskanych ze złóż w stanach Floryda, Georgia i in. oraz około 670 000 t bentonitów. W tym czasie wyeksportowano do wielu krajów około 175 000 t ziem odbarwiających głównie z przeznaczeniem na sorbenty, m.in. dla przemysłu petrochemicznego (ok. 32% eksportu). Zapotrzebowanie przemysłu ceramicznego jest znikome.

Tab. 140. Skład chemiczny skał pałygorskitowych

Składniki	Gadsten County Floryda USA	Nutfield Surrey Wielka Brytania
	% wag.	
SiO ₂	62,63	58,66
Al ₂ O ₃	10,35	17,33
Fe ₂ O ₃	2,45	7,21
CaO	2,43	3,17
MgO	3,12	3,26
Na ₂ O + K ₂ O	0,94	1,63
Strata prażenia	14,13	8,74

Surowce glinowe oraz surowce zawierające alkalia – (K₂O i Na₂O)

Surowce glinowe i surowce zawierające alkalia można podzielić na grupy różniące się pod względem mineralogicznym, a także własnościami technologicznymi i przydatnością techniczną:

1. Surowce glinowe: boksyty.
2. Surowce glinowo-krzemianowe: andaluzyt, cyanit (dysten), sillimanit, dumortieryt, pirofyllit i agalmatolit, mullit.
3. Surowce glinokrzemianowe zasobne w alkalia:
 - a) minerały: skalenie, nefelin, leucyt,
 - b) skały: pegmatyty, tufy porfirowe i pokrewne, granit pismowy, syenit nefelinowy, aplity, fonolity, leukogranitoidy, arkozy, granity i porfiry.

Uwzględnione tu zostaną również: bazalty, obsydian, perlit, pumeks, popioły i lapille wulkaniczne.

4. Sodowe surowce węglanowe i siarczanowe: soda rodzima, trona, mirabillit, thenardyt.

Surowce glinowe

Boksyty

Nazwą boksyt określa się produkty różnych procesów geologicznych, których wspólną cechą jest duża zawartość wodorotlenków i uwodnionych tlenków Al, a przede wszystkim gibbsytu, diasporu lub boehmitu. Istotną ich cechą jest to, że stosunkowo prostymi sposobami chemicznymi można z nich uzyskać Al_2O_3 (aluminę) wolny od większych domieszek SiO_2 i dlatego przydatny do metalurgicznego pozyskiwania aluminium drogą elektrolizy. Ze względu na przeważający wodorotlenek lub tlenek glinu wyróżnia się: boksyty gibbsytowe, diasporowe, boehmitowe. Często są ich odmiany o charakterze przejściowym (mieszanym). Niektóre odmiany boksytów diasporowych zawierają do 30% Fe_2O_3 , a gibbsytowych nawet do 42% Fe_2O_3 . W boksytach częste są minerały Ti i dlatego ich analizy wykazują nawet do 6% TiO_2 . Pospolitymi składnikami są: kwarc, chalcedon, minerały ilaste i inne. Niektóre z nich wykazują wybitnie podwyższoną zawartość pierwiastków podrzędnych i śladowych takich jak: Be, Ga, In, Ge, Sn, As, Bi, V, Nb, Ta i Cr. Skład chemiczny boksytów waha się w szerokich granicach (tab. 141).

Tab. 141. Skład chemiczny boksytów

Składniki	Boksyty		
	diasporowe	boehmitowe	gibbsytowe
	%		
SiO_2	0,3– 5,0	4,6– 6,4	0,5– 5,5
Al_2O_3	38,7–62,5	41,9–57,5	35,5–43,5
Fe_2O_3	19,9–30,0	7,5–27,1	23,0–42,7
TiO_2	1,4– 3,3	2,3– 2,9	3,3– 5,7
CaO	0,1– 2,6	2,7– 5,0	0,5– 1,5
MgO	0,1– 1,9	0,1– 1,7	0,1– 1,5
Strata prażenia	7,3–12,2	14,8–21,4	14,2–25,8

Spotyka się odmiany boksytów zbliżone przeciętnym składem do skał ilastych. Jest to spowodowane obecnością większych domieszek kwarcu, chalcedonu i minerałów ilastych. W typowych przemysłowych boksytach boehmitowych i diasporowych zawartość wodorotlenków i uwodnionych tlenków Al wynosi 55-68%, a w gibbsytowych – 45%.

Barwa i inne cechy boksytów są zróżnicowane. Bywają białe, białawe, brunatne, żółte, szare, aż do ciemno zabarwionych. Boksyty diasporowe są skałami tak twardymi, że pod uderzeniem mogą krzesać iskry podobnie do krzemieni. Odmiany gibbsytowe bywają luźne, miękkie lub słabo spojone. Odznaczają się bogactwem tekstur. Znane są boksyty lite, bobowe, pizolitowe, oolitowe, ziemiste i inne. W wodzie nie rozmakają i nie dają się zarabiać na masę plastyczną. Rozpoznanie boksytu następuje niekiedy trudnościami, gdyż często przypominają skały ilaste. Osiąga się to, stosując metody rentgenowskie, termiczne lub absorpcyjne w podczerwieni, które umożliwiają identyfikację wodorotlenków i uwodnionych tlenków glinu w mieszaninach obok minerałów ilastych i innych.

Ze względu na warunki powstawania wyróżnia się:

- 1) boksyty rezydualne (laterytowe) powstałe w wyniku wietrzenia skał w klimacie tropikalnym;
- 2) boksyty osadowe nagromadzone w przybrzeżnych strefach mórz lub w jeziorach;
- 3) boksyty krasowe wypełniające kotły i kominy krasowe wśród skał węglanowych; powstają na lądzie w klimacie tropikalnym lub subtropikalnym;

Tab. 142. Boksyty (GOST 972-74)

A

Marka	Sortyment	Zawartość Al_2O_3 min. %	$\frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{\text{SiO}_2}$ min.	Zastosowanie
B-00		50	12,0	produkcja Al_2O_3 , elektrokorundu A16 i cementu glinowego
B-0		50	10,0	produkcja Al_2O_3 , elektrokorundu A15 i A14, cementu glinowego
B-1		48	8,0	produkcja Al_2O_3 ,
B-2		43	6,0	produkcja elektrokorundu A14
B-3	I	45	5,0	
	II	35	5,0	
B-4	I	43	3,9	produkcja Al_2O_3
	II	42	3,0	
	III	40	3,0	
B-5		48	2,6	produkcja Al_2O_3 , materiałów ogniotrwałych, proces martenowski
B-6	I	45	2,0	produkcja materiałów ogniotrwałych, proces martenowski
	II	37	2,0	

B

Odmiany boksytów	Zawartość
Niskowęglanowe	do 0,6% CO_2
Węglanowe	0,6–2,0% CO_2
Wysokowęglanowe	ponad 2,0% CO_2
Niskożelaziste	do 10,0% Fe_2O_3
Żelaziste	10–18,0% Fe_2O_3
Wysokożelaziste	ponad 18,0% Fe_2O_3
Niskosiarkowe	do 0,3% S
Siarkowe	0,3–0,8% S
Wysokosiarkowe	ponad 0,8% S
Słabo wilgotne	do 10% wilgoci higroskopijnej
Wilgotne	10–15% wilgoci higroskopijnej
Silnie wilgotne	ponad 15% wilgoci higroskopijnej

4) boksyty okruchowe (brekcje boksytowe) utworzone w wyniku rozkruszenia boksytów i powtórnego osadzenia; bywają scementowane wodorotlenkami Al;

5) boksyty siarczanowe, których powstanie związane jest z hydrolizą siarczanu glinu, tworzącego się w związku z wietrzeniem FeS_2 lub innych siarczków w skałach ilastych.

Boksyty tworzą złoża wśród skał różnego wieku, np. w Gujanie i w innych krajach o klimacie tropikalnym są znane ze skał osadowych czwartorzędu i trzeciorzędowego; w Dalmacji (Jugosławia) pojawiają się wśród wapieni eoceńskich; w Ferganie (ZSRR) w utworach kredowych, a w Tichwinie (ZSRR) w karbonie.

Boksyty są wykorzystywane do produkcji tlenku glinowego Al_2O_3 (aluminy), materiałów ogniotrwałych, cementu glinowego, związków glinu oraz w hutnictwie, np. w procesie martenowskim. Droga elektrolizy aluminy uzyskuje się aluminium metaliczne, a przez jej

stopienie – elektrokorund. Jest też surowcem przemysłu chemicznego. Charakter mineralny zawartych w boksytach wodorotlenków i uwodnionych tlenków glinu gra tu małą rolę.

Wartość boksytu przeznaczonego do produkcji Al_2O_3 jest związana z małą zawartością krzemionki rozpuszczalnej w kwasach, natomiast zawartość ziarn kwarcu w małym stopniu wpływa na jakość urowca. Do produkcji materiałów ogniotrwałych o dużej zawartości Al_2O_3 używane są odmiany boksytów wyróżniające się nieznaczną zawartością SiO_2 i Fe_2O_3 . Składniki te obniżają ogniotrwałość wyrobów. Do tego celu stosuje się odmiany zawierające 50-75% Al_2O_3 i mniej niż 5% Fe_2O_3 , także aluminę oraz syntetyczny wodorotlenek glinowy, tj. półprodukt uzyskiwany w toku produkcji aluminy.

Radziecka klasyfikacja boksytów jest przedstawiona w tabeli 142 A i B, a dodatkowe wymagania użytkowników stanowią treść tabeli 143.

Tab. 143. Boksyty; dodatkowe wymagania (GOST 972-74)

Użytkownik	Zawartość maks. %			Moduł wapniowy większy od
	S	P_2O_5	CaO	
Przemysł elektrokorundu				
B-00 i B-0	0,3	0,5	—	250
B-1 i B-2	0,3	0,5	—	180
Przemysł cementu glinowego				
B-00 i B-0	0,8	—	2,0	—
Przemysł materiałów ogniotrwałych				
B-5 i B-6	0,5	—	1,5	—
Przemysł stalowniczy				
B-5 i B-6	0,2	0,6	—	—

Zawartość boehmitu i diasporu w boksytach gibbsytowych nie może przekraczać 5%.

Węgierskie górnictwo boksytowe wyróżnia pięć gatunków:

- gatunek I używany do produkcji Al_2O_3 ; stosunek $Al_2O_3 : SiO_2$ musi być większy niż 12;
- gatunek II, przeznaczony do produkcji cementów glinowych, musi zawierać 52-55% Al_2O_3 i dopuszcza się 8-12% SiO_2 ;
- gatunek III, używany do produkcji elektrokorundu i wyrobów ogniotrwałych wyróżnia się małą zawartością Fe_2O_3 (mniej niż 12%) i obecnością ponad 60% Al_2O_3 ;
- gatunek IV, przeznaczony dla hutnictwa żelaza, zawiera około 50% Al_2O_3 i ponad 24% Fe_2O_3 ; przy większej zawartości Fe_2O_3 wykorzystywane są również odmiany zawierające tylko 30% Al_2O_3 ;
- gatunek V, znajdujący zastosowanie w przemyśle farb antykorozyjnych zawiera 45-48% Al_2O_3 i 14-16% Fe_2O_3 .

W Stanach Zjednoczonych orientacyjną klasyfikację boksytów przeprowadza się na podstawie kryteriów podanych w tabeli 144.

Polska norma PN-74/H-11500 przewiduje używanie przez nasz przemysł pięciu gatunków aluminy odpowiadających wymaganiom podanym w tabeli 145.

Wytwarzana jest też alumina uszlachetniona – alundum używane w formie drobno sproszkowanej w przemyśle ceramiki elektronicznej, lamp elektronowych, naczyń laboratoryjnych i in. (tab. 146).

Amerykańska norma ANSI/ASTM D 2442-75 przewiduje zastosowanie wyrobów ceramicznych z aluminy w elektrotechnice i elektronice. Wyróżnia ich gatunki w zależności od zawartości Al_2O_3 :

Tab. 144. Klasyfikacja boksytów według Mac Phersona

Zastosowanie	Postać surowca	Zawartość %			
		Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	TiO ₂
			maks.		
Produkcja Al ₂ O ₃	surowa, suszona	40–60	18,0	13,0	4,0
Materiały ściernie	kalcyonowana	80–45	8,0	8,5	4,5
Materiały ogniotrwałe	kalcyonowana	75–85	8,0	8,5	4,5
Przemysł chemiczny	suszona	52–60	13,0	2,5	3,0
Przemysł cementowy	surowa	52–56	3,5	15,0	4,0
Przemysł petrochemiczny	aktywowana	75–80	10,0	9,0	4,0

Tab. 145. Tlenek glinowy (alumina) (PN-74/H-11500)

Gatunek	Al ₂ O ₃ min. %	Zanieczyszczenia, maks. %							Wilgotność maks. %	Zastosowanie
		Fe ₂ O ₃	SiO ₂	TiO ₂ + V ₂ O ₅	P ₂ O ₅	Na ₂ O + K ₂ O	ZnO	Strata prażenia		
TG00	98,5	0,03	0,02	0,015	0,007	0,5	0,01	0,5	0,5	produkcja aluminium
TG0	98,4	0,05	0,03	0,020	0,01	0,6	0,02	0,5	0,5	produkcja aluminium, materiały ogniotrwałe i ściernie; przemysł chemiczny
TG1	98,3	0,06	0,05	0,030	0,01	0,6	0,02	0,5	0,5	
TG2	98,0	0,08	0,20	0,030	0,02	0,7		0,6	0,6	materiały ogniotrwałe i ściernie; przemysł chemiczny
TGK	99,2	0,02	0,02	0,015	0,007	0,3		0,2	0,2	

Tab. 146. Alundum (BN-75/0812-01)

Gatunek	Al ₂ O ₃ min. %	Zanieczyszczenia, maks. %					Właściwości fizyczne			
		SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	CaO	TiO ₂	gęstość g/cm ³	zawartość odmiany α-Al ₂ O ₃ %	skład ziarnowy	
									frakcja μm	zawartość min. %
Ald-U	99,8	0,08	0,05	0,05	0,01	0,008	3,95	>95	<10	95
Ald-S	99,6	0,20	0,05	0,05	0,01	0,008	3,95	>95	<6	76
									<4	40
Ald-0	99,6	0,15	0,05	0,05	0,01		3,85– –3,95	>90	<10	85
									<8	75
Ald-1	99,5	0,20	0,10	0,10			3,85– –3,95	>90	<6	70
									<4	55

I minimum 82% III minimum 97%
 II " 93% IV " 99%

Tabela 147 podaje światową produkcję boksytów.

Tab. 147. Światowa produkcja boksytów w 1986 r. (Metallstatistik 1983-1986)

Świat/Kraj	tys. t	Świat/Kraj	tys. t
Świat	91 205	Brazylia	6 446
w tym:		ZSRR	6 275
Australia	32 432	Jugosławia	3 459
Gwinea	14 656	Węgry	3 032
Jamajka	6 964	Grecja	2 325

Wykorzystywany jest złom wysokoglinowych materiałów ogniotrwałych i elektrokorundowych materiałów ściernych.

Ponad 93% boksytów zużywa hutnictwo aluminium po wstępnej przeróbce na tlenek (aluminę), około 2,4% – przemysł materiałów ogniotrwałych w formie naturalnej, także w postaci tlenku i wodorotlenku; 1,6% – przemysł materiałów ściernych (np. elektrokorund) głównie w formie tlenku. Przemysł chemiczny wraz z pozostałymi zużywa około 2,4% produkcji boksytów.

Tabela 148 informuje o cenach boksytów ceramicznych i aluminy oraz jej gatunkach handlowych.

Tab. 148. Ceny surowców glinowych

Wyszczególnienie	Kraj	Cena	Styczeń 1981 r.
Boksyt kalcynowany:			
na materiały ogniotrwałe			
min. 85% Al ₂ O ₃	CIF UK	GBP/t	100–104
– materiały ogniotrwałe			
min. 85% Al ₂ O ₃	CIF Baltimore USA	USD/lt	224,62
– materiały ściernie			
min. 85% Al ₂ O ₃	CIF UK	GBP/t	57–66
– chiński 85% Al ₂ O ₃	CIF UK	GBP/t	76
Alumina kalcynowana 98,5–99,5%			
Al ₂ O ₃	CIF UK	GBP/t	160–190
– – umiarkowanie sodowa	CIF UK	GBP/t	185–230
Alumina topiona, mielona 200 mesh			
– – brunatna, 94% Al ₂ O ₃	CIF UK	GBP/t	380–400
– – biała, 99,5% Al ₂ O ₃	CIF UK	GBP/t	450–500

W latach 1950 rozpoznano występowanie argilitów (średnia zawartość 36,3% Al₂O₃) i skał zbliżonych do boksytów diasporowych (48,6% Al₂O₃) oraz łupków żelazistych (36,2% Al₂O₃) jako kopaliny towarzyszącej łupkom ogniotrwałym i węglowi w złożu kopalni "Nowa Ruda". Ich zasoby określono na:

Argilit	4 755 000 t brutto
Skała boksytowa	429 000
Łupek żelazisty	3 398 000
Razem	8 582 000 t kopaliny ostatniej jakości.

Wobec tego, że nie zorganizowano ich pozyskiwania w trakcie eksploatacji złoża na łupkę ogniotrwałą i węgiel można sądzić, że duża część tych zasobów została stracona.

Wiercenia wykonane w Lubelskim Zagłębiu Węglowym wykazały obecność cienkich pokładów skał boksytopodobnych. W północnej części Górnośląskiego Zagłębia Węglowego, koło wioski Najdziszów i Mierzęcice, znane są glinki boksytowe zasobne w gibbsyt. Pojawiają się w kotłach krasowych. Zwietrzliny zasobne w gibbsyt towarzyszą też niektórym dolnośląskim wylewom bazaltowym, np. w Turossowie. Nie są to jednak złoża boksytów.

Polska pokrywa zapotrzebowanie krajowe importem boksytów i aluminy (tab. 2). Sprowadza też znaczne ilości aluminium, jego stopów i wyrobów aluminiowych.

Surowce glinowo-krzemianowe

Do tej grupy surowców ceramicznych zalicza się odmiany polimorficzne substancji $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ (andaluzyt, cyanit (dysten), sillimanit), dumortieryt, pirofyllit i jego odmianę agalmatolit, także rzadko występujący w przyrodzie mullit.

Grupa $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$

Substancja $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ tworzy trzy odmiany polimorficzne, w których kationy Al^{3+} występują w różnych koordynacjach. Jeden z nich zawsze występuje w koordynacji oktaedrycznej LK 6, a liczba koordynacyjna drugiego może być 4 (sillimanit), 5 (andaluzyt) lub 6 (dysten) (tab 149).

Tab. 149. Minerale grupy $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$

Minerał	G	Tw	Temperatura przeobrażenia w		
			mullit + kwarc	korund + szkliwo	
Sillimanit	$\text{Al}^{[6]}\text{Al}^{[4]}\text{[O]SiO}_4$	3,25	7,0–7,5	1545°C	ok. 1810°C
Andaluzyt	$\text{Al}^{[6]}\text{Al}^{[5]}\text{[O]SiO}_4$	3,1–3,2	7,0–7,5	1410°C	
Cyanit (Dysten)	$\text{Al}^{[6]}\text{Al}^{[6]}\text{[O]SiO}_4$	3,6–3,7	4,5–7,0	1150– –1370°C	

Teoretycznie zawierają 62,93% Al_2O_3 ; pospolite domieszki izomorficzne Fe^{3+} . Odporne na działanie czynników klimatycznych. Minerale skał metamorficznych: łupków mikowych, gnejsów, eklogitów i granulitów; są eksploatowane w Stanach Zjednoczonych, Indiach, RPA, ZSRR. W Polsce niewielkie ilości znaleziono w gnejsach Gór Sowich i niektórych innych skałach, np. w okolicy Strzelina (gnejsy sillimanitowe).

W toku kalcynowania powolnie dysocjują na mullit i szkliwo krzemionkowe, a prażone w wyższych temperaturach przeobrażają się w mieszaninę zasobną w korund Al_2O_3 . Podobnie jak dumortieryt (p. str. 179) oraz mieszaniny aluminy i boksytu lub aluminy i kaolinu są używane do produkcji syntetycznego mullitu (p. str. 179).

Kopaliny wykorzystywane do produkcji koncentratów sillimanitu, andaluzytu i dystenu zawierają kwarc oraz liczne glinokrzemiany i dlatego muszą być wzbogacane po zmieleniu w produkt handlowy (tab. 150). Jakością wyróżniają się kopaliny złóż indyjskich, które zawierają domieszkę korundu Al_2O_3 i mogą być cięte na bloki, a następnie wypalane. Zbliżone cechy okazują kopaliny wykorzystywane w RPA. Ogólny pogląd na jakość koncentratów andaluzytu i cyanitu produkowanych w RPA i Stanach Zjednoczonych daje tabela 151.

Tab. 150. Ceny sillimanitu i surowców pokrewnych

Wyszczególnienie		Kraj	Cena	Styczeń 1981 r.
Andaluzyt Transvaal 52 – 54% Al ₂ O ₃	CIF	UK	GBP/t	70
– – 60% Al ₂ O ₃	CIF	UK	GBP/t	90
Cyanit Georgia USA 59 – 62% Al ₂ O ₃ :				
surowy, mielony	loco	USA		
35 mesh Tyler			USD/sht	63 – 69,50
48 mesh Tyler			USD/sht	71 – 78,50
100 mesh Tyler			USD/sht	76 – 84
200 mesh Tyler			USD/sht	82 – 90,50
325 mesh Tyler			USD/sht	106 – 117
Cyanit Lapso Buru, Indie:	CIF			
60% Al ₂ O ₃		UK	GBP/t	90 – 155
Sillimanit naturalny Khasi, Indie				
61 – 63% Al ₂ O ₃	FOB	Indie	GBP/t	195
– kalcynowany	FOB	Indie	GBP/t	250

Tab. 151. Jakość koncentratów andaluzytu i cyanitu

Zawartość, %	Andaluzyt		Cyanit * USA
	Transvaal		
	zachodni	wschodni	
SiO ₂	39,0	40,6	37 – 41
Al ₂ O ₃	59,9	57,2	57 – 61
Fe ₂ O ₃	0,7	1,0	1,6 – 1,0
TiO ₂	0,2	0,2	1,2
MgO	0,1	0,1	n.o.
CaO	0,2	0,1	n.o.
Alkalia	n.o.	n.o.	0,5

n.o. – nie określono.

Bloki sillimanitowe do wanien szklarskich są w Indiach, zgodnie z normą IS: 2045-1962, wycinane z agregatów sillimanitu ziarnistego lub włóknistego (fibrolit). Przeciętny skład chemiczny: Al₂O₃ minimum 62%, Fe₂O₃ maksimum 1,2%, TiO₂ maksimum 0,2%. Gęstość > 3,18.

Wymiary bloków: 30 x 30 x 20 cm

45 x 30 x 20 cm

60 x 30 x 20 cm

75 x 30 x 30 cm

90 x 30 x 20 cm, dokładność wymiarów + 1,5 mm

Przemysł szklarski wykorzystuje też sillimanitowe wyroby ogniotrwale produkowane z kalcynowanego sillimanitu lub andaluzytu o wymiarach co najwyżej 60 x 30 x 15 cm + 2%. Najmniejsza zawartość Al₂O₃ – 58%, Fe₂O₃ co najwyżej 2,0% (IS: 2044-1963).

Tabela 152 podaje światową produkcję sillimanitu i kopalin pokrewnych, a tabela 150 ich ceny. Wskutek szybkiego wzrostu zapotrzebowania w ostatnich dziesięciu latach zaznaczyła się silna tendencja wzrostowa cen sillimanitu i surowców pokrewnych.

Tab. 152. Światowa produkcja sillimanitu i pokrewnych w 1986 r. (Minerals Yearbook 1987)

Kraj	Surowiec	tys. t	Kraj	Surowiec	tys. t
Brazylia	cyanit	1,5	RPA	andaluzyt	185,0
Chiny		2,5		sillimanit	1,4
Francja	andaluzyt	52,0			
Indie	andaluzyt	0,5	USA	andaluzyt	1,5
	cyanit	28,1		cyanit	2,5
	sillimanit	17,0		sillimanit	52,0
Hiszpania		3,0			

96% produkcji sillimanitu i surowców pokrewnych jest wykorzystywane przez przemysł materiałów ogniotrwałych: 38% – przemysł hutniczy stali; 37% – hutnictwo metali nieżelaznych; 17% – przemysł szklarski; 4% – inne; na pozostałe cele zużywa się tylko 4% jego produkcji.

Dumortieryt

Dumortieryt – $(Al, Fe)^7[O_3]BO_3(SiO_4)_3$. Rombowy. G 3,2-3,3. Tw 7. Mineral pegmatytów i gnejsów. Jest eksploatowany w Stanach Zjednoczonych (Oregon, Nevada); jego koncentraty są używane w przemyśle materiałów ogniotrwałych na równi z minerałami grupy $Al_2O_3 \cdot SiO_2$. Podczas prażenia oddziela się bor, a pozostałość ulega mullityzacji. Urobek zawiera zwykle około 7,5% dumortierytu i jest wzbogacany.

W Polsce dumortieryt napotkano w żyłce pegmatytowej na wzgórzu Skalna Brama koło Szklarskiej Poręby, a także w okolicy Kowar. Mimo atrakcyjności tego surowca nie przeprowadzono dokładniejszych badań.

Pirofyllit i agalmatolit

Pirofyllit – $Al_2[(OH)_2Si_4O_{10}]$. Bardzo rzadko spotykane kryształy mają pokrój tabliczkowy. Skupienia blaszkowe, ziarniste, łuskowe, także zbite. G 2,8-2,9. Tw 1-2. Teoretycznie zawiera 28,30% Al_2O_3 i 66,70% SiO_2 , niekiedy domieszka F^- w miejsce OH^- . O składzie chemicznym koncentratów pirofyllitowych dostarczanych do zakładów ceramicznych informuje tabela 153. Ttp około 1730°C.

Tab. 153. Skład chemiczny koncentratów pirofyllitu

Składniki	Złoże		
	Glendon (Płn. Karolina – USA)	Pambula (Australia)	Malatya (Turcja)
	% wag.		
SiO_2	75	65,8	65,88
Al_2O_3	20	28,2	26,39
Fe_2O_3	1,15	0,12	0,60
TiO_2	n.o.	0,18	1,00
CaO	0,1	0,28	0,67
MgO	n.o.	0,01	0,17
Na_2O	0,03	0,10	0,70
K_2O	n.o.	0,04	0,33
Strata prażenia	n.o.	5,10	4,26

n.o. – nie oznaczono.

Minerał utworów hydrotermalnych niskich temperatur. Składnik łupków krystalicznych. Na Uralu (okolice Berezowska) występują skały pirofyllitowowęglanowe. Łupki pirofyllitowe są rozpowszechnione w niektórych okręgach Stanów Zjednoczonych.

Agalmatolit (pagodyt, bildstein) zbita odmiana pirofyllitu tworząca wkładki w łupkach krystalicznych. Wyglądem przypomina steatyt, tj. zbitą odmianę talku. Gatunki przemysłowe zawierają 54,9-66,8% SiO₂, 28,3-31,9% Al₂O₃ i wykazują stratę prażenia 5,0-12,0% wag. Zwykle obecne są niewielkie domieszki Fe₂O₃, MnO, i TiO₂.

Złoża pirofyllitu i agalmatolitu od wieków eksploatowane w Chinach dostarczają surowca białego, żółtawego, czerwonego i niemal czarnego. Znaczne ilości tych surowców są także uzyskiwane w ZSRR i w Stanach Zjednoczonych (tab. 154), Kanadzie, Japonii i Brazylii. W Polsce niewielkie ilości pirofyllitu napotkano w okolicy Strzelina, w Kowarach koło Jeleniej Góry i w innych miejscowościach Dolnego Śląska. Nie mają znaczenia przemysłowego.

Tab. 154. Ceny pirofyllitu

Wyszczególnienie	Kraj	Cena	Styczeń 1981 r.
Pirofyllit australijski dla przemysłu:			
– ceramicznego ze składu	UK	GBP/t	35–45
– materiałów ogniotrwałych ze składu	UK	GBP/t	25–35
Pirofyllit amerykański	USA	USD/sht	73–83
	FOB		

Pirofyllit i agalmatolit są używane do produkcji specjalnych wyrobów ceramicznych i ogniotrwałych. Światowe ich zapotrzebowanie sięga kilkuset tysięcy ton. Szczególnie wysoko jest ceniony agalmatolit, który podobnie do steatytu daje się obrabiać wiórowo i wypalać. Jego punkt spiekania około 141 sP, a topnienia około 173 sP. Po zmieleniu używany jako składnik mas ceramicznych do wyrobu porcelany technicznej i elektrotechnicznej. Surowce pirofyllitowe znajdują zastosowanie w przemyśle materiałów ogniotrwałych do produkcji specjalnych gatunków wyrobów o ogniotrwałości nie przekraczającej 165 sP. W Stanach Zjednoczonych surowce pirofyllitowe są używane także do produkcji specjalnych cementów znanych pod handlową nazwą piropastic. W Indiach z pirofyllitu wykonywane są okładziny do pieców szklarskich. Ceny pirofyllitu podaje tabela 154.

Brak porównywalnych materiałów statystycznych, na podstawie których możnaby zestawić statystykę światową. Przyczyna leży w tym, że w niektórych krajach nie różnicuje się pirofyllitu i agalmatolitu oraz talku i steatytu wobec ich zastępowalności w niektórych technologiach. Przykładowo można podać, że w Stanach Zjednoczonych w 1983 r. wyprodukowano 87 000 t pirofyllitu o wartości 1,3 mln USD.

Wonderstone (ang.) rodzaj surowca pirofyllitowego, uzyskiwanego w RPA. Wyróżnia się małą zmiennością objętości w wyższych temperaturach i wysoką odpornością na nagłe zmiany ciśnienia w szerokich granicach jakie występują np. w toku produkcji diamentów syntetycznych.

Mullit

Mullit – Al₄^[6]Al₄^[4][O₃(O_{0,5}, OH, F)|SiO₃|AlO₁₆]; powszechnie przyjęty jest uproszczony wzór 3Al₂O₃•2SiO₂. Kryształy pręcikowe. Poznany na wyspie Mull (Szkocja) w porwakach skał ilastych tkwiących w bazaltach. Produkt przeobrażenia termicznego minerałów ilastych, pojawia się w skąpych ilościach. Biały. Przezroczysty. G 3,05. Tw 6,0. Odporny na działanie chemiczne, nawet gorącego HF, także na czynniki mechaniczne. Tworzy się podczas wypalania niektórych

wyrobów ceramicznych, zwłaszcza porcelany (mullityzacja czerepu). Jego obecność powoduje polepszenie własności wyrobów ceramicznych. Jest głównym składnikiem ceramiki mullitowej, wysoko cenionej w niektórych działach techniki. Korzystny składnik; także dodatek do niektórych materiałów ogniotrwałych.

Mullit syntetyczny jest otrzymywany na drodze prażenia andaluzytu, dumortierytu, dystenu i sillimanitu, także syntetyzowany z mieszaniny prażonego boksytu i kaolinu w stosunku odpowiadającym jego składowi chemicznemu:

SiO ₂	23,0 – 23,6 % wag.
Al ₂ O ₃	71,7 – 76,2
TiO ₂	0,11 – 3,0
Fe ₂ O ₃	0,13 – 1,17
CaO	0,04 – 0,06
MgO	0,05 – 0,06
Alkalia	0,05 – 0,44
G	około 3,156

Amerykańska norma ANSI/ASTM 467-72 (1977) określa, że mullitowe materiały ogniotrwałe powinny zawierać 56-79% Al₂O₃ i mniej niż 5% domieszek.

Norma BN-69/4021-25 określa cechy mielonego prażonego mullitu syntetycznego (piasek mullitowy) przeznaczonego dla odlewnictwa (tab. 155).

Tab. 155. Mielony prażony mullit syntetyczny (BN-69/4021-25)

Skład chemiczny %		Uziarnienie	
Al ₂ O ₃ + TiO ₂	72 – 77	wielkość ziarn mm	zawartość %
SiO ₂	23 – 28		
Fe ₂ O ₃	maks. 1,50		
Na ₂ O + K ₂ O	maks. 0,75	gruby – G	
CaO	maks. 0,25	3,20 – 1,60	40 – 50
MgO	maks. 0,10	1,60 – 1,00	15 – 20
		1,00 – 0,63	10 – 30
Ogniotrwałość zwykła	sP > 175	0,63 – 0,20	15 – 20
		miałki – M	
		0,20 – 0,16	3 – 10
		0,16 – 0,056	36 – 43
		< 0,056	54 – 64

Surowce glinowo-krzemianowe zasobne w alkalia

Klasycznym, a zarazem tradycyjnym surowcem glinowo-krzemianowym zasobnym w alkalia, głównie potas K₂O, jest skaień potasowy K[AlSi₃O₈], który zwykle zawiera ograniczoną domieszkę sodu Na₂O. Jest to surowiec obrotu międzynarodowego osiągający wysokie ceny. Z tych względów panuje ogólnoswiatowa tendencja wykorzystywania kopalni uboższych w alkalia ale tańszych i bardziej rozpowszechnionych w wielu krajach.

Skalenie

Skalenie – glinokrzemiany K, Na, Ca i Ba o strukturze szkieletowej – są minerałami najbardziej rozpowszechnionymi, stanowią ponad 50% składników skorupy ziemskiej. Główne składniki skał magmowych z wyjątkiem skał ultrazasadowych i rzadkich odmian skał alkalicznych. Dominujący jest też ich udział w większości skał metamorficznych (gnejsy, łupki

krystaliczne itp.). Jakkolwiek łatwo ulegają procesom wietrzenia, to jednak też są ważnymi składnikami niektórych skał osadowych, np. arkoz.

Przedstawiciele skaleni można traktować jako skrajne człony układu trójskładnikowego:



Całkowita mieszalność $K[AlSi_3O_8]$ i $Na[AlSi_3O_8]$ istnieje tylko w wysokich temperaturach. Jej zmniejszanie się w czasie ochładzania skał magmowych powoduje rozpad roztworu stałego i powstanie produktów składających się z dwóch faz krystalicznych. W przypadku przewagi skalenia potasowego są one określane jako pertyty.

Wyróżnia się dwie rodziny: skalenie potasowe – $(K, Na)[AlSi_3O_8]$ i plagioklasy czyli skalenie sodowo-wapniowe – $Na[AlSi_3O_8] - Ca[Al_2Si_2O_8]$ stanowiące roztwory stałe. W nawiązaniu do nazw mineralogicznych w miejsce symboli chemicznych skrajnych członów używane są symbole skrótowe:

$K[AlSi_3O_8]$ – Or (ortoklaz) lub Mi (mikroclin),

$Na[AlSi_3O_8]$ – Ab (albit),

$Ca[Al_2Si_2O_8]$ – An (anortyt).

Skaleń barowy – celsjan (Cn) – $Ba[Al_2Si_2O_8]$ rzadko pojawia się w przyrodzie, częściej stanowi niewielką domieszkę izomorficzną w plagioklazach. Wobec jego niedostatku w przyrodzie jest syntetyzowany na potrzeby produkcji elektrotechnicznej porcelany barowej (celsjanowej).

Większość skaleni krystalizuje w układzie trójskośnym, jednoskośne są skalenie powstałe w wyższych temperaturach (sanidyn, ortoklaz). Wybitne podobieństwo strukturalne powoduje, że tworzą kryształy niezbyt różniące się pod względem morfologicznym. Pokrój ich jest płytkowy lub wydłużony. Plagioklasy są najczęściej wykształcone tabliczkowo lub listewkowo. Skalenie okazują doskonałą łupliwość. Twardość skaleni jest zbliżona do 6, są kruche. Gęstość zmienna zależnie od składu chemicznego: 2,56-2,63. Teoretyczny skład chemiczny podaje tabela 156. Odporność na działanie czynników klimatycznych maleje wraz ze wzrostem zawartości An. Najodporniejsze są skalenie potasowe. Pospolitymi produktami wietrzenia są minerały ilaste, zwłaszcza kaolinit powstający przy pH około 5. W warunkach klimatu tropikalnego zachodzi przeobrażenie w wodorotlenki glinu, zwłaszcza w gibbsyt (laterytyzacja). Bardziej skomplikowane przemiany mają miejsce w strefie działalności hydrotermalnej i pneumatolitowej. Z punktu widzenia gospodarki surowcami mineralnymi interesujące są: kaolinizacja hydrotermalna i wietrzeniowa skał magmowych i innych zasobnych w skalenie, niektóre procesy metasomatyczne, a zwłaszcza albityzacja, tj. przeobrażenie plagioklazów w albit pod wpływem roztworów zasobnych w Na_2O , także feldspatyizacja, która przejawia się wypieraniem metasomatycznym plagioklazów przez skaleń potasowy pod wpływem roztworów zasobnych w K_2O .

Tab. 156. Teoretyczny skład chemiczny skaleni

Skaleń		Zawartość, % wag.					
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	BaO
Skaleń potasowy	Or	64,75	18,32	16,93	–	–	–
Albit	Ab	68,73	19,44	–	11,82	–	–
Anortyt	An	43,19	36,65	–	–	20,16	–
Celsjan	Cn	32,00	27,15	–	–	–	40,85

Skalenie są jasne, a gdy zawierają mało domieszek i są świeże mogą być bezbarwne, przezroczyste lub nieco zabarwione. Skaleń potasowy tworzy odmiany zielone (amazonit).

Czerwone zabarwienie pochodzi od domieszki tlenków żelaza. Wyróżnienie poszczególnych członów skaleni jest możliwe metodami mikroskopowymi i rentgenowskimi.

Skalenie potasowe

Sanidyn – $K[(Si,Al)_4O_8]$ o nieuporządkowanej strukturze, przy zachowaniu statystycznego stosunku $Si^{4+} : Al^{3+} = 3 : 1$, krystalizuje w układzie jednoskośnym.

Ortoklaz – $K[(Al, Si)_2Si_2O_8]$ cechuje pewien stopień uporządkowania struktury przy zachowaniu symetrii jednoskośnej.

Mikroklin – $K[AlSi_3O_8]$ o strukturze uporządkowanej; krystalizuje w układzie trójskośnym.

Skalenie potasowe krystalizują w różnych temperaturach. W najwyższych powstaje sanidyn, a w najniższych mikroklin. Tworzą szereg o stopniowo zmieniających się cechach strukturalnych. Ze wzrostem nieuporządkowania maleje odstęp między płaszczyznami sieciowymi (131) i (131); w przypadku struktury jednoskośnej całkowicie nieuporządkowanej osiąga on wartość 0. Stopień uporządkowanie struktury skaleni potasowych określa się na podstawie badań rentgenowskich.

W technice nie wyróżnia się odmian skaleni potasowych i obejmuje je wspólną nazwą ortoklaz; bardziej prawidłowa byłaby zbiorowa nazwa skalenie potasowe. Różnice strukturalne w nikły stopniu wpływają na ich cechy technologiczne.

Sanidyn występuje w zasobnych w krzemionkę skałach wylewnych i piroklastycznych, także w strefach zmienionych kontaktowo. Nie tworzy skupień nadających się do eksploatacji dla celów przemysłowych. Znaczenie praktyczne zyskuje wówczas, gdy występuje w skałach zasobnych w K_2O , np. w tufach filipowickich. Ortoklaz to pospolity składnik granitoidów, pegmatytów i syenitów. Spośród skaleni jest on najodporniejszy na wietrzenie i przechodzi do skał osadowych (np. arkozy). Eksploatowany dla przemysłu ceramicznego głównie z pegmatytów w ZSRR, Skandynawii i w innych krajach. Mikroklin jest rozpowszechnionym składnikiem skał plutonicznych, w których może towarzyszyć ortoklazowi. Znany jest z pegmatytów i aplitów. Obecny w produktach przeobrażeń metasomatycznych. Nie ulega niekiedy wietrzeniu i przechodzi do skał osadowych. Jego własności technologiczne są takie same jak ortoklazu.

W krajach skandynawskich produkowane są z nich koncentraty skaleniowe znane pod różnymi nazwami firmowymi (Norfloat, Alavus, Lied-Prima, FFF tj. Finnish Flotation Feldspar). Tabela 157 podaje skład chemiczny koncentratów skaleniowych importowanych do Polski.

Tab. 157. Skład chemiczny skandynawskich koncentratów skaleniowych (warunki kontraktowe Centrali Eksportowo-Importowej MINEX, 1984 r.)

Składniki	Nazwa koncentratu		
	Norfloat Norwegia	Alavus Finlandia	Lied-Prima Finlandia
	% wag.		
SiO_2	ok. 65	69,43	$64,8 \pm 1,0$
Al_2O_3	≥ 18	16,31	$19,35 \pm 1,0$
Fe_2O_3	$\leq 0,08$	0,04	$\leq 0,09$
TiO_2	$\leq 0,01$	ślady	$\leq 0,01$
CaO	$\leq 0,5$	n.o.	$\leq 0,20$
MgO	ślady	n.o.	$\leq 0,04$
K_2O	$\geq 11,5$	9,3	12,50
Na_2O	ok. 3,00	3,75	ok. 3,00

n.o. – nie określono.

Skalenie alkaliczne

Skalenie potasowe i skalenie sodowe (albit) stanowią grupę skaleni alkalicznych. Interesującymi ich przedstawicielami są przerosty określane nazwą pertyty w przypadku, gdy $Or > Ab$ a antypertyty gdy $Or < Ab$. W ich budowie może także uczestniczyć An, jednak w ograniczonej ilości. W zależności od wielkości osobników składnika występującego w mniejszej ilości wyróżnia się makropertyty (pertyty) oraz makroantypertyty (antypertyty) dostrzegalne okiem nieuzbrojonym. Udział składnika podrzędnego w mikropertytach (mikroantypertytach) jest widoczny pod mikroskopem, a ich obecność w kryptopertytach (kryptoantypertytach) wykazuje się rentgenograficznie lub przy użyciu mikroskopu elektronowego. Przerosty pertytowe są na ogół wynikiem rozpadu roztworu stałego, jakkolwiek odmiany pertytów mogły tworzyć się w różnych warunkach geologicznych. Pertyty są składnikami granitów, granodiorytów, syenitów, monzonitów a także pegmatytów. Są wykorzystywane w przemyśle ceramicznym.

Plagioklasy (skalenie sodowo-wapniowe)

Plagioklasy należą do szeregu Ab – An o pozornej ciągłości zmian strukturalnych, chemicznych i własności fizycznych. Dzieli się je na sześć członów:

albit	$Ab_{100}An_0 - Ab_{90}An_{10}$
oligoklaz	$Ab_{90}An_{10} - Ab_{70}An_{30}$
andezyn	$Ab_{70}An_{30} - Ab_{50}An_{50}$
labrador	$Ab_{50}An_{50} - Ab_{30}An_{70}$
bytownit	$Ab_{30}An_{70} - Ab_{10}An_{90}$
anortyt	$Ab_{10}An_{90} - Ab_0An_{100}$

Własności fizyczne plagioklazów zależą od składu chemicznego. Ich odporność na wietrzenie maleje wraz ze wzrostem zawartości CaO. To powoduje, że w początkowym stadium wietrzenia skał zasobnych w skalenie potasowe i plagioklasy, np. z grupy granitu, następuje wzbogacenie w K_2O .

Skalenie alkaliczne są w skałach magmowych mniej obfite od plagioklazów, natomiast częstsze od nich w produktach wietrzenia oraz w osadach piaszczystych, np. w arkozach.

*
* *

Szeroko w naszym przemyśle są używane potasowe skalenie (ortoklaz) skandynawskie eksploatowane w okolicach Sztokholmu (wyspa Resaron, Rostrand, Ytterby i in.) oraz na wybrzeżu jeziora Malar między Uddevalla i Falkenberg, a także bardziej na północy koło Norrbotten i w okolicy Geffe. Złóża tego samego typu są eksploatowane w Karelskiej SRR, na półwyspie Kola, na Uralu i Syberii (ZSRR) oraz w Norwegii i Finlandii. Skalenie ceramiczne są wydobywane również w wielu innych krajach (Jugosławia, Rumunia, Czechosłowacja, Stany Zjednoczone itd.).

W Polsce skalenie alkaliczne występują jako składniki granitoidów. Piękne ich krystaliczne osobniki znane są ze szczelin i druz pegmatytowych masywu strzegomskiego. Niewielkie żyły pegmatytów skaleniowych były eksploatowane w Górach Sowich koło Bielawy i Dzierżoniowa, a także w Karkonoszach np. w okolicy Cieplic i Szklarskiej Poręby. W Wojanowie koło Jeleniej Góry wydobywano skałę alkaliczną, który tworzy ziarna o wielkości do 30 cm. Te stosunkowo niewielkie występowania utraciły znaczenie gospodarcze.

*
* *

Poza skaleniami praktyczne znaczenie jako składniki surowców ceramicznych mają niektóre skaleniowce, zwłaszcza:

Nefelin – $\text{KNa}_3[\text{AlSiO}_4]_4$. Skład chemiczny zmienny, podany wzór tylko w przybliżeniu odzwierciedla te stosunki. Przeciętnie zawiera 44% SiO_2 , 33% Al_2O_3 , 15% Na_2O i 8% K_2O . Bywa traktowany jako surowiec do produkcji Al_2O_3 , jest ceniony jako składnik skał wykorzystywanych w przemyśle szklarskim. Jest jednym z głównych minerałów alkalicznych skał magmowych ubogich w SiO_2 , np. syenitów nefelinowych itp.; występuje też w pegmatytach zasobnych w minerały ziem rzadkich, Zr i Ti. W Polsce nefelin znany jest jako składnik fonolitów z okolic Bogatyni (Dolny Śląsk) i niektórych bazaltów dolnośląskich.

Szczególne sytuacja panuje w złożach apatyty Półwyspu Kola (ZSRR) związanych z masywami skał alkalicznych. Obok żył apatyty występują tam ziarniste skały apatytyowo-nefelinowe. Zawartość apatyty odpowiada 38-40% P_2O_5 , a nefelinu przeciętnie około 20%. Ich wykorzystywanie w celu uzyskiwania koncentratu apatyty wymaga rozdrobnienia, a to stwarza dogodną możliwość produkowania koncentratów nefelinu zawierających ok. 18% alkaliów, głównie Na_2O , ponad 29% Al_2O_3 przy umiarkowanej zawartości Fe_2O_3 (ok. 2%) i P_2O_5 (1,5%).

Leucyt – $\text{K}[\text{AlSi}_2\text{O}_6]$. Teoretycznie zawiera 55,05% SiO_2 , 23,36% Al_2O_3 i 21,59% K_2O . W dużych ilościach wchodzi w skład niektórych skał alkalicznych ubogich w SiO_2 , np. leucytytów, law leucytowych, tefrytów i innych. Skały te są rozpowszechnione we Włoszech, RFN, Brazylii i w wielu innych krajach. Ich odmiany zasobne w leucyt są eksploatowane.

*
* *
*

Skalenie i pokrewne im glinokrzemiany zasobne w alkalia (nefelin, leucyt itp.) są najbardziej rozpowszechnionymi składnikami skał magmowych oraz pegmatytów. Te ostatnie, jeśli są gruboziarniste, stanowią złoża skaleni alkalicznych, głównie potasowych. Bardziej drobnoziarniste są urabiane i zarówno w stanie surowym, jak też po wzbogaceniu stanowią surowce skaleniowe. Lista skał używanych w ceramice i w przemyśle szklarskim jako surowce wprowadzające Al_2O_3 jest długa.

Pegmatyty

Pegmatyty to skały magmowe lub metasomatyczne wyróżniające się wielkimi wymiarami ziarn skaleni, kwarcu i innych minerałów. Mogą być związane z różnymi skałami magmowymi i z tego punktu widzenia wyróżnia się:

pegmatyty granitoidowe (granitowe), w których składzie dominują skalenie, miki i kwarc;
pegmatyty syenitowe i fojaitowe (alkaliczne), drugie z nich cechuje obecność skaleniowców, m.in. nefelinu;

pegmatyty gabrowe, skał ultrasasadowych i inne.

Najbardziej rozpowszechnione i najcenniejsze z ceramicznego punktu widzenia są pegmatyty granitoidowe, związane z peryferyjnymi częściami masywów granitowych oraz z ich osłonami. Sięgają od 2-3 km w głąb masywów. Podobną rozciągłość obserwuje się w zewnętrznych ich częściach. Skład mineralny pegmatytów granitoidowych jest urozmaicony. Obecne bywają osobniki minerałów rzadko występujących w przyrodzie. Ogółem stwierdzono w nich ponad 280 minerałów. Podstawową rolę odgrywają ważne dla ceramiki skalenie, kwarc, miki (m.in. litowe), topaz, beryl. Tworzą one osobniki osiągające niekiedy wielkie rozmiary, np. ziarna mikroklinu o objętości 40 m^3 (Norwegia), berylu o długości 5,5 m, muskowitu o powierzchni do 5 m^2 (Indie) itp. Rzecz charakterystyczna, że poszczególne pegmatyty wykazują raczej prosty skład mineralny i dlatego wyróżnia się ich odmiany stanowiące źródło unikatowych surowców mineralnych. Z punktu widzenia ceramiki najbardziej interesujące są:

Pegmatyty skaleniowe i mikowe. Pierwsze zbudowane są niemal wyłącznie z kwarcu i skaleni alkalicznych (ortoklaz, mikroklin, albit, pertyty). Bywają wykształcone jako granity pismowe. Uzyskuje się z nich kwarc, skalenie oraz miki. Są eksploatowane w ZSRR, Stanach Zjednoczonych, Finlandii, Norwegii, Szwecji i wielu innych krajach. W Polsce skąpe ilości pegmatytów tego typu o stosunkowo niewielkiej wielkości ziarn były wydobywane w Górach Sowich i w okolicy Jeleniej Góry. O chemizmie pegmatytów alkalicznych (skaleniowych) informuje przykładowo tabela 158, która zawiera zestawienie kilku analiz bardziej znanych ich odmian.

Pegmatyty kryolitowe stanowią jego źródło. Eksploatowane na Grenlandii koło Ivigtut.

Pegmatyty litowe dostarczają amblygonitu i spodumenu, tj. minerałów stanowiących główne surowce Li oraz jego związków wykorzystywanych w ceramice.

Pegmatyty grafitowe Sri Lanki dostarczają wyjątkowo dobrze skryształizowanego grafitu-2H.

Tab. 158. Analizy pegmatytów kwarcowo-skaleniowych wykorzystywanych przez przemysł ceramiczny

Składniki	Kindr Ostrow	Rejon im. Fedotowa	Tirschenreuth (plukany) Niemcy	Cornish Stone Kornwalia Wielka Brytania
	Karelo-Fińska SRR			
	% wag.			
SiO ₂	73,37	72,94	77,87	68,90 – 74,30
Al ₂ O ₃	14,84	16,81	12,09	14,90 – 18,50
Fe ₂ O ₃	0,18	0,17	0,41	0,30 – 1,40
CaO	0,53	1,96	0,41	0,40 – 1,90
MgO	0,07	ślady	0,03	0,10 – 0,50
K ₂ O	9,21	1,71	8,23	4,30 – 5,20
Na ₂ O	1,59	6,24	0,85	0,50 – 3,00
Strata prażenia	–	–	–	0,80 – 5,80

Granity pismowe

W niektórych odmianach granitów i w pegmatytach skalenie alkaliczne bywają przerośnięte zgodnie zorientowanymi wrostkami kwarcu o charakterystycznych kształtach przypominających pismo hebrajskie. Widoczne jest to niekiedy nieuzbrojonym okiem. Być może są to produkty równoczesnej (eutektycznej) krystalizacji. Inne obserwacje wykazują, że przerosty takie powstały w wyniku częściowego zastąpienia skalenia przez kwarc. Granity pismowe są eksploatowane dla przemysłu ceramicznego.

Aplity

Aplity to drobnoziarniste skały żyłowe zbudowane głównie ze skalenia alkalicznego i kwarcu. Składem chemicznym odpowiadają pegmatytom skaleniowowarcowym. Stanowią surowce ceramiczne wykorzystywane m.in. w Stanach Zjednoczonych (Virginia).

Leukogranitoidy

Wskutek matasomatozy przebiegającej po doprowadzeniu alkaliów mogą powstać skały zasobne w kwarc i skalenie, niekiedy także w minerały ilaste (hydromiki, kaolinit) i miki, w których bywają obecne turmaliny, fluoryt itp. Wyróżniają się białą barwą oraz małą zawartością tlenków barwiących i dlatego stanowią surowce ceramiczne. Są eksploatowane w różnych krajach. W Polsce mają szczególne znaczenie jako surowce skaleniowe; nasz przemysł w głównej mierze opiera się na nich. Są wydobywane w Strzeblowie na Dolnym Śląsku; występują

również w pobliskich Mrowinach. Tworzą kilkanaście złóż na Pogórzu Izerskim, z których jedno było eksploatowane w Kotlinie koło Świeradowa Zdroju (tab. 159).

Skala skaleniowa (leukogranitoid) za Strzeblowa jest wydobywana od 1764 r. Początkowo eksploatowano zasobne w kaolinit stropowe części złoża. W miarę posuwania się robót górniczych zaczęto uzyskiwać kopalinę skaleniową, z której przez sortowanie oddzielano surowiec zawierający tylko 0,18% Fe₂O₃ przy około 11,0% alkaliów, głównie Na₂O. Eksploatację tej zachodniej części złoża zakończono około 1960 r., po czym przystąpiono do urabiania wschodniej części złoża (Pagórki Wschodnie). Jego zasoby pozostające jeszcze do wybrania w 1985 r. wynosiły 659 000 t przy wydobyciu 65 000 t. Z tego wynika, że złożo znajduje się w końcowej fazie wykorzystywania. O składzie jego kopaliny informuje tabela 159.

Tab. 159. Skład chemiczny leukogranitów dolnośląskich (S. Kozłowski 1961, J. Pawłowska 1968)

Składniki	Strzeblów Pagórki Wschodnie	Mrowiny koło Żarowa	Pogórze Izerskie			Jęglowa koło Strzelina
			Kotlina	Kopaniec	Proszowa	
% wag.						
SiO ₂	75,68 – 64,20	73,79 – 66,24	77,66 – 76,62	78,23	76,88	73,02
TiO ₂	0,09 – 0,06	0,16 – 0,15	0,11 – 0,08	0,16	0,04	–
Al ₂ O ₃	23,48 – 14,36	21,88 – 14,38	15,19 – 13,08	12,84	13,00	13,63
Fe ₂ O ₃	0,30 – 0,26	0,36 – 0,16	0,27 – 0,16	ślady	0,09	1,11
FeO	–	0,37	–	–	–	–
MgO	0,22 – 0,18	0,27 – 0,10	0,49 – 0,30	0,93	0,41	0,23
CaO	0,26 – 0,47	1,11 – 0,54	0,74 – 0,65	0,63	0,98	1,12
Na ₂ O	8,00 – 4,20	6,82 – 3,25	5,50 – 3,35	3,25	6,01	3,60
K ₂ O	4,82 – 2,00	4,60 – 1,50	3,40 – 0,80	4,15	0,88	4,10

Leukogranitoid z Mrowin koło Żarowa jest zbudowany głównie z oligoklazu, albitu i mikroklinu, których ilość lokalnie sięga 41% masy skały. Obecny jest także kwarc, miki czy hydromiki oraz nikłe ilości innych minerałów. Buduje strefę o szerokości do 400 m, która zawiera poważne zasoby kopaliny.

Leukogranitoidy Pogorza Izerskiego występują wzdłuż północnego kontaktu gnejsów izerskich z łupkami krystalicznymi stref łupkowych Świeradowa-Starej Kamienicy, Kotliny Mirskiej i Żłotnik Lubańskich. Wyróżniono tu 13 płatów tych skał, które są traktowane jako odrębne jednostki złożowe. Na powierzchni odślaniają się w Kotlinie koło Świeradowa i w Żłotnikach Lubańskich. Ich ogólne zasoby są oceniane na około 75 mln t, z czego w najlepiej poznanej strefie Kopańca znajduje się 12,6 mln t. O składzie mineralnym informuje tabela 160.

Tab. 160. Skład mineralny leukogranitów Pogorza Izerskiego (J. Pawłowska 1968)

Minerały	Świeradów	Kotlina	Mładz	Kopaniec Północny
	% obj.			
Plagioklasy	28,3	44,8	38,4	34,8
Mikroklin	19,0	13,4	10,1	22,3
Kwarc	49,0	37,1	35,3	36,6
Miki jasne	1,5	2,6	2,8	6,0
Inne	2,3	2,1	3,4	0,3

Z minerałów ciemnych na uwagę zasługuje obecność ciemnego turmalinu (szerlu), topazu i fluorytu. Są to surowce sodowo-potasowe. Próby wzbogacania flotacyjnego wykazały, że z leukogranitoidu Kopańca Północnego można uzyskać koncentrat skaleniowy zawierający 5,4-7,1% Na₂O i 6,2-7,0% K₂O. Strefa ta zabezpiecza zatem możliwość rozwoju produkcji surowca skaleniowego typu obecnie dostarczanego przez zakład w Strzeblowie. Analogiczne badania kopaliny z pobliskiej Proszowej dostarczyły koncentratów albitowych zawierających około 10,3% Na₂O.

Leukogranitoidy z Jegłowej koło Strzelina genetycznie różnią się od omówionych. Ukształtowały się być może w strefie wietrzenia wskutek zmniejszenia się zawartości żelaza do 0,15-0,30% Fe₂O₃. Zawierają lokalnie do 6,19% K₂O. Występowanie to jest o tyle interesujące, że stwarza możliwość uzyskania koncentratów skalenia potasowego.

Skały skaleniowe i skaolinizowane z Nowego Świętowa koło Nysy. Są to w różnym stopniu skaolinizowane leukokratyczne skały osłaniające od południowego wschodu strzebiński masyw granitoidowy. Badania o charakterze poznawczym wykazały obecność w tej serii skał skaleniowych o różnym stopniu kaolinizacji (tab. 161). Najsilniej sfeldspatyzowane skały skaleniowe zawierają około 12,5% alkaliów przy korzystnym stosunku K₂O/Na₂O i zawartości żelaza rzędu 0,25-0,30%. Obok nich występują skały silnie skaolinizowane.

Tab. 161. Leukogranitoidy z Nowego Świętowa koło Nysy (M. Budkiewicz, W. Heflik 1974)

Składniki	Skała		
	skaleniowa		granitoidowa skaolinizowana
	silnie	słabo	
	zgranityzowana		
	% wag.		
SiO ₂	67,13	81,38	74,86
Al ₂ O ₃	16,48	9,89	16,90
TiO ₂	ślady	ślady	0,17
Fe ₂ O ₃	0,27	0,51	0,30
FeO	n.o.	n.o.	0,23
MgO	ślady	0,57	0,25
CaO	0,72	1,02	0,86
K ₂ O	9,63	3,25	0,97
Na ₂ O	2,82	0,25	0,04
H ₂ O ⁺	0,50	2,25	} 5,89
H ₂ O ⁻	1,78	1,25	
Skaleń potasowy	55	17	
Albit	24	n.o.	
Anortyt	4	n.o.	
Kaolinit	5	20	
Kwarc	12	60	

n.o. – nie oznaczono.

Granity i porfiry

Granity powstały z zakrzepnięcia magmy granitowej w głębi ziemi, a porfiry – w pobliżu jej powierzchni. Pod względem chemicznym są podobne. Zawierają 70-75% SiO₂, 9-15% Al₂O₃, około 8% alkaliów (K₂O + Na₂O), niewielkie ilości CaO i MgO oraz 1-3% tlenków barwiących (FeO + Fe₂O₃ + TiO₂), zawartych głównie w biotycie i innych minerałach ciemnych. Pospolitym ich składnikiem są: kwarc i skalenie alkaliczne, głównie potasowe. Stosowane są jako kamienie

drogowe i budowlane, wyróżniające się zwięzłością. Myśl o pozyskiwaniu z nich skaleni musi być oddalona ze względu na konieczność zużycia dużych ilości energii na rozkruszenie i ich rozdzielanie sposobem grawitacyjnym lub flotacyjnym.

Szczególną możliwość pozyskiwania koncentratów skaleniowych i skaleniowo-kwarcowych o uziarnieniu $>0,04$ mm stwarzają drobnoziarniste frakcje pozostające w łomie "Graniczna" koło Strzegomia (1985 r.: zasoby ok. 83 mln t; produkcja ogólna grysów 265 000 t) w toku produkcji grysów 20-2 mm. Znajdują się tam również znaczne zasoby takich miałow nagromadzonych w toku wieloletniej działalności zakładu. Są nieco wzbogacone w skałęń wskutek jego lepszej łupliwości w porównaniu z kwarcem. Zaawansowane są prace zmierzające do uzyskiwania około 120 000 t/rok koncentratów dla przemysłu ceramicznego (oszczędność importowanych skaleni) i szklarskiego (oszczędność sody, która jest artykułem eksportowym) o jakości nie gorszej od produkowanych w Strzeblowie.

Potencjalną kopalnią skaleniową są zwietrzałe gruboziarniste granity występujące w okolicy Szklarskiej Poręby i Jeleniej Góry. Widoczne są w niej wybielone wskutek wietrzenia skałenie alkaliczne zasobne w Na_2O , ziarna kwarcu i rdzawe plamy minerałów wtórnych po biotycie i innych minerałach zasobnych w tlenki barwiące. Zawierają około 33% kwarcu, 39% skałenia potasowego i 22% plagioklazu albitowego. Są to więc kopaliny o składzie mineralnym korzystnie zmodyfikowanym i wstępnie przez przyrodę rozluźnione, a zatem podatne do przerobu mechanicznego na koncentraty skaleniowe. Podobna kopalina występuje w złożu kaolinu "Andrzej" w Żarowie i jest eksploatowana na niewielką skalę. Surowiec ten (tab. 162), znany w przemyśle ceramiki szlachetnej pod techniczną nazwą skałeniokwarc, jest dostarczany odbiorcom w stanie surowym. Niektóre fabryki porcelany (np. ZPS "Karolina" w Jaworzynie Śląskiej) otrzymują we własnym zakresie surowiec odpłukany z substancji ilastej (frakcje $>0,5$ mm) o lepszych parametrach technicznych (zawartość alkaliów – ok. 5,5%, Fe_2O_3 – ok. 0,5%).

Tab. 162. Skład chemiczny słabo skaolinizowanego granitu (skałeniokwarc) z kopalni "Andrzej" w Żarowie (H. Szepietowska 1986)

Składniki		Zawartość %
SiO_2	maks.	70
Al_2O_3	min.	13
Fe_2O_3	maks.	0,8 (gat. 1) wzg.
TiO_2	maks.	1,2 (gat. 2)
		0,17
Alkalia	min.	3,0

Spośród tej obszernej i różnorodnej grupy kopalni zasobnych w skałenie omówiono już leukogranity dolnośląskie – aktualnie główne źródło surowców skałeniowo-kwarcowych, i niektóre inne. Zwrócić należy uwagę na porfiry i ich tufy. Dla przykładu wskazać można, że są one wykorzystywane w Arizonie (USA). Jest tam eksploatowane złożo ryolitu, tj. skały wylewnej blisko spokrewnionej z porfirami, która zawiera ponad 70% SiO_2 przy małej ilości tlenków barwiących. Surowiec ten znany jest pod nazwą ryolex.

Porfiry z Trójgarbu koło Jabłowa (Dolny Śląsk) odznaczają się dużą zawartością alkaliów, która sięga 8% przy korzystnym stosunku $\text{K}_2\text{O} : \text{Na}_2\text{O} > 10 : 1$. Zawierają 0,20-0,60% Fe_2O_3 . W stanie surowym odpowiadają wymaganiom, jakie stawia się ostatniemu III gatunkom mączek czy grysów dla przemysłu ceramicznego i szklarskiego.

Leukoporfiry (trachity) z Siedlca koło Krzeszowic wyróżniają się wśród porfirów krzeszowickich dużą zawartością alkaliów, zwłaszcza K_2O (tab. 163) oraz jasną, niekiedy białą barwą. Niektóre ich odmiany zawierają ziarna ciemnego biotyty. Były eksploatowane w latach 1935-1939 oraz po II wojnie światowej w celu uzyskania surowca do produkcji porcelany technicznej i kamionki kwasoodpornej. Pozostałe zasoby ocenia się na 365 000 t.

Porfiry (tufy porfirowe) z Tworzenia koło Gołonoga w pobliżu Dąbrowy Górniczej wyróżniają się wyjątkowo dużą zawartością do 14,20% K_2O , przy korzystnym stosunku $\text{K}_2\text{O} : \text{Na}_2\text{O}$. Analizy (tab. 163) wykazują, że jest to skała bardziej alkaliczna i mniej zasobna w SiO_2

od tych, które normalnie określa się nazwą porfir. Nazwę tę użyto ze względów tradycyjnych, gdyż była zastosowana przy pierwszym jej stwierdzeniu przed około 100 laty. Znaczna część żelaza i tytanu zawarta jest w minerałach ciemnych (biotyt i in.) podatnych do oddzielenia elektromagnetycznego.

Tab. 163. Skład chemiczny porfirów z Siedlca koło Krzeszowic i Tworzenia koło Gołonoga, w % wag.

Składniki	Siedlec (odmiany białe)	Tworzeń
SiO ₂	75,00 – 75,14	56,55 – 66,10
TiO ₂	0,19 – 0,28	0,79 – 1,61
Al ₂ O ₃	13,93 – 14,40	15,91 – 20,75
Fe ₂ O ₃	0,16 – 0,28	0,10 – 0,45
FeO	0,02 – 0,06	0,18 – 0,63
CaO	0,06 – 0,19	1,24 – 1,28
MgO	0,15 – 0,21	0,79 – 1,10
K ₂ O	6,90 – 7,19	9,89 – 14,20
Na ₂ O	0,29 – 0,36	0,95 – 1,73
P ₂ O ₅	–	1,18 – 1,20
Strata prażenia	2,74 – 3,12	1,85 – 2,79

Tufy porfirowe i pokrewne

Spośród krajowych skał piroklastycznych największe zainteresowanie przemysłu szklarskiego budzą tufy filipowickie, których rozległe złoża rozciągają się w okolicy Krzeszowic. Wyróżniają się zasobnością w alkalia, głównie K₂O. Były stosowane jako surowce szklarskie do produkcji ciemnych szkieł butelkowych. Zawierają:

55-60%	SiO ₂
14-15%	Al ₂ O ₃
3 – 4%	Fe ₂ O ₃
około 5%	CaO
6,5-9,5%	K ₂ O
0,5-2,3%	Na ₂ O
około 6%	straty prażenia

Ze względu na zawartość alkaliów wyróżniono dwie ich klasy:

- I. > 10% (K₂O + Na₂O),
- II. 8-10% (K₂O + Na₂O),

Rozpoznane, łatwo dostępne złożo odsłaniające się na Kowalskiej Górze koło Krzeszowic zawiera zasoby około 12 mln t. W latach 1950 były wykonane próbne wytopy szkła z dodatkiem tego tufu w ilości umożliwiającej znaczną oszczędność sody i piasku szklarskiego. W skali półtechnicznej (wytopy donicowe) z zestawów surowcowych:

	I	II
tuf	82,1 kg	82,1 kg
piasek	25,0	26,2
mączka wapienna	24,5	23,6
soda	16,2	15,0
sulfat	0,4	0,4

wyprodukowano próbną partię ciemnozielonych wyrobów opakowaniowych o znacznej zawartości Al₂O₃.

Tufy filipowickie i inne są wykorzystywane jako kamień budowlany oraz jako pośledniej jakości lekkie kruszywo do betonu (tufopryt).

Popioły wulkaniczne są skałami luźnymi lub słabo związłymi, podatnymi na mielenie. Głównym ich składnikiem jest łatwotopliwe szkliwo magmowe. Są wykorzystywane jako surowce przemysłu materiałów ściernych, także przemysłu ceramicznego i szklarskiego, w których są traktowane jako substytuty surowców skaleniowo-kwarcowych i zasobnych w alkalia (skalenie, soda). Zakres ich wykorzystywania jest ograniczony do wyrobów ciemno zabarwionych. Jako przykład składu chemicznego takiego surowca masowo produkowanego w Lincoln County (Kansas, USA) można przytoczyć następującą analizę:

SiO ₂	72,51 % wag.
Al ₂ O ₃	11,55
Fe ₂ O ₃	1,21
TiO ₂	0,54
CaO	0,68
MgO	0,07
K ₂ O	7,84
Na ₂ O	1,79
strata prażenia	3,81

Piaszczyste popioły i lapille wulkaniczne są w niektórych krajach wykorzystywane jako kruszywo do betonu, podobnie jak piasek i żwir. Napotyka się ich gatunki wyróżniające się małym ciężarem nasypowym. Kwalifikuje je to jako naturalne lekkie kruszywa (tufoporyt). W Polsce kopaliny te nie są wykorzystywane, jakkolwiek mamy pokaźne ilości złóż tufów i popiołów wulkanicznych zwłaszcza na Dolnym Śląsku i w Krakowskim.

Tufy i popioły wulkaniczne stanowiące aktywne dodatki do wapna i cementu portlandzkiego

Od starożytności wykorzystywane są odmiany tufów i popiołów wulkanicznych jako dodatki do wapna i cementu portlandzkiego. Ich wprowadzenie w ilości kilkudziesięciu procent do masy takiego materiału wiążącego nie pogarsza a nawet podnosi jego właściwości. Przydatność ich wykazuje się badaniami rutynowymi.

Niemiecka norma DIN 51043 (1973) formułuje następujące wymagania odnośnie trasu stosowanego jako aktywny dodatek mineralny do cementu itp. Po wyprażeniu w 1000°C sucha pozostałość powinna zawierać:

SiO ₂	50 – 75 %
Al ₂ O ₃	10 – 25 %
CaO + MgO	mniej niż 15 %
Na ₂ O + K ₂ O	" " 10 %

strata prażenia może osiągać 12%. W odniesieniu do substancji wysuszonej w 105 °C zawartość:

SO ₃	nie może przekraczać 2 %
CO ₂	nie może przekraczać 7 %
Cl ⁻	nie może przekraczać 0,1 %

powierzchnia właściwa oznaczana metodą Blaine'a powinna być większa od 5 000 cm²/g.

Istotnym kryterium jakości trasu jest wytrzymałość próbki wykonanej z zaprawy wapienno-trasowej o składzie:

- 0,8 cz. trasu,
- 0,2 cz. Ca(OH)₂ normatywnego,
- 1,5 cz. piasku kwarcowego normatywnego,

przy dodatku wody w ilości 0,45 sumy zawartości trasu i wapna.

Najbardziej znane ośrodki produkujące takie dodatki znajdują się we Włoszech, gdzie wydobywana jest puzzolana (puccolana), na wyspach Morza Jońskiego (ziemia z Santorin), w Nadrenii koło miejscowości Andernach a/R (tras) i na Krymie. W 1986 r. wydobyto 4 550 000 t puzzolany we Włoszech; 925 000 t w Grecji, 890 000 t w Hiszpanii, 500 000 t w Stanach

Zjednoczonych i około 200 000 t trasy w RFN. Wprowadzenie takiego dodatku zaznacza się w nazwie produktu, np. cement trasowy, cement puzzolanowy.

W Polsce dotychczas nie stwierdzono ich występowania.

Syenity nefelinowe

Syenity nefelinowe są niedosyconymi krzemionką skałami głębinowymi. Głównym ich składnikiem jest nefelin (p. str. 184) obok którego zawierają skałen potasowy i albit, miki, amfibole alkaliczne i inne minerały zasobne w alkalia. Jasnoszare lub brunatnawe; w przypadku większej zawartości żelaza brunatne lub brunatnozielone, ziarniste lub porfirowate. Tworzą pokaźne masywy, np. na Półwyspie Kola, Grenlandii i niektórych innych krajach. W Polsce dotychczas nie stwierdzono ich złóż.

Znajdują zastosowanie w przemyśle szklarskim i ceramicznym, m.in. Stany Zjednoczone importują z Kanady około 500 000 t tych surowców, które zawierają około 54% albitu, 20% mikroklinu, 22% nefelinu i mniejsze ilości innych minerałów. Podobne surowce są stosowane w ZSRR, Indiach, Korei, państwach skandynawskich i innych.

Tabela 164 podaje przykłady kanadyjskich syenitów nefelinowych uznawanych jako wyborowy surowiec tego typu. Są one uzyskiwane ze skał zawierających około 2% Fe₂O₃ drogą wzbogacania elektromagnetycznego.

Tab. 164. Skład chemiczny kanadyjskich szklarskich syenitów nefelinowych

Składniki	Blue Mountain	Bancroft	Składniki	Blue Mountain	Bancroft
SiO ₂	59,30	48,92	MgO	0,02	0,06
Al ₂ O ₃	24,70	31,69	Na ₂ O	9,91	13,70
TiO ₂	0,02	0,01	K ₂ O	5,10	4,06
Fe ₂ O ₃	0,06	0,10	Strata		
CaO	0,27	0,86	prażenia	0,44	0,43

Fonolity

Fonolity – wylewne odpowiedniki syenitów nefelinowych. Głównymi ich składnikami są: sanidyn, nefelin, plagioklasy, skaleniowce oraz mniejsze ilości innych minerałów. Szczególnie silnie jest rozwinięta eksploatacja fonolitów dla przemysłu szklarskiego i ceramicznego w Czechach, gdyż okazało się, że są one tańszymi surowcami do wprowadzania alkaliów niż soda. Wielkie złoża tych skał znajdują się na północ i na północny zachód od Pragi, np. w okolicy Usti nad Łabą. Przykładowe analizy fonolitów dostarczanych dla przemysłu ceramicznego i szklarskiego podaje tabela 165. Fonolity są również wykorzystywane w innych krajach (RFN, Węgry i in.).

W Polsce fonolity występują w pobliżu zbiegu granic: Polska – NRD i Polska – CSRS między miejscowościami Opolno Zdrój i Jasna Góra. Tworzą kilka niewielkich pagórków, na których dostrzec można ślady dawnej eksploatacji odkrywkowej. Ciemnoszare z odcieniem zielonawym, cios mają słupowy, strukturę porfirową, rzadziej trachitową. Prakryształy tworzy sanidyn, obok którego pojawiają się osobniki mikroklinu, anortoklazu i inne, a zwłaszcza duże prakryształy oligoklazu. Interesujące są odmiany fonolitów trachitowych, które tworzą pagórek o wielkości 30 m. Ich zasoby są oceniane na około 20 mln t. Tabela 166 informuje o ich składzie chemicznym. Łączna zawartość alkaliów 10-12% wag. Mogą stanowić surowiec do produkcji wyrobów ze szkła barwnego. Laboratoryjnie wykazano możliwość ich wykorzystywania do wytwarzania opakowań szklanych o ciemnej barwie.

Tab. 165. Skład chemiczny fonolitów czeskich, w % wag.

Składniki	Želenice	Usti nad Łabą	Božan koło Biliny
SiO ₂	54,70	56,10 – 56,92	55,56
Al ₂ O ₃	22,34	21,12 – 22,30	21,31
Fe ₂ O ₃	2,96	3,20 – 3,40	1,03
FeO	–	–	1,79
MnO	0,20	0,24 – 0,50	–
CaO	1,08	1,98 – 2,43	1,24
K ₂ O + Na ₂ O	14,00	11,76 – 11,80	14,72
Strata prażenia	3,90	2,90 – 3,56	–

Tab. 166. Skład chemiczny fonolitów z Opolna Zdroju k/Bogatyni

Składniki	Zawartość %	Składniki	Zawartość %
SiO ₂	60,99 – 62,30	CaO	0,95 – 2,11
Al ₂ O ₃	19,06 – 20,61	MgO	0,19 – 0,66
TiO ₂	0,40 – 0,51	Na ₂ O	5,45 – 6,12
Fe ₂ O ₃	1,36 – 2,29	K ₂ O	4,25 – 6,40
FeO	0,37 – 0,66	Strata prażenia	1,55 – 2,46

Arkoza kwaczalska

Arkozy – średniookruchowe skały osadowe, które wyróżnia zasobność w skalenie potasowe. Ich zawartość może sięgać 30% i więcej. Na uwagę zasługuje arkoza kwaczalska, której wychodnie rozciągają się na powierzchni lub pod młodszymi osadami w okolicy Kwaczały, Wygieźłowa i Myślachowic w pobliżu Chrzanowa. Miąższość jej na ogół wynosi około 50 m, a lokalnie osiąga 130 m. Zawiera 6-23% skalenia, głównie potasowego i około 25-30% minerałów ilastych, głównie kaolinitu, które można łatwo odplawić. Zasoby odsłonięte na wychodniach lub w ich pobliżu, oceniane na około 80 mln t, zapewniają możliwość produkowania koncentratu skalenia (tab. 167) przy uzysku 52,8% ilości alkaliów zawartych w kopalinie.

Tab. 167. Skład chemiczny koncentratu skalenia potasowego z arkozy kwaczalskiej i importowanych skaleni fińskich (J. Biernat i in. 1970)

Składniki	Kwaczała	Finlandia	
		Alavus	Soini
SiO ₂	65,0 – 71,7	67,2 – 64,8	64,0
Al ₂ O ₃	14,6 – 18,1	18,1 – 19,5	20,0
Fe ₂ O ₃	0,17 – 0,39	0,12 – 0,15	0,10
K ₂ O	10,9 – 12,8	11,8	11,0
Na ₂ O	0,6 – 0,8	1,8 – 3,3	3,6
K ₂ O : Na ₂ O	15,0 – 19,8	3,5 – 6,7	3,0

*

*

*

Przemysł ceramiki szlachetnej (porcelana artystyczna, stołowa, elektrotechniczna) preferuje surowce skaleniowe odznaczające się przewagą K_2O nad Na_2O . Zmiany w technologii (np. produkcja porcelany metodą szybkiego wypalania) umożliwiają stosowanie surowców o większej, aniżeli dotąd, zawartości Na_2O .

W rezultacie wielowiekowej eksploatacji złóż skaleni potasowych i malejących ich zasobów coraz silniejsza staje się tendencja zastępowania ich surowcami skaleniowo-kwarcowymi. Procesowi temu towarzyszy w przemyśle szklarskim rozwój zużycia zasobnych w Na_2O odmian skał w miejsce sody. Stąd też w normatywnie ujmowanych wymaganiach wszystkie te surowce traktuje się łącznie. Najsilniejszym wyrazem tej tendencji jest norma czechosłowacka ČSN 72 1370, która przewiduje możliwość wykorzystywania nie tylko skaleni alkalicznych, ale także skaleni wapienno-alkalicznych, czyli plagioklazów i skał z nich zbudowanych. Skalenie i surowce skaleniowe stosowane w ceramice i przemyśle szklarskim Czechosłowacji wyróżniają się zawartością skalenia potasowego (K), sodowego (Na) i wapniowego (Ca). Ze względu na ich zawartość wyróżniane są gatunki Ž85, Ž75, Ž65, Ž55 i Ž40 (liczby oznaczają minimalną zawartość skalenia w surowcu), a ze względu na stosunek zawartości $K_2O : (K_2O + Na_2O)$ i $CaO : (Na_2O + CaO)$ odmiany oznaczane literami wprowadzanymi do symbolu: K, KNa, NaK, NaCa i Ca. Ze względu na zawartość żelaza w poszczególnych gatunkach surowca mielonego wyróżnia się pododmiany: 0,15, 0,25, 0,40, 0,60 i 1,00.

Podobnie też zmodyfikowano normę w ZSRR. Wyróżnia się tam dwa rodzaje: surowce skaleniowe (symbol PSz), zawierające mniej niż 10% kwarcu, i zasobniejsze w ten minerał surowce kwarcowo-skaleniowe (symbol KPSz). Są one dzielone na gatunki w zależności od stosunku zawartości $K_2O : Na_2O$ wynoszącego co najmniej 2, niższego od 2 i o nieoznaczonej tej proporcji. Z punktu widzenia składu ziarnowego wyróżnia się: drobno zmielone (symbol TM) o wielkości ziarn mniejszej niż 0,063 mm, mielone (symbol M) o wielkości ziarn do 1,25 mm i kawałkowe (symbol K) – 20-200 mm. Gatunki przeznaczone dla przemysłu szklarskiego wyróżnione są literą S umieszczoną na końcu symbolu. W symbolu każdego gatunku uwzględnia się nadto zawartość żelaza Fe_2O_3 i stosunek zawartości $K_2O : Na_2O$. Tabela 168 podaje wykaz gatunków surowców skaleniowych i kwarcowo-skaleniowych, a następna informuje o ich składzie chemicznym (tab. 169).

W Polsce produkowane są mączki i grysy skaleniowe z kopaliny wydobywanej w Strzeblowie. O ich uziarnieniu informuje tabela 170, natomiast tabela 171 podaje ich skład chemiczny, a następna tabela 172 – cechy fizyczne.

Szeroka gama surowców skaleniowych, skaleniowo-kwarcowych i kwarcowo-skaleniowych, ich różnorodna jakość i sprzężenie niektórych ośrodków ich produkcji z zakładami przemysłu szklarskiego czy ceramicznego utrudniają jednolite statystyczne określenie wielkości produkcji. Orientacyjnie określa się, że w 1986 r. wynosiła ona około 4,2 mln t (tab. 173). Ilość ta nie obejmuje dużej produkcji surowców ze syenitów nefelinowych Kanady, Norwegii i innych krajów. O wielkości produkcji kanadyjskiej świadczy to, że jej eksport do Stanów Zjednoczonych przekracza 500 000 t/rok głównie w postaci mączki dla przemysłu ceramicznego (200 lub 325 mesh) i frakcji piaszczystej drobniejszej od 30 mesh dla przemysłu szklarskiego. Podobne sortymenty eksportuje masowo Norwegia.

Aplity są wykorzystywane m.in. w Stanach Zjednoczonych. Urobek ten jest wzbogacany poprzez usuwanie magnetytu i innych minerałów żelaza drogą separacji magnetycznej czy elektrostatycznej.

Struktura zużycia surowców skaleniowych wykazuje silne zróżnicowanie. W Polsce ocenia się ich zużycie w sposób następujący:

porcelana i fajans	50%
porcelana elektrotechniczna	20%
szkło	25%
emalia, materiały ściernie	5%

Tab. 168. Gatunki surowców skaleniowych i kwarcowo-skaleniowych (GOST 23034-78)

Marka	Zastosowanie
Surowce skaleniowe: PSzM-1-3 PSzK-1-3 PSzK-0,15-2,5	elektrody spawalnicze szkliwa porcelanowe
PSzM-0,15-3 PSzK-0,15-3 PSzM-0,20-3 PSzK-0,20-3 PSzM-0,20-2 PSzK-0,20-2	porcelana oraz fajans artystyczny i stołowy, porcelana elektrotechniczna
PSzK-0,18-3	spoiwa ceramiczne, ceramika teletechniczna
PSzM-0,30-3 PSzK-0,30-3 PSzM-0,30-2 PSzK-0,30-2	porcelana elektrotechniczna
PSzM-0,20-0,5 PSzM-0,20-1	porcelana niskotemperaturowa (miękką)
PSzS-0,20-16 PSzS-0,25-20	szkło elektropróżniowe, wysokogatunkowe szkło techniczne
PSzS-0,30-20 PSzS-0,5-20 PSzS-0,7-20 PSzS-N-20	szkło płytowe i techniczne szkło okienne szkło ciemne
Surowce kwarcowo-skaleniowe: KPSzTM-0,20-2 KPSzM-0,20-2 KPSzK-0,20-3 KPSzK-0,20-2	porcelana oraz fajans artystyczny i stołowy, porcelana elektrotechniczna
KPSzM-0,30-2 KPSzK-0,30-2 KPSzK-0,30-3	porcelana elektrotechniczna
KPSzM-0,2-0,9 KPSzM-0,3-0,9	ceramika sanitarna
KPSzM-0,30-0,7	płytki okładzinowe
KPSzM-0,20-0,5	płytki okładzinowe, porcelana niskotempe- raturowa (miękką)
KPSzS-0,3-11,5	szkło techniczne walcowane
KPSzS-0,20-11,5 KPSzS-0,20-14	szkło techniczne
KPSzS-0,3-11,5	szkło płytowe
KPSzS-0,5-11,5 KPSzS-0,7-11,5	szkło okienne
KPSzS-N-11,5	szkło ciemne

Tab. 169. Skład chemiczny surowców skaleniowych i kwarcowo-skaleniowych (GOST 23034-78)

Zawartość	Surowce mielone												Surowce kawałkowe (nie mielone)										
	PSzM-1-3	PSzM-0,15-3	PSzM-0,20-3	PSzM-0,20-2	PSzM-0,30-3	PSzM-0,30-2	PSzM-0,20-0,5	PSzM-0,20-1	PSzS-0,25-20	PSzS-0,20-16	PSzS-0,30-20	PSzS-0,3-20	PSzS-0,70-20	PSzS-N-20	PSzK-0,15-2,5	PSzK-0,18-3	PSzK-0,15-3	PSzK-0,20-3	PSzK-0,20-2	PSzK-0,30-2	PSzK-0,30-2	PSzK-1-3	
K ₂ + Na ₂ O min. %	12	12	12	11	11	11	11	12	11	12	12	12	12	12	12	12	12	11	11	11	11	12	
K ₂ O:Na ₂ O min.	3	3	3	2	3	2	0,5	1,0	nie normuje się					n.n.	2,5	3	3	3	2	3	3	2	3
Fe ₂ O ₃ maks. %	1	0,15	0,2	0,2	0,3	0,3	0,2	0,2	0,25	0,2	0,3	0,5	0,7	n.n.	0,15	0,18	0,15	0,20	0,20	0,30	0,30	1	
Al ₂ O ₃ min. %	nie normuje się												nie normuje się										

Marki surowców kwarcowo-skaleniowych

Zawartość	Surowce mielone											Surowce kawałkowe					
	KPSzTM-0,20-2	KPSzM-0,20-2	KPSzM-0,30-2	KPSzM-0,2-0,9	KPSzM-0,3-0,9	KPSzM-0,3-0,7	KPSzM-0,2-0,5	KPSzS-0,3-14	KPSzS-0,2-11,5	KPSzS-0,3-11,5	KPSzS-0,5-11,5	KPSzS-0,7-11,5	KPSzS-N-11,5	KPSzK-0,20-3	KPSzK-0,20-2	KPSzK-0,30-3	KPSzK-0,30-2
K ₂ O + Na ₂ O min. %	8	8	8	8	7	7	9	9	7	7	7	7	7	8	8	8	8
K ₂ O:Na ₂ O min.	2	2	2	0,9	0,9	0,7	< 0,5	nie normuje się					n.n.	3	2	3	2
Fe ₂ O ₃ maks. %	0,2	0,2	0,3	0,2	0,3	0,3	0,2	0,2	0,3	0,5	0,7	n.n.	0,2	0,2	0,3	0,3	
Al ₂ O ₃ min. %	nie normuje się											nie normuje się					

n.n. – nie normuje się.

Tab. 170. Skład ziarnowy grysów oraz mączek skaleniowych i skaleniowo-kwarcowych (BN-83/6714-01)

Symbol	Fracja mm	Sito mm	Przesiew %
Grysy:			
G 16	0-16	16	90-100
		31,5	100
G 4-16	4-16	4	0-15
		16	90-100
		31,5	100
Mączki:			
M 0,1-0,5	0,1-0,50	0,500	} 93-100
M 0,2	0-0,20	0,200	
M 0,1	0-0,10	0,100	
M 0,071	0-0,071	0,071	
M 0,063	0-0,063	0,063	
M 0,040	0-0,040	0,040	

W innych krajach, choćby w Czechosłowacji, udział przemysłu szklarskiego jest znacznie większy. Źródła amerykańskie wykazują, że głównym użytkownikiem jest przemysł szklarski (50-55%), a następnie (około 44%) przemysł ceramiczny (porcelana, porcelana elektrotechniczna, porcelit, fajans i in.). Przemysł emalierski, materiałów ściernych i in. zużywa około 6%.

Tab. 171. Skład chemiczny grysów oraz mączek skaleniowych i skaleniowo-kwarcowych (BN-83/6714-01)

Składniki		Grysy i mączki										
		skaleniowo-kwarcowe						skaleniowe				
		odmiana I, gatunki				odmiana II, gatunki		odmiana I, gatunki		odmiana II, gatunki		
		1a	1b	2	3	1	2	3	1	2	1	2
Fe ₂ O ₃	maks.	0,2	0,2	0,4	0,8	0,5	1,0	1,3	0,15	0,2	0,1	0,4
Na ₂ O	min.	3,0	3,0	3,0	3,0	1,5	1,5	1,5	7,0	5,0	2,5	2,0
K ₂ O	min.	4,0	4,0	3,5	3,0	7,0	7,0	6,0	2,5	6,0	9,0	9,0
K ₂ O:Na ₂ O ¹		≥0,67	≥1,0	≥0,67	≥0,67	≥3,0	≥3,0	≥3,0	≤0,67	≥1	≥3	≥3
SiO ₂	maks.	77,0	77,0	78,0	78,0	77,0	78,0	78,0	70,0	70,0	70,0	70,0
Al ₂ O ₃		≥12,0	≥12,0	≥12,0	≥12,0	≤11,0	≤11,0	≤11,0	≥18,0	≥16,0	≥16,0	≥15,0
TiO ₂	maks.	0,05	0,02	0,05	0,05	0,15	0,15	0,15	0,10	0,05	0,05	0,15
CaO	maks.	0,5	1,5	0,5	0,5	0,2	0,2	0,2	2,0	2,5	0,5	0,5
MgO	maks.	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,1	0,5	0,5	0,5
Strata prażenia w 1000°C	maks.	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	0,2	1,0	0,2	1,0

Tab. 172. Cechy technologiczne grysów oraz mączek skaleniowych i skaleniowo-kwarcowych (BN-83/6714-01)

Asortyment	Odmiana	Gatunek	Barwa po wypaleniu i obecność muszek ¹	Temperatura °C	
				mięknienia	topienia
				±20°C	
Grysy i mączki skaleniowo-kwarcowe	I	1a	jasnoszara, jasnokremowa; dopuszczalne pojedyncze muszki	1300	1400
		1b	biała, muszki niedopuszczalne	1320	1400
		2	szara lub kremowa, dopuszczalne pojedyncze muszki	1320	1430
		3	szara lub kremowa, dopuszczalne muszki	1360	1450
	II	1	jak I/1a	1320	1500
		2	jak I/3	1340	1520
3		jak I/3	1360	1540	
Grysy i mączki skaleniowe	I	1	biała, muszki niedopuszczalne	1230	1340
		2	biała, muszki niedopuszczalne	1280	1370
	II	1	biała, muszki niedopuszczalne	1300	1450
		2	biała z odcieniem szarym lub kremowym, muszki niedopuszczalne	1330	1480

Orientacyjną informację o wielkości światowej produkcji skaleni, raczej surowców skaleniowych, podaje tabela 173. Dane o imporcie skaleni do Polski zawiera tabela 2, a tabela 174 orientuje o ich cenach.

Tab. 173. Światowa produkcja skaleni w 1986 r. (Minerals Yearbook 1987)

Świat Kraj	tys. t	Świat Kraj	tys. t
Świat	4 200	Włochy	1 248
w tym:		ZSRR	335
Finlandia	56	Hong Kong	100
Francja	200	Indie	45
Hiszpania	135	Korea	138
Norwegia	65	Tajlandia	100
Polska	80	Brazylia	120
Niemcy (bez byłej NRD)	321	Meksyk	100
Rumunia	86	USA	667

Tab. 174. Ceny surowców skaleniowych

Wyszczególnienie	Kraj	Cena	styczeń 1981 r.
Skaleń ceramiczny mielony: loco	USA		
Spruce Pine NC 200 mesh		USD/t	38,25
Middleton Con. (wysokopotasowy) 100 mesh		USD/t	41,75
Monticello, Con. 200 mesh	USA	USD/t	58,00
Skaleń szklarski mielony: loco			
Spruce Pine, NC 200 mesh		USD/t	25,50
Middleton Con. 200 mesh		USD/t	30,25
Monticello (wysokopotasowy) 200 mesh		USD/t	41,00
Skaleń ceramiczny mielony 200 mesh ze składu	UK	GBP/t	70–80
Skaleń szklarski i ceramiczny, mielony 2–3 mm ze składu	UK	GBP/t	34–42
Aplit szklarski mielony 200 mesh FOB Montpelier, Va.	Kanada	USD/t	20,25
Syenit nefelinowy norweski: CIF	UK		
szklarski 32 mesh Tyler		GBP/t	35
ceramiczny 325 mesh Tyler		GBP/t	55

Bazalty

Bazalty są najbardziej rozpowszechnionymi skałami wylewnymi. Składają się mniej więcej z jednakowych ilości plagioklazów i piroksenów. W praktyce nazwą tą obejmuje się wiele odmian skał wylewnych o zróżnicowanym składzie mineralnym. Jako kryterium rozpoznawcze przyjmuje się ciemną, niemal czarną barwę i drobnoziarnistą budowę.

W Polsce bazalty są rozpowszechnione na Dolnym Śląsku począwszy od Góry Św. Anny po Nysę Łużycką. Tworzą ponad 150 wylewów różnej wielkości. Są to różne odmiany bazaltów (w wąskim znaczeniu tego słowa), bazanitów, tefrytów, nefelinitów, ankaratrytów i limburgitów. Ich skład chemiczny waha się w szerokich granicach. Istnieje więc szczególnie korzystna

możliwość dokonania optymalnego wyboru surowca dla przemysłu ceramicznego, szklarskiego i petrugicznego. Liczne złoża są eksploatowane w celu uzyskania kamienia drogowego, podsypki kamiennej stosowanej w kolejnictwie oraz kruszywa drogowego i do betonu. Drobnziarnista mączka (pył) bazaltowa, otrzymana w wyniku rozdrobnienia skały, jest surowcem używanym do barwienia ciemnych gatunków szkła przeznaczonych na opakowania, np. szkła butelkowego. Wymaga się mączki tak rozdrobnionej, aby przynajmniej 90% ziarn miało wymiary 0,10-0,71 mm, przy czym ziarn <0,10 mm nie może być więcej, niż 5%. Nie dopuszcza się ziarn >1,25 mm. Skład chemiczny mączki powinien mieścić się w granicach:

SiO ₂	38,0 – 43,0 %
Al ₂ O ₃	16,0 – 23,0 %
TiO ₂	0,5 – 2,5 %
Fe ₂ O ₃	7,0 – 13,0 %
CaO	11,0 – 16,0 %
MgO	około – 13,0 %
Alkalia	2,0 %
Strata prażenia	2,0 – 2,5 %

Mączka bazaltowa stanowi też pełnowartościowy składnik szkliv ceramicznych o ciemnej barwie stosowanych w produkcji wyrobów porcelitowych, kamionkowych, naczyń termoodpornych i płytek ceramicznych używanych w budownictwie.

Bazalt wykorzystuje się do wytwarzania wyrobów przemysłu petrugicznego (leizna bazaltowa, kamienna). W celu uzyskania wyrobów o budowie drobnziarnistej i optymalnych cechach wytrzymałościowych konieczne jest, aby w trakcie ochładzania stopionej masy najpierw wykryzalizował z niej minerał tworzący małe ziarna, które stanowią zarodki kryzalizacji faz głównych. Rolę tę najczęściej spełnia magnetyt, którego drobne osobniki pojawiają się już w 1200°C, a masowo tworzą się przy 1100°C. Spontaniczna kryzalizacja reszty składników przebiega około 1130-1100°C. Skład chemiczny surowca dobiera się w ten sposób, aby podczas kryzalizacji powstawał piroksen zbliżony do diopsydu CaMg[Si₂O₆]. Warunkom tym odpowiadają niektóre odmiany bazaltów dość zasobne w MgO i CaO. Ich skład chemiczny może być korygowany dodatkiem dolomitu lub magnezytu mielonego, a w przypadku niedostatku magnetytu można dodawać pył uzyskany drogą przemiału złomu chromitowo-magnezytowych materiałów ogniotrwałych lub podobnych. Spośród bazaltów dolnośląskich najbardziej interesujące z tego punktu widzenia są odmiany przejściowe do nefelinitów i bazaltów oliwinowych, np. bazanity nefelinowe eksploatowane w Mikołajowicach (tab. 175), także w Wilczej Górze.

W Czechosłowacji używa się głównie bazaltów oliwinowych, świeżych, niezwięzłych, których analizy wykazują zawartość:

SiO ₂	43,5-47,0 %	MgO	8,0-11,0
Al ₂ O ₃	11,0-13,0	CaO	10,0-12,0
TiO ₂	2,0- 3,5	Na ₂ O	2,0- 3,5
Fe ₂ O ₃	4,0- 7,0	K ₂ O	1,0- 2,0
FeO	5,0- 8,0	P ₂ O ₅	0,5- 1,0
MnO	0,2- 0,3		

a skład mieszaniny surowcowej ustala się wprowadzając dodatki korygujące.

Bazalty wykorzystywane są również do wyrobu waty bazaltowej i pokrewnych materiałów termoizolacyjnych. W Polsce wyroby takie są produkowane m.in. w Trzemesznie, gdzie jako surowiec stosowany jest nefelinit z Graczy (tab. 175).

Zasoby różnorodnych kopalin skalnych dających się określić ogólną nazwą bazalty są w Polsce bardzo duże. Jest to jedna z najważniejszych składowych zasobów kamieni drogowych i budowlanych ocenianych w 1985 r. na około 8 mld t i dostarczająca corocznie ponad 25 mln t tych surowców, w tym około 7 mln t bazaltów. Z ilościowego punktu widzenia zapotrzebowanie

Tab. 175. Skład chemiczny bazaltów dolnośląskich przydatnych dla celów petrugicznych i do produkcji wełny bazaltowej (Z. Pentlakowa, S. Szarras 1966, L. Stoch, P. Wyszomirski 1976)

Składniki	Bazanit nefelinowy Mikołajowice k/Legnicy	Bazanit nefelinowy Wilcza Góra k/Złotoryi	Nefelinit Gracze k/Niemodlina
	% wag.		
SiO ₂	44,69	42,46	41,18
TiO ₂	1,37	1,88	2,41
Al ₂ O ₃	11,21	14,67	13,87
Fe ₂ O ₃	4,95	3,72	4,54
FeO	8,47	6,85	6,45
MnO	0,25	n.o.	n.o.
MgO	11,25	12,52	10,73
CaO	11,94	14,24	17,86
Na ₂ O	2,95	1,36	1,46
K ₂ O	1,31	0,74	0,66
P ₂ O ₅	1,35	n.o.	n.o.
Strata prażenia	0,38	0,79	0,54

wszystkich zainteresowanych gałęzi przemysłu ceramicznego jest bardzo małe. Ważnym natomiast zagadnieniem jest wybór właściwej odmiany bazaltu i jego uziarnienia stosownie do wymagań technologii zastosowanej do jej przerobu. W większości technologii petrugicznych skład zestawu surowcowego jest korygowany wprowadzaniem odpowiednich dodatków lub stosowaniem mieszanin różnych surowców.

Obsydian, perlit, pumeks itp.

Wskutek nagłego ochłodzenia lawy wylewającej się na powierzchnię ziemi następuje jej zeszklenie, przy czym tworzące się skupienia uzyskują różną teksturę.

Obsydiany są to zlewne, mało porowate szkliva wulkaniczne. W przypadku, gdy składem chemicznym zbliżają się do skał zasobnych w skalenie, bywają wykorzystywane jako surowce skaleniowe. Ich własności technologiczne są korzystne wskutek podatności do topienia. Wykorzystuje je zwłaszcza przemysł szklarski.

Perlity, których skład chemiczny jest zwykle zbliżony do granodiorytów lub diorytów, cechuje zasobność w szklivo wulkaniczne bogate w H₂O.

W celu uzyskania lekkiego kruszywa do betonu rozkruszony perlit wypraża się w 950-1150°C. Wskutek wydzielenia wody następuje znaczne zwiększenie objętości ziarn kruszywa (perlit ekspandowany). Współczynnik spęcznienia waha się w zależności od jakości surowca w granicach 3-15. Wyborowe gatunki perlitoporytu wykazują gęstość nasypową 55-190 kg/m³, a więc zbliżoną do wermikulitoporytu. W Polsce perlity, obsydiany i skały pokrewne nie są znane. Eksploatowane są natomiast w wielu krajach, m.in. w Czechosłowacji (tab. 176).

GOST 10832-74 określa cechy jakim powinien odpowiadać perlit ekspandowany dostarczany w formie piasku i żwiru do izolacji

Tab. 176. Skład chemiczny perlitów czechosłowackich

Składniki	Lehotka pod Brehy koło Žiar	Byšta koło Třebíšov
SiO ₂	69,70	71,02
TiO ₂	0,33	0,09
Al ₂ O ₃	12,38	12,68
Fe ₂ O ₃	2,28	1,62
MgO	0,86	0,35
CaO	1,61	1,21
K ₂ O	4,06	3,49
Na ₂ O	2,28	2,38
H ₂ O ⁺	3,15	5,11
H ₂ O ⁻	1,81	0,79

termicznych i akustycznych oraz lekkich betonów. Surowce te są uzyskiwane z litych skał wulkanicznych wyróżniających się zasobnością w szkliwa magmowe: perlitu, obsydianu itp. Znaczna zawartość H₂O powoduje wzrost ich objętości i porowatości w trakcie prażenia. Produkowane są:

piasek niesortowany o wielkości ziarn < 5 mm
 piasek " " 1,25 – 5 mm
 piasek " " 0,14 – 1,25 mm
 pył < 0,14 mm

Zawartość nadziarna nie może przekraczać 15%. W zależności od gęstości pozornej i przewodności cieplnej wyróżnia się gatunki (tab. 177).

Wytwarzane są dwa sortymenty żwiru z perlitu ekspandowanego: 5-10 i 10-20 mm, w których zawartość frakcji nominalnej musi być większa od 85%, a nadziarna mniejsza od 10%. Podziarno nie jest dopuszczalne. Cechy tych żwirów podaje tabela 178.

Tab. 177. Piaszczyste sortymenty perlitu ekspandowanego (GOST 10832-74)

Marka	Gęstość nasypowa kg/m ³	Przewodność cieplna w temp. 25 ± 5°C maks. W/m · K
75	< 75	0,047
100	75 – 100	0,052
150	100 – 150	0,058
200	150 – 200	0,064
250	200 – 250	0,070
300	250 – 300	0,076
400	300 – 400	0,081
500	400 – 500	0,093

Tab. 178. Żwirowe sortymenty perlitu ekspandowanego (GOST 10832-74)

Marka	Gęstość nasypowa kg/m ³	Nasiąkliwość maks., %	Wilgotność maks., %	Wytrzymałość na ściskanie min. MPa	
				gatunek zwykły	gatunek wyższy
200	< 200	125	2,0	0,15	0,20
250	200 – 250	100	2,0	0,30	0,40
300	250 – 300	75	2,0	0,50	0,70
400	300 – 400	50	2,0	0,70	0,90
500	400 – 500	30	2,0	0,90	0,90

Tabela 179 podaje światową produkcję perlitu w 1986 r. a tabela 180 jego ceny.

Perlit ekspandowany jest wykorzystywany głównie jako lekkie kruszywo (60-70% zużycia), materiał filtracyjny (ok. 15%), w ogrodnictwie i do innych celów.

Tab. 179. Światowa produkcja perlitu* w 1986 r. (Minerals Yearbook 1987)

Świat Kraj	tys. t	Świat Kraj	tys. t
Świat	1650	Węgry	104
w tym:		Włochy	73
ZSRR	599	Japonia	73
USA	460	Turcja	60
Grecja	172		

*Nadto perlit jest produkowany w: Argentynie, Australii, Austrii, Belgii, Brazylii, Kanadzie, na Cyprze, w Czechosłowacji, Danii, Hiszpanii, Indiach, Izraelu, RFN i niektórych innych krajach, które nie publikują odpowiednich danych statystycznych.

Pumeksy są to skały genetycznie związane z działalnością wulkaniczną. Wyjątkową ich cechą jest duża porowatość. Składem chemicznym zbliżone są do obsydianów i perlitów. W

Tab. 180. Ceny perlitu

Wyszczególnienie	Kraj	Cena	Styczeń 1981 r.
Perlit: surowy, kruszony, luzem	CIF UK	GBP/t	25–32
ekspandowany, filtracyjny mielony	CIF UK	GBP/t	245–270
ekspandowany, zagregatyzowany ze składu lub	CIF UK	GBP/t	120–160

Polisce złoża pumeksu nie są znane. Tabela 181 podaje światową produkcję pumeksu i surowców pokrewnych 1986 r. Nie wykazano w niej dużej produkcji ZSRR. Ponad 80% produkcji zużywa budownictwo jako kruszywo lekkie do betonu i gipsu; około 5-10% pumeksu kawałkowego i sproszkowanego stanowi naturalny materiał ścierny, a mała tylko część jego produkcji jest stosowana do innych celów.

Na naszym rynku towarowym nazwą pumeks określa się również kawałkowane silnie porowate odmiany szkła, a wśród materiałów budowlanych i izolacyjnych także porowate produkty uzyskiwane z żużli hutniczych. Są to niskiej jakości substytuty pumeksu naturalnego.

Tab. 181. Produkcja pumeksu i surowców pokrewnych w niektórych krajach w 1986 r. (Minerals Yearbook 1987)

Kraj	Surowiec	tys. t
Francja	pumeks i lapille	508
Grecja	pumeks	570
Hiszpania	pumeks	890
Niemcy (bez byłej NRD)	pumeks	320
Włochy	pumeks	700
USA	pumeks	760

Łupki szlifierskie (łupki oselkowe, bruski)

Łupki szlifierskie, odmiana mułowców, mają wybitne własności szlifierskie. Są wykorzystywane w formie osełek i innych kształtek do szlifowania walców wykonanych z miedzi lub jej stopów, używanych w maszynach do drukowania tkanin. Stanowią naturalny materiał szlifierski używany do wygładzania terrazzo i innych kamieni sztucznych wykonanych na osnowie cementowej, także kamieni litograficznych. Zawierają jako główny składnik ostrokrawędziste ziarna kwarcu o wielkości mniejszej od 0,005 mm, którym towarzyszą miki (hydromiki), skalenie, kalcyt i inne minerały. Ich skład chemiczny (tab. 182) jest zbliżony do składu chemicznego granitów i ich tufów. Znaczna zawartość alkaliów powoduje, że łatwo stapiają się na białą emalię. Wobec małej zawartości żelaza mogą

Tab. 182. Skład chemiczny łupków szlifierskich (warstwa jasna) z kopalni "Gliwice"

Składniki	Zawartość % wag.
SiO ₂	72,68
Al ₂ O ₃	13,58
Fe ₂ O ₃	0,14
Na ₂ O	3,84
K ₂ O	2,31
Strata prażenia	4,91

okazać się przydatne dla przemysłu ceramicznego i szklarskiego.

Wykorzystywane w innych krajach. W Polsce występują w dużych ilościach jako kopalina towarzysząca w złożach węgla kamiennego w Gliwicach i okolicy. Udostępnione wyrobiskami kopalnianymi nie są wybierane.

Ograniczone ilości tych łupków są sporadycznie importowane.

Sodowe surowce węglanowe i siarczanowe

Soda rodzima – $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. W przyrodzie występuje w postaci wykwitów, maskorupień oraz mas ziarnistych i zbitych w glebie, zwłaszcza na brzegach wysychających jezior (jeziora sodowe) – jest to możliwe tylko w klimacie suchym i ciepłym.

Trona – $\text{Na}_3\text{H}[\text{CO}_3]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Tworzy kryształy tabliczkowe lub słupkowe; połysk szklisty, bezbarwna, szarawa lub żółtawa, smak alkaliczny.

Soda rodzima i trona są produktami wietrzenia skał i innych minerałów zasobnych w Na_2O . Koncentrują się w jeziorach pustynnych i stepowych, z których bywają uzyskiwane. Zasoby największego amerykańskiego jeziora sodowego Owens Lake (Inyo County) zostały ocenione na:

64	mln t	NaCl
24	mln t	Na_2SO_4
58	mln t	Na_2CO_3
3,8	mln t	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$
6,5	mln t	KCl

Dawniej naturalne złoża stanowiły niemal wyłączne jej źródło. Soda rodzima była wypierana przez produkty syntetyczne otrzymywane metodą Leblanca, a następnie doskonalszym sposobem opatentowanym przez E.G.Solvay'a. Od przełomu XIX i na początku XX w. szeroką działalność międzynarodową rozwinął belgijski koncern nazwany jego nazwiskiem, m.in. na ziemiach polskich wybudował zakłady sodowe na Kujawach i w Krakowie (Borek Fałęcki) współdziałające z własnymi łomami wapieni, kopalniami soli, powiązane także z kopalniami węgla kamiennego. Po II wojnie światowej nasz przemysł sodowy został rozbudowany. Tabela 183 prezentuje światową i polską produkcję sody kalcynowanej.

Tab. 183. Produkcja sody kalcynowanej na świecie i w Polsce (Rocznik Statystyczny Polski GUS)

Rok	Świat tys. t	W tym Polska	
		tys. t	% produkcji światowej
1970	17 853	644	3,6
1980	26 742	747	2,8
1983	25 850	808	3,1
1985	26 460	921	3,5

W ostatnich dziesięciokilku lat odradza się produkcja sody rodzimej z jezior słonych (sodowych) w krajach posiadających takie jej źródła naturalne zwłaszcza położonych w klimacie suchym i stepowym. Światowa produkcja sody przekroczyła 25 mln t/rok; około 25% pochodzi ze źródeł naturalnych, a 75% jest otrzymywana syntetycznie. Dyktowane to jest dużą energochłonnością otrzymywania jej z soli kamiennej. W Stanach Zjednoczonych zamknięto niemal wszystkie fabryki produkujące sodę metodą Solvay'a. Obecnie ponad 90% produkcji sody w tym kraju pochodzi ze źródeł naturalnych. Wysokie ceny sody powodują też coraz

powszechniejsze w światowym przemyśle szklarskim dążenie do zastępowania jej innymi surowcami zasobnymi w alkalia, zwłaszcza surowcami skaleniowo-kwarcowymi, syenitami nefelinowymi, fonolitami itp.

Mirabilit (rodzima sól Glauberska) – $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Zwykle występuje w postaci skupień zbitych lub ziarnistych, naskorupień i wykwitów. Łupliwość dokładna, bezbarwny lub biały, G 1,490. Na powietrzu ulega dehydratacji i przechodzi w thenardyt.

Thenardyt – Na_2SO_4 . Tworzy skupienia ziarniste, jest niezbyt kruchy, G 2,664, bezbarwny, szarawy lub żółtawy. Krystalizuje z roztworów wodnych, stanowi też produkt dehydratacji mirabilitu.

Mirabilit i thenardyt są produktami krystalizacji wód bezodpływowych jezior pustynnych i stepowych. Tworzą wykwit nad brzegami Morza Kaspijskiego i na brzegach wielu jezior sodowych (siarczanowych) azjatyckich republik ZSRR, Tybetu, Chin, Iranu i innych krajów Bliskiego Wschodu oraz Afryki Północnej, a także Chile, Peru, Meksyku i niektórych rejonów w Stanach Zjednoczonych. Osady zasobne w te minerały są eksploatowane w celu uzyskania siarczanu sodu. W ZSRR wykorzystuje się rodzime siarczany sodu wydobywane w okolicy Zatoki Kara-Bugaz (wschodnie wybrzeże Morza Kaspijskiego) oraz z Morza Aralskiego. Thenardyt z Zatoki Kara-Bugaz stosowany w przemyśle szklarskim zawiera zależnie od gatunku 96,5-90,0% Na_2SO_4 , nie więcej niż 0,01-0,07% Fe_2O_3 przy wilgotności 3,0-7,0%. Nieco niższej jakości jest produkt uzyskiwany z Morza Aralskiego, który zawiera 90-86% Na_2SO_4 .

Tabela 184 obrazuje wielkość światowej produkcji siarczanu sodu za źródeł naturalnych i zestawia ją z produkcją siarczanu syntetycznego. Wynika z niej, że z pierwszych pochodzi niemal 50% siarczanu sodowego zużywanego na świecie.

Znaczną część produkcji siarczanu sodowego zużywa przemysł szklarski.

Tab. 184. Światowa produkcja siarczanu sodowego w 1986 r.
(Minerals Yearbook 1987)

Świat Kraj	tys. t
<u>Ze źródeł naturalnych</u>	
Świat	2 104
w tym:	
Hiszpania	406
Kanada	370
USA	360
ZSRR	360
<u>Synteza</u>	
Świat	2 200
Razem	4 304

Potasowe surowce węglanowe i siarczanowe

Węglan potasowy (potaż) K_2CO_3 był od dawna wykorzystywany do produkcji szkła. Produkowano go drogą ługowania popiołu drzewnego i melasy, obecnie otrzymywany jest przez

wprowadzanie CO₂ do roztworu wodnego KOH. Jego wysoka cena w porównaniu z ceną sody silnie ograniczyła zainteresowanie przemysłu szklarskiego.

Siarczan potasowy K₂SO₄ produkowany z soli potasowo-magnezowych typu siarczanowego, np. langbeinitu K₂SO₄·2MgSO₄ lub polihalitu K₂SO₄·MgSO₄·2CaSO₄·2H₂O, jest w ograniczonych ilościach zużywany do produkcji szkła.

W Polsce nie zagospodarowano złoża soli polihalitowych nad Zatoką Pucką, którego zasoby oceniono na 669 mln t kopaliny zawierającej 7,7-13,7% K₂O (1985 r.). Jest to potencjalne obecnie źródło dużej produkcji siarczanu potasowego i potasowych nawozów siarczanowych. W Kłodawie jako kopalina towarzysząca obecne są sole chlorkowe zasobne w carnallit KCl·MgCl₂·6H₂O Nie są one wybierane.

Całe zapotrzebowanie na związki potasowe i jego nawozy Polska pokrywa importem. W 1985 r. sprowadzono 1 178 000 t tych nawozów.

Surowce wapniowe – CaO

Surowce wapniowe, których przeważającym i charakterystycznym składnikiem jest CaO mają duże znaczenie w ceramice szlachetnej i przemyśle szklarskim. Szczególnie doniosła jest ich rola w przemyśle budowlanych materiałów wiążących (wapno, cement, gips). Coraz większego znaczenia nabierają w produkcji materiałów wysokoognotrwałych. Można je podzielić na trzy grupy

- 1) węglanowe surowce wapniowe: kalcyt, wapienie, margle, marmury, kreda;
- 2) siarczanowe surowce wapniowe: skały gipsowe i anhydrytowe;
- 3) krzemianowe surowce wapniowe: wollastonit.

Węglanowe surowce wapniowe

Głównym składnikiem mineralnym węglanowych surowców wapniowych jest kalcyt. Znacznie rzadziej występuje inny polimorf CaCO₃ – aragonit.

Kalcyt CaCO₃ Układ trygonalny

Najpospolitszy przedstawiciel izomorficznej grupy bezwodnych węglanów. Dość często tworzy dobrze wykształcone kryształy. Pospolite są ich szczotki. Powszechnie występuje w skupieniach ziarnistych, także w postaci nacieków (np. stalaktyty), skupień oolitowych, włóknistych i innych. Jest kruchy, Tw 3, G 2,715. Teoretycznie zawiera 56,04% CaO i 43,96% CO₂; zwykle towarzyszą mu domieszki innych izomorficznych węglanów bezwodnych i to niekiedy w pokaźnej ilości. Ulega działaniu HCl, w którym rozpuszcza się z wydzieleniem CO₂. Około 900°C rozkłada się na CaO i CO₂.

Kalcyt jest głównym składnikiem słabo w przyrodzie rozpowszechnionych magmowych czy metasomatowych karbonatytów (skały węglanowe). Obficie występuje wśród produktów działalności hydrotermalnej, zwłaszcza niskich temperatur. Jeden z najpospolitszych produktów sedymentacji biochemicznej środowisk jeziornych i morskich. Jest składnikiem wielu skał osadowych (wapienie, kreda itp.), marmurów i niektórych innych skał metamorficznych.

W Polsce liczne są niewielkie występowania kryształów i żył kalcytowych. Te ostatnie były eksploatowane w okolicy Chęcina (Góra Zelejowa, Wola Murowana, Kowala i in.) i na Jurze Krakowskiej, np. w okolicy Olsztyna koło Częstochowy, na potrzeby przemysłu szklarskiego. Odmiany zabarwione czerwono związkami żelaza wykorzystywano w okolicy Chęcina do produkcji kamieni sztucznych (litozyt, terazzo itp.).

Z punktu widzenia technologii szkła największą wartość mają odmiany, w których zawartość Fe₂O₃ nie przekracza 0,05%. Przykładem takiego surowca jest kalcyt, dostarczany

przez jedną z kopalń czechosłowackich, którego analiza wykazuje zawartość 99,14% CaCO_3 , 0,63% MgO , 0,13% SiO_2 , 0,06% Al_2O_3 i 0,02% Fe_2O_3 .

Największe w Polsce złoża kalcytu żyłowego znane jest w Skrzelczycach w województwie kieleckim. Łyła ta ma miąższość 7-13 m i została poznana na długości 400 m. Kalcyt ten jest stosowany do produkcji galanterii kamiennej i do innych celów zdobniczych. Podobne żyły występują w Zelejowej koło Kielc oraz między Chęcunami i Korzeckiem. Zasoby tego ostatniego złoża zostały ocenione na 53 900 t. Obecność ich stwierdzono również w Kadzielni, Czernej koło Krzeszowic i w innych miejscowościach. Są zabarwione, niekiedy intensywnie tlenkami żelaza i dlatego nie stanowią surowca ceramicznego.

Szpat islandzki to czyste i duże kryształy kalcytu przydatne do wyrobu elementów aparatury optycznej, np. pryzmatów polaryzacyjnych do mikroskopów.

Aragonit – rombowy polimorf CaCO_3 . Niekiedy występuje w postaci osobliwych krzaczystych wykwitów (kwiat żelaza – Eisenberg w Styrii). Wchodzi w skład skał oolitowych i pizolitowych (grochowce). Tw 3,5-4,0 (nieco większa niż kalcytu), G 2,93-2,95, bezbarwny, białawy lub słabo zabarwiony. Składnik skorup i szkieletów organicznych, który w skałach ulega przeobrażeniu w kalcyt. Często też spotyka się aragonit wśród produktów krystalizacji z roztworów hydrotermalnych niskich temperatur. Zwykle występuje w niewielkich ilościach.

Wapienie

Wapienie należą do grupy skał węglanowych, których głównymi składnikami są: kalcyt, dolomit, minerały ilaste, autogeniczne minerały grupy SiO_2 oraz detrytyczne ziarna kwarcu i innych minerałów odpornych na wietrzenie. Skały przejściowe między wapieniami a skałami ilastymi określa się nazwą margle, a zasobne w autogeniczne minerały z grupy SiO_2 – opoki. Cała ta grupa skał wapiennych i przejściowych ku skałom marglistym, czy krzemionkowym stanowi surowce przemysłu budowlanych materiałów wiążących i niektórych innych działów ceramiki. W przeważającej części przypadków uważa się domieszkę dolomitu $\text{CaMg}[\text{CO}_3]_2$ za szkodliwą. Uwaga ta nie dotyczy skał dolomitowych zbudowanych niemal wyłącznie z tego minerału, które wykorzystuje się w innych działach produkcji ceramicznej. Ich zaletą jest zasobność w MgO .

Masowe tworzenie się skał wapiennych i pokrewnych jest ułatwione przez to, że Ca^{2+} zawarty w minerałach starszych skał jest z nich stosunkowo łatwo ługowany w trakcie wietrzenia i przenoszony przez wody w postaci kwaśnego węglanu. Jest to główny rozpuszczalny składnik wód źródłanych i rzecznych. Zmiany ciśnienia CO_2 lub temperatury powodują, że w pobliżu źródeł nagromadzać się mogą osady wapienne, których diagenetyzacja dostarcza nawarów, martwic wapiennych i trawertynow, tj. chemicznych osadów wapiennych. Duże ilości Ca^{2+} są przenoszone do jezior, mórz i oceanów, w których następuje ich akumulacja. Osadzanie się CaCO_3 może nastąpić drogą nieorganiczną, przeważająca jednak jego część koncentruje się w szkieletach organizmów żyjących. Stanowią one dominującą część osadu macierzystego dla wapieni i skał pokrewnych. Niektóre organizmy w ciepłych morzach rozwijają się w sposób osiadły i narastający na szkieletach dawnych generacji. Tworzą rafy rozrastające się i sięgające powierzchni morza. W ten sposób powstają wapienie rafowe, np. wapienie koralowe. Innymi utworami są biohermy, tj. soczewkowate masy skorup i szkieletów wapiennych wśród innych skał i biostromy o charakterze ławicowym. Organizmy, które tworzą takie odmiany wapieni żyły w mule.

Znaczna, być może przeważająca, część wapieni powstała w wyniku edymentacji szkieletów organizmów na dnie mórz. Współcześnie duże ilości takiego materiału gromadzą się również na plażach, z których bywają eksploatowane (np. plaże Zatoki Gwinejskiej w Afryce) dla przemysłu wapienniczego. Falowanie i prądy wody morskiej mogą rozkruszyć te nieskonsolidowane osady, mechanicznie je przerobić i powtórnie osadzić. W dalszym rozwoju procesów mogą one zostać scementowane, np. CaCO_3 . Tym sposobem powstają wapienie

organodetrytyczne. W zależności od wielkości ziarn wyróżnia się wśród nich: biorudyty zawierające materiał grubookruchowy, odpowiadający żwirom; bioarenity o ziarnach mniej więcej wielkości ziarn piasku; biomikryty zbudowane z materiału drobno rozkruszonego. W przypadku, gdy spoiwem tych skał jest krystaliczny CaCO_3 , bywają określane nazwą biosparyty.

Okruchy muszli utworzone wskutek falowania morskiego i zmieszane z ziarnami kwarcu mogą dostarczyć również piasków wapiennych (piasków muszlowych), które zwykle zawierają przewagę SiO_2 i są traktowane jako surowiec krzemionkowo-wapniowy.

Wapienie pochodzenia nieorganicznego (wapienie chemiczne) odgrywają w skorupie ziemskiej nieporównanie mniejszą rolę niż wapienie organogeniczne. Pierwsze z nich tworzą na ogół niezbyt duże złoża o zmiennej jakości surowca. Ze względu na podatność do obróbki i interesujące efekty estetyczne bywają eksploatowane na potrzeby budownictwa, np. trawertyny. Stopień ich wykorzystania jako surowców ceramicznych jest niski.

Wapienie powstałe w środowiskach morskich. Morskie wapienne osady uznaje się za organogeniczne, jakkolwiek możliwe jest, że część zawartego w nich CaCO_3 została osadzona chemicznie.

Wapienie rafowe są zbudowane z zespołów osiadłych organizmów o szkieletach wapiennych. Wyróżnia się tu wapienie koralowe, serpulowe, mszywiolowe, litotamniowe i inne. Określenia tego dokonuje się na podstawie badań paleontologicznych w zależności od rodzaju organizmu, którego szczątki dominują w skale. Wapienia rafowe są na ogół czystymi skałami węglanowymi, niekiedy dość jednak zasobnymi w dolomit. Są jasne, białawe lub żółtawe, przeważnie masywne, nie wykazujące uwarstwienia. Zwięzłość ich jest wynikiem przekształcenia aragonitu w kalcyt. Wśród złóż wapieni rafowych pojawiają się odmiany bardzo drobnoziarniste zwane wapieniami płytowymi lub wapieniami zbitymi. Szczególną odmianą takich wapieni jest wapień (kamień) litograficzny zbudowany z wyjątkowo małych ziarn.

Zlepy muszlowe (muszlowce, wapienie muszlowe) są zbudowane ze skorup małży, ślimaków, ramienionogów, dużych otwornic i innych. We współczesnych osadach tego typu obecny jest aragonit, w skałach rzadko bywa zachowany. Wapienie muszlowe są na ogół czystymi skałami kalcytowymi, zwykle jednak zawierają znaczną domieszkę dolomitu, a także ziarn kwarcu, glaukonitu i innych minerałów. Makroskopowo bywają widoczne w nich skorupy i szkielety organizmów. Spoiwo najczęściej kalcytowe. Białawe lub żółtawe od domieszki wodorotlenków żelaza. W tej grupie wapieni wyróżnia się odmiany określane według gatunków i rodzajów organizmów, które dostarczyły tworzywa. Zbudowane z członów liliowców wapienie krynoidowe są wyraźnie ziarniste – przypominają marmury metamorficzne.

Kreda piszcząca wyróżnia się wśród skał wapiennych dużą zawartością glonów z rodziny Coccolithophorides (10-75%), o wielkości szkieletów rzędu 2-5 μm , pylastego kalcytu (5-60%) i małych otwornic (5-40%). Fragmenty większych skorup czy innych resztek organizmów pojawiają się rzadko w typowej kredzie. Głównym składnikiem mineralnym kredy piszczącej jest kalcyt, któremu towarzyszą: kwarc, chalcedon i opal (często tworzący buły krzemienne), glaukonit, piryty i minerały ilaste. Szczątki kokolitów można dostrzec w preparatach wykonanych z rozkruszonej skały, której składniki poddano sedymentacji z zawiesiny wodnej na szkiełku podstawowym. Kreda piszcząca jest biała, a w przypadku domieszek innych minerałów poza kalcytem wykazuje barwę kremową, szarą, zielonawą lub niebieskawą. Typowe jej odmiany są miękkie, łatwo rozcierają się w palcach, a pocierane o twardszy podkład pozostawiają biały ślad zakrywający jego barwę (zdolność krycia). Jest to skała porowata, nieziarnista. Kreda bywa nazywana również mułem kokolitowym. Tworzy miększe pokłady w utworach wieku kredowego.

Wapienie pelagiczne tworzyły się w głębokim morzu. Obok resztek otwornic i glonów planktonicznych zawierają szczątki głowonogów i innych organizmów pływakających. Przeważającym składnikiem jest pelit kalcytowy. Ich struktura organogeniczna jest zwykle

zatarta wskutek rekrytalizacji. Często bywają zsylikowane; zawierają też skupienia chalcedonu. Ponadto są obecne w nich minerały ilaste przy braku glaukonitu. Są jasne, szarawe, zbite.

Wapienie oolitowe stanowią przybrzeżne i płytkowodne utwory morskie zbudowane z ziarn zwanych oolitami lub ooidami o swoistej koncentrycznej budowie. Ich wielkość wynosi zwykle 0,1-2,0 mm. Oolity składają się z jądra oraz otaczającej je jednej lub większej ilości powłok, utworzonych z drobnokrystalicznego kalcytu często o wykształceniu promienistym. Tworzą się także w osadach jezior słonych, a rzadziej w osadach słodkowodnych.

Wapienie onkolitowe są utworzone z onkolitów charakteryzujących się, podobnie jak oolity, budową koncentryczno-sferyczną. Powstają w wyniku obrastania ziarn wapiennych przez glony. Ziarna te stają się jądrami onkolitów, na których kolonie sinic wytrącają biochemicznie CaCO_3 , powodując tworzenie się powłok. Wielkość onkolitów bywa rozmaita, może przekraczać 1 m średnicy. Jądra onkolitów nie są obtoczone i nie zawsze są położone centralnie w ich masie. Składem mineralnym i chemicznym wapienie onkolitowe nie odbiegają zbytnio od oolitowych.

Wapienie powstałe w środowiskach lądowych. Ze wszystkich odmian wapieni powstałych w środowiskach lądowych w Polsce zastosowanie w przemyśle cementowym oraz do przeróbki na wapno paszowe i nawozowe znajdują tylko wapienie (kreda) jeziorne.

Wapienie jeziorne (kreda jeziorna, kreda łąkowa) są swoistym mułem jeziornym, który nagromadzać się może w klimacie umiarkowanym takiego typu, jaki panuje u nas na Pomorzu. Lokalnie zawiera domieszki skorupki mięczaków i ograniczone ilości roślin. Podstawową rolę w tworzeniu się kredy jeziornej odgrywają rośliny wapniolubne z rodziny Characeae, żyjące w niegłębokich wodach jezior słodkowodnych. W środowisku tym biologicznie pobierany jest CO_2 , a wymienione rośliny chłoną CaCO_3 , którego zawartość w ich popiele może sięgać 70% wag. Ogółem z jezior znanych jest ponad 30 gatunków ramienic mających zdolność odkładania CaCO_3 w ściankach błon komórkowych. Po obumarciu tworzą muły, zawierające CaCO_3 w dużej ilości. Są zmieszane ze skorupkami ślimaków i małży. Części organiczne z czasem ulegają rozkładowi, w wyniku czego pozostaje szlam wapienny podlegający diagenetycznej lityfikacji. Wskutek obniżenia się poziomu wody w jeziorach osad ten może odsłonić się na powierzchni i wówczas jest dostępny do eksploatacji.

Margle

Margle to skały przejściowe między skałami wapiennymi a ilastymi, które mogą zawierać domieszki materiału okrucowego. Częste są ich odmiany dolomitowe. MgO wykazywany analizami chemicznymi może być związany w formie chlorytów, smektytu lub innych glinokrzemianów.

Głównym składnikiem węglanowym margli jest kalcyt, któremu towarzyszy dolomit i syderyt. Bywają obecne: kaolinit, illit, smektyty i chloryty tworzące odrębne fazy lub zrosty pakietowe o różnym wykształceniu. Częstym składnikiem autigenicznym margli bywa też glaukonit stowarzyszony z pirytem. Napotyka się w nich zeolity, które wskazują na udział materiału piroklastycznego w pierwotnym osadzie. Często w marglach obecna jest domieszka frakcji piaszczystej reprezentowanej przez ziarna kwarcu, któremu mogą towarzyszyć skalenie, miki oraz minerały ciężkie. Zwiększenie się jej zawartości prowadzi do powstania piaszczystych odmian margli, także piaskowców marglistych. Analogiczne ogniwa przejściowe łączą margle ze skałami ilastymi i wapiennymi. Częstym składnikiem margli bywa też krzemionka organogeniczna, dostarczana do osadu w postaci np. igieł gąbek. Wzrastająca jej zawartość nadaje marglom charakter przejściowy ku opokom i gezom. Skład chemiczny tych skał jest zmienny w szerokich granicach; tabela 185 podaje też skład mineralny tych samych odmian margli.

W marglach i skałach pokrewnych częste są konkretje pirytowe, markasytowe i fosforytowe oraz buły krzemienne, których nagromadzenia mogą tworzyć skupienia o

Tab. 185. Skład chemiczny i mineralny skał marglistych, % wag. (B. Korczyńska-Oszacka 1969)

Składniki	Piaszczysty margiel glaukonitowy senon Filipowice	Illitowo-piaszczysty margiel dolomityczny Niedzica	Illitowy margiel piaszczysty Kudowa	Illitowo-piaszczysty margiel dolomitowy Niedzica	Howiec marglisty Sosnowiec
SiO ₂	20,04	39,51	59,70	40,15	51,05
Al ₂ O ₃	5,48	15,12	6,62	14,81	19,22
Fe ₂ O ₃	1,41	3,22	1,90	5,40	0,91
FeO	1,16	—	0,81	—	0,12
CaO	36,40	16,92	15,20	15,60	5,80
MgO	1,55	3,96	2,95	2,61	5,22
K ₂ O	0,64	2,33	1,25	4,79	1,54
Na ₂ O	0,20	1,80	0,20	0,30	0,18
H ₂ O ⁻	1,04	0,17	—	0,91	1,45
H ₂ O ⁺	2,06	2,73	0,21	2,11	4,20
CO ₂	28,96	14,46	10,90	13,60	8,52
Kalcyt	64	28	25	14	—
Syderyt	—	—	—	2	2
Dolomit	2	5	—	6	15
Kaolinit	—	—	—	—	37
Miki i illit	6	37	27	50	17
Smektyty	8	—	—	—	23
Glaukonit	10	—	1	—	—
Chloryty	—	5	9	5	—
Kwarc	5	10	36	8	5
Skalenie	1	14	8	8	—
Piryt	2	—	—	—	—
Minerały ciężkie	1	1	4	6	—

charakterze ławic. Margle bywają szare, białawe lub brunatnawe, także zielonkawe od glaukonitu. Substancja bitumiczna zabarwia je na ciemno, a drobno rozproszony FeS₂ na niebieskawo. Wykazują uławicenie i niekiedy cios płytowy, tekstury bezładne, gruzłowate, bulaste lub brekcyjne.

Margle i pokrewne im skały przejściowe są rozpowszechnionymi skałami morskimi oraz jeziornymi zwłaszcza w utworach kredowych i jurajskich.

Opoki

Opoki wyróżniają się spośród skał wapiennych zasobnością w skrytokrystaliczną krzemionkę, drobno rozproszoną wśród składników węglanowych. Jeżeli pod mikroskopem stwierdzi się obecność krzemionkowych szczątków organizmów, np. igieł gąbek, wówczas traktuje się je jako gezy wapienne, które stanowią skały krzemionkowe pochodzenia organicznego. Cechą charakterystyczną opok są struktury przestrzenne zbudowane z chalcedonu lub opalu. Wyługowanie CaCO₃ w strefie wietrzenia prowadzi do powstania porowatego utworu rezydualnego, który określany jest nazwą ziemia krzemionkowa (opoka lekka) (p. str. 120).

Opoki są na ogół nieco jaśniejsze od margli. Obecne w nich bywają konkracje pirytowe, markasytowe i buły krzemienne. Często wykazują uławicenie, które sprzyja miejscowemu wykorzystywaniu ich jako kamień budowlany poorestniej jakości. Rozpowszechnione są w utworach morskich, zwłaszcza kredowych. O składzie mineralnym niektórych opok z Góry Puławskiej informuje tabela 186.

Tab. 186. Skład mineralny opok z Góry Puławskiej

Składniki	Odmiana	
	1	2
Kalcyt	59,2	75,7
Dolomit	—	0,6
Kwarc i chalcedon	20,3	10,5
Opal	8,0	1,7
Minerały ilaste i glaukonit	7,3	9,7
Inne minerały	0,8	0,6

*
* *

Polska jest krajem wyróżniającym się zasobnością w złoża skał wapiennych i pokrewnych, które są związane z różnymi okresami geologicznymi. Praktyczne znaczenie mają u nas nie tylko te części ich rozległych wystąpień, które odsłaniają się na powierzchni lecz również te, które są pokryte cienką warstwą młodszych skał zwłaszcza w tych przypadkach, gdy zawierają duże zasoby. Złoża te, a raczej obszary złożowe, przedstawimy w porządku stratygraficznym od najstarszych utworów.

Kambr. Skały dolnego kambru Gór Kaczawskich na Dolnym Śląsku, są reprezentowane przez wapienie wojcieszowskie, które lokalnie zostały zdolomityzowane lub zsylikowane. W XVIII i XIX w. były eksploatowane jako marmury. Z nich wykonano m.in. pałac w Poczdamie i wiele budynków w Berlinie. Przypuszczalnie są to wapienie rafowe, których miąższość przekracza 200 m. Ich najczystsze odmiany zawierają 95,0-97,5% CaCO₃. Obok nich występują dolomity o zawartości 19-21% MgO. Przekryształizowane. Stanowią dobry surowiec przemysłu wapienniczego, hutnictwa i innych gałęzi przemysłu.

Dewon. Miąższość serii węglanowej dewonu środkowego i górnego na obszarze Polski sięga 2 000 m. Stanowią je wapienie, wapienie margliste, margle i dolomity. Seria ta odsłania się na powierzchni w Górach Świętokrzyskich i na obszarze śląsko-krakowskim.

W Górach Świętokrzyskich na ogół średnioziarniste wapienie dewońskie są jasnoszare lub szare, rzadziej brunatne lub oliwkowe. Użyłone białym lub różowym kalcytem. Tworzą kompleksy o grubości do 400 m, zapadające w głąb pod kątem mniejszym od 30°. Grubość poszczególnych ławic sięga 2-3 m, na ogół jest mniejsza. Są to organogeniczne skały morskie. Tworzą szeroki pas wychodni od Miedzianki na zachodzie po Żurawniki na wschodzie. Dużą zawartością CaO wyróżniają się silnie zdiagenezowane wapienie wieku żyweckiego. Są eksploatowane dla budownictwa i ceramiki (produkcja wapna, mączki dla przemysłu szklarskiego, kamień łamany, bloki na marmury, kruszywo itp.), przemysłu chemicznego, hutniczego, cukrownictwa i rolnictwa. Eksploatacja ta silnie jest rozwinięta w zachodniej części omawianego pasma w Ostrówce, na Górkach Szczukowskich, Jaworzni, w okolicy Nowiny – Sitkówka, Truskawicy i w innych. Niektóre z nich stanowią marmury chęcińskie (Bolechowice, Szewce, Ołowianka i in.). Na obszarze Kowala – Sobków i Stobiec rozpoznane zostały złoża wapieni marglistych i margli odpowiadających technologii cementu portlandzkiego.

Na obszarze śląsko-krakowskim wapienie dewońskie są eksploatowane od kilku wieków jako czarny marmur dębnicki w okolicy Krzeszowic, a także bardziej w kierunku północno-zachodnim w rejonie Siewierza.

Karbon. Tzw. wapienie węglowe stanowią część grzbietu dębnickiego. Są eksploatowane w Czatkowicach koło Krzeszowic głównie dla hutnictwa. Ich analizy wykazują

zawartość 43-45% CaO, 0,1-9,8% MgO. Niektóre ich odmiany są wybierane w Paczółtowicach i innych miejscowościach i przerabiane na marmury krzeszowickie.

Perm. W Górach Świętokrzyskich, zwłaszcza na Czerwonej Górze koło Chęcín, występują swoiste zlepienie utworzone z otoczków starszych wapieni spojonych barwnym spoiwem kalcytowym. Jest to zwięzła skała, która daje się obrabiać i polerować. Znana jako zygmunówka, gdyż z niej wykonano pierwszy trzon kolumny Zygmunta III Wazy w Warszawie, który uległ zniszczeniu w czasie transportu.

Trias. Szeroko rozprzestrzenione skały wapienne i margliste wieku triasowego mają większe praktyczne znaczenie na obszarze śląsko-krakowskim.

Na obszarze śląsko-krakowskim znaczenie gospodarcze mają wapienie warstw gogolińskich, górażdzańskich, terebratulowych i karchowickich, które są eksploatowane na dużą skalę w okolicy Chrzanowa (Płaza) i na Śląsku Opolskim (Góraźdże, Zakrzów, Strzelce Opolskie). Surowce przemysłu wapienniczego, hutnictwa, przemysłu chemicznego, cukrowniczego; są mielone na pył dla kopalń węgla kamiennego. Lite odmiany są wykorzystywane także jako kamień budowlany. Z warstw gogolińskich uzyskuje się surowce dla cementowni "Grodziec", "Saturn" i "Szczakowa". Wykorzystuje się różne typy i odmiany skał wapiennych i marglistych o średniej zawartości 44-48% CaO.

Na obrzeżeniu Gór Świętokrzyskich wapień muszlowy jest eksploatowany w okolicy Skarżyska-Kamiennej i w pobliżu Chęcín. Są to niewielkie złoża o znaczeniu lokalnym. Kamień ten stosuje się w budownictwie i do produkcji budowlanego wapna palonego.

Na Dolnym Śląsku wapień muszlowy jest wybierany w okolicy Grodzca dla cementowni "Podgrodzie" w Raciborowicach. Eksploatowana jest tam silnie zaburzona seria skał wapiennych i marglistych, zawierająca przeciętnie około 45% CaO.

Jura. Wyjątkowo bogate w węglanowe kopaliny wapienne są skały górnej jury. Wapieniom rozmaitego typu towarzyszą tu margle i dolomity. Występują blisko powierzchni ziemi na obszarze Gór Świętokrzyskich, na Wyżynie Krakowsko-Częstochowskiej, w kilku miejscach na Kujawach oraz w Pienińskim Pasie Skałkowym.

W części północnej, zachodniej i południowej obrzeżenia Gór Świętokrzyskich wapienie jurajskie tworzą wychodnie. Znane są od oksfordu po kimeryd, przy czym wapienie oksfordu i rauraku dolnego stanowią głównie materiał budowlany, znajdują też zastosowanie w przemyśle papierniczym i cementowym. W Morawicy wydobywa się zwięzły wapień ceniony jako marmur. Dużą zawartością CaO wyróżniają się wapienie wydobywane z utworów górnego rauraku i astartu w Bukowej oraz w okolicy Chęcín i Sulejowa nad Pilicą dla przemysłu wapienniczego, hutniczego, cukrowniczego oraz dla hutnictwa i do budowy dróg. Z utworów kimerydu i portlandu uzyskuje się wapienie margliste i margle stanowiące surowiec cementowni w Wierzbicy koło Radomia. Podobne złoża rozpoznano w okolicy Bałtowa i Strzałkowa, a bardziej na zachód w okolicy Sulejowa oraz Burzenina nad Wartą.

Zainteresowanie wzbudzają złoża kopalin węglanowych rozpoznane w ostatnich dziesięcioleciach między Kutnem, Piątkiem i Sobotą koło Łodzi w pobliżu wsi Ktery i Borówek. Ich łączne zasoby perspektywiczne są oceniane na 1-5 mld t, przy grubości nadkładu 13-30 m (średnio 19 m). Łączna grubość serii wapiennych sięga 48 m (Ktery) lub 60 m (Borówek). Jakość ich spełnia wymagania przemysłu chemicznego, wapienniczego, głównie przemysłu cementowego. Zainteresowanie to jest związane z ich centralnym położeniem, a zwłaszcza bliskością Warszawy i Łodzi, które stanowią wielkie ośrodki zapotrzebowania materiałów budowlanych.

Na Wyżynie Krakowsko-Częstochowskiej wapienie górnej jury odsłaniają się w licznych miejscowościach, tworząc m.in. malownicze skałki rozsiane od okolic Krakowa (Wawel, Zakrzówek, Pychowice, Tyniec i in.), po okolice Częstochowy. Występuje tu kilka odmian wapieni:

- 1) wapienie płytowe, pelityczne (często margliste);

- 2) wapienie gruboławicowe z licznymi krzemieniami;
- 3) wapienie skaliste, które tworzą ostańce;
- 4) lekkie wapienie detrytyczne, które dostarczają kamienia budowlanego biało patynującego się (np. Siedlec koło Złotego Potoku);
- 5) jamiste wapienie zbite typu trawertynu (Zalesiaki).

Wapienie te cechują się ogromnym zróżnicowaniem własności fizycznych, w mniejszym stopniu chemicznym. Pierwsze dwie odmiany, a częściowo także i odmiana trzecia są wykorzystywane przez wapienniki, cementownie, hutnictwo, przemysł chemiczny oraz jako kamień budowlany i drogowy. W oparciu o te złoża działają cementownie w Rudnikach, Działoszynie, Wysokiej oraz cementownia "Wiek".

Z Siedlca koło Złotego Potoku pochodzi biały materiał skalny, z którego wykonano elewację gmachu Rady Państwa w Warszawie. W Zalesiakach koło Działoszyna znajduje się łom zbitych wapieni jamistych barwy żółto-brązowej które stanowią kamień architektoniczny określany jako trawertyn.

Wapienie jurajskie odsłaniają się na północnych Kujawach pod cienką tylko pokrywą utworów czwartorzędowych. Są eksploatowane w Piechcinie, Wapiennie i Barcinie dla przemysłu wapienniczego i chemicznego (produkcja sody). Stanowią bazę surowcową cementowni "Kujawy".

Jurajskie wapienie oolitowe i margliste są wybierane na niewielką skalę w okolicy Szczecina (Czarnogłowy, Kłęby). Zawartość CaO utrzymuje się w tych surowcach na poziomie 31-49%. Są to niewielkie złoża o znaczeniu lokalnym.

Wapienie i margle Pienińskiego Pasma Skałkowego są objęte ochroną przyrody. Ich znaczenie gospodarcze zanika.

Kreda. Znaczenie praktyczne jako surowce mineralne typu wapiennego lub mieszanego spośród miąższych serii osadów wieku kredowego mają: kreda pisząca, margle i opoki.

W osadach mastrychtu wschodniej części Wyżyny Lubelskiej występuje kreda pisząca. Jej złoża w okolicy Chełma osiągają miąższość 500 m. Przeciętnie zawiera około 50% CaO, przy 0,7% MgO, około 6% SiO₂ i 2,5% (Al₂O₃ + Fe₂O₃). W Chełmie czynny jest łom, który zaopatruje cementownie w Chełmie i Rejowcu. Kreda ta odpowiada wymaganiom stawianym przez przemysł budowlany, chemiczny i rolnictwo. Kreda pisząca występuje także w postaci izolowanych kier. Najbardziej znane są złoża tego rodzaju wybierane w Kornicy, Mielniku i Bachorzy (woj. białkopodlaskie) oraz w okolicy Dąbrowy Białostockiej (Kolonja Bachmacka), Suraża i Łupianki Nowej w województwie białostockim. Wybiera się tam odmiany zawierające przynajmniej 51% CaO, które są przetwarzane na potrzeby malarskie oraz stosowane do produkcji nawozów i kosmetyków. Specjalne jej gatunki są używane w innych gałęziach przemysłu.

Margle kredowe występują na dużych obszarach. Są wykorzystywane na Wyżynie Lubelskiej przez cementownie w Chełmie i w Rejowcu. Zawierają około 38% CaO. Ich miąższość przekracza 100 m. Dużym ośrodkiem eksploatacji są przede wszystkim okolice Opola. Ich główną charakterystykę złożową podaje tabela 187. Jest to baza surowcowa cementowni polskich.

Jedyną złożą węglanowych kopaliny wapiennych w Karpatach tworzą wapienie i margle cieszyńskie wieku kredowego. Zawierają przeciętnie około 30% CaO. Stanowiły surowiec cementowni w Golezowie koło Cieszyna.

Opoki wieku kredowego występują na rozległych obszarach Wyżyny Lubelskiej, wzdłuż środkowego biegu Wisły, w okolicy Łodzi oraz w niecce miechowskiej. Są eksploatowane dla lokalnego budownictwa. Na większą skalę wydobywa się je w Karsach, Janikowie, Roźniatowie oraz w okolicy Puław, Kazimierza i Opola Lubelskiego. Najbardziej znana jej odmiana, tzw. wapień lekki z Kars koło Ożarowa nad Wisłą, zawiera około 34% CaO i około 38% SiO₂. Stanowi dobry materiał budowlany. Surowce tego typu są wykorzystywane przez cementownię

Tab. 187. Ogólna charakterystyka opolskich margli kredowych (B. Kortus 1958)

Wiek	Wykształcenie litologiczne	Zespoły lawic	Zawartość CaO %	Mięższość m
Turon (warstwy prószkowskie)	iły margliste z Komprachcic margle ilaste górne	{ B	15–25	60–70
		{ A	24–31	40–50
		{ C	30–35	
	margle górne	{ B	35–40	
		{ A	30–36	26–30
	wapienie margliste margle dolne	{ A	37–43	
margle ilaste dolne	{ B	45–50	14–17	
	{ A	37–42	10–16	
	{ B	40–45		
		{ A	32–38	8–14
		{ A	24–32	
Cenoman (warstwy gosławickie)	piaski i piaskowce			

"Ożarów". Do tego celu nadają się też opoki z położonych korzystnie pod względem komunikacyjnym złóż na Wyżynie Lubelskiej (Trawniki) i w niecce miechowskiej (Palniów, Wodzisław i in.).

Trzeciorzęd. Wapienie litotamniowe (wapienie pińczowskie) od wieków są eksploatowane jako kamień budowlany w okolicy Pińczowa nad Nidą i w Brusnie na Roztoczu Lubelskim. Z nich uzyskuje się również mączki wapienne. Tylko niewielkie płyty wapieni serpulowych stanowią kopalinę do wypalania wapna budowlanego (Łysaków). Znaczne złoża marglistych odmian wapieni litotamniowych stwierdzono w okolicy Zaklikowa koło Sandomierza.

Czwartorzęd. Poza krami utworów kredowych, które spotyka się wśród utworów czwartorzędu województwa białkopodlaskiego i w województwie białostockim, jedynymi kopalinami wapiennymi czwartorzędu są wapienie jeziorne. Tworzą ponad 150 złóż różnej wielkości rozsianych od brzegów Odry po wschodnie granice Polski. Znanjszą w okolicach Stargardu i Pyrzyc na zachodzie. Liczne są na Pojezierzu Kaszubskim, gdzie są eksploatowane w okolicy Kościerzyny, także w kilku innych miejscowościach. Mięższość ich rzadko przekracza 2 m. Na ogół nie zawierają większych zasobów. W okolicy Wejherowa wapienie jeziorne były wydobywane dla fabryki cementu, która używała ich jako surowca wysokiego, tj. o dużej zawartości CaO. Najlepiej wapienie jeziorne zostały poznane w województwie olsztyńskim, gdzie wyróżniono około 100 złóż o łącznych zasobach przekraczających 100 mln m³. Niektóre z nich są znaczne, np. złożo w Bagnach Nietulickich zawiera 53 mln m³ surowca. Jest ono eksploatowane przez zakłady Soldany koło Giżycka, podobnie jak złożo nad jeziorem Kruklin. Zakłady te produkują kredę nawozową dla rolnictwa i kredę dla przemysłu gumowego. Były też eksploatowane złoża w Komorowie, Malinowie i w Wędzynie. W Niedzicy wierceniem stwierdzono mięższość złoża kredy jeziornej większą niż 25 m. Zawartość CaCO₃ w nich waha się od 65 do 97-98%. Są wolne od składników toksycznych dla zwierząt (As), także niekorzystnych dla przemysłu gumowego (Cu, Mn). W sumie są to małe lub niewielkie obiekty złożowe, które mogą być z pożytkiem wykorzystane, zwłaszcza w rolnictwie (kreda pastewna).

Marmury

Nazwą marmur określa się w petrografii zmetamorfizowane skały wapienne, tj. takie, które przekrystalizowały pod wpływem podwyższonej temperatury i/lub ciśnienia. Wyróżniają się ziarnistym wykształceniem osobników kalcytu. Ich wielkość zwykle nie przekracza 5 mm. W kamieniarstwie, także w architekturze i budownictwie, marmurami – najczęściej z dodatkiem nazwy miejscowości (np. marmur chęciński, marmur dębnicki itp.) – nazywa się skały wapienne, które dają się polerować i które cechuje ładne zabarwienie.

Marmury właściwe (metamorficzne) i określone odmiany wapieni można – z punktu widzenia gospodarki surowcami ceramicznymi – traktować tak samo, jak wapienie. Ich skład chemiczny i mineralny jest podobny. Najszlachetniejsze odmiany marmurów metamorficznych są od wieków eksploatowane w Grecji i w miejscowości Carrara (Włochy), gdzie są wykorzystywane jako materiał rzeźbiarski i do wystroju architektonicznego. Są białe z odcieniem niebieskawym, różowawym lub brunatnawym. Do podobnych celów przeznaczane są również krajowe, ładnie zabarwione odmiany tych skał, np. biała Marianna czy zielona Marianna ze Stronia Śląskiego, także odmiany rdzawe, szarawe, zielonawe i inne. W Polsce nie mamy zbyt wielu złóż marmurów metamorficznych. Są eksploatowane w celu uzyskania kamieni ozdobnych w okolicach Stronia Śląskiego i Sławniowic koło Nysy. Mniejsze złoża są znane w innych miejscowościach dolnośląskich.

Stanowisko pośrednie między marmurami metamorficznymi i wapieniami zajmują wapienie przekrystalizowane wskutek zaawansowanej diagenety lub słabo zaznaczonego metamorfizmu. Przemysł wapienniczy eksploatuje takie skały. Niejednokrotnie dostarczają dobrych gatunków wapna. Przykładem tego są złoża wybierane w okolicy Wojcieszowa na Dolnym Śląsku.

*
* *
*

Pozyskiwanie wapiennych surowców węglanowych (wapieni, kredy, margli, opok, marmurów, kalcytu), które znajdują również zastosowanie w licznych gałęziach przemysłu poza przemysłem budowlanych materiałów wiążących to poważny dział produkcji górniczej. Stanowią nieodzowną podstawę działalności hutnictwa, przemysłu chemicznego, cukrowniczego, papierniczego i innych. Są niezbędne dla intensyfikacji produkcji rolnej (wapnowanie gleb). Orientacyjne dane o zakresie zużycia omawianych surowców w Stanach Zjednoczonych podaje tabela 188.

Tab. 188. Struktura zużycia węglanowych surowców wapiennych w USA

Przemysł	Zużycie %
Cementowy	34
Wapienniczy	19
Hutniczy (głównie wielkopiecownictwo)	18
Rolnictwo	10
Chemiczny (sodowy, karbidowy i in.)	6
Drogownictwo (napelniacze asfaltu)	2
Ceramiczny i szklarski	1
Cukrowniczy	1
Celulozowy i papierniczy	1
Inne gałęzie przemysłu (bez budownictwa)	8

W Polsce do 1985 r. rozpoznano:

62 złoża wapieni dla przemysłu wapienniczego o zasobach 4 744 mln t

68 złóż kopalin wapiennych dla przemysłu cementowego o zasobach 5 170 mln t

W 1985 r. wydobyto ogółem 45,7 mln t surowców wapiennych, z tego 24,6 mln t dla przemysłu cementowego, a dla przemysłu wapienniczego i innych (np. hutniczego, cukrowniczego) – 21,1 mln t. Duże zakłady przemysłu wapienniczego i cukrowniczego dysponują własnymi łomami działającymi w bezpośredniej ich bliskości.

45 złóż wapieni jeziornych, występujących w północnej części kraju zawiera około 91 mln t kopaliny. W 1985 r. z eksploatowanych na potrzeby lokalne 18 złóż uzyskano 936 000 t surowca przeznaczonego dla celów rolniczych.

Cechą naszego górnictwa węglanowych kopalin wapiennych jest skupienie jego zakładów głównie w południowej części kraju. Wynika to z występowania na tym obszarze bogatych złóż licznych ich odmian. Przeważna część kopalń – u nas zawsze odkrywkowych – jest związana z zakładami przemysłu cementowego lub wapienniczego. Inne gałęzie gospodarki (hutnictwo, przemysł chemiczny, budownictwo, kolejnictwo i in.) dysponują pojedynczymi zakładami. Ogólnie charakteryzując poszczególnych użytkowników surowców wapiennych trzeba wskazać, że każdy z nich ma specyficzne wymagania, które jedynie w przypadku przemysłu cementowego zapewniają możliwość zagospodarowania i zużytkowania całego urobku. W innych przypadkach pewne sortymenty pozostają poza możliwością zużytkowania przez producenta. Szczególnym zagadnieniem, np. łomów wapieni przemysłu wapienniczego, jest sprawa wykorzystania drobnych sortymentów. Do niedawna w wapiennikach wykorzystywano jedynie gruby urobek (bryły większe od 200 mm), który wypalano w piecach kręgowych lub gruby i średni (w piecach szybowych). Urobek drobny (niekiedy około 30% produkcji łomu) pozostawiano jako odpad na zwałach. Zwały takie były charakterystyczne dla wapienników, wyposażonych w niestosowane już piece kręgowe. Gdy wapiennik jest położony w pobliżu cementowni, może do niej kierować te odpady. Możliwe jest przetwarzanie ich na inne cele, np. wapno rolnicze, wypełniacze do asfaltu itp. Aktualnie w nowoczesnych zakładach przemysłu wapienniczego, np. w Kombinacie Cementowo-wapienniczym "Kujawy" w Piechcinie, stosowane są piece obrotowe przeznaczone do wypalania drobnych sortymentów kamienia wapiennego o wielkości 20-40 mm. Inne problemy stwarza obecność przerostów dolomitowych w skałach wapiennych eksploatowanych na potrzeby cementowni. Tak więc w większości łomów skał wapiennych istnieje zagadnienie wykorzystania wszystkich produktów przez skierowanie ich do różnych gałęzi przemysłu czy technik użytkowania. Z tego względu przy omawianiu węglanowych surowców wapiennych nie można ograniczyć się do problemów związanych z przemysłem budowlanych materiałów wiążących lub z szeroko pojętym przemysłem ceramicznym, lecz potrzebne są ogólne informacje o wymaganiach stawianych przez inne gałęzie przemysłu i techniki.

Odbiorcy surowców wapiennych interesują się przede wszystkim składem chemicznym, w małym stopniu składem mineralnym; zwracaj też niekiedy baczną uwagę na cechy mechaniczne czy fizyczne, np. wytrzymałość na ściskanie, podatność na mielenie (przemysł cementowy). Pewnego rodzaju wyjątek stanowi kreda pisząca, której specyficzne własności, np. zdolność krycia, związane są z jej budową petrograficzną, zwłaszcza zawartością kokolitów.

Węglanowe surowce wapniowe klasyfikuje się tylko ogólnie opierając się na przesłankach mineralogiczno-petrograficznych, zależnie od technologii stosowanej do ich przeróbki. Poszczególni użytkownicy mają swoje klasyfikacje, np. dla przemysłu szklarskiego obojętne jest czy mączka wapienna została wyprodukowana z kalcytu, marmuru, czy wreszcie z czystej odmiany wapienia, byle tylko charakteryzowała się wysokim stopniem czystości chemicznej, przede wszystkim minimalną zawartością tlenków barwiących, głównie Fe_2O_3 .

Węglanowe surowce wapniowe są podstawowymi surowcami przemysłu wapienniczego i cementowego oraz wielu innych gałęzi gospodarki, np. budownictwa, hutnictwa (topniki),

przemysłu chemicznego (produkcja sody, karbidu i innych związków wapnia), cukrowniczego, papierniczego, szklarskiego, ceramicznego i innych. Surowce te są też używane w rolnictwie do nawożenia gleb, a niektóre z nich stanowią dodatek do paszy dla bydła i karmy dla drobiu. W górnictwie używane są w postaci pyłu do zwalczania wybuchów gazu i pyłów węglowych.

Przydatność margli i opok ogranicza się do produkcji cementów, zwłaszcza cementu portlandzkiego, gdzie są cenione ze względu na podatność do mielenia i równomierne rozmieszczenie innych składników poza kalcytem. Specyficzne własności (biała barwa, zdolność krycia itp.) powodują odmienny zakres wykorzystywania kredy. Jest ona używana do produkcji farb i lakierów oraz kitu, jako wypełniacz w przemyśle gumowym, papierniczym i innych. Jest stosowana do pisania na tablicach szkolnych. Przemysł cementowy chętnie używa kredy piszącej, która podobnie do wapieni i margli jeziornych odznacza się wyjątkową podatnością do przemiatu. Stąd wynika oszczędność energii elektrycznej. W kalkulacji kosztów produkcji cementów odgrywa ona znaczną rolę.

Przemysł szklarski użytkuje mączkę wapienną produkowaną w kilku gatunkach:

- gatunek specjalny – S
- gatunek ekstra – E
- gatunek I – G1
- gatunek II – G2

których skład chemiczny podaje tabela 189, a uziarnienie tabela 190.

Tab. 189. Mączka wapienna dla przemysłu szklarskiego (BN-74/6812-01)

Gatunek	Skład chemiczny			
	CaO	Fe ₂ O ₃ maks.	części nierozpuszczalne w HCl maks.	wilgotność
	%			
S	54,0 – 55,5	0,050	1,00	2,00
E	54,0 – 55,5	0,060	2,00	2,00
G1	54,0 – 55,5	0,100	2,00	2,00
G2	≥ 50,0	0,400	4,00	2,00

Tab. 190. Uziarnienie mączki wapiennej dla przemysłu szklarskiego (BN-74/6812-01)

Wielkość oczka sita tkanego, mm	Pozostałość na sicie %	
	odmiana	
	gruboziarnista	drobnoziarnista
2,0	0	0
1,2	1,5 maks.	
0,5	3,2 maks.	
0,15		2,0 maks.
0,10	30,0 min.	
<0,10	40,0 maks.	
0,075		28,0 maks.
<0,075		70,0 min.

Mączki wapienne dostarczane są przez zakłady wapiennicze w Sitkówce, Miedziance i Trzuskawicy w województwie kieleckim i zakłady w Wojcieszowie w północnej części

województwa jeleniogórskiego. Roczne zapotrzebowanie ocenia się na 100 000-120 000 t. Najsilniejszy popyt kształtuje się na gatunek "ekstra" dostarczany przez zakłady w Sitkówce i Truskawicy.

Interesujące możliwości wykorzystywania kalcytu, skał wapiennych i marmurów w przemyśle szklarskim przedstawia klasyfikacja czechosłowacka. Kraj ten nie odznacza się bogactwem surowców wapiennych; wieloletnie doświadczenia jego silnie rozwiniętego przemysłu szklarskiego umożliwiają alternatywne optymalne wykorzystywanie własnych złóż i otrzymanych z nich surowców (tab. 191).

Tab. 191. Charakterystyka czechosłowackich surowców wapiennych dla przemysłu szklarskiego

Gatunki szkła	Skład chemiczny			
	CaCO ₃	SiO ₂ + części nierozpuszczalne w HCl	Fe ₂ O ₃	MgCO ₃
	min. %	maks. %		
Szkło optyczne	98	1	0,03	1
Szkło kryształowe specjalne	98	1	0,05	1
lub	94	1	0,05	5
Szkło kryształowe	98	1	0,10	1
lub	94	1	0,10	5
Szkło bezbarwne	96	2,5	0,50	1
lub	93	2,5	0,50	5
Szkło półbiałe i barwne	89	5	0,50	5
lub	75	5	0,50	20

W krajach, które nie mają złóż kopalni wapiennych bywają wykorzystywane również wapienne odmiany lessów, które zawierają około 20% CaO obok dominujących ilości SiO₂, a także morskie muły wapienne (10-35% CaO) lub piaski muszlowe.

W przemyśle ceramicznym CaO ma znaczenie jako składnik schudzający masę lub jako topnik, w zależności od składu i sposobu jej wypalania. Do szklaw, podobnie jak do masy, CaO wprowadza się w postaci mączki kalcytowej, marmurowej lub kredy.

Przemysł wapienniczy. Wyjątkowe bogactwo naszego kraju w surowce wapienne, zwłaszcza o dużej zawartości CaCO₃, ogranicza zainteresowanie ich odmianami zasobniejszymi w MgCO₃ oraz inne składniki, a więc przejściowe ku dolomitom, opokom czy marglom. Te ostatnie są przedmiotem zainteresowania przemysłu cementowego. Inaczej jest w krajach, które odczuwają niedostatek wapiennych surowców i wykorzystują w szerokim zakresie wiele ich odmian uboższych w CaCO₃. Zakres ich stosowania charakteryzuje tabela 192.

Surowce wapienne przeznaczone do produkcji spoiw wapiennych są określane jako kamień wapienny. Aktualnie przemysł wapienniczy stosuje najczęściej klasę 3 i 4 tego surowca (tab. 193). Wypalanie sortymentów odpowiadających klasie 3 kamienia wapiennego odbywa się w piecach szybowych podczas gdy wypalanie bardziej drobnych (klasa 4) możliwe jest w nowoczesnych piecach obrotowych.

Skład chemiczny kamienia wapiennego użytego do produkcji wapna budowlanego jest modyfikowany w toku jego przerobu i dlatego interesujące są postanowienia normy PN-86/B-30020, które dotyczą wapna niegaszonego w kawałkach, mielonego i suchogaszonego (tab. 194). Do wypalania wapna palonego, przeznaczonego do produkcji wyrobów wapienno-piaskowych używano kamienia wapiennego, który zawierał przynajmniej 92,5% CaCO₃ + MgCO₃, przy czym nie może być więcej niż 3,8% MgCO₃ przeliczonego na suchą substancję.

Tab. 192. Wykorzystanie surowców wapiennych w przemyśle wapienniczym

Wapień	Zawartość, % wag.		Do produkcji wapna
	MgO	SiO ₂ + R ₂ O ₃	
Czysty	0– 1,2	0– 2	powietrznego tłustego
Słabo marglisty	0– 1,2	2– 6	powietrznego
Marglisty	0– 1,2	6– 10	powietrznego chudego, słabo hydraulicznego
Silnie marglisty	0– 1,2	10– 21	hydraulicznego
Słabo dolomityczny	1,2– 4	0– 2	powietrznego tłustego, słabo magnezjowego
Słabo dolomityczny i słabo marglisty	1,2– 4	2– 6	powietrznego, słabo magnezjowego
Słabo dolomityczny, marglisty	1,2– 4	6– 10	powietrznego chudego, słabo magnezjowego lub słabo hydraulicznego
Słabo dolomityczny, silnie marglisty	1,2– 4	10– 21	hydraulicznego, słabo magnezjowego
Dolomityczny	4– 10	0– 2	powietrznego tłustego, magnezjowego
Dolomityczny, słabo marglisty	4– 10	2– 6	powietrznego magnezjowego
Dolomityczny, marglisty	4– 10	6– 10	powietrznego magnezjowego lub hydraulicznego magnezjowego

Tab. 193. Kamień wapienny dla celów przemysłowych (BN-88/6715-03)

Wymagania	Klasa																					
	1				2				3				4				5					
	Gatunek																					
	01	02	03	04	01	02	03	04	05	01	02	03	04	01	02	03	04	01	02	03	04	05
Zawartość:																						
CaCO ₃ min. %	97	95	93	90	97	95	93	90	82	97	95	93	90	97	95	93	90	97	95	93	90	82
MgCO ₃ maks. %	1,3	2,0	3,0	4,0	1,3	2,0	3,0	4,0	6,5	1,3	2,0	3,0	4,0	1,3	2,0	3,0	4,0	1,3	2,0	3,0	4,0	6,5
SiO ₂ + części nierozpuszczalne w HCl ¹ maks. %	1,2	2,0	3,0	–	1,2	2,0	3,0	3,5	–	0,7	1,5	2,0	3,0	0,7	1,5	2,0	3,0	1,2	2,0	3,0	3,5	–
Wymiary ziarn lub kawałków mm	80–220				50–150				30–120				30–80				0–50					
Nadziarno maks. %	5				5				8				5				10					
Podziarno maks. %	10				10				10				10				–					

Przemysł cementowy produkuje cemeny portlandzkie z mieszanin drobno zmielonych skał wapiennych, marglistych, opok i skał ilastych lub ilasto-mułkowych, niekiedy z dodatkiem surowców zasobnych w Fe₂O₃ (portlandzkie cemeny żelaziste). Białe ich odmiany produkuje się z podobnych surowców, jednak wyróżniających się małą zawartością Fe₂O₃ i innych tlenków barwiących. Kopalnią najbliższą potrzebom technologii cementów portlandzkich, są margle wapieniste nie zawierające skupień pirytu, krzemionki itp., których skład chemiczny mieści się w granicach:

CaO	42,0-45,0%	MgO	0,1- 1,5%
SiO ₂	12,0-15,0%	P ₂ O ₅ maksimum	1,0%
Al ₂ O ₃	3,0- 6,0%	SO ₃ maksimum	1,0%
Fe ₂ O ₃	2,0- 4,0%	Strata prażenia	33,1-35,7%
Na ₂ O + K ₂ O	0,2- 0,8%		

Tab. 194. Wapno (PN-86/B-30020)

Wymagania	Rodzaj wapna									
	niegaszone w kawałkach				niegaszone mielone				sucho gaszone (hydratyzowane)	
	eks- tra	01	02	03	eks- tra	01	02	03	01	02
Zawartość:										
CaO min. %	94	91	88	85	94	91	88	85	70	68
MgO maks. %	0,6	0,6	1,5	2,0	0,6	0,6	1,5	2,0	3,0	
aktywnego CaO + MgO min. %	84	82	80	75	84	82	80	75	64	
wilgoci maks. %										3,0
Wielkość ziarn mm	30–180									
Przesiew przez sito:										
30 mm maks. %	10									
Odsiew na sicie:										
1 mm							0			0
0,2 mm maks. %										2
0,09 mm maks. %							20			10

Z punktu widzenia zawartości CaCO₃ surowce cementowe bywają dzielone na grupy. Ich charakterystykę podaje tabela 195.

Tab. 195. Ogólna klasyfikacja surowców cementowych (W. Cieśliński i in. 1979)

Nazwa surowca	Zawartość CaCO ₃ % wag.	Nazwa grupy surowców
Wapień wysoki	100–95	surowce wysokie
Wapień marglisty	95–90	
Margiel wapnisty	90–80	
Margiel naturalny	80–75	surowce średnie
Margiel	75–40	
Margiel ilasty	40–15	
II marglisty	15–5	surowce niskie
II	5–0	

Klinkier cementowy jest produkowany na ogół z co najmniej dwuskładnikowego zestawu surowcowego. Tylko określone odmiany margli mają skład chemiczny umożliwiający stosowanie nadawy jednoskładnikowej; nie występują one w Polsce w ilościach umożliwiających zorganizowanie przemysłowego wydobycia na skalę wymaganą przez cementownię. Produkcja cementu portlandzkiego opiera się zazwyczaj na kopalniach pochodzących ze złoża, które dostarcza surowca podstawowego, tj. decydującego pod względem ilościowym. Złoża skał wapiennych wykazują różnice w jakości kopaliny w przestrzeni i dlatego ich eksploatacja powinna być tak zorganizowana, aby urobek nie wykazywał większej zmienności składu chemicznego. Przemysł cementowy wykorzystuje najdrobniejsze sortymenty

kamienia wapiennego odpowiadające klasie 5 wyróżnionej przez normę BN-88/6715-03 (tab. 193).

Skład mieszaniny surowcowej koryguje się dodatkami surowców niskich, wysokich lub specjalnych, np. zasobnych w Fe_2O_3 . Rzecz prosta, że korzystne jest, aby surowiec podstawowy miał skład chemiczny możliwie zbliżony do składu mieszaniny surowcowej. Za szkodliwe składniki uważa się MgO , S i SO_3 , alkalia, SiO_2 (buły krzemienne, piasek itp.), P_2O_5 i Mn_2O_3 w ilościach przekraczających wartości podane w tabeli 196.

Tab. 196. Składniki szkodliwe w wapiennych surowcach cementowych

Składnik	Największa dopuszczalna zawartość % wag.	Uwagi
MgO	5	zawartość w klinkierze cementowym w mieszaninie surowcowej w mieszaninie może występować jako piasek kwarcowy, obecność kongrecji (buł) krzemiennych niedopuszczalna
SO_3	1	
SiO_2	20	
P_2O_5	1	w mieszaninie surowcowej niekorzystny wpływ na barwę cementu
Mn_2O_3	1	

Przydatność surowca cementowego oraz skład mieszaniny surowcowej określa się na podstawie *modułów (współczynników)* otrzymanych z przeliczenia analiz chemicznych. Najczęściej stosowane są:

moduł krzemianowy (krzemowy) MK = _____

moduł glinowy MG = _____

moduł nasycenia, który w uproszczonej formie przyjmuje postać:

MN = _____

Interesującą ogólną charakterystykę krajowej bazy surowcowej przemysłu cementowego opracował J. Sulikowski (1953). Ze względu na odmienny charakter surowców wapiennych wyróżniono grupy ich złóż, przy czym zagadnienie to zostało naświetlone za pomocą modułu krzemianowego (krzemowego) i glinowego stosując metodę graficzną S. Solacolu. Polega ona na tym, że w prostokątnym układzie współrzędnych na osi odciętych odkłada się wartości modułu glinowego, a na osi rzędnych – modułu krzemianowego. Podstawowy wykres zawiera pięć pól, wyznaczonych odpowiednimi wartościami granicznymi modułów odmian cementów portlandzkich. Po naniesieniu na ten wykres modułów charakteryzujących krajowe surowce cementowe otrzymano sześć pól. Na tej podstawie można w następujący sposób ocenić wartość tych surowców:

1. Margle kredowe okolic Opola charakteryzują się wysokim modułem glinowym (2,0-3,0). Moduł krzemianowy utrzymuje się natomiast w granicach 1,90-2,35. Odpowiadają one normalnym cementom portlandzkim.

2. Wapienie triasowe okolic Chrzanowa i Będzina mają mniejszy moduł glinowy (1,20-1,65). Cementy otrzymane z tych surowców są bardziej żelaziste.

3. Wapienie Jury Krakowskiej mają moduł glinowy zbliżony do wapieni triasowych (II), od których różnią się wyższym modułem krzemianowym. Kwalifikuje je to do produkcji cementów o własnościach na pograniczu portlandzkich cementów żelazistych, wysokokrzemowych i zwykłych.

4. Wapienie górnourajskie okolic Radomia (Wierzbica i in.).

5. Wapienie i margle cieszyńskie są surowcami o własnościach pośrednich między marglami kredowymi okolic Opola (I) i wapieniami triasowymi okolic Chrzanowa i Będzina (II).

6. Kreda lubelska (okolice Rejowca) należy do surowców nadających się do produkcji portlandzkich cementów wysokokrzemowych.

Do zestawu surowcowego klinkieru portlandzkiego wprowadzane są nie tylko odpowiednio dobrane surowce mineralne lecz również odpady przemysłowe (np. popioły z węgla itp.). Często w cementownictwie używane są niskokaloryczne miały węglowe, zasobne w substancje ilaste i inne. W związku z tym ostatecznym kryterium doboru surowców jest wymagany skład klinkieru, do którego wchodzi składniki wprowadzane w zestawie surowcowym za wyjątkiem lotnych w warunkach panujących w czasie jego wypalania, np. H_2O , CO_2 , SO_3 , także K_2SO_4 . Drastycznie ograniczana jest zawartość MgO . W lepszych surowcach nie powinna przekraczać 4,5% $MgCO_3$, w gorszych dopuszcza się 6,0%.

Surowce powinny być dostarczane w stania rozdrobionym, zwykle 0-20 lub 0-50 mm. Warunek ten dotyczy dostawców innych, poza łomem cementowni. Ten ostatni dostarcza niesort górniczy, który zawiera ziarna różnej wielkości od mialu po wielkie bryły. Wymaga on wstępnego kruszenia w cementowni.

Do produkcji cementów glinowych (boksytowych) używa się czystych odmian wapieni. Dopuszcza się w nich zawartość $<1,5\%$ SiO_2 oraz do 1% P_2O_5 i TiO_2 . Korzystna jest natomiast zasobność surowca w Al_2O_3 . Czyste odmiany wapieni wydobywanych w Polsce zawierają na ogół znacznie mniejsze ilości tych domieszek.

Technologia produkcji cementów stwarza możliwość regulowania składu chemicznego drogą doboru kilku surowców, ich zmieleniem i homogenizacją wsadu. Na jakość cementu wpływa też wybitnie sposób wypalania i mielenia klinkieru. Zależność między jakością surowców a własnościami wyprodukowanego z nich cementu jest złożona. Musi więc istnieć ścisła współpraca między geologami i petrografami badającymi złoża kopalin cementowych a technologami, których rozwiązania stanowią o ich przydatności.

Przemysł materiałów ogniotrwałych jest zainteresowany wykorzystaniem wapieni do produkcji wapiennych wyrobów ogniotrwałych. Skały te były stosowane jako budulec pieców hutniczych już w ubiegłych wiekach; ogniotrwałe własności CaO znane są bowiem od dawna. Podstawowa przyczyna ograniczająca zastosowanie tego tlenku jako materiału ogniotrwałego tkwiła w jego szczególnie dużej skłonności do hydratacji. Dalszym istotnym mankamentem, który dotychczas ograniczał możliwość zastosowania tlenku wapnia jako materiału ogniotrwałego, zwłaszcza w metalurgii żelaza, jest mała jego odporność na działanie tlenku żelaza. W wyniku reakcji CaO i FeO powstaje bowiem łatwo topliwy ferryt dwuwapniowy. Mankamenty te zostały usunięte w technologii produkcji wyrobów wapienno-koksowych (np. Calcar P). Wytwarza się je z surowców wapiennych wypalanych zaledwie w 1200-1300°C a więc z pominięciem procesu spiekania. Dodatek $CaCl_2$ (lub innej soli) do wyjściowej masy powoduje, że mimo utraty przez ziarna węglanu około połowy masy w wyniku dekarbonizacji otrzymuje się produkt nie wykazujący skurczliwości nawet w znacznie niższych temperaturach i mający po impregnacji smołą oraz jej skoksowaniu dobre własności technologiczne.

W **hutnictwie** węglanowe surowce wapienowe znajdują zastosowanie jako topniki wielkopiecowe. Mogą tu być wykorzystywane wapienie i ich odmiany dolomitowe. Wartość kamienia wapiennego stosowanego jako topnik zależy od zawartości $CaCO_3$ i $MgCO_3$. Obecność innych składników, z wyjątkiem Fe i Mn , jest niepożądana. Dotyczy to zwłaszcza SiO_2 i Al_2O_3 , do stopienia których trzeba użyć około 1,8 razy więcej CaO . Najlepsze gatunki topników

wielkopieczowych, które powinny odznaczać się dużą wytrzymałością mechaniczną na uderzenie i ściskanie, zawierają niespełna 1% ($\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$). Zwykle zawartość ta jest znacznie większa. Jest to szczególnie ważne zagadnienie gospodarcze, gdyż nasze hutnictwo żelaza, nie mając oparcia o krajowe rudy, musi w większym stopniu zwracać uwagę na topniki, których jakość wpływa na ekonomikę procesu wielkopieczowego. Wskazane jest stosowanie surowców wapiennych lub dolomitów zasobnych w Fe. Dolomity ankerytowe zawierają 5-10%, a lokalnie nawet więcej Fe_2O_3 . Wpływa to korzystnie na bilans żelaza w procesie wielkopieczowym. W łęczyckich złożach rud żelaza obecne są muszlowce syderytowe, tj. wapienne zlepy muszlowe scementowane syderitem, w których zawartość Fe dochodzi do 20%. Kryteria jakości kamienia wapiennego przeznaczonego dla przemysłu hutniczego przewidują, że sumaryczna zawartość SiO_2 i składników nierozpuszczalnych w HCl nie może przekraczać 2% wag. (tab. 193).

Zbliżone wymagania stawia stalownictwo, które korzysta z wapna palonego. Kamień wapienny do jego produkcji musi odpowiadać wymaganiom podanym dla klasy 1 w tabeli 193. Wapno hutnicze powinno opornie lasować się i dlatego wypala się je w wyższej temperaturze niż wapno budowlane, którego zaletą jest podatność na reagowanie z wodą.

Wapnienie znajdują również zastosowanie jako topniki w hutnictwie miedzi i niklu oraz przy produkcji Al_2O_3 z boksytów. Użytkownicy ci żądają dostawy surowca możliwie zasobnego w CaCO_3 , zbliżonego cechami do kamienia wapiennego dla przemysłu chemicznego (produkcja karbidu) Ponieważ ich zapotrzebowanie nie jest duże, przeto istnieje u nas możliwość zaspokojenia tych specyficznych wymagań.

Przemysł chemiczny użytkuje duże ilości wapieni i skał pokrewnych do produkcji karbidu, sody, saletry wapniowej i saletrzaka. Jest to podstawowy surowiec tych ważnych gałęzi przemysłu. Kamień wapienny używany do produkcji wapna palonego stosowanego do wytwarzania karbidu powinien zawierać bardzo mało MgO.

Przemysł sodowy stosuje kamień wapienny odpowiadający klasie 2 wyróżnianej przez normę BN-88/6715-03. Jego wymaganiom czynią zadość wapienie jurajskie okolic Krakowa (Zakrzówek), także eksploatowane na Kujawach.

Przemysł cukrowniczy wykorzystuje wapno palone i CO_2 do oczyszczania soku buraczanego. Niektóre cukrownie podejmują, poza kampanią cukrowniczą, produkcję wapna budowlanego. Ich urządzenia techniczne są przystosowane do kamienia wapiennego o wielkości brył 80-220 mm, przy czym ilość ziarn mniejszych nie może przekraczać 10%, a brył większych – 5%. Wymaganie są zbliżone do kryteriów kwalifikujących surowiec, z którego produkowane jest wapno palone dla budownictwa. Zaopatrzenie tego przemysłu nie stwarza więc w naszych warunkach złożowych szczególnych trudności.

Przemysł celulozowy i papierniczy używa kamienia wapiennego do produkcji celulozy metodą siarczynową w celu wytwarzania kwaśnego siarczynu wapniowego oraz do zobojętniania ługów posiarczynowych. Używa też wapna palonego do gotowania szmat i zmiękczenia wody. Wapno przeznaczone do tych celów powinno zawierać co najmniej 85% CaCO_3 i nie więcej niż 0,20% Fe_2O_3 .

Górnictwo węgla kamiennego używa mączki kamiennej do zwalczania wybuchów pyłu węglowego. Wymagania dotyczące składu surowca podaje tabela 197. Zawarte w niej liczby wykazują, że do tego celu mogą być spożytkowane drobne sortymenty kamienia wapiennego przeznaczonego dla przemysłu chemicznego i niektóre inne. Mączka powinna być tak rozdrobniona, aby bez reszty przechodziła przez sito 1 mm, a na sicie 0,075 mm nie może pozostawać więcej niż 50%. Pyły wapienne produkowane są w dwóch gatunkach: zwykle i wodoodporne, do których wprowadzane bywają dodatki organiczne.

Amerykańska norma ASTM C 737-73 (1978) przewiduje wykorzystywanie w kopalniach węgla pyłów wapiennych nie zawierających więcej niż: 0,5% wilgoci, 5,0% składników palnych i 4,0% SiO_2 . Na sicie 850 μm niedopuszczalna jest pozostałość, a na sicie 75 μm powinno pozostawać przynajmniej 70%.

Tab. 197. Pyły wapienne do zapobiegania wybuchom pyłów węglowych w kopalniach węgla kamiennego (BN-75/6791-08)

Wymagania		Pył	
		zwykły	wodoodporny
Uziarnienie:			
przesiew przez sito 1 mm	%	100	100
0,075 mm	min. %	50	50
Zawartość:			
CaCO ₃ + MgCO ₃	min. %	92	92
Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃	maks. %	3	3
SiO ₂ (wolna krzemionka)	maks. %	5	5
As, Sb, Pb		niedopuszczalna	
wolnych alkaliów		niedopuszczalna	
składników palnych	maks. %	0,8	1,0
Wodoodporność pyłu		dobra	dobra
Lotność pyłu po składowaniu:			
przez 7 dni		dobra	
21 dni			dobra

Hodowla zwierząt (patrz także: kreda, str. 224). ASTM C 706-72 (1976) przewiduje możliwość użycia węglanu wapnia, wapienia i wapienia dolomitycznego lub wapienia magnezowego jako składnika pożywienia zwierząt (tab. 198).

Tab. 198. Zawartość głównych składników w węglanie wapnia i w wapieniach używanych jako dodatki paszowe dla zwierząt (ASTM C 706-72/1976)

Surowiec	Zawartość w % wag.		
	CaO min.	MgO	wilgoć
		maks.	
CaCO ₃ syntetyczny	38	1,0	0,5
Wapień	33		0,5
Wapień dolomityczny		10,0	0,5

Rolnictwo stosuje rozdrobnione skały wapienne i produkty uzyskiwane przez ich wypalanie do nawożenia gleb (odkwaszanie). Istnieje tendencja aby do tego celu wykorzystać wszystkie drobnoziarniste sortymenty urobku wapiennego nieprzydatne do innych celów, także miały oddzielane przy wypalaniu wapna budowlanego czy innego oraz zasobne w CaO produkty pokarbidowe i posodowe (tzw. kreda posodowa i in.) (tab. 199). Wymagania dotyczące zawartości składników szkodliwych i stopnia przemiału podaje tabela 200. Dopiero w ostatnich 30 latach okazało się, że rolnictwo może z pożytkiem wykorzystywać rozmaite produkty odpadowe zasobne w CaO lub CaCO₃. Znalazło to wyraz w normie PN-74/C-87007.01 (tab. 199) i w innych z nią związanych. Korzystne jest to z punktu widzenia oszczędności energii zużywanej do mielenia wapieni i ochrony środowiska naturalnego wskutek zmniejszenia ilości odpadów kierowanych na zwałowiska.

Budownictwo wykorzystuje wapienie w postaci bloków czy płyt i kamienia łamanego oraz kruszywa do betonów. Do celów tych przydatne są odmiany wapieni nie zawierające większej ilości minerałów ilastych oraz mrozo odporne. Kruszywo lekkie do betonu (węglanoporyt) może być produkowane z wapieni, których gęstość pozorna jest mniejsza niż 1,8 g/cm³, nasiąkliwość nie przekracza 30% obj., porowatość <45% obj., a wytrzymałość na

Tab. 199. Wapienne nawozy mineralne (PN-74/C-87007.01)

Rodzaj nawozu	Symbol	Nazwa	Składnik podstawowy	Określenie
Nawozy tlenkowe	01	80% CaO	CaO	wapno palone
	02	70% CaO		
	03	60% CaO		
	04	50% CaO		mieszanka wapienia i wapna palonego
Nawozy węglanowe	02	zwyczajny 45% CaO	CaCO ₃	wapień (wapniak)
	03	kredowy 45% CaO		kreda naturalna sucha
	04	posodowy 50% CaO		odpad z produkcji sody – suchy
	05	pokekowy 35% CaO		odpad z produkcji kwasu siarkowego z keku
	06	posodowy 40% CaO		odpad z produkcji sody – wilgotny
	07	pocelulozowy 40% CaO		odpad z produkcji celulozy i papieru
	08	poftotacyjny siarkowy 40% CaO		odpad z flotacji siarki
	09	kredowy 40% CaO		kreda naturalna jeziorna lub łąkowa – wilgotna

Tab. 200. Wymagania dotyczące składu chemicznego i składu ziarnowego nawozów wapienych (PN-74/C-87007.04 i 05)

Wymagania	Nawozy tlenkowe				Nawozy węglanowe								
	01	02	03	04	02	03	04	05	06	07	08	09	
Zasadowość ogólna przeliczona na CaO min. %	80	70	60	50	45	45	50	35	40				
Zawartość:													
Cl maks. %							2,5		5,0	5,0			
S maks. %								2,0		1,5	1,5		
Wilgotność maks. %				5,0	5,0	10,0	15,0	10,0	40	25	25	50 ¹	
Odsiew na sicie:													
0,32 mm maks. %				50	50								
2 mm maks. %	25	25	20	10	5/2 ²	20	0						

¹ Zawartość wody w kredzie jeziornej z poszczególnych kopalń określają normy zakładowe.

² Wapienie jurajskie i kredowe – 5%; wapienie dewońskie i triasowe – 2%.

ściskanie w stanie nasycenia wodą >5 MPa. Wymagania dla węglanoporytu z wapieni lekkich podaje tabela 201. Przykładowo można wskazać, że wapienie lekkie odpowiadające tym wymaganiom są znane w Polsce z okolic Pińczowa – wapień pińczowski o gęstości pozornej 1,66-1,78; znane są też wapienie z Janikowa i Kars w województwie tarnobrzeskim oraz używane w budownictwie wapienie z Kazimierza nad Wisłą. Niektóre ich odmiany mają gęstość

pozorną 1,38-1,48. Dają kruszywo lekkie o wytrzymałości na ściskanie w stanie nasyconym wodą 6,0-16,8 MPa (Janików, Karsy) lub 13,7-23,5 MPa (okolice Kazimierza nad Wisłą). Wszystkie wykazują dość dobrą odporność na działanie mrozu.

Tab. 201. Węglanoporyt z wapieni lekkich PN-86/8-23006

Zawartość, %		Gatunek	
		1	2
Siarka (S)	maks.	0,5	1,0
Pył mineralny	maks.	5,0	5,0
Zanieczyszczenia obce	maks.	0,5	1,0
Ziarna nieforemne	maks.	20,0	30,0

Inne zastosowania. Podany przegląd zastosowań oraz kryteriów jakości, jakkolwiek szeroki, nie wyczerpuje zakresu praktycznego wykorzystania węglanowych surowców wapienych. Znajdują jeszcze wiele innych, na ogół ilościowo mniejszych zastosowań.

Przy omawianiu cech surowców wapiennych dla przemysłu cementowego, dla celów rolniczych, nawozowych i niektórych innych zaznaczono, że korzystne jest aby urobek był podatny na mielenie. W innych przypadkach, np. przy produkcji mączek wapiennych dla przemysłu szklarskiego korzystniejsze są twardsze odmiany skał wapiennych (marmury, wapień przekrystalizowane). Chodzi tu bowiem o zmniejszenie ilości pyłu w produkcji. Drobnio zmielonem białe i barwne odmiany marmurów i wapieni przekrystalizowanych, lub przynajmniej silnie zdiagenezowanych są wykorzystywane do produkcji kamieni sztucznych (terazzo, litozyt itp.). Niezbędne tu są różne klasy ziarnowe miałów o wielkości ziarn <10 mm, przeważnie 2-6 mm. Kruszywa grubsze litych skał wapiennych są wykorzystywane do wytwarzania betonu. Możliwe jest tu użycie materiału o uziarnieniu do 80 mm rozsortowanego według wielkości ziarn zgodnie z wymogami technologii betonu. Grube kruszywa, uzyskiwane ze skał wapiennych o dużej wytrzymałości na ściskanie i mrozoodporności, stanowią materiał drogowy i do budowy nawierzchni kolejowych. Łamany kamień wapienny o korzystnych cechach wytrzymałościowych jest wykorzystywany też w budownictwie.

Wobec ogromu zasobów i różnorodności węglanowych skał wapiennych, występujących w złożach polskich, problem ich zagospodarowania polega na wyborze najdogodniej położonych złóż i kompleksowym wykorzystaniu zasobów, a także prawidłowej przeróbce mechanicznej urobku. W przypadku kopalni, wykorzystywanych dla budownictwa w formie kamieni i płyt kształtowanych, ich jakości zagraża urabianie metodami strzałowymi. Eksplozje materiałów wybuchowych powodują bowiem nie tylko zluźnienie skał na bryły różnej wielkości, ale również trudnodostrzegalne ich spękania, które bywają przyczyną przyspieszonego zniszczenia pod wpływem wilgoci i mrozu. Energicznie prowadzona eksploatacja złóż takich kamieni budowlanych degraduje ich przydatność technologiczną.

Kreda

Kreda pisząca (naturalna, rodzima) jest to skała, której istotnym składnikiem są azurowe szkieleciki drobnych organizmów wielkości rzędu 0,001 mm. Ponadto zawiera domieszki ziarn kwarcu, glaukonitu, minerałów ilastych; bywają w niej także obecne buły krzemienne. Jest to skała słabo zwięzła dająca się rozcierać w palcach, rozmakająca w wodzie. Czyste jej odmiany są od dawna używane do pisania na tablicach (kreda pisząca). W celu usunięcia domieszek przeprowadza się szlamowanie (kreda szlamowana), a następnie formowanie w sztabki (kreda tablicowa). Przyjmuje dodatek barwników (barwne kredy tablicowe, pastele). Najsubtelniejsze gatunki kredy są wykorzystywane przez przemysł farmaceutyczny, kosmetyczny, papierniczy,

gumowy, farb i lakierów, także do produkcji kitów i szpachlówek. Wielkość światowej produkcji kredy już przed I wojną światową przekroczyła 5 mln t/r., przy czym w latach dwudziestych przynajmniej połowę stanowiły gatunki szlamowane przystosowane do specyficznych wymagań różnych technologii.

Wielkie złoża kredy piszącej są eksploatowane na Rugii (Jasmund). Są znane również w innych krajach. Związane ze skałami wieku kredowego, który od tej skały wywodzi swoją nazwę. W Polsce jej złoża znajdują się w Kornicy i Mielniku nad Bugiem oraz w Chełmie Lubelskim. Udokumentowane zasoby geologiczne pierwszych dwóch złóż określono na 30 mln t. W 1985 r. uzyskano z nich 56 000 t surowców kredowych. Nie pokrywa to zapotrzebowania kraju.

W strefie nadbałtyckiej znane są liczne łatwo dostępne złoża wapieni jeziornych (p. str. 207), makroskopowo podobnych do kredy rugijskiej. Stąd też wywodzi się ich niemiecka nazwa Seekreide. Stanowią wartościowe surowce dla określonych celów, głównie na potrzeby rolnictwa i hodowli, ale o odmiennych cechach od kredy piszącej.

Po zakończeniu II wojny światowej w kilku ośrodkach Polski podjęto produkcję drobnej mączki wapiennej o składzie chemicznym zbliżonym do składu chemicznego kredy. Kształt i struktura ziarn tej mączki są jednak odmienne od analogicznych elementów kredy piszącej; ziarna te nie mają jej specyficznych cech. Mimo to wprowadzono tę kredę do użytkowania w wielu działach przemysłu. Norma polska PN-73/C-84070 legalizuje ten stan. Wyróżnia dwa rodzaje surowców określanych nazwą kreda: "W" – produkty przemiału wapieni, "K" – uzyskiwane w wyniku przemiału czy szlamowania kredy naturalnej i kredy jeziornej. Norma BN-74/6711-02 określa jakość kredy naturalnej w kawałkach, która stanowi surowiec do produkcji kredy technicznej, malarskiej i pastewnej. W zależności od zawartości wilgoci wyróżnia dwie jej klasy: A – do 16%, B – do 22%. Inne właściwości decydują o wyróżnieniu gatunków (tab. 202). W wyniku przeróbki kredy naturalnej, jeziornej i wapieni uzyskuje się kredę techniczną (tab. 203, 204).

Tab. 202. Kreda naturalna w kawałkach (BN-74/6711-02)

Zawartość		Gatunek	
		I	II
		% wag.	
CaCO ₃	min.	93,0	90,0
Substancji nierozpuszczalnych w 15% HCl	maks.	6,0	8,0
Fe ₂ O ₃ ¹	maks.	0,4	0,6
Cu ²	maks.		0,01
Mn ²	maks.	0,03	0,04
As ³	maks.		0,0001

¹W surowcu przeznaczonym na kredę pastewną do 2%.

²Obowiązuje tylko w surowcu na kredę techniczną.

³Obowiązuje tylko w surowcu na kredę pastewną.

Wymaganie stawiane kredzie malarskiej podaje tabela 205.

Jakość kredy pastewnej określają parametry podane w tabeli 206.

Podobnie do mielonych wapieni kreda jest stosowana jako nawóz mineralny (tab. 207).

Podobnie jak w Polsce tak i w wielu innych krajach (BENELUX, Francja, Stany Zjednoczone, Wlk. Brytania i in.) od dawna używane są substytuty kredy wytwarzane drogą dokładnego mielenia (do 350 mesh) czystych odmian skał wapiennych różnego pochodzenia. Produktem takim jest np. kreda paryska (*Pariserkreide* – niem.; *whiting* – ang.), która zawiera ponad 98% CaCO₃ i mniej niż 1,5% SiO₂ oraz 0,5% Al₂O₃ i Fe₂O₃. Podobny substytut w Szwecji jest określany nazwą kreda motele.

Tab. 203. Skład chemiczny kredy technicznej (PN-73/C-84070)

Wymagania		Rodzaj			
		W		K, Ksz (szlamowana)	
		gatunek			
		I	II	I	II
		% wag.			
Zawartość:					
CaCO ₃	min.	98,0	96,5	95,0	92,5
części nierozpuszczalnych w HCl	maks.	1,0	2,0	4,5	6,5
Fe ₂ O ₃	maks.	0,1	0,2	0,2	0,3
Cu	maks.	0,005		0,01	
Mn	maks.	0,01	0,02	0,03	0,04
pH wyciągu wodnego		9			
Liczba olejowa	maks.	25		30	

Tab. 204. Cechy fizyczne kredy technicznej (PN-73/C-84070)

Wymagania		Rodzaj					
		W, K				Ksz (szlamowana)	
		klasa					
		A	B	C	D	A	B
Wilgotność	maks. %	0,5		0,8		0,5	0,8
Zanieczyszczenia obce		niedopuszczalne					
Białość	min. %	70		55		70	55
Jasność	min. %	90		85		90	85
Gęstość	kg/m ³	2600 – 2800					
Gęstość nasypowa	kg/m ³	1100 – 1400				900	
Pozostałość na sicie:							
0,063 mm	maks. %	0,2	0,5	1,0	4,0	nie normuje się	
0,15 mm	maks. %	0	0	0,1			
Zawartość ziarn:							
< 10 μm	min. %					85	
< 20 μm	min. %						85

Tab. 205. Kreda malarska (BN-74/6711-03)

Wymagania		Rodzaj	
		M	F
Zawartość:			
CaCO ₃	min. %	92,0	89,0
części nierozpuszczalnych w HCl	maks. %	6,0	7,0
Fe ₂ O ₃	maks. %	0,6	0,6
Wilgotność	maks. %	2,0	10,0
Pozostałość na sicie 0,32 mm	maks. %	2,0	
Masa bloku	maks. kg	25	

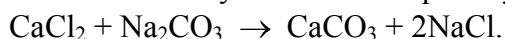
Tab. 206. Kreda pastewna (BN-84/9164-01)

Wymagania		Gatunek	
		I	II
		% wag.	
Zawartość:			
CaCO ₃	min.	92,0	92,0
części nierozpuszczalnych w 15% HCl	maks.	3,0	5,0
w tym piasku	maks.	1,0	2,5
Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃	maks.	2,0	2,0
As	maks.	0,0001	0,0004
Wilgotność	maks.	1,0	2,0
Pozostałość na sicie:			
0,3 mm	maks.	50	50
2 mm	maks.	1,0	1,0

Tab. 207. Węglanowe nawozy wapniowe (PN-74/C-87007-05)

Wymagania		Odmiany		
		02	03	09
		% wag.		
Zawartość:				
CaO	min.	45,0	45,0	40,0
wilgotność	maks.	5,0	10,0	30,0
Pozostałość na sicie:				
0,32 mm	maks.	50,0	nie normuje się	
2,00 mm	maks.		20,0	nie normuje się
– wapienie jurajskie i kredowe		5,0		
– wapienie dewońskie i triasowe		2,0		

Coraz szersze zastosowanie zyskuje kreda strącana (strącany węglan wapniowy) otrzymywana w wyniku wytrącania CaCO₃ z wodnych roztworów soli wapniowych. Najstarszą metodą jej produkcji jest metoda saturacji. Polega na wypaleniu wysokiej jakości kamienia wapiennego, rozpuszczeniu otrzymanego CaO w wodzie i nasycaniu tego roztworu CO₂ aż do jego zubożenia. Doborem parametrów chemicznych i fizycznych można regulować wielkość ziarn produktu i jego ciężar nasypowy (0,26-0,75 g/cm³). Wytrącony CaCO₃ oddziela się od roztworu drogą wirowania, suszy i rozdrabnia (tab. 208). Kredę strącaną można otrzymać również działaniem sody na chlorek wapniowy:



Produkt wymaga dokładnego przemycia celem uwolnienia od domieszki NaCl. Możliwa jest też jej produkcja drogą kaustyfikacji Ca(OH)₂ i Na₂CO₃.

Producenci wysokich gatunków kredy strącanej wprowadzają ją na rynek pod nazwami zastrzeżonymi, np. Social L (Austria), Neowit (RFN), Calcene NC (USA). W Polsce strącany węglan wapniowy wytwarzany jest przez Inowrocławskie Zakłady Sodowe w Mątwach. Kreda strącana jest hydrofilna. Własności hydrofobowe uzyskuje przez powlekanie woskami, olejami roślinnymi i innymi substancjami organicznymi. Operacja ta korzystnie kształtuje jej własności z punktu widzenia użycia jako napełniacza do mieszanek gumowych. Produkt taki jest również wytwarzany w Mątwach.

Tab. 208. Syntetyczny węgiel wapniowy (kreda strącana) (BN-86/6016-05/02)

Wymagania	Rodzaje					
	zwykłe			aktywowane		
	gatunki					
	ekstra	1	2	ekstra	1	2
Zawartość:						
CaCO ₃ + MgCO ₃ w przeliczeniu na						
CaCO ₃ min. %	98	97	96	97	96	95
Fe ³⁺ maks. %	0,2	0,2	0,3	0,2	0,2	0,3
SO ₄ ²⁺ maks. %	0,5	0,5	0,6	0,5	0,5	0,6
Cu maks. %	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
Mn maks. %	0,01	0,02	0,02	0,01	0,02	0,02
Wilgoć maks. %	0,3	0,4	0,8	0,4	0,5	0,8
pH zawiesiny wodnej	8–10	8–11	8–11	8–10	8–10	8–11
gęstość nasypowa maks. kg/m ³	700	700	700	700	700	700
Odsiew na sicie 0,063 mm maks. %	0,05	0,2	0,5	0,05	0,2	0,3

Opóźnienie w rozwoju produkcji strącanego węgla wapniowego stało się przyczyną importu dużych jego ilości, a to pociągnęło za sobą sytuację kryzysową m.in. w produkcji pasty do zębów na początku lat 1980.

Cena strącanego węgla wapniowego (kredy strącanej) na rynku brytyjskim w 1981 r. kształtowała się w zależności od gatunku na poziomie 20-28 GBP/t.

Siarczanowe surowce wapniowe

Istotnymi składnikami wapniowych surowców siarczanowych są: anhydryt i gips. Tymi samymi nazwami określa się skały zasobne w te minerały; w skałach anhydrytowych bywa obecny gips w zmiennych ilościach.

Anhydryt – CaSO₄. Układ rombowy, Tw 3,5 wyraźnie większa od gipsu (cecha rozpoznawcza), G 2,9-3,0. Teoretycznie zawiera 41,19% CaO i 58,81% SO₃. W warunkach naturalnych ulega działaniu wody i przechodzi w gips CaSO₄·2H₂O. Krystalizuje z roztworów wodnych w temperaturach wyższych niż gips. Pojawia się wśród produktów hydrotermalnych niskich temperatur, także ekshalacji wulkanicznych. Wielkie jego ilości krystalizują w trakcie ewaporacji wody morskiej po utworzeniu się skał wapiennych i dolomitowych, a przed krystalizacją soli kamiennej, której towarzyszy w mniejszych ilościach.

Gips – CaSO₄·2H₂O. Układ jednoskośny, kryształy tabliczkowe. Częste są bliźniaki podwójne (jaskółcze ogony). Osiągają wielkość kilku metrów, np. w Gorysławicach koło Wiślicy. Zupełnie czysta, makrokryształiczna odmiana gipsu nosi nazwę selenit. Najczęściej występuje jako składnik, niekiedy dominujący lub niemal wyłączny, skał ziarnistych, zbitych lub łupkowych (skały gipsowe).

Łupliwość doskonała. Tw 1,5-2,0, G 2,32. Teoretycznie zawiera 32,57% CaO, 46,50% SO₃ i 20,93% H₂O; domieszki BaSO₄, CaCO₃, substancji bitumicznych i inne. W 128°C ulega częściowej dehydratacji, przechodzi w półwodzian, który zarobiony wodą szybko przekształca się w CaSO₄·2H₂O okazując wybitną zdolność do wiązania innych ciał stałych i uzyskując pokaźną wytrzymałość. Proces ten znany był starożytnym. Jest to najdawniej używany budowlany materiał wiążący, gdyż był możliwy do uzyskania w piecach opalanych drewnem. Gips prażony zastosowano już do budowy piramid, wielu budowli starogreckich i

starorzymskich. W Polsce był wykorzystywany już w IX-XI w. m.in. przy wznoszeniu budowli sakralnych, np. kolegiaty w Wiślicy, zamku i katedry na Wawelu. Tworzy się w wielkich ilościach jako produkt ewaporacji wód morskich w niższych temperaturach. Powstaje także w wyniku hydratacji anhydrytu. Główny, niekiedy niemal wyłączny składnik skał gipsowych. Wraz z anhydrytem tworzy skały anhydrytowo-gipsowe. Pod wpływem bakterii i przy udziale mikroorganizmów w strefie wietrzenia ulega przeobrażeniu w siarkę rodzimą i kalcyt.

Skały gipsowe, anhydrytowe i anhydrytowo-gipsowe (gipsowce, anhydrytowce)

Są to produkty krystalizacji siarczanu wapnia z wody morskiej. Powstanie anhydrytu lub gipsu zależy od stężenia roztworu i jego temperatury. W niższych temperaturach powstaje gips, a w wyższych anhydryt. W strefie hipergenicznej anhydryt ulega hydratacji i przekształca się w gips. Wskutek tego tworzą się poanhydrytowe skały gipsowe i mieszane skały anhydrytowo-gipsowe. Pod wpływem ciśnienia i temperatury zanika gips, a skały zbudowane z niego przechodzą w anhydrytowe. W szczególnych warunkach geologicznych – przy współdziałaniu bituminów i mikroorganizmów – skały gipsowe ulegają przeobrażeniu w wapienie siarkonośne, a koncentracja drobnych domieszek Sr i Ba może doprowadzić do powstania skupień celestynu SrSO_4 , np. znanych w Piasecznie koło Tarnobrzega, i barytu BaSO_4 . Skały gipsowe i anhydrytowe bywają utworami niemal jednorodnymi. Ich zawartość często przekracza 90%, osiągając 99%. Domieszkami są: kwarc, kalcyt, dolomit, celestyn, baryt, minerały ilaste, wodorotlenki żelaza oraz substancje bitumiczne.

W zależności od wielkości ziarn wyróżnia się drobnoziarniste odmiany skał gipsowych (alabastry) i anhydrytowych (vulpinity), które są kamieniami dekoracyjnymi i rzeźbiarskimi. Alabastry bywają wykorzystywane do produkcji specjalnych gatunków gipsu prażonego. Skały gipsowe wyróżniają się niekiedy wielkością osobników, które mogą w nich sięgać nawet 4 m długości, np. w Gorzysławicach koło Wiślicy, a zwykle mają rozmiary rzędu 30-60 cm. Niektóre drobnoziarniste odmiany skał gipsowych okazują warstwowanie podkreślone obecnością domieszek minerałów ilastych lub kalcytu. Są to gipsy łupkowe.

Skały gipsowe są szarawe, żółtawe lub brunatnawe od domieszek bituminów i wodorotlenków żelaza. Potarte lub rozkruszone wydają woń bitumiczną. Anhydrytowce są szarawe, niebieskawe lub brunatnawe. Zwykle drobno- i średnioziarniste.

Skały gipsowe i anhydrytowe powstają w wyniku ewaporacji wody morskiej, zwłaszcza w lagunach, także wód jezior siarczanowych. Towarzyszą im skały ilaste, mułkowe, ponadto dolomity. Tworzą pokłady i soczewy o miąższości sięgającej kilkudziesięciu metrów.

Siarczanowe surowce wapniowe są wykorzystywane głównie do produkcji budowlanych materiałów wiążących (gips prażony, gips modelowy, cement gipsowy i in.) oraz jako dodatek do cementu portlandzkiego, regulujący czas jego wiązania. Na obszarach pozbawionych złóż siarki rodzimej i pirytu skały anhydrytowe i pokrewne bywają używane do produkcji kwasu siarkowego, przy czym ubocznie uzyskuje się cement portlandzki. W Polsce technologia ta znalazła zastosowanie w zakładach chemicznych w Wizowie koło Bolesławca. Są one także wykorzystywane do produkcji siarczanu amonowego, farb i lakierów, w przemyśle papierniczym, rolnictwie itd. Wyjątkowe bogactwo naszych złóż siarczanowych kopalni wapniowych powoduje łatwość w zaspokajaniu potrzeb i wymagań odbiorców. Związane są one z utworami cechsztynu i miocenu.

Cechsztyń. Skały anhydrytowe występują na obszarach Niziu Polskiego, zajętych przez siarczanowe ewaporaty cechsztyńskie. W stosunkowo skąpej ilości odsłaniają się na powierzchni lub są obecne pod cienką pokrywą młodszych skał. Największe znaczenie ma złożo skał anhydrytowo-gipsowych eksploatowane w kopalni "Nowy Łąd" w Niwnicach koło Lwówka Śląskiego. Jest to wychodnia pokładu o grubości około 30 m. Surowiec jest przerabiany na gipsy

prażone sztukatorskie, modelowe i alabastrowe. Skały anhydrytowe tworzą wychodnie wzdłuż południowego brzegu depresji północnosudeckiej. Wielkie złoża skał anhydrytowych są udostępnione wyrobiskami dolnośląskich kopalń łupków miedzionośnych. Zasoby anhydrytu towarzyszącego rudom miedzi w kopalniach "Konrad" i "Lubichów" koło Bolesławca określono na 444 mln t. Zasoby udokumentowane trzech rozpoznanych na Dolnym Śląsku złóż skał anhydrytowych i anhydrytowo-gipsowych w Niwnicach i Nawojowie Śląskim (woj. jeleniogórskie) w 1985 r. wynosiły około 29,8 mln t; z tego w tym roku w kopalni "Nowy Łąd" w Niwnicach wydobyto 233 000 t przeznaczonych m.in. dla fabryki cementu i kwasu siarkowego w Wizowie.

Nad kujawskimi wysadami solnymi obecne są czapy gipsowe. Były wybierane w Wapnie koło Wągrowca, na niewielkich głębokościach występują w Inowrocławiu i w Górze. Ze względu na potrzebę ochrony niżej leżących złóż soli kamiennych oraz soli potasowo-magnezowych odstąpiono od ich eksploatacji.

Miocen. Skały gipsowe, siarkonośne wapienie pogipsowe, znane w okolicy Tarnobrzega, Staszowa, Szydłowa i z innych miejscowości, oraz skały anhydrytowe nawiercane bliżej brzegu karpackiego występują w jednym poziomie stratygraficznym (torton). Pokrywają duże obszary Przedgórze Karpackiego. Gipsy tortońskie znane są z licznych odsłoneń naturalnych w dolinie Nidy (Wiślica, Gorzysławice, Bogucice, Busko, Gartatowice i in.) oraz w okolicy Pińczowa i Proszowic (Posądzka, Biórków, Koniusza), także bardziej na południe w okolicy Łopuszki koło Przeworska. Ich grubość sięga 50 m, na ogół waha się w granicach 20-40 m. Profil w dolinie Nidy dzieli się wyraźnie na dwie części: w dolnej napotyka się duże kryształy gipsu sięgające 4 m wielkości i zwykle zbliżnione podobnie do jaskółczego ogona, natomiast w górnej pojawiają się zbite i łupkowe odmiany skał gipsowych. Znaczne ich części są objęte zjawiskami krasowymi. Zasoby tych wychodni oraz złóż płytko zalegających są oceniane liczbami sięgającymi miliardów ton. Dokładniej rozpoznano tylko część tych olbrzymich złóż. Są one przedmiotem eksploatacji przez Zakłady Gipsowe "Dolina Nidy"; były także wykorzystywane w Gartatowicach dla zakładów gipsowych w Jędrzejowie. Eksploatacja odkrywkowa.

Płaty skał gipsowych były wykorzystywane w okolicy Krakowa (Podgórze, Krzeszowice), na Górnym Śląsku (Czernica i Pszów koło Rybnika) a miąższy pokład gipsu w okolicy Kietrza i Dzierżysławia koło Głubczyc.

Zasoby siedmiu złóż skał gipsowych wydzielonych i rozpoznanych na obszarze doliny Nidy w 1985 r. określono na 188 mln t, z tego w Leszczach i Borkowie-Chwałowicach wydobyto 892 000 t z przeznaczeniem dla pobliskich zakładów gipsowych i cementowni. Nie eksploatuje się udostępnionego złoża Dzierżysław (woj. opolskie, koło granicy z CSRS) o zasobach 73 mln t, także małego złoża Siedliska (woj. rzeszowskie) o zasobach około 0,4 mln t, a więc odpowiadających skali przemysłu terenowego. Zasoby złoża alabastru w Łopuszce Wielkiej koło Przeworska wynoszą 130 000 t; jest on przydatny do obróbki na galanterię kamienną.

Wielkie zasoby złóż kopalni anhydrytowych i gipsowych w Polsce stwarzają możliwość rozwoju przemysłu gipsowego i poważnych oszczędności w zakresie zużycia energii do produkcji budowlanych materiałów wiążących. Wytworzenie gipsu prażonego wymaga znacznie mniejszego zużycia energii niż produkcja wapna, a zwłaszcza cementu. Możliwy jest też eksport wyrobów gipsowych.

Przeważna część urobku gipsowego jest przetwarzana na wyroby pochodne przez zakłady przemysłu gipsowego organizacyjnie związane z kopalniami odkrywkowymi. Ogólny pogląd na strukturę zużycia kamienia anhydrytowego i gipsowego oraz wyrobów gipsowych daje tabela 209.

Kamień gipsowy (gips surowy) jest w Polsce produkowany w czterech gatunkach określonych normą PN-65/B-01304:

Gatunek 1 – zawartość CaSO ₄ ·2H ₂ O	>90 %
2 – " "	90-80
3 – " "	80-70
4 – " "	70-55

W zależności od uziarnienia norma ta wyróżnia pięć odmian kamienia gipsowego: 0-20 mm, 20-50 mm, 50-150 mm, 0-150 mm, 0-300 mm.

Tab. 209. Struktura zużycia w Polsce siarczanowych surowców wapniowych i produktów ich przerobu

Produkt i odbiorca	Udział %
Kamień gipsowy i anhydrytowy	
przemysł cementowy (gipsowy)	16,1
przemysł chemiczny	9,0
rolnictwo	5,1
in.	0,2
Produkty gipsowe	
budownictwo	68,0
przemysł ceramiczny	1,2
służba zdrowia	0,2
in.	0,2

Przemysł gipsowych materiałów wiążących wykorzystuje w Polsce skały gipsowe pozyskiwane w sąsiedztwie zakładów gipsowych. Ich łomy są oddziałami surowcowymi tych zakładów. Istnieje więc pełna możliwość dostosowania jakości surowca do wymagań wynikających z technologii jego przerobu. Norma BN-87/6732-04 ustala, że w Polsce produkuje się sześć marek gipsu ceramicznego: GC-4, GC-5, GC-6, GC-7, GC-8 i GC-10 w trzech rodzajach zależnie od stopnia zmielenia: I – gruboziarnisty, którego pozostałość na sicie 0,2 mm wynosi do 10%; II – średnioziarnisty (pozostałość 0,5-0,7%) i III – drobnoziarnisty (pozostałość <0,1%). Dokładnie ustala ona specyficzne cechy fizyczno-technologiczne pozostawiając na uboczu sprawę składu chemicznego. Przewiduje następującą przydatność technologiczną:

GC-4, GC-5 – na formy odlewnicze i do prac modelarskich;

GC-5, GC-6, GC-7 – na formy tokarskie eksploatowane na formierskich liniach półautomatycznych;

GC-8, GC-10 – na formy tokarskie eksploatowane na formierskich liniach automatycznych.

Szczególne problemy stwarza technologia produkcji gipsów dla potrzeb chirurgii i dentystyki.

Przemysł cementowy zużywa duże ilości kamienia gipsowego. Nie stawia jednak szczególnych wymagań gdyż może wykorzystywać gatunki zawierające tylko ponad 70% CaSO₄·2H₂O o uziarnieniu 0-20 i 20-50 mm. W niektórych krajach użytkuje też złom form gipsowych.

Przemysł papierniczy stosuje drobno mielony gips jako wypełniacz niektórych gatunków papieru. Żąda się możliwie czystej białej barwy (zawartość Fe₂O₃ <0,08%) i wysokiego stopnia rozdrobnienia wielkość ziarn <50 μm).

Przemysł farb i lakierów używa gipsu i anhydrytu mielonego jako wypełniacza przyspieszającego wysychanie, a także jako czynnika rozjaśniającego barwę produktu. Przy wytwarzaniu niektórych farb anilinowych gips wprowadzany jest jako nośnik barwników

wytrączanych z roztworów. W tych przypadkach niezbędna jest zawartość siarczanu wapnia większa od 97%, wilgotność zaś nie może przekraczać 2%. Konieczny jest dokładny przemiał surowca tak, aby na sicie o 64 000 oczek/cm² nie pozostawało więcej niż 2% ziarn.

Rolnictwo stosuje drobno sproszkowany gips do nawożenia gleb oraz w celach rekultywacyjnych. Niektóre rośliny przyswajają zarówno CaO, jak i SO₃. Zazwyczaj wykorzystuje się do tych celów odpady pozostające przy urabianiu surowca dla przemysłu gipsowego. Obecność pewnej domieszki kalcytu lub minerałów ilastych nie jest szkodliwa.

Inne zastosowania. Drobnoziarnisty alabaster i vulpinit są kamieniami dekoracyjnymi i rzeźbiarskimi. W ZSRR niektóre odmiany skał gipsowych są używane w formie płyt do licowania fasad. Bardzo czyste odmiany kryształów gipsu wykorzystuje przemysł optyczny.

Tabela 210 podaje orientacyjne, niekompletne dane o produkcji gipsu w 1986 r. i o stanie zasobów złóż w tym czasie. Jej niedostatki wynikają z tego, że znaczna część krajów-producentów gipsu nie publikuje odpowiednich statystyk lub też łączy w nich dane o gipsie i anhydrycie. Mimo tych mankamentów zestawienie zawarte w tabeli 210 daje ogólną orientację o rozwoju produkcji gipsu w krajach uprzemysłowionych. W Stanach Zjednoczonych 75,1% gipsu zużywa się do produkcji materiałów budowlanych (gips prażony, płyty i inne wyroby gipsowe); 18,1% w przemyśle cementowym; 5,9% w rolnictwie, a resztę w innych gałęziach gospodarki. Cena gipsu łamanego (kamienia gipsowego) w Wielkiej Brytanii loco kopalnia zwyżkowała z 1,75-2,25 GBP/t w 1973 r. do 3,50-4,00 GBP/t w 1981 r.

Tab. 210. Światowa produkcja gipsu w 1986 r. (Minerals Yearbook 1987)

Świat Kraj	tys. t	Świat Kraj	tys. t
Świat	87 560	ZSRR	4 950
w tym:		Iran	4 800
USA	14 334	Meksyk	4 450
Kanada	8 530	Wielka Brytania	3 240
Chiny	6 530	Niemcy (bez b. NRD)	2 000
Japonia ¹	6 360	Polska	1 800
Francja	5 450	Indie	1 660
Hiszpania	5 400	Włochy	1 300

Krzemianowe surowce wapniowe

Krzemian jednowapniowy Ca₃[Si₃O₉]

Znane są trzy polimorfy substancji Ca₃[Si₃O₉]. W przyrodzie występuje trójskośny wollastonit-1T i jednoskośny wollastonit-2M (parawollastonit). Oba powyżej 1126°C przechodzą w trójskośną modyfikację wysokotemperaturową (pseudowollastonit) tworzącą osobniki pseudoheksagonalne. Kryształy włókniste, pręcikowe, niekiedy spłaszczone. Bliźniaki. Łupliwość doskonała. Tw 4,5-5,0. G 2,87-3,09. Białe, nieco zabarwione na jasne odcienie zielone, żółtawe, brunatnawe. Teoretycznie zawiera 51,71% SiO₂ i 48,29% CaO.

Rozpowszechniony minerał termicznie zmetamorfizowanych skał wapiennych; pojawia się na ich kontaktach z intruzjami kwaśnych skał magmowych. Znany z szeregu występowania w Polsce, np. ze skarnów i kontaktowo zmienionych wapieni Gębczyc (masyw strzebiński), w kontaktowych strefach innych masywów granitoidowych, także w wapieniach kontaktowo zmienionych w dolinie Szklarki koło Krzeszowic. Wystąpienia te dotychczas nie wzbudziły zainteresowania gospodarczego.

W ostatnich dziesiątkach lat szybko rozwija się produkcja koncentratów wollastonitu w Stanach Zjednoczonych (zwłaszcza w stanie Nowy Jork), ZSRR, Kanadzie, Meksyku, Finlandii (Paraisten Kalkki Oy), Indiach i innych krajach.

Wollastonit znajduje zastosowanie do produkcji specjalnych wyrobów ceramicznych i szklanych. Zaletą tej fazy jest bardzo mały współczynnik rozszerzalności cieplnej. Ograniczone możliwości produkcji ze złóż spowodowały przystąpienie do wytwarzania na drodze syntetycznej z kwarcu i surowców wapiennych. W ZSRR i na rynku amerykańskim znajdują się koncentraty wollastonitu o składzie przykładowo podanym w tabeli 211.

W styczniu 1981 r. za tonę mielonego do 200 mesh wollastonitu syntetycznego płacono CIF porty UK około 100 GBP/t.

Tab. 211. Surowce wollastonitowe ZSRR i Stanów Zjednoczonych (skład chemiczny, przykłady)

Składniki	ZSRR		USA	
	Wollastonit		Wollastonit (przykłady)	
	kausajski	daugarski	1	2
SiO ₂	50,26	49,22	50,90	50,20
CaO	46,53	47,18	46,90	46,10
Al ₂ O ₃	0,10	0,87	0,25	0,21
Fe ₂ O ₃	0,27	0,33	0,55	0,15
MnO	0,60	n.o.	0,10	n.o.
MgO	1,12	1,05	0,10	1,86
TiO ₂	n.o.	n.o.	0,05	n.o.
Alkalia	n.o.	0,20	n.o.	0,94
Strata prażenia	0,68	1,97	0,90	0,22

n.o. – nie oznaczono

Surowce magnezjowe – MgO

Surowce magnezjowe, których wyróżniającym składnikiem jest MgO, stanowią grupę surowców przemysłu materiałów ogniotrwałych (wyroby magnezytowe, forsterytowe, dolomitowe i in.), przemysłu budowlanych materiałów wiążących (magnezyt kaustyczny, cement Sorela), w mniejszym stopniu przemysłu szklarskiego, ceramicznego i chemicznego. Uwzględniony tu zostanie także chlorek magnezowy MgCl₂·6H₂O. Można je podzielić na trzy grupy:

- 1) węglanowe surowce magnezowe: magnezyty, dolomity i marmury dolomitowe;
- 2) krzemianowe surowce magnezowe: oliwiny, kordieryt (cordieryt), diopsyd, enstatyt, klinochlor, talk; dunit, serpentynity i skały talkowe;
- 3) chlorkowe surowce magnezowe.

Węglanowe surowce magnezowe

Magnezyt MgCO₃ Układ trygonalny

Izomorficzny z kalcytem, syderitem i innymi trygonalnymi węglanami bezwodnymi. Tworzy skupienia ziarniste (magnezyt krystaliczny) lub zbite (magnezyt zbity, skrytokrystaliczny), tj. bardzo drobnodziarniste. Tw 3,5-4,0. G 2,9-3,1. Teoretycznie zawiera 47,81% MgO i 52,19% CO₂, częste domieszki FeO. W szeregu izomorficznym magnezyt-syderyt (MgCO₃ – FeCO₃) wyróżnia się:

breunneryt	zawierający	5-30% FeCO ₃
mesytyt	"	30-50% FeCO ₃

pistomesyt	"	50-70% FeCO ₃
syderoplesyt	"	70-95% FeCO ₃

Zbite odmiany magnezytu na ogół nie zawierają domieszki żelaza; często obecny w nich jest opal lub inne minerały z grupy SiO₂. Krystaliczne odmiany magnezytu bywają poprzerastane dolomitami lub talkiem. Ich analizy wykazują skład odbiegający od teoretycznego. W 525°C magnezyt ulega dysocjacji termicznej z wydzieleniem CO₂ i przechodzi w peryklaz MgO, który stapia się w 2840°C. Ta własność kwalifikuje go jako surowiec przemysłu materiałów ogniotrwałych.

Złoża magnezytu krystalicznego są związane ze skałami dolomitowymi, łupkami talkowymi, i innymi. Są eksploatowane w ZSRR (np. Satka na Uralu), na Słowacji w okolicach Koszyc, (np. Lovinobana, Kokava, Jelsava, Lubenik), Austrii (np. Veitsch, Radenheim i in.), także w innych krajach. Niekiedy są to zarazem złoża talku, np. złożo w Kokawie dostarcza magnezytu krystalicznego i talku. Złoża magnezytu zbitego są związane z rozkładem krzemianów magnezu, np. oliwinów i powstaniem ich kosztem minerałów grupy serpentynu. Przeważnie występują wśród serpentynitów w postaci nieregularnych żył. Ta odmiana magnezytu jest eksploatowana w Korei, Chinach, Grecji (np. Eubea), Jugosławii i w innych krajach. W Polsce znane są złoża magnezytu zbitego, związane z masywami serpentynitowymi Dolnego Śląska. Występują tam cztery takie elementy geologiczne: w okolicy Sobótki oraz w masywach Gogołów-Jordanów, Szklar i Grochowej-Braszowice. O przeciętnym składzie chemicznym magnezytów dolnośląskich informuje tabela 212.

Tab. 212. Średni skład chemiczny magnezytów dolnośląskich (Z. Gajewski 1970)

Złożo	Zawartość, % wag.		
	MgO	SiO ₂	CaO
Wiry	44,97	4,74	1,49
Wiry – Gogołów	45,70	2,52	1,62
Wiry – Tapadła	45,40	3,26	1,27
Szklary	43,70	9,32	0,89
Braszowice	45,30	4,60	1,44
Grochowa	43,60	9,83	2,44

W masywie Sobótki żyły magnezytu występują w niewielkiej części serpentynitów o powierzchni 300x200 m. Żyły osiągają grubość 4,8 m. Zanik magnezytu następuje na głębokości około 100 m. W jego sąsiedztwie lokalnie pojawia się w małych ilościach talk. Wieloletnia eksploatacja spowodowała wyczerpanie zasobów tego złoża.

Masyw serpentynitowy długości około 30 km rozciąga się między miejscowościami Gogołów i Jordanów. Żyły magnezytu występują w większej ilości na północnym przedpolu Wzgórz Kielczyńskich w okolicy miejscowości Wiry, na długości około 4,5 km. Szerokość tej strefy jest zmienna, przeciętnie 200-400 m. Lokalnie spotyka się tam też strefy otalkowane. W dolnych częściach profilu serpentynitów pojawiają się żyły magnezytu o grubości 0,1-4,0 m, lokalnie nawet 8 m, oraz drobne żyłki siatkowe.

W okolicy Szklar koło Ząbkowic Śląskich znany jest niewielki masyw serpentynitowy interesujący dlatego, że na nim leży poser-pentynitowe złożo minerałów niklu. W północnej i środkowej jego części pojawiają się żyły magnezytu osiągające grubość 1,2 m. Strefa ta ciągnie się na długości około 3 km i osiąga głębokość do 120 m. Najwięcej magnezytu, około 10% masy górotworu, stwierdzono w południowej części Szklanej Góry.

W masywie serpentynitowym Grochowa-Braszowice wyróżnić można dwie strefy magnezytowe: I – obejmuje Wzgórze Braszowickie (kopalnia "Konstanty"); II – znacznie mniejsza stanowi część Wzgórz Grochowskich (nieczynna kopalnia "Grochowa"). W kopalni

"Konstanty" występują żyły magnezytu żółtawego o grubości do 0,5 m oraz magnezyt biały, tworzący żyły o grubości do 2,5 m. Miąższość strefy serpentynitowej poprzecinanej tymi żyłami przekracza lokalnie 100 m. Wydobywany tam magnezyt wykorzystywany jest głównie do produkcji nawozów magnezowych dla rolnictwa. Wytwarzane są one z magnezytu surowego (nawozy węglanowe), także z mieszaniny magnezytu surowego i prażonego (nawozy węglanowo-tlenkowe). Magnezyt ten stanowi również surowiec do produkcji siarczanu magnezowego. Aktualnie nie jest stosowany w przemyśle materiałów ogniotrwałych.

Ogólne zasoby geologiczne sześciu złóż rozpoznanych w dolnośląskich masywach serpentynitowych wynoszą około 11,5 mln t. Kopalnie w Wirach i Braszowicach w 1985 r. dostarczyły 36 000 t magnezytu zbitego dla budownictwa, przemysłu materiałów ściernych i chemicznego. Dotychczas nie rozwiązano problemu wzbogacania urobku magnezytowego i uzdatniania magnezytu zbitego do produkcji materiałów ogniotrwałych. Polega on na zmniejszeniu zawartości SiO₂, która – przy równoczesnej obecności CaO – tworzy z MgO fazy niskotopliwe, np. monticellit CaMg[SiO₄], merwinit Ca₃Mg[SiO₄]₂. Podobnie też nierozpoznana jest możliwość przetwarzania ich na syntetyczne krzemianowe surowce magnezowe (p. str. 247-249).

Wymagania stawiane magnezytowi uzyskiwanemu ze złóż krajowych do produkcji materiałów ogniotrwałych podaje tabela 213, natomiast tabela 214 przedstawia wymagania dotyczące magnezytu spieczonego przeznaczonego dla tego samego przemysłu.

Tab. 213. Magnezyt surowy do produkcji materiałów ogniotrwałych (BN-67/6761-03)

Właściwości		Gatunek	
		Mg1	Mg2
Strata prażenia	min. %	50	46
SiO ₂	maks. %	3	8
MgO	min. %	45	40
CaO	maks. %	1	—
Uziarnienie magnezytu:			
sortowanego nieplukanego	mm	60–250	
plukanego i rozdrobnionego	mm	10–60	
Dopuszczalna zawartość podziarna i nadziarna		%	
		5	

Tab. 214. Magnezyt spieczony dla przemysłu materiałów ogniotrwałych (BN-67/6762-04)

Wymagania		Gatunek	
		MgP1	MgP2
Zawartość MgO	min. %	80	72
Strata prażenia	maks. %	1,0	1,5
Uziarnienie	frakcja podstawowa mm	podziarno	nadziarno
		maksimum %	
I	0–8	—	5
II	1–8	5	5
III	3–8	5	5

BN-80/6766-13 określa wymagania stawiane wyrobom ogniotrwałym niewypalonym, produkowanym z magnezytu i dolomitu prażonego wiązanych smołą (tab. 215).

Tab. 215. Wyroby ogniotrwałe magnezytowe i dolomitowe, wiązane smołą i ulepszone termicznie (BN-80/6766-13)

Wymagania		Gatunek	
		MNSU	DNSU
Zawartość:			
MgO	min. %	90	35
SiO ₂	maks. %	1,5	2,0
CaO	maks. %		61
Porowatość otwarta	maks. %	6	6
Gęstość pozorna	min. g/cm ³	3,00	2,90
Wytrzymałość na ściskanie	min. MPa	30	30

Magnezyt prażony jest wykorzystywany w przemyśle materiałów budowlanych jako magnezyt kaustyczny. Uzyskuje się go przez wypalenie surowca w 750-800C i takie zmielenie, aby przechodził przez sito o oczkach 0,25 mm (gatunek 1) lub pozostawało na nim nie więcej niż 5% wag. (gatunek 2) wzg. 10% wag. (gatunek 3). Powinien być biały lub biały z odcieniem szarawym wzg. żółtaworóżowym. Jego skład chemiczny powinien odpowiadać wymaganiom podanym w tabeli 216.

Tab. 216. Magnezyt prażony dla przemysłu materiałów budowlanych (BN-88/6714-18)

Skład chemiczny		Gatunek		
		1	2	3
		%		
MgO	min.	85,0	75,0	65,0
CaO	maks.	1,0	2,0	2,5
R ₂ O ₃	maks.	2,0	4,0	6,0
SiO ₂	maks.	8,0	14,0	16,0
Strata prażenia	maks.	2,0	4,0	8,0

Norma GOST 1216-75 przewiduje produkcję czterech gatunków magnezytu prażonego, których cechą wyróżniającą jest zawartość MgO (tab. 217): PMK-88 stanowi gatunek najwyższy, specjalny; PMK-87 i PMK-83 przeznaczone są dla przemysłu chemicznego i szklarskiego, PMK-75 zaś jest używany jako składnik magnezowych materiałów wiążących.

W przemyśle szklarskim magnezyt bywa stosowany do produkcji szkieł nisko-lub bezwapniowych. Do tego celu nadają się jego odmiany ubogie w tlenki barwiące, głównie Fe₂O₃, którego zawartość nie może przekraczać 0,2%. Najczęściej stosowany jest magnezyt kaustyczny (palony) lub syntetyczny MgO.

Ograniczone zastosowanie znajduje magnezyt jako składnik mas ceramiki szlachetnej i specjalnej. Wymagania wysuwane ze strony tego przemysłu są zbliżone do wskazanych przez przemysł szklarski.

W przemyśle chemicznym i farmaceutycznym czyste odmiany magnezytu znajdują zastosowanie do produkcji związków magnezu. Natrafiają na dużą konkurencję ze strony MgCl₂·6H₂O, dostarczanego przez górnictwo soli potasowo-magnezowych.

Tab. 217. Mielony magnezyt prażony (GOST 1216-75)

Cechy		Marka						
		PMK-88	PMK-87	PMK-83	PMK-75	PMP Mk-80	PMK Mk-75	
Skład chemiczny:								
MgO	min. %	90	87	83	75	80	75	
SiO ₂	maks. %	2,0	1,8	2,5	3,5	2,0	2,5	
Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃	maks. %	2,2	2,2	nie normuje się		2,8	3,5	
CaO	maks. %	2,2	1,8	2,5	4,5	2,5	3,0	
SO ₄ ²⁻	maks. %	1,0	nie normuje się					
C	maks. %		nie normuje się			0,2	0,3	
Strata prażenia	maks. %	5,0	6,0	8,0	18,0	8,0	8,0	
Wilgotność	maks. %	1,0	1,0	1,3	1,5	nie normuje się		
Gęstość	g/cm ³	3,1 – 3,4				nie normuje się		
Pozostałość na sicie 0,2 mm	maks. %	5	5	5	n.n.	nie dopuszcza się		
Przesiew przez sito 0,09 mm	min. %	75	75	75	n.n.	85	85	

Do rafinacji cukru bywa używany Mg[OH]₂ produkowany z magnezytu lub dolomitu. Niewielkie ilości magnezytu lub produktów jego prażenia zużywają przemysły: papierniczy, gumowy oraz farb i lakierów.

Wymagania wymienionych drobnych użytkowników magnezytu naturalnego czy produktów jego prażenia nie są znormalizowane. Zwykle żądają oni aby surowiec był możliwie zasobny w MgCO₃ lub MgO przy małej zawartości domieszek.

Niedostatek zasobów złóż magnezytu i wysokie jego ceny spowodowały rozwój produkcji analogicznych surowców z innych źródeł. Historycznie rzecz biorąc najdawniejsze były próby wykorzystania MgCl₂·6H₂O, który pozostawał po przerobieniu carnallitowych soli potasowych na potasowe nawozy mineralne. Ten silnie toksyczny dla roślin chlorek stanowił uciążliwy odpad, który próbowano spożytkować, np. do przerobu na cement Sorela (skałodrzew). Rozwój zapotrzebowania na MgCl₂ przez metalurgię magnezu oraz MgO przez przemysł materiałów ogniotrwałych i niektóre inne gałęzie przemysłu doprowadził do opracowania ekonomicznie racjonalnych technologii wykorzystujących dolomity oraz wody morskie i jezior słonych. Warunkiem jednak ich wykorzystania jest możliwie wysoka koncentracja MgCl₂ i czystość. Wszystkie mechaniczne zanieczyszczenia przechodzą bowiem do produktów z nich uzyskiwanych, obniżają ich przydatność, a zatem i wartość rynkową.

W następstwie kalcynowania dolomitu CaMg[CO₃]₂ otrzymuje się mieszaninę CaO i MgO, którą poddaje się działaniu wody, a następnie z roztworem tym w możliwie niewielkiej temperaturze reaguje CO₂ pod ciśnieniem kilku atmosfer. W rezultacie powstaje roztwór kwaśnego węglanu magnezowego i osad CaCO₃, zawierający przeważną część domieszek zawartych w dolomicie. Przez ogrzewanie parą odsączonego roztworu wytrąca się z niego zasadowy węglan magnezu znany w technice pod nazwą biała magnezja (magnesia alba). Lekki tlenek magnezowy otrzymuje się w wyniku rozkładu termicznego Mg[OH]₂ w około 600°C.

Produktem uzyskiwanym przez prażenie w około 1000°C węglanu magnezowego, tak samo jak naturalnego magnezytu, jest ciężki tlenek magnezowy czyli syntetyczny peryklaz – podstawowy surowiec przemysłu materiałów ogniotrwałych. Obecnie jest on także produkowany na skalę przemysłową z wody morskiej i jezior słonych. Dodatek pyłu kalcynowanego dolomitu

(MgO + CaO) powoduje strącenie z nich Mg(OH)₂ i zanieczyszczeń mechanicznych, a w roztworze pozostaje CaCl₂. Osad praży się w około 1000°C aż do uzyskania MgO. W czasie tego procesu możliwe jest wprowadzenie do Mg(OH)₂ domieszek pożądaných przez przemysł materiałów ogniotrwałych, np. Fe(OH)₃, i ich równomierne rozmieszczenie.

W 1980 r. z wody morskiej wyprodukowano ogółem:

Świat	2 200 tys. t MgO
w tym: Stany Zjednoczone	950
Japonia	700
Wielka Brytania	220
Włochy	180
Irlandia	175
Meksyk	115
ZSRR	100
Izrael	55
Norwegia	25
Chiny	10

W Polsce w latach 1930 rozpoczęto pilotową produkcję MgO dla przemysłu materiałów ogniotrwałych z langbeinitowych soli potasowych (langbeinit K₂SO₄·2MgSO₄) wydobywanych w kopalniach "Hołyń" i "Stebnik". Podobną szansę stworzy rozpoczęcie eksploatacji dużych złóż soli polihalitowych (polihalit K₂SO₄·MgSO₄·2CaSO₄·2H₂O), które rozpoznano nad Zatoką Pucką. Wody Bałtyku są zbyt słabo zasolone i zbyt silnie zanieczyszczone by mogły być brane pod uwagę jako surowiec do produkcji MgCl₂ i MgO oraz innych związków magnezu.

Zestawienie światowej statystyki produkcji magnezu napotyka na trudności. Niektórzy producenci informują o produkcji urobku magnezytowego, inni o magnezycie surowym, a jeszcze inni o magnezycie prażonym. Wiele ośrodków górnictwa magnezytowego związanych jest organizacyjnie z zakładami przemysłu materiałów ogniotrwałych, których finalnym produktem są ogniotrwałe wyroby magnezytowe. Zestawienia szacunkowe z 1986 r. oceniają produkcję magnezytusuwrowcowego w sposób podany w tabeli 218.

Tab. 218. Światowa produkcja magnezytu w 1986 r.¹ (Minerals Yearbook 1987)

Świat Kraj	Ilość tys. t	Świat Kraj	Ilość tys. t
Świat	12 270	Grecja	908
w tym:		Czecho-Słowacja	680
ZSRR	2 180	Hiszpania	645
Chiny	2 000	Indie	418
Koreańska R.L.-D.	1 900	Jugosławia	400
Austria	1 270	Kenia	300
Turcja	998	Brazylia	250

¹ W statystykach produkcji światowej nie wyróżnia się magnezytu krystalicznego i magnezytu zbitego mimo ich wybitnie odmiennego zachowania się pod względem technologicznym.

Wobec niedostatku krajowej produkcji Polska importuje magnezyt prażony dla przemysłu materiałów ogniotrwałych (tab. 2) głównie z Koreańskiej R.L.-D i Czechosłowacji, a ostatnio także z Brazylii, która silnie rozwija wytwórczość tego surowca.

Ceny magnezytu na rynkach niesocjalistycznych podaje tabela 219.

Tab. 219. Ceny magnezytu na rynkach światowych

Wyszczególnienie	Kraj	Cena	Styczeń 1981 r.
Magnezyt grecki:			
surowy, kawałkowy ze składu	UK	GBP/t	55 – 60
kalcynowany rolniczy ze składu	UK	GBP/t	75 – 85
kalcynowany przemysłowy ze składu	UK	GBP/t	100 – 180
prażony loco producent	UK	GBP/t	110 – 130
Magnezyt brytyjski dla przemysłu materiałów ogniotrwałych loco producent	UK	GBP/t	130 – 200
Magnezyt prażony luzem loco Luning	USA	USD/sht	172

Skąły dolomitowe (dolomity)

Dolomit – $\text{CaMg}[\text{CO}_3]_2$, układ trygonalny. Jest przedstawicielem grupy izomorficznej złożonej ponadto z ankerytu – $\text{CaFe}[\text{CO}_3]_2$ i kutnahorytu – $\text{CaMn}[\text{CO}_3]_2$. Pospolicie występuje w skupieniach ziarnistych i zbitych. Rozpowszechniony składnik skał osadowych i metamorficznych. Kruchy, Tw 3,5-4,0, G 2,85, biały, szarawy, brunatnawy. Teoretycznie zawiera 21,86% MgO 30,41% CaO i 43,73% CO_2 , pospolite domieszki CaO i FeO. Niekiedy zawiera domieszki ZnO i PbO; opornie ulega działaniu HCl. Dysocjacja dolomitu przebiega w dwóch stadiach, w 700-750 i 900-950°C. Między tymi temperaturami istnieje produkt pośredni zawierający MgO i CaCO_3 . Jest on stosowany podobnie jak magnezyt kaustyczny w przemyśle budowlanych materiałów wiążących, także do oczyszczania wody. Dolomit krystalizuje z roztworów termalnych i wód morskich bardzo zasolonych. Najczęściej dolomit tworzy się jako produkt metasomatowego oddziaływania wód zasobnych w Mg^{2+} (hydrotermalnych, morskich lub ługów, powstających przy złożach soli potasowo-magnezowych) na osady i skały wapienne.

Dolomity pierwotne powstają jako produkt sedimentacji z wód jeziornych i morskich, gdy pH jest większe od 8,3. Dzieje się to najczęściej w lagunach. Na krystalizację wywierają wpływ glony, które w warunkach silnego nasłonecznienia powodują alkalizację środowiska wodnego. Dolomity te tworzą serie wyraźnie uwarstwione o dość jednostajnym wykształceniu, często stowarzyszone z ewaporatami siarczanowymi lub solnymi.

Dolomity wtórne (metasomatowe) powstają jako produkt oddziaływania wody morskiej, wód termalnych lub innych zasobnych w Mg^{2+} na osady i skały wapienne. Zwykle zawierają ostańce skał pierwotnych. Charakter ich bywa zmienny. Różnorodność warunków, w jakich mogą powstać oraz podobieństwo składu z dolomitami pierwotnymi w wielu przypadkach stwarza duże trudności w ustaleniu ich genezy.

Marmury dolomitowe są produktami przekrystalizowania dolomitów pierwotnych i/lub wtórnych pod wpływem podwyższonej temperatury i ciśnienia. Są pokrewne marmurom kalcytowym. Marmury dolomitowe mogą także powstawać w wyniku procesów metasomatozy wskutek doprowadzenia Mg^{2+} najczęściej w obecności SiO_2 . Prowadzi to do utworzenia marmurów dolomitowych z brucytem $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

Marmury dolomitowe tworzą złożę eksploatowane w Rędzinach koło Kamiennej Góry. Odmiany brucytowe bez znaczenia gospodarczego napotkano w okolicy Krzeszowic.

W Alpach znane są marmury kalcytowo-peryklazowe, które powstały wskutek procesów przebiegających w 750-950°C prowadzących do dysocjacji dolomitu $\text{CaMg}[\text{CO}_3]_2$ na kalcyt CaCO_3 i peryklaz MgO.

Dolomity są wykorzystywane w przemyśle szklarskim i ceramicznym, budowlanych materiałów wiążących, w hutnictwie jako topnik wielkopiecowy i do produkcji materiałów

ogniotrwałych, także do produkcji $MgCl_2$ dla metalurgii magnezu oraz jako surowiec chemiczny. Skały dolomitowe wyróżniają się wśród skał węglanowych dużą wytrzymałością mechaniczną i odpornością na działanie czynników klimatycznych i dlatego są stosowane w budownictwie w postaci ciosów i płyt oraz detali architektonicznych do robót fasadowych, jako kamień łamany lub kruszywo do budowy dróg i robót betonowych, także na podtorza kolejowe.

Przemysł szklarski i ceramiczny wykorzystuje odmiany skał dolomitowych i marmurów dolomitowych, wyróżniające się małą zawartością tlenków barwiących, głównie Fe_2O_3 . Dolomit w ilości 10-20% stanowi składnik zestawu surowcowego do produkcji niektórych szkieł technicznych, szkła naczyniowego, okiennego i innych. W ceramice mączkę stosuje się głównie jako składnik mas fajansowych i szkliv. Wymagania obu tych technologii są zbliżone.

Norma BN-80/6714-17 przewiduje produkcję ośmiu gatunków surowców dolomitowych (tab. 220) dla przemysłu oraz szerokiego asortymentu mączki, grysiku, mialu, grysu i tłuczni (tab. 221).

Tab. 220. Skład chemiczny dolomitu dla przemysłu (BN-80/6714-17)

Zawartość, %	Gatunek							
	1S	1	2S	2	3	4	5	6
MgO	19–23	19–23	19–23	19–23	19–23	17,5–23	16–23	13–23
Fe_2O_3 maks.	0,2	0,2	0,4	0,4	1,0	2,0	4,0	6,5
$MgCO_3 + CaCO_3$ min.	97	97	95	95	90	85	80	80

Tab. 221. Uziarnienie surowców dolomitowych dla przemysłu (BN-80/6714-17)

Asortyment			Graniczne wartości przesiewu (%) na sitach (mm)													
Nazwa	Uziarnienie mm	Symbol	0,04	0,063	0,125	0,25	0,50	1,0	2,0	4,0	8,0	16,0	31,5 (32,0)	63	125	250
Mączka	0–0,040	M 0,040	99–100	99,5–100	100											
	0–0,063	M 0,063	70–99	95–100	99–100	100										
	0–0,125	M 0,125		45–70	90–100	98–100	100									
	0–0,25	M 0,25		20–80		80–100	99–100	100								
	0–0,50	M 0,50			0–60		80–100	99–100	100							
Grysik	0,125–0,50	G 0,5			0–20		85–100	99–100	100							
	0,5–2,0	G 2					0–20	*	85–100	100						
	2,0–4,0	G 4							0–20	85–100	100					
Miał	0–1,0	M 1		0–30				75–100	90–100	100						
	0–2,0	M 2		0–30					75–100	100						
	0–4,0	M 4		0–30						75–100	100					
Grys	4,0–8,0	G 4–8								0–15	90–100	100				
	8,0–16,0	G 8–16								0–15	90–100	100				
	16,0–31,5	G 16–31,5								0–15	90–100	100				
Tłuczni	31,5–63,0	T 31,5–63										0–15	90–100	100		
	63,0–125	T 63–125											0–15	90–100	100	

Mączka dolomitowa do produkcji szkła na kineskopy i na niektóre inne gatunki szkła specjalnego jest otrzymywana z bardzo czystych skał dolomitowych. Charakterystykę węgierskiej mączki dolomitowej na kineskopy podaje tabela 222.

Wymaganiom tym w przybliżeniu odpowiadają selektywnie wybrane odmiany dolomitów stanowiących złożę w Odrzychowicach. Aktualnie Polska importuje około 3 000 t mączki rocznie z Węgier. Dla przemysłu szklarskiego i ceramicznego eksploatowane są dwa złoża dolomitu. Złożę Rędziny koło Kamiennej Góry pozwala na produkcję mączki gatunku 2S,

Tab. 222. Charakterystyka węgierskiej mączki dolomitowej do produkcji szkła na kineskopy

Skład chemiczny, %			Uziarnienie, %		
SiO ₂ + Al ₂ O ₃ + BaO	maks.	0,2	> 1,0 mm	maks.	1,0
Fe ₂ O ₃	maks.	0,1	1,0 – 0,6 mm	maks.	30,0
SO ₃	maks.	0,2	0,6 – 0,125 mm	min.	90,0
CaO		29,7 – 30,3	Podziarno < 0,125 mm źle stapia się w masie szklanej i nie jest pożądane		
MgO		19,7 – 20,3			

natomiast złoża Ołdrzychowice koło Kłodzka – nawet 1S. W celu zabezpieczenia potrzeb w tych gatunkach ich zasoby są wystarczające, konieczne jest jednak uruchomienie zakładu przerobczego w Ołdrzychowicach. Zasoby złoża Rędziny zostały przedwcześnie wyczerpane wskutek zmechanizowania produkcji i dostarczania sortymentów dolomitowych na inne cele. W pierwszej połowie XX w. otrzymywano z niego surowiec o zawartości 0,16-0,22% Fe, przy czym zawartość tego składnika w poszczególnych dostawach wahała się od 0,04% (!!!) do 0,31%. Najlepsze gatunki były wykorzystywane przez zakłady Zeissa w Jenie do produkcji szkła optycznego najwyższej jakości. Pozostałe zasoby geologiczne Rędzin ocenia się na około 8 mln t przy wydobywaniu rocznym 142 000 t (1985 r.) surowca stosunkowo niskiej jakości. Nieporównanie większe są zasoby złoża Ołdrzychowice – 40 285 tys. t różnych odmian dolomitów.

Badania przeprowadzone w okolicy Ołdrzychowic (pasmo Krowiarek) wykazały występowanie soczew przekrystalizowanych dolomitów tkwiących w łupkach mikowych. Materiał ten jest wydobywany na grysy do kamienia sztucznego w ilości do 50 000 t/r. Analizy chemiczne odmian tych skał (tab. 223) wykazały ich przydatność do produkcji mączki dla przemysłu szklarskiego i ceramicznego. Stwierdzono również, że drogą wzbogacania elektromagnetycznego można uzyskać koncentraty dolomitu zawierające tylko 0,13-0,15% Fe₂O₃.

Tab. 223. Skład chemiczny dolomitów z Ołdrzychowic (E. Grzelak, H. Kukła 1969)

Składniki	Odmiana dolomitu		
	biała	szara	różowa
	%		
CaO	31,3 – 32,0	31,3 – 31,4	31,1 – 31,8
MgO	19,7 – 21,1	16,9 – 20,4	19,0 – 21,1
Fe ₂ O ₃	0,10 – 0,16	0,10 – 0,16	0,20 – 0,52
TiO ₂	ślady	ślady	ślady
SiO ₂	0,50 – 1,40	0,70 – 1,70	0,50 – 2,50
Al ₂ O ₃	0,50 – 1,12	0,29 – 0,76	0,17 – 1,71

Dalszą rezerwę stanowi złoża dolomitów "Chełmce" (12 km na NW od Kielc). Dolomity budują tam dwa wzgórza: Górę Zachętą i Górę Kościelną. Zawierają mniej niż 0,3% Fe₂O₃. Drogą selekcji urobku możliwe jest uzyskanie dolomitów o korzystnym składzie chemicznym: 20,5% MgO, 31,5% CaO, 0,12% Fe₂O₃, 0,70% SiO₂ i 0,43% Al₂O₃. Tak więc liczyć się trzeba ze zmianą obecnego sposobu pokrywania zapotrzebowania naszego przemysłu szklarskiego i ceramicznego na mączkę dolomitową. Rocznik Handlu Zagranicznego GUS wykazuje stały znaczny import dolomitu do Polski (tab. 2). W głównej mierze dotyczy to importu mączki

dolomitowej najwyższego gatunku z Węgier i Rumunii oraz mączki wapiennej na potrzeby przemysłu szklarskiego.

Hutnictwo używa łamanego kamienia dolomitowego jako topnika wielkopieczowego. Powinien zawierać nie więcej niż 3% SiO₂ oraz mniej niż 0,4% ZnO, a wyjątkowo dopuszcza się dolomit zawierający do 0,5% ZnO. Istotnym zagadnieniem jest zawartość MgO. Zwraca się także uwagę na zawartość FeO. Odmiany ankerytowe dolomitów zawierają niekiedy nawet 19% żelaza; stanowią nie tylko topnik wielkopieczowy, ale również surowiec żelazodajny. Dolomity takie są wykorzystywane na Węgrzech, w Bułgarii i w niektórych innych krajach.

Dolomit surowy używany jako topnik w procesie wielkopieczowym, martenowskim i konwertorowym oraz do produkcji dolomitu prażonego dla materiałów ogniotrwałych dostarczany jest w gatunkach:

DM – po wypaleniu do budowy i konserwacji pieców stalowniczych, martenowskich i elektrycznych; surowy jako topnik w procesie konwertorowym.

DK – po wypaleniu do produkcji wyrobów smołowo-dolomitowych; w stanie surowym jako topnik w procesie konwertorowym.

DW1 – w stanie surowym jako topnik w procesie wielkopieczowym (do pieców pojemności 1 000 – 3 000 t).

DW2 – w stanie surowym jako topnik w procesie wielkopieczowym (do pieców pojemności <1 000 t) oraz do wykonywania progów pieców stalowniczych martenowskich i elektrycznych.

DWH – w stanie surowym jako topnik w procesie wielkopieczowym (do pieców pojemności >3 000 t).

Wymagania dotyczące składu chemicznego i uziarnienia podaje tabela 224.

Przemysł materiałów ogniotrwałych wytwarza hutniczy dolomit spieczony, przeznaczony do budowy i konserwacji pieców stalowniczych martenowskich, elektrycznych oraz konwertorów, który jest dostarczany w sortymentach ziarnowych: 0-2 i 2-20 mm. Pod względem chemicznym produkty te powinny odpowiadać wymaganiom zawartym w tabeli 225. Doświadczenie produkcyjne wykazuje, że dobrze spieka się dolomit zawierający 2-3% SiO₂, 2-5% (Al₂O₃ + Fe₂O₃ + Mn₃O₄) i nie więcej niż 3% SO₃. Uzyskany produkt wykazuje ogniotrwałość zwykłą około 176-175 sP. Obecność 2-3% Al₂O₃ i Fe₂O₃ ułatwia spiekanie dolomitu i zmniejsza wrażliwość produktu na działanie wilgoci. Do produkcji wysokoogniotrwałych materiałów dolomitowych zalecane jest stosowanie surowca zawierającego co najwyżej 1% SiO₂, 0,5% Al₂O₃ i mniej niż 5% Fe₂O₃.

Tab. 224. Dolomit surowy (kamień dolomitowy) dla hutnictwa i przemysłu materiałów ogniotrwałych (BN-86/6761-16)

Wymagania		Gatunek					
		DM1	DM2	DK	DW1	DW2	DWH
		%					
Zawartość:							
MgO	min.	17,5	16	19	16	16	17
SiO ₂	maks.	2,0	2,8	1,0	3,0	3,0	1,8
Al ₂ O ₃	maks.	0,5	1,0	0,7	—	—	—
Fe ₂ O ₃	maks.	3,0	6,5	1,3	—	—	—
Zn	maks.	—	—	—	0,2	0,4	0,1
Gatunek		Uziarnienie			Wymiary ziarn mm		
DM1, DM2, DK, DW1, DW2		I			30 – 80		
DM2, DW1, DW2		II			30 – 140		
DW1, DW2, DWH		III			10 – 30		
DWH		IV			10 – 70		

Tab. 225. Dolomit prażony (BN-75/6761-13)

Wymagania		Gatunek		
		DMS1	DMS2	DKS
Strata prażenia	maks. %	2,5	2,5	1
MgO	min. %	30	27	34
SiO ₂	maks. %	3,5	5,3	2,5
Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃	maks. %	7,0	12,0	4,5
w tym Fe ₂ O ₃	maks. %	6,0	10,5	3,5
Gęstość pozorna	min. g/cm ³	–	–	2,9
Porowatość otwarta	maks. %	–	–	10

W gestii hutnictwa i przemysłu materiałów ogniotrwałych znajduje się 9 złóż położonych w większości w województwie katowickim o łącznych zasobach około 506 mln t. W 1985 r. dostarczono z nich 4 007 tys. t.

Budownictwo do otrzymania skałodrzewu używa również dolomit kaustyczny produkowany przez wypalanie w takiej temperaturze, aby nastąpił rozkład MgCO₃ na MgO, a CaCO₃ pozostał w produkcie. Do tych celów używane bywają skały dolomitowe, zawierające:

19,0-20,9%	MgO
29,5-32,5%	CaO
< 1,0%	SiO ₂
0,5- 1,0%	Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃
45,0-51,0%	straty prażenia

Ze względu na barwę produktu unika się stosowania surowca o większej zawartości Fe₂O₃

Skały dolomitowe są kamieniami budowlanymi na ogół lepszymi od wapieni. Używa się ich w formie bloków, płyt, kamienia łamanego i kruszywa do betonów oraz do budowy dróg i linii kolejowych.

Wapno wiedeńskie (wapno bolońskie itp.) jest środkiem używanym do polerowania i oczyszczania (odtłuszczania) powierzchni blach chemigraficznych, elementów łożysk tocznych itp. celów. Na rynku europejskim od dawna dominuje produkt dostarczany przez firmę "Wiener Kalk und Poliermittels GmbH", która posiada w zakresie jego produkcji tradycję i doświadczenie, także ma zorganizowane zaopatrzenie w odpowiedniej jakości dolomit. Jest to produkt wrażliwy na działanie czynników atmosferycznych (wilgoci) otrzymywany drogą wypalania dolomitu w tak dobranej temperaturze aby osiągnąć możliwie dokładne zdyspergowanie produktu wskutek dysocjacji CaCO₃-MgCO₃, które jest znacznie lepsze niż możliwe do osiągnięcia samym przemiałem, nawet mikronizacją. Charakterystykę wapna wiedeńskiego podaje tabela 226.

Tab. 226. Charakterystyka wapna wiedeńskiego

Skład chemiczny, %		Uziarnienie	
		µm	%
SiO ₂	0,17	> 100	0,01
Fe ₂ O ₃	0,09	100 – 90	2,40
SO ₃	0,44	90 – 63	4,40
Na ₂ O	0,15	63 – 40	10,00
K ₂ O	0,01	40 – 32	12,40
CaO	57,13	32 – 28	16 – 32
MgO	40,03	< 28	reszta

Produkt zbliżony składem chemicznym i własnościami do wapna wiedeńskiego można uzyskać z selektywnie wybranych odmian dolomitów tworzących złożę w Ołdrzychowicach.

Polska importuje około 240 t wapna wiedeńskiego rocznie.

Nawozy dolomitowe wpływają korzystnie na wysokość plonów rolniczych. Do tego celu mogą być wykorzystywane skały dolomitowe wolne od domieszek toksycznych, także produkty odpadowe prażaków tlenku cynku, które przerabiają rudy cynku i ołowiu związane z dolomitami, oraz miążkie odpady prażaków dolomitu. Korzystna jest obecność w nich mikroelementów. Skały dolomitowe są na ogół twarde i ich mielenie wymaga użycia odpowiednich maszyn oraz zużycia

dużych ilości energii. Ten wzgląd uzasadnia celowość wstępnego ich prażenia lub kalcynacji.

Wymaganiom rolniczym odpowiadają też wapienie i margle dolomityczne gdyż ważna jest sama zawartość CaCO_3 i MgCO_3 niezależnie od mineralnej formy ich związania. Te ostatnie są bardziej podatne do przemiału niż inne skały dolomitowe, zwłaszcza marmury dolomitowe, a w dodatku łatwo rozkładają się w glebach i mogą być używane w formie miazgu o granulacji <2 mm.

Dolomit jako pożywka. Organizmy ludzkie i zwierzęce wymagają zasilania magnezem. Do tego celu wykorzystuje się czyste odmiany dolomitów wolne od domieszki azbestu. W Polsce wymagania takie spełnia szereg jego złóż, zwłaszcza złożę w Ołdrzychowicach, z którego pochodzi produkt dostarczany na rynek krajowy.

*
* *

Polska jest szczerze przez naturę wyposażona w złoża skał dolomitowych. Wykorzystywane są głównie dla pozyskiwania kamienia budowlanego i drogowego. Zapotrzebowanie przemysłu ceramicznego, szklarskiego i materiałów ogniotrwałych oraz hutnictwa stanowi też poważną pozycję w ich produkcji. Traktując zagadnienie w kolejności stratygraficznej należy wskazać następujące złoża lub obszary złożowe jako szczególnie interesujące źródło surowców dolomitowych.

Kambr. Wapieniom wojcieszowskim (Góry Kaczawskie), które stanowią bazę surowcową przemysłu wapienniczego Wojcieszowa, towarzyszą przekrystalizowane dolomity. Były eksploatowane w celu uzyskania dolomitu spieczonego do produkcji dolomitowych wyrobów ogniotrwałych spajanych lepikiem bitumicznym i oklejanych papierem w celu zabezpieczenia przed hydratacją.

Obszar Krowiarek, na terenie których znajduje się złożę dolomitu krystalicznego w Ołdrzychowicach, stanowi północno-zachodni fragment krystaliniku śnieżnickiego charakteryzujący się nie spotykaną w innych częściach tej jednostki koncentracją rozległych wychodni skał węglanowych (tzw. seria strońska). W centralnej strefie złoża w Ołdrzychowicach, wykazującej zmienną miąższość od kilkunastu do ponad 250 m, występują najczystsze odmiany

marmuru dolomitowego z nieznaczną domieszką kalcytu. Ocenia się, że udział najlepszych gatunków surowca dolomitowego jest w niej następujący: gatunek 1 – 40%, 2 – 34%, 3 – 26%.

Dewon. W budowie potężnej serii skał węglanowych dewonu, która osiąga 200 m miąższości, uczestniczą dolomity. W Górach Świętokrzyskich obejmują eifel i częściowo żywet. Dolomity eifelskie są na ogół odmianami marglistymi, natomiast żyweckie wyróżniają się czystością i tworzą odmiany przekrystalizowane o wielkości ziarn sięgającej 0,5 mm. Ich złoża znane są w strefie północnej w okolicy Wydryszowa-Pawłowa, Zagnańska, Wzdółu-Kamieńca, Bodzentyna-Tarczku, Sitek-Sierzawy oraz Grzegorzewic-Skały; w strefie synklinorium centralnego w Chełmcach, Kostomłotach, Iwaniskach, Skałce, a w strefie antyklinalnej południowej w KowaliSobkowie, Brzezinach, Marzyszu, Brzechowie i Pierzchnicy. W strefie

północnej występują odmiany na ogół margliste, nawet z wkładkami iłów i wapieni w częściach stropowych. W synklinorium centralnym przeważają dolomity ciemnoszare, wyraźnie ziarniste o niewielkim zróżnicowaniu składu chemicznego. Zmiennej natomiast jakości są dolomity strefy antykliny południowej. Dla przemysłu hutniczego jako topniki i dla przemysłu materiałów ogniotrwałych

najkorzystniejsze są dolomity strefy centralnej, które zawierają 17-20% MgO i na ogół mniej niż 4% SiO₂, jakkolwiek lokalnie za wartość tego składnika sięga nawet 20%.

Dla przemysłu hutniczego dolomity były pozyskiwane i przerabiane w Zagnańsku (dolomit spieczony). Są wydobywane w Radkowicach i Jurkowicach oraz mniejszych łomach. Niedostatek linii kolejowych uniemożliwia przystąpienie do eksploatacji niektórych złóż, np. rozpoznanego w Winnej koło Łagowa i in.

Na obszarze śląsko-krakowskim dolomity dewońskie odsłaniają się na powierzchni w Dubiu koło Krzeszowic (dolina Zbrzy), w Kluczach, w Podleśnej i Nowej Wiosce koło Siewierza.

Trias. Na obszarze śląsko-krakowskim środkowy wapień muszlowy jest wykształcony jako dolomity. Szeroko na tym obszarze występują dolomity kruszonośne, z którymi związane są złoża rud cynku i ołowiu. Dolomity z warstw wapienia muszlowego są wybierane licznymi łomami czynnymi w Bobrownikach-Blachówce, Siewierzu-Brudzowicach, Żąbkowicach Będzińskich, Gródku, Gadlinie, Libiążu, Imielinie i Żelatowej koło Chrzanowa. W cementowni "Szcakowa" już w okresie międzywojennym uruchomiono prażak dolomitowy. Została ona niedawno przekształcona w Zakłady Dolomitowe "Szcakowa", które przerabiają urobek dostarczany z łomu w Gródku. Klasyfikacja przemysłowa dolomitów triasowych oparta jest na składzie chemicznym (tab. 227). Wśród nich występują dolomity ankerytowe zawierające około 1% MnO. Dolomity triasu śląsko-krakowskiego są stosowane jako topnik wielkopiecowy i stalowniczy, surowiec do produkcji materiałów ogniotrwałych (dolomit spieczony, dolomit stabilizowany), do wytwarzania tlenkowych i węglanowych nawozów mineralnych, surowiec chemiczny oraz jako kamień drogowy i budowlany. Do tych ostatnich celów wykorzystuje się również odpadowy kamień dolomitowy, pozostający po przeróbce rud cynku i ołowiu. Dolomit spieczony dla celów hutniczych produkuje łom i prażalnia w Żelatowej koło Chrzanowa, także prażak w Szcakowej. Łomy w Żelatowej i Bobrownikach-Blachówce dostarczają dolomit hutniczy do hut górnośląskich. Dolomit z kopalni w Siewierzu wykorzystywany jest przez hutę "Katowice" i hutę im. Lenina do produkcji smołowo-dolomitowych wyrobów ogniotrwałych.

Tab. 227. Klasyfikacja przemysłowa dolomitów triasowych (J. Kuhl 1948)

Składniki	Dolomit		
	normalny	przedni	ankerytowy
	% wag.		
MgO	17,50 – 19,90	20,50 – 22,30	14,40 – 18,70
CaO	30,25 – 33,00	29,25 – 31,50	> 29,50
SiO ₂	0,40 – 1,50	0,40 – 1,00	0,50 – 1,90
Al ₂ O ₃	0,30 – 1,30	0,10 – 0,50	2,00 – 2,10
Fe ₂ O ₃	0,80 – 1,70	0,40 – 0,75	> 4,50
CO ₂	45,50 – 46,50	46,80 – 47,10	44,00 – 44,20
H ₂ O	0,30 – 0,50	0,15 – 0,35	0,40 – 0,70

O jakości dolomitów produkowanych ze złóż Żelatowa-Pogorzyce i Bobrowniki-Blachówka dla hutnictwa (topniki) oraz dolomitów spieczonych, wykorzystywanych przez przemysł materiałów ogniotrwałych informuje tabela 228. Skład chemiczny dolomitów z

pozostałych aktualnie eksploatowanych złóż rejonu śląsko-krakowskiego dla potrzeb hutnictwa i przemysłu materiałów ogniotrwałych przedstawia tabela 229.

Tab. 228. Własności dolomitów dla hutnictwa z Żelatowej, Bobrownik i Blachówki

Właściwości	Żelatowa – Pogorzyce		Rejon Tarnowskich Gór				
	dolomit surowy	dolomit spieczony	Bobrowniki		Blachówka		
			dolomit surowy	dolomit spieczony	dolomit surowy	dolomit spieczony	
Wygląd makroskopowy	Kremowy, drobnoziarnisty		szary, żółtawy, twardy		stałowy, wiśniowy, domieszki ilu		
Skład chemiczny:	% wag.						
	SiO ₂	0,59	1,09	1,32	2,41	0,55	1,10
	Al ₂ O ₃	0,12	0,22	0,69	1,26	0,87	1,68
	Fe ₂ O ₃	0,90	1,66	3,48	6,34	2,51	4,62
	CaO	32,56	60,02	31,08	56,48	31,85	58,65
	MgO	18,70	34,59	18,56	33,75	18,89	34,79
Ogniotrwalość zwykła sP		175		175		175	
Ogniotrwalość pod obciążeniem °C		1300 – 1400		1320		1300	
Temperatura spiekania °C	1650 – 1700		1500		1550		
Porowatość względna %	6,7 – 24,3		3,6 – 14,6		2,3 – 15,0		
Gęstość pozorna g/cm ³	2,22 – 2,57		2,34 – 2,72		2,35 – 2,75		
Gęstość g/cm ³	2,85 – 2,88		2,83 – 2,90		2,85 – 2,90		

Tab. 229. Średni skład chemiczny dolomitów triasowych z Siewierza-Brudzowic, Ząbkowic Będzińskich i Gródka (E. Maziarz, W. Baran 1985)

Składniki	Złoże		
	Siewierz – Brudzowice	Ząbkowice Będzińskie	Gródek
	% wag.		
MgO	19,0	17,8	17,5
SiO ₂	1,1	1,9	1,6
Fe ₂ O ₃	2,0	2,0	2,9
Al ₂ O ₃	1,0	0,7	0,6
Zn	0,05	0,09	n.o.

Jura. Złoże dolomitów górn juryjskich zostało rozpoznane w Solcy Wielkiej koło Łodzi. Zawierają około 16,5% MgO, 3% SiO₂ i 4,5% Al₂O₃ + Fe₂O₃. Złoże nie jest eksploatowane.

Ogólne zasoby geologiczne 9 złóż rozpoznanych do 1979 r. w województwie katowickim (Bobrowniki-Blachówka, Żelatowa-Pogorzyce, Brudzowice, Gadlin, Gródek, Ząbkowice,

Chruszczobród, Ciężkowice) i w województwie kieleckim (złoże Winna) wynoszą około 540 mln t. W 1979 r. hutnictwo uzyskało z nich około 4,8 mln t topników i surowca dla przemysłu materiałów ogniotrwałych, a resort budownictwa i materiałów budowlanych dalsze 0,2 mln t, czyli razem około 5 mln t. Pokrywa to potrzeby krajowe na dolomity z wyłączeniem przemysłu szklarskiego i ceramicznego. Duże zasoby prognostyczne i teoretyczne zapewniają trwałość pokrywania tego zapotrzebowania, a także umożliwiają przeznaczenie części złóż do wykorzystania na kamień dolomitowy dla budownictwa.

Krzemianowe surowce magnezowe

Najprostszym sposobem wprowadzania MgO do materiałów ogniotrwałych oraz masy ceramicznej i szklarskiej jest dodawanie magnezytu (p. str. 233) prażonego lub dolomitu prażonego, który zawiera głównie MgO i CaO. Są to fazy wysokoogniotwałe i trudno stapiające się w masach ceramicznych. Ze względów technologicznych korzystne bywa używanie krzemianowych surowców magnezowych. Znajdują zastosowanie w przemyśle materiałów ogniotrwałych (T_{tp} forsterytu Mg₂[SiO₄] – 1890°C), oraz w innych technologiach ceramicznych. Wskazemy najważniejsze z nich.

Oliwiny. Układ rombowy. Nazwa oliwiny obejmuje człony ciągłego szeregu izomorficznego Mg₂[SiO₄] (forsteryt – fo) – Fe₂[SiO₄] (fayalit – fa). W zależności od składu chemicznego wyróżnia się:

forsteryt	zawierający 100-90% mol. Mg ₂ [SiO ₄]
chryzolit (oliwin)	90-70% mol. Mg ₂ [SiO ₄]
hialosydyryt	70-50% mol. Mg ₂ [SiO ₄]
hortonolit	50-30% mol. Mg ₂ [SiO ₄]
hortonolit żalazawy	30-10% mol. Mg ₂ [SiO ₄]
fayalit	10- 0% mol. Mg ₂ [SiO ₄]

Forsteryt – Mg₂[SiO₄] zawiera teoretycznie 42,69% SiO₂ i 57,31% MgO, a fayalit – Fe₂[SiO₄] – 29,48% SiO₂ i 70,52% FeO. Nieodporny na działanie czynników hydrotermalnych i klimatycznych, najczęściej ulega przeobrażeniu w minerały serpentynowe (serpentynizacja). Równocześnie tworzą się skupienia magnezytu zbitego i chalcedonu lub opalu (chryzopraz), a niekiedy także talku i chlorytów. Czysty forsteryt jest minerałem skał metamorficznych. Oliwiny magnezowe są pospolitymi składnikami ultrazasadowych skał magmowych (oliwinity, dunity itp.). Minerale te są znane z licznych miejscowości Dolnego Śląska. Wysoka temperatura topnienia forsterytu (1890°C) powoduje, że jest to surowiec przemysłu materiałów ogniotrwałych. Domieszka Fe₂[SiO₄], którego punkt topnienia wynosi zaledwie 1205°C, jest niepożądana. W przemyśle materiałów ogniotrwałych do produkcji wyrobów forsterytowych używa się oliwinu zasobnego w Mg₂[SiO₄] i skał oliwinowych zasobnych w oliwiny o charakterze forsterytowym, np. dunitów. W celu poprawienia ich ogniotrwałości dodaje się magnezytu spieczonego, na skutek czego wzrasta zawartość MgO, powodując podwyższenie temperatury topnienia. Produkcja górnicza forsterytu i pokrewnych oliwinów jest zwykle złączona organizacyjnie z wytwórniami materiałów ogniotrwałych. Brak jest światowej, a nawet krajowych statystyk ich produkcji.

W ostatnich dziesiątkach lat szybko wzrasta produkcja oliwinów m.in. w wyniku ich zastosowania w odlewnictwie, które zużytkowuje coraz większe ilości oliwinowych piasków formierskich. Są one masowo produkowane w Norwegii, Szwecji, ZSRR, Japonii, USA i innych krajach. T_{tp} 1760-1800°C, uziarnienie: 0,1-0,3 mm. Z notowań na brytyjskich giełdach

towarowych (tab. 230) wynika, że są one przedmiotem transakcji dokonywanych przez przemysł materiałów ogniotrwałych i przemysł odlewniczy.

Interesujący jest rozwój produkcji oliwinu w Norwegii. Produkcja formowanych materiałów ogniotrwałych utrzymuje się w ostatnich latach na poziomie 15 000-17 000 t/r., natomiast gwałtownie wzrasta wydobycie i produkcja piasku oliwinowego:

1977 r.	661 000 t
1978 r.	746 000 t
1979 r.	799 000 t
1980 r.	1 104 000 t

Tab. 230. Ceny oliwinu (surowca forsterytowego)

Wyszczególnienie		Kraj	Cena	Styczeń 1981 r.
Oliwin mielony:				
dla przemysłu materiałów ogniotrwałych	loco producent	UK	GBP/t	17–20
dla odlewnictwa	loco producent	UK	GBP/t	30–35

Dunity są to głębinowe skały magmowe zbudowane głównie z oliwinu i piroksenów, którym towarzyszy chromit, magnetyt i ilmenit. W trakcie ogrzewania nie ulegają większym zmianom objętości i dlatego bywają używane jako naturalny materiał ogniotrwały, stosowany w formie kształtek uzyskiwanych sposobem kamieniarskim. Częściej używa się je w stanie zmielonym do produkcji materiałów ogniotrwałych. Tabela 231 informuje o najważniejszych cechach dunitów wykorzystywanych w przemyśle materiałów ogniotrwałych.

Tab. 231. Radzieckie dunity używane jako surowce przemysłu materiałów ogniotrwałych

Właściwości		Niżni Tagilsk	Uktus
Ogniotrwałość zwykła	sP	181	175
Gęstość	g/cm ³	2,8	2,8
Porowatość otwarta	%	0,2	0,4–0,8
Skład chemiczny		% wag.	
SiO ₂		34,0	35,8
Fe ₂ O ₃ + FeO		8,5	11,6
Al ₂ O ₃		0,1–0,7	0,6
Cr ₂ O ₃		0,3–1,0	0,6
CaO		0,2	0,3
MgO		43,0	42,4
Strata prażenia		13,0	9,3

W Polsce nie eksploatuje się dunitów i pokrewnych skał magmowych zasobnych w MgO na cele przemysłowe. Perspektywy wykorzystania do produkcji zasadowych materiałów ogniotrwałych, ze względu na zasobność w MgO, stwarzają perydotyty ze złoża "Szczęść Boże" w Grochowie koło Ząbkowic Śląskich (tab. 232); czynnikiem ograniczającym jest

Tab. 232. Skład chemiczny perydotytu ze złoża "Szczęść Boże" w Grochowie k/Ząbkowic Śląskich (W. Heflik, P. Wyszomirski 1969)

Składniki	Zawartość % wag.	Składniki	Zawartość % wag.
SiO ₂	41,24	MgO	44,68
Al ₂ O ₃	1,76	MnO	0,18
Fe ₂ O ₃	2,56	TiO ₂	0,21
FeO	4,95	K ₂ O	0,53
CaO	1,29	Na ₂ O	0,60

niejednorodność kopaliny spowodowana różnym stopniem zaawansowania procesu serpentynizacji. Złoże to wymaga dokładniejszego rozpoznania pod tym kątem widzenia.

Serpentynity są produktami przeobrażenia ultrasasadowych skał magmowych, np. dunitów, perydotytów lub piroksenitów. Tworzą się w wyniku metasomatozy hydrotermalnej i w strefie wietrzenia. Serpentynizacja przebiega w temperaturach niższych od 500°C. Dominującymi ich składnikami są minerały serpentynowe, którym towarzyszą relikty oliwinu i innych ciemnych minerałów skał magmowych, magnezyt, syderyt, talk, spinele chromowe itp. Są to skały o teksturze zbitej, masywnej, barwy zielonej lub brunatnej (w przypadku zasobności w Fe₂O₃). Często są poprzecinane żyłami wypełnionymi magnezytem, minerałami grupy SiO₂, azbestem chryzotylowym i innymi minerałami wtórnymi. Odmiany ładnie zabarwione i barwnie użytkowane są wykorzystywane jako kamienie dekoracyjne. Ceniony był tzw. zielony marmur śląski.

Serpentynity bywają stosowane do produkcji forsterytowych materiałów ogniotrwałych. Wymagana jest zawartość MgO większa od 35% oraz stosunek MgO : SiO₂ większy niż 0,95. Na ogół, ze względu na duże straty prażenia, są wprowadzane do mas produkcyjnych po uprzednim wypaleniu.

W Polsce znane są cztery masywy serpentynitowe wokół Gór Sowich. Istnieje przeto zagadnienie wykorzystania tych skał przez przemysł materiałów ogniotrwałych. Ogólną informację o składzie chemicznym niektórych serpentynitów podaje tabela 233. Jak dotąd, krajowy przemysł materiałów ogniotrwałych wykorzystuje w niewielkim stopniu serpentynity z Nasławic.

Tab. 233. Skład chemiczny serpentynitów (J. Fekecz 1966; W. Heflik, P. Wyszomirski 1969)

Składniki	ZSRR	Polska				
		Grochów	Szklary	Jordanów	Sobótka	Nasławice
% wag.						
SiO ₂	32,30	41,90	41,05	40,09	37,33	37,67
Al ₂ O ₃	0,60	0,94	0,87	2,23	0,58	1,73
Cr ₂ O ₃	0,30	0,10	0,27	n.o.	0,19	n.o.
Fe ₂ O ₃	5,14	5,55	5,19	2,82	3,39	6,04
FeO	1,34	4,43	3,89	5,29	4,68	1,85
CaO	0,12	2,79	2,88	0,98	1,64	1,07
MgO	42,90	35,68	35,97	35,14	39,14	38,52
Strata prażenia	16,35	7,22	9,00	12,33	11,38	12,60

n.o. – nie oznaczono

Pigmenty krzemianowo-magnezowe

W Stanach Zjednoczonych i niektórych innych krajach minerały i skały krzemianowo-magnezowe są wykorzystywane do produkcji różnicowanego sortymentu pigmentów. Norma amerykańska ANSI/ASTM D 609-69/1976 stawia następujące wymagania:

zawartość MgO + SiO ₂ + CaO	maksimum 88%
w tym CaO	maksimum 10%
Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃	maksimum 6%
strata prażenia	maksimum 7%
w tym wilgoć i składniki lotne	maksimum 1%

Cordieryt (kordieryt) Mg₂Al₃[AlSi₅O₁₈]. Układ rombowy. Tworzy słupkowate osobniki o pokroju heksagonalnym. Tw 7,0. G 2,52-2,53. Przezroczysty, nieco zabarwiony. Powstaje powyżej 950°C, a w 1440°C topi się z wydzieleniem sillimanitu. Mineral termicznie przeobrażonych skał piaszczysto-mułkowo-ilastych. Rozpowszechniony na kontaktach intruzji magmowych, m.in. znany z kilku miejscowości na Dolnym Śląsku (np. Bystrzyca Górna koło Świdnicy, Dziećmorowice). Nie są znane jego złoża. Dla potrzeb przemysłu ceramicznego (np. ceramiki elektronicznej) jest wytwarzany przez stapianie mieszaniny około 39,6% talku, 13,4% aluminy i gliny kaolinitowej w odpowiednio dobranym stosunku. Są też wytwarzane jego odmiany zawierające 20-30% krzemianu cyrkonu (cyrkon Zr[SiO₄], p. str. 258).

Diopsyd CaMg[Si₂O₆] – piroksen rombowy. Tw 5,5; G 3,22. Wartości te wzrastają wraz z pojawieniem się obfitszych domieszek izomorficznego CaFe[Si₂O₆]. Mineral rozpowszechniony wśród wapieni i dolomitów zmetamorfizowanych na kontaktach z intruzjami magmowymi. W Polsce notowany w kilku miejscowościach na Dolnym Śląsku, m.in. jako składnik przekrystalizowanych wapieni z Gębczyc koło Strzelina. Skała wapienno-diopsydowa występuje w Sambrowiczkach koło Strzelina. W ceramice zastosowanie znajdują tylko odmiany ubogie w FeO, co najwyżej zawierające 7% FeO.

Enstatyt Mg₂[Si₂O₆] – pokrewny diopsydowi piroksen rombowy, który podobnie korzystnie modyfikuje skurczliwość termiczną wyrobów ze skutkiem niegorszym aniżeli talk. W przyrodzie występują w przewodzie jego odmiany zawierające domieszkę ferrosilitu Fe₂[Si₂O₆]. Są to składniki ubogich w krzemionkę głębinowych skał magmowych – dunitów, piroksenitów. Częściej od enstatytu pojawia się w nich bronzyt (Mg, Fe)₂[Si₂O₆] zawierający 10-30% mol. Fe₂[Si₂O₆]. Z tego powodu nie może być uznawany za kopalinę ceramiczną. Otrzymywany na drodze syntezy.

Klinochlor (Mg, Al)₃[(OH)₂Al_{0,5-0,9}Si_{3,5-3,1}O₁₀]-Mg₃[OH]₆ – mineral z grupy chlorytów trioktaedrycznych. Wobec trudności napotykanym przy uzyskiwaniu jego koncentratu wolnego od znaczniejszych domieszek Fe₂O₃ w przemyśle ceramicznym szersze zastosowanie znajduje produkt syntetyczny określany wzorem 5MgO·(Al,Cr)₂O₃·3SiO₂·4H₂O (Al : Cr co najmniej 33 : 1).

Talk Mg₃[(OH)₂Si₄O₁₀] Układ jednoskośny

Pod względem strukturalnym talk jest trioktaedrycznym odpowiednikiem pirofyllitu Al₂[(OH)₂Si₄O₁₀]. Występuje w skupieniach blaszkowych, łuskowych lub zbitych. Łupliwość doskonała według 001. Blaszkki giętkie lub słabo elastyczne, G 2,7-2,8. Teoretycznie zawiera 63,35% SiO₂, 31,90% MgO i 4,75% H₂O; domieszki FeO, Cr₂O₃, F. Tabela 234 podaje analizy handlowych koncentratów talku przeznaczonych dla przemysłu ceramicznego Stanów Zjednoczonych. Odporny na działanie kwasów. Najczęściej występuje jako produkt hydrotermalnego rozkładu minerałów magnezu z magmowych skał ultrasadonowych (perydotytów, dunitów itp.). Wówczas towarzyszy mu magnezyt, niekiedy także spinele

Tab. 234. Skład chemiczny talku technicznego (przykłady)

Składniki	Gatunek		
	Nowy Jork	Kalifornia	Chiny
	% wag.		
SiO ₂	55,9	59,7	51,00
R ₂ O ₃	1,3	1,2	8,60
CaO	6,2	1,6	0,20
MgO	30,7	30,5	32,54
Strata prażenia	5,9	7,0	7,30

chromowe. Inne występowania są związane z procesami kontaktowymi. Składnik łupków talkowych powstających w wyniku metamorfizmu regionalnego.

Steatyt to zbita odmiana talku. Jest on znany pod różnymi nazwami technicznymi i lokalnymi, np. słońniec, speckstein, a częściowo także agalmatolit z niemiecka zwany bildstein. Ostatnie dwie nazwy dotyczą raczej zbitej odmiany pirofyllitu. T_{mp} około 1300°C.

Talk pojawia się w niewielkich ilościach na Dolnym Śląsku. Dostrzeżono tam m.in. występowanie skał talkowych (p. str. 254). Bez znaczenia gospodarczego.

Talk i steatyt są surowcami wielu działów przemysłu. Najważniejsze z nich to:

Ceramika techniczna, elektrotechniczna i elektroniczna oraz przemysł materiałów wymagają stosowania gatunków zawierających nie więcej jak 4% Al₂O₃, 0,5% CaO oraz 1,5% Fe₂O₃ (dla wyższych gatunków wymagania te są ostrzejsze). Ceramiczne wyroby steatytowe, wytwarzane ze steatytu lub z talku; wyróżniają się wysoką wytrzymałością mechaniczną w wysokich temperaturach. Zawartość talku w zestawach surowcowych ceramiki elektronicznej wynosi 80-85%; dodatek 10-15% substancji ilastej ma na celu uplastycznienie masy. Jako topniki (5-10%) używane są skalenie, zwłaszcza skaleń barowy (celsjan) lub krzemian borowocyrkonowy.

Przemysł papowy i pokrewnych materiałów izolacyjnych wykorzystuje najgorsze gatunki talku; korzystne jest łuszczenie się podczas przemiana.

Dla celów malarskich przeznacza się kopaliny zawierające ponad 98,5% talku zmielone do uziarnienia 325 mesh.

Przemysł papierniczy, gumowy i tworzyw sztucznych wymagają odmian dobrze przemielających się na drobne łuski; do wyrobu białych gatunków papieru konieczne są odpowiednio białe odmiany talku.

Przemysł kosmetyczny i farmaceutyczny wykorzystują najwyższe gatunki białego talku pozbawione domieszek minerałów grudkujących się w toku przemiana.

Mniejsze ilości talku i steatytu zużywa jeszcze kilka innych działów gospodarki.

Nader różnaita jakość talku i/lub steatytu dostarczanego z poszczególnych złóż, a także szeroki zakres użytkowania w najrozmaitszych technologiach powoduje trudności w ustaleniu jednolitych kryteriów jakości jego sortymentów. Do Polski jest sprowadzany talk produkowany w ZSRR i Słowacji, także z krajów zamorskich. Te ostatnie mają tendencję do dokonywania dostaw według uzgodnionego wzoru, a nie kryteriów normatywnych. Interesujące dla nas są przeto radzieckie i czechosłowackie kryteria klasyfikacyjne talku.

Radziecka norma GOST 21234-75 przewiduje stosowanie w przemyśle ceramicznym marek talku o cechach wskazanych w tabeli 235.

Czechosłowackie wymagania dla talku są określone w zależności od przeznaczenia. Wyróżniają one trzy gatunki:

Tab. 235. Talk ceramiczny (GOST 21234-75)

Właściwości		Marka		
		TMK-28	TMK-27	TMK-24
		% wag.		
Zawartość:				
MgO	min.	28	27	24
Fe ₂ O ₃	maks.	5	6	8
CaO	maks.	0,5	0,8	nie normuje się
Strata prażenia	maks.	6	7	8
Wilgotność	maks.	1	1	1
Przemiał:				
pozostałość na sicie 0,014 mm	maks.	2	2	2

I. Talk do specjalnych wyrobów steatytowych:

Barwa biała

Zawartość:

Fe₂O₃ nie więcej niż % 0,7

CaO nie więcej niż % 1,5

strata prażenia mniej niż % 6,0

Nie może zawierać przerostów innych minerałów, a zwłaszcza pirytu, magnezytu itp. Po wypaleniu w 1350-1380°C w atmosferze utleniającej próbka kawałkowa powinna zachować białą barwę lub uzyskać co najwyżej barwę kremową. Skurczliwość powinna być mniejsza od 2,5%.

II. Talk do wyrobów steatytowych:

Barwa biała z odcieniem zielonawym

Zawartość:

Fe₂O₃ nie więcej niż % 1,2

strata prażenia mniej niż % 6,0

Nie może zawierać przerostów innych minerałów, a zwłaszcza pirytu, magnezytu i obcych skał. Po wypaleniu w 1350-1380°C w atmosferze utleniającej próbka kawałkowa powinna wykazywać co najwyżej barwę żółtą.

III. Talk do wyrobów ceramiki elektrotechnicznej i odpornej na nagłe zmiany temperatury:

Barwa jasnozielona lub zielona

Zawartość:

Fe₂O₃ nie więcej niż % 2,0

strata prażenia mniej niż % 8,0

Po wypaleniu w 1350-1380°C próbka kawałkowa powinna wykazywać zabarwienie żółte lub ochrowe, a jej skurczliwość powinna być mniejsza od 3%. W Czechosłowacji wyróżnia się trzy gatunki talku zależnie od stopnia rozdrobnienia:

I. Talk kawałkowy: gatunki dla ceramiki EK-I i EK-II oraz do innych celów II-K,

II. Talk mielony: gatunki farmaceutyczne 00/A i 0/A oraz gatunek techniczny EK-I, EK-II, I/A, II/A (tab. 236).

III. Talk łuskowy: gatunek 1600 (drobniejszy od 0,3 mm), 1602 (0,3-0,7 mm), 1603 (0,7-1,2 mm) i 1604 (1,2-2,0 mm).

Wybitne podobieństwo talku, steatytu, pirofyllitu i jego odmian są przyczyną prowadzenia w wielu krajach wspólnej statystyki ich produkcji (tab. 237).

Tab. 236. Czechosłowackie wymagania dla talku

Własności	Gatunek				
	EK/I	EK/II	OO/A	I/A	II/A
	% wag.				
MgO min.	28	28	nie normuje się		
Części nierozpuszczalne w HCl min.	90	90	75	70	65
Fe ₂ O ₃ maks.	0,7	1,2	2,5	4,0	5,0
Al ₂ O ₃ + TiO ₂ maks.	5	5	nie normuje się		
Strata prażenia maks.	6	6	10	12	18
Wilgotność maks.	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Cu maks.	0,008	0,008	nie normuje się		
Mn maks.	0,01	0,01	nie normuje się		
Domieszki mechaniczne	nie dopuszczalne		nie normuje się		
Pozostałość na sicie:					
0,063 mm maks.	1,0	2,5	5,0	nie normuje się	
0,075 mm maks.	nie normuje się			5	n.n.
0,09 mm maks.	nie normuje się				4
Barwa	biała z nieznacznym odcieniem		biała z nieznacznym barwnym odcieniem	jasnoszara	szara z barwnym odcieniem

Tab. 237. Światowa produkcja talku i surowców pokrewnych w 1986 r.*
(Minerals Yearbook 1987)

Świat Kraj	tys. t	Świat Kraj	tys. t
Świat	7480	ZSRR	520
w tym:		Brazylia	430
Japonia	1340	Indie	380
USA	1190	Finlandia	320
Chiny	998	Francja	320
Koreańska R.L.-D.	900	Australia	252

* Zbiornice statystyki produkcji talku nie podają jego gatunków mimo, że różnią się zakresem stosowania i cenami.

Struktura zużycia talku i surowców pokrewnych jest następująca: przemysł ceramiczny łącznie z przemysłem materiałów ogniotrwałych – 38%; przemysł papierniczy, gumowy, tworzyw sztucznych – 17%; przemysł papowy – 17%; przemysł farb i lakierów – 10%; przemysł kosmetyczny i farmaceutyczny – 6%.

Ceny poszczególnych gatunków talku (tab. 238) są bardzo zróżnicowane. W 1981 r. za najtańszy talk Kalifornia frakcjonowany płacono w Stanach Zjednoczonych 37 USD/sht, natomiast najcenniejsze gatunki talku kosmetycznego produkcji włoskiej osiągały w Wielkiej Brytanii cenę 150 GBP/t, a więc były 9-krotnie wyższe. Szczególnie cenione są gatunki mikronizowane, tj. rozdrabniane poniżej 10 µm.

Zapotrzebowanie Polski na talk, steatyt i surowce pokrewne jest pokrywane importem (tab. 2).

Tab. 238. Ceny talku

Wyszczególnienie		Kraj	Cena	Styczeń 1981 r.
Talk australijski kosmetyczny	ze składu	UK	GBP/t	105–115
Talk chiński normalny:				
200 mesh	ze składu	UK	GBP/t	110–115
300 mesh		UK	GBP/t	115–120
Talk francuski, drobny	ze składu	UK	GBP/t	105–115
Talk norweski kawalkowy	ze składu	UK	GBP/t	55–70
Talk norweski mikronizowany	ze składu	UK	GBP/t	85–115
Talk włosk kosmetyczny	ze składu	UK	GBP/t	150
Talk amerykański	loco kopalnia lub skład			
<i>Vermont</i> 98% 325 mesh		USA	USD/sht	64
99,89% 325 mesh				108
99,99% 325 mesh				176–189
<i>New York</i> 98% 325 mesh		USA	USD/sht	41–71
98–98,25% 325 mesh				56–74
100% 325 mesh				123
<i>California</i> : standard		USA	USD/sht	69,50
frakcjonowany				37–71
mikronizowany				62–104

Skały talkowe. Talk uzyskuje się ze skał talkowo-magnezytowych oraz łupków talkowych. Pierwsze często bywają tak gruboziarniste, że możliwe jest oddzielanie czystego talku sposobem ręcznym. Gdy są tak drobnoziarniste jak łupki talkowe to poddaje się je mieleniu i wzbogaceniu, np. flotacyjnemu. W Polsce znane są występowania skał talkowych. W masywie serpentynitowym Gogołów-Jordanów, zwłaszcza w kopalni magnezytu w Wirach, pojawia się skała talkowo-chlorytowa. Agregaty talku osiągają w niej 20 mm wielkości, jego łuski dochodzą do 5 mm. Zawiera około 44% talku, minerały ilaste, głównie chloryty, oraz minerały serpentynowe. Droga laboratoryjnej przeróbki mechanicznej uzyskano z niej koncentrat zawierający około 88% talku, jednak o wątpliwej przydatności ceramicznej. Zasoby niewielkie. Podobne skały są znane w okolicy Jordanowa. Zainteresowanie wzbudza żyła skały talkowej o grubości około 50 cm występująca koło Chałupek w pobliżu Paczkowa. Obok talku zawiera amfibole i chloryty. Jej analiza chemiczna wykazała zawartość 28,20% MgO przy znacznej zawartości Fe₂O₃ (5,95%). Żadne z dotychczas poznanych występowania talku w Polsce nie zostało zakwalifikowane jako złożo.

Kremowe i żółtobrunatne łupki talkowe, określane też nazwą talko-chloryt, pojawiają się w złożu nieczynnej już kopalni magnezytu w Sobótce. Tworzą strefy o grubości 0,20-0,80 m i rozciągłości do 15 m. Wybieranie ich jako kopaliny towarzyszącej magnezytowi jest możliwe w ilości co najwyżej kilkunastu ton miesięcznie. Tabela 239 informuje o ich składzie chemicznym. Niewyjaśniona jest natura tych kopalin, które wymagają dokładniejszego rozpoznania, a to tym bardziej że występowanie podobnych skał stwierdzono również w Grochowej koło Ząbkowic Śląskich.

Tab. 239. Skład chemiczny łupków talkowych z Sobótki (A. Micyk 1962)

Składniki	Odmiany	
	jasna	ciemna
	% wag.	
SiO ₂	58,70	35,50
MgO	26,70	25,94
Al ₂ O ₃	1,20	10,47
Fe ₂ O ₃	4,60	8,87
CaO	1,70	4,65
Alkalia	5,14	13,28

Chlorkowe surowce magnezowe

Chlorek magnezu jest aktywatorem magnezytu lub dolomitu kaustycznego, stosowanym przy wytwarzaniu skałodrzewu (ksylolitu). MgCl₂·6H₂O uzyskuje się ubocznie przy przeróbce karnalitu i pokrewnych soli potasowo-magnezowych. Jest to w zasadzie uciążliwy produkt odpadowy tego górnictwa. W Polsce dopuszczone do tego celu są: chlorek magnezu granulowany, krystaliczny i jego roztwory odpowiadające wymaganiom zawartym w tabeli 240.

Tab. 240. Chlorek magnezu do skałodrzewu

Zawartość, %		Chlorek magnezu		
		granulowany	krystaliczny	roztwór
MgCl ₂ · 6H ₂ O	min.	96	93	55
Części nierozpuszczalnych w wodzie	maks.	0,5	0,5	—
Związków wapnia w przeliczeniu na CaO	maks.	0,5	0,5	0,5
MgSO ₄ + CaSO ₄	maks.	2	2	—
NaCl + KCl	maks.	2,5	2,5	5

Chromity (surowce chromowe – Cr₂O₃)

Chromity (spinele chromowe) są grupą spineli zasobnych w Cr³⁺. Jako skrajne ich ogniwa wyróżnia się: magnezjochromit – MgCr₂O₄ i chromit FeCr₂O₄ oraz człony pośrednie ku spinelom glinowym i żelazowym: picotytyt – (Mg, Fe)(Al, Cr, Fe)₂O₄ i hercynit chromowy Fe(Al,Cr)₂O₄.

Nazwą chromit obejmuje się też w technice niekrzemianowe skały magmowe, zasobne w spinele chromowe (chromityty). Surowcami przemysłu materiałów ogniotrwałych są: chromit, magnezjochromit i chromityty, zasobne w te minerały, wyróżniające się wysoką temperaturą topnienia (ok. 1850°C).

Chromit – FeCr₂O₄ teoretycznie zawiera 32,09% FeO i 67,91% Cr₂O₃; zwykle obecne są w nim domieszki innych członów grupy spineli. Odporny na działanie czynników chemicznych i klimatycznych. Kruchy. Tw 5,5, G 4,2-4,6. Niemal czarny. Minerale ultrazasadowych skał magmowych, w których występuje w paragenezie z oliwinami, a niekiedy także z granatami chromowymi. Obecny w serpentynitach. Towarzyszy platynowcom rodzimym w ich złożach pierwotnych. Przechodzi do osadów mechanicznych.

Chromit tworzy rozległe i zasobne złoża w zasadowych skałach magmowych, np. w norytach i piroksenitach, także w serpentynitach. Zasoby dotychczas rozpoznanych złóż ocenia się na około 2 800 mln t. Tabela 241 zawiera informację o wielkości światowej produkcji chromitu (koncentratów) w 1986 r.

Tab. 241. Światowa produkcja chromitu (koncentratu) w 1986 r. Minerals Yearbook 1987)

Świat Kraj	tys. t
Świat	10 350
w tym:	
RPA	3 470
ZSRR	2 950
Albania	850
Indie	620
Grecja	620
Turcja	600
Zimbabwe	600
Finlandia	455

Tab. 242. Radziecka klasyfikacja chromitu

Wymagania % wag.	Przemysł	
	materiałów ogniotrwałych	chemiczny
Cr ₂ O ₃ min.	45	45
Fe ₂ O ₃ + FeO maks.	16	16
w tym Fe ₂ O ₃	3,5	—
SiO ₂ maks.	3,0	3,0
CaO maks.	—	1,0

Złoże chromitu eksploatowano w końcu XIX w. w okolicy Tapadeł na Dolnym Śląsku. Niemal dokładnie wybrano kilka soczew chromitu, które dostarczały surowca zanieczyszczonego minerałami krzemianowymi, zwłaszcza z grupy serpentynu.

Chromity znajdują główne zastosowanie do produkcji żelazochromu (hutnictwo), materiałów ogniotrwałych i chromowych związków chemicznych.

Metalurgia żelazochromu wymaga surowca o dużej zawartości Cr i jego przewagi nad Fe.

Przemysł materiałów ogniotrwałych wykorzystuje chromity do produkcji wyrobów magnezytowo-chromitowych, chromitowo-magnezytowych i chromitowych. Dwa pierwsze rodzaje wskutek wypalenia w wysokiej temperaturze faktycznie zawierają peryklaz i dlatego bywają określane też jako wyroby peryklazowo-chromitowe i chromitowo-peryklazowe.

Radziecka klasyfikacja wyróżnia gatunki chromitu dla przemysłu materiałów ogniotrwałych i chemicznego (tab. 242).

Tab. 243. Skład chemiczny niektórych chromitów (J. Wojsa, J. Czechowski 1978)

Składniki	Pochodzenie				
	ZSRR (złoże dońskie)	Albania	Turcja	Iran	Kuba
	% wag.				
SiO ₂	5,57	8,92	4,30	4,18	4,87
Al ₂ O ₃	8,50	9,70	10,35	9,10	27,10
Cr ₂ O ₃	51,50	43,02	51,77	51,76	34,34
Fe ₂ O ₃	0,06	3,59	1,40	0,89	5,56
FeO	12,14	7,54	10,88	14,12	7,84
CaO	0,72	0,72	0,30	0,30	1,74
MgO	19,32	22,83	18,69	17,55	17,03
MnO	ślady	0,05	ślady	0,04	—
K ₂ O	ślady	ślady	ślady	ślady	ślady
Na ₂ O	0,01	0,02	0,03	0,02	0,01
Strata prażenia	2,24	3,70	2,80	2,12	1,82

Przemysł szklarski zużywa małe ilości drobno zmielonego chromitu do barwienia szkła na zielono. Obecnie częściej stosuje syntetyczne związki chromu. Rezygnacja ze stosowania chromitów naturalnych jest spowodowana zmiennością ich składu. Używane są syntetyczne związki chromu: Cr_2O_3 , K_2CrO_4 , Na_2CrO_4 , BaCrO_4 , PbCrO_4 , CuCrO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ i syntetyczne granaty chromowe, które stanowią również pigmenty ceramiczne.

Przemysł metalurgiczny zużywa 58% produkcji chromitu, przemysł chemiczny – 14%, a przemysł materiałów ogniotrwałych – 28%, a więc jest znaczącym jego użytkownikiem; wykorzystuje również złom chromitowych i magnezytowo-chromitowych wyrobów ogniotrwałych.

Polska pokrywa zapotrzebowanie krajowe importem Chromików (tab. 2). Tabela 243 podaje przykłady ich analiz chemicznych. Specyficznym typem surowca jest ruda kubańska, która zawiera odmianę chromitu zasobną w Al_2O_3 . Stosunkowo duża zawartość CaO związana jest z obecnością zasadowych plagioklazów.

Tabela 244 podaje ceny różnych gatunków chromitu na rynkach światowych.

Tab. 244. Ceny chromitu

Wyszczególnienie		Kraj	Cena	Styczeń 1981 r.
Chromit:				
Transvaal, chemiczny 44/45% Cr_2O_3	CIF	UK	GBP/t	60– 70
– odlewniczy 46% Cr_2O_3	CIF	UK	GBP/t	70– 75
– ogniotrwały 46% Cr_2O_3	CIF	UK	GBP/t	70– 80
Filipiny, ogniotrwały	CIF	UK	GBP/t	85– 105
– rozdrobniony, odlewniczy				
30 mesh	CIF	UK	GBP/t	92– 95
Transvaal 44% Cr_2O_3	CIF			
	porty Atlantyku	USA	USD/lt	57– 58
Turecki 48 Cr_2O_3	CIF			
	porty Atlantyku	USA	USD/t	110
ZSRR 48% Cr_2O_3	CIF			
	porty Atlantyku	USA	USD/t	130– 135

Surowce cyrkonowe

Znaczenie dla przemysłu materiałów ogniotrwałych, szklarskiego i ceramicznego oraz emalierskiego, także dla hutnictwa i przemysłu chemicznego, wytwarzającego związki cyrkonu (ZrO_2 , ZrSiO_4 i inne) mają dwa minerały: baddeleyit ZrO_2 i cyrkon $\text{Zr}[\text{SiO}_4]$.

Baddeleyit – ZrO_2 . Jednoskośny, Tw 6,5, G 5-6. Występuje w magmowych skałach alkalicznych. Odporny na wietrzenie przechodzi do aluwiiów, z których jest eksploatowany w RPA, Sri Lance, Brazylii (Minas Gerais) i innych krajach. Teoretycznie jest to czysty tlenek cyrkonu, zwykle jednak zawiera do 3% Hf i 1% Fe_2O_3 . Analizy koncentratów handlowych wykazują zawartość 83-89% ZrO_2 , 7-10% SiO_2 , 1-4% Fe_2O_3 i około 1% TiO_2 .

Baddeleyit jest produkowany w RPA w formie koncentratu 96-99% ZrO_2 w ilości około 5 000 t/r. Możliwe jest jego otrzymywanie w ZSRR, Brazylii i Sri Lance. Niedostatek produkcji powoduje konieczność wytwarzania syntetycznego baddeleyitu (zirkonia = cyrkonu) z cyrkonu. Ocenia się, że światowa produkcja cyrkonu w 1980 r. przekroczyła poziom 10 000 t/r. Głównymi jej producentami są: Stany Zjednoczone około 3 000 t, ZSRR, RFN (około 2 000 t), Japonia (2 000 t) i Francja.

Naturalny i syntetyczny ZrO_2 jest m.in. surowcem przemysłu materiałów wysokoogniotrwałych. Produkowane są gatunki o zawartości 85%, 99,2% (cyrkonia standardowa) i 99,5% ZrO_2 (super). Ceny ZrO_2 na początku 1980 r. wynosiły odpowiednio około 0,70, 1,40 i 4,50 USD/lb co odpowiada 1,54, 3,08 i 9,92 USD/kg.

Cyrkon $Zr[SiO_4]$ Układ tetragonalny

W skałach magmowych, zwłaszcza głębinowych tworzy dobrze wykształcone kryształy i bliźniaki kolankowate. Znany ze skał metamorficznych i osadowych. Słaba łupliwość. Kruchy. Tw 7,5. G 4,56-4,72. Połysk szklisty. Bezbarwny. Tworzy też ładnie zabarwione odmiany wykorzystywane dla celów jubilerskich. Teoretycznie zawiera 67,23% ZrO_2 ; obfite domieszki HfO_2 (nawet powyżej 10%), Y (nawet do 18%), fosforu oraz ThO_2 i inne. Odporny na działanie czynników klimatycznych przechodzi do skał osadowych, zwłaszcza okrucowych. Największą wartość praktyczną mają złoża piasków i żwirów zasobnych w cyrkon. Są eksploatowane w Brazylii (Minas Gerais), Australii, Ukraińskiej SRR, Sri Lance i w innych krajach.

W Polsce piaski zawierające nieco więcej cyrkonu występują na plażach bałtyckich (Hel, Jastarnia, Władysławowo, Karwia, Ustka, Darłowo, Mielno, Ustronie, Dziwnów, Międzyzdroje). W ich frakcji ciężkiej stwierdza się zawartość około 5% cyrkonu. Najbardziej zasobne piaski z Dziwnowa zawierają nawet około 9% cyrkonu. Gospodarczo interesujące koncentracje cyrkonu i innych minerałów ciężkich stwierdzono na Ławicy Odrzańskiej i Ławicy Słupskiej. Stanowią one 0,6-9,5% frakcji 0,25-0,10 mm i 6-76% minerałów frakcji 0,10-0,06 mm. Wykonano próbą ich eksploatację w skali technicznej.

Surowce cyrkonu są użytkowane w metalurgii do produkcji cyrkonu metalicznego i jego stopów oraz hafnu (zużycie 8% produkcji); w przemyśle materiałów ogniotrwałych w formie koncentratów i syntetycznych związków chemicznych, głównie ZrO_2 – 15% ogólnego zużycia; w odlewnictwie (piaski cyrkonowe, 65% zużycia) i w przemyśle chemicznym (12%) do uzyskania związków chemicznych przeznaczonych głównie dla przemysłu ceramicznego (ceramika chemiczna, elektrotechniczna itp.) jako składniki zestawu surowcowego.

Do barwienia szkliv ceramicznych oraz sporządzania ceramicznych farb na- i podszklivnych szeroko wykorzystywane są syntetyczne barwniki cyrkonowe (BN-86/7013-08) o strukturze baddeleyitu ZrO_2 : żółty cyrkonowo-wanadowy i pomarańczowy cyrkonowo-wanadowo-indowy; oraz barwniki o strukturze cyrkonu $Zr[SiO_4]$: niebieski cyrkonowo-wanadowy, różowy cyrkonowo-żelazowy, i żółty cyrkonowo-praeodymowy.

Tabela 245 informuje o światowej produkcji cyrkonu (łącznie z baddeleyitem) w 1983 r. Głównym surowcem pierwotnym cyrkonu są australijskie piaski cyrkonowe uzyskiwane z tamtejszych piasków plażowych zasobnych w cyrkon, rutyl, ilmenit, leukoksen i inne minerały ciężkie. Ich ceny podaje tabela 246. Do produkcji cyrkonu wykorzystywany jest także złom cyrkonowych i pokrewnych materiałów ogniotrwałych oraz zużyte masy formierskie, z których można odzyskiwać piasek cyrkonowy.

Tab. 245. Światowa produkcja koncentratów cyrkonu (baddeleyit, cyrkon) w 1986 r. (Minerals Yearbook 1987)

Świat Kraj	t	Świat Kraj	t
Świat	702 120 ¹	Indie	16 000
w tym:		Chiny	15 000
Australia	410 900	Brazylia	11 900
RPA	159 670	Malezja	690
ZSRR	86 100	Sri Lanka	400

¹ Dane niepełne; niektóre państwa, np. Stany Zjednoczone nie ujawniają wielkości swojej produkcji.

Tab. 246. Ceny koncentratów cyrkonu

Wyszczególnienie		Kraj	Cena	1981 r.
Koncentrat (piasek) cyrkonowy: FOB		Australia	AUD/t	
standard 65% ZrO ₂ :				75–80
65,5–66% ZrO ₂ ,				
0,06–0,1% Fe ₂ O ₃				80–85
premium (ceramiczny):				
66% ZrO ₂ , 0,05% Fe ₂ O ₃				85–95

Polska pokrywa importem zapotrzebowanie na surowce cyrkonowe i wyroby pochodne (tab. 2). Ich zużycie w kraju jest ograniczone brakiem produkcji własnej i wysokimi cenami koncentratów. Otwartym problemem jest pozyskiwanie koncentratów cyrkonu z odpadowej frakcji ciężkiej zasobnej w minerały ciemne, także cyrkon, oddzielanej przy płukaniu piasków szklarskich, odlewniczych, także przy szlamowaniu kaolinu. Łączne ich ilości poddawane tym operacjom trzeba oceniać na kilka milionów ton. Nawet przy zawartości 0,1% cyrkonu w kopalinach daje to wielkości znaczące w gospodarce surowcowej. Frakcje te zawierają również minerały stanowiące np. surowce mineralne tytanu (ilmenit, rutil), przemysłu ściernego (granaty). Uznanie ich za bezużyteczne i bezwartościowe odpady wymaga rozważenia.

Grafit

Pierwiastek C tworzy zależnie od temperatury i ciśnienia dwie odmiany polimorficzne: grafit i diament. W skorupie ziemskiej bardziej rozpowszechniony jest grafit. Istnieją dwie odmiany politypowe: bardziej rozpowszechniony heksagonalny grafit-2H i trygonalny grafit-3R, najczęściej tworzący zrosty z grafitem-2H. Grafit powstaje w przyrodzie w warunkach wysokich ciśnień i temperatur związanych z krystalizacją produktów magmowych i jako końcowy produkt metamorfizmu substancji organicznych. Krystalizacja grafitu przebiega opornie i dlatego bardziej rozpowszechnione są grafitoidy (grafityty), tj. substancje zbliżone do grafitu o strukturze niedokładnie uporządkowanej. Granitoidy w technice określane też bywają nazwą grafit bezpostaciowy (lepiej grafit zbity, ziemisty). Odróżnienie grafitu o dobrze uporządkowanej strukturze jest możliwe przy zastosowaniu metody rentgenograficznej. Można też tego dokonać poddając próbkę działaniu stężonego H₂SO₄ i nadchloranu potasowego. Grafitoidy utleniają się i dają brunatną masę, a krystaliczne grafity ulegają powolnemu przeobrażeniu w żółty kwas grafitowy C₁₁H₄O₅.

Łupliwość doskonała. Cienkie blaszki są podatne na zginanie. Czarny; odmiany dobrze przekryształizowane wykazują odcień srebrzysty spowodowany silnym połyskiem. Tw 1,0-1,5, G 2,09-2,23. Bardzo dobry przewodnik elektryczności. Cienkie blaszki grafitów krystalicznych przeświecają szarawo lub niebieskawo. Odporny na działanie czynników chemicznych.

Teoretycznie grafit zawiera 100% C, zwykle jednak obecne są w nim domieszki innych minerałów. Ceniony jest zwłaszcza dobrze skryształizowany grafit ze Sri Lanki.

W Polsce łupki grafitowe zawierające do 11% C znane są z okolicy Stronia Śląskiego (Marcinków, Potoczek i in.). Grafit ziemisty występuje w Zakrzowie koło Strzelina. Łupek grafitowy tworzy wkładkę wśród skał metamorficznych w Żelowicach koło Strzelina. Niewielkie ilości łupków grafitowych i blaszki grafitu krystalicznego są znane z licznych odsłoneń skał metamorficznych i magmowych na Dolnym Śląsku. W latach 1918-1923 wydobywano tam po kilkadziesiąt ton grafitu ziemistego rocznie.

Tabela 247 informuje o charakterze urobku górniczego uzyskiwanego w różnych złożach. Wskazuje na wielką różnorodność kopalni oraz ich zasobność w grafit. Nawet mało zasobne kopaliny bywają wybierane. Decydują podatność na wzbogacanie oraz cechy strukturalne grafitu. Tabela 248 podaje światową produkcję grafitu w 1986 r., a tabela 249 jego ceny. Sądząc po tym, że światowe zasoby złóż grafitu są oceniane na około 30 mln t, w tym około 45% grafitu krystalicznego (tylko 360 000 t dobrze skryształizowanego grafitu typu Sri Lanka), można przypuszczać, że w ogólnym światowym wydobyciu przeważa grafit zbity.

Tab. 247. Ogólna charakterystyka urobku grafitowego

Typ grafitu	Złoże	Charakter złoża	Zawartość grafitu % wag.
Gruboziarnisty	Sri Lanka Botogolskie ZSRR	żyły gniazda	80–98 60–65
Łuskowy	Passau (Bawaria) Niemcy Madagaskar Małochinganskie ZSRR Tajginskie ZSRR Pietrowskie ZSRR	gnejsy grafitowe gnejsy grafitowo-biotytowe lupki kwarcytowo-grafitowe granitognejs skaolinizowany lupek krystaliczny	20 10–20 17 2–4 8–10
Skrytokrystaliczny	Hoginskie ZSRR Bojewskie ZSRR Meksyk	węgiel zmetamorfizowany węgiel zmetamorfizowany węgiel zmetamorfizowany	80–90 25–28 80–90

Tab. 248. Światowa produkcja grafitu (koncentratu) w 1986 r.¹ (Minerals Yearbook 1987)

Świat Kraj	t	Świat Kraj	t
Świat	610 500 ²	Austria	33 100
w tym:		Koreańska R.L.-D.	25 400
Chiny	185 000	Madagaskar	14 060
ZSRR	82 600	Rumunia	12 000
Korea Południowa	66 800	Niemcy (bez bylej NRD)	9 980
Czecho-Słowacja	58 900	Zimbabwe	9 070
Meksyk	37 100	Sri Lanka	7 000
Brazylia	36 750		

¹ W zestawieniu nie różnicowano gatunków grafitu.

² Wielkość orientacyjna; brak danych o produkcji niektórych krajów, np. USA.

Niedostateczna podaż grafitu rodzimego i jego wysokie ceny spowodowały rozwój produkcji grafitów syntetycznych (elektrografity, grafity sztuczne) drogą grafityzacji koksu naftowego i niektórych innych pochodnych przeróbki ropy i węgla. Najwyższe gatunki grafitu, wykorzystywane jako składniki smarów elementów szybkoobrotowych, są zastępowane syntetycznym MoS₂. Na szeroką skalę rozwija się produkcja grafitowanych i zwykłych wyrobów węglowych (np. elektrod, tygli), także sporządzanie takich elementów z ubijanych mas zasobnych w koks.

Tab. 249. Ceny grafitu (koncentraty)

Wyszczególnienie		Kraj	Cena	Styczeń 1981 r.
Grafit krystaliczny	ze składu	USA		
Madagaskar			USD/t	215 – 800
Norwegia			USD/t	300 – 700
Niemcy (bez bylej NRD)			USD/t	400 – 2150
Sri Lanka			USD/t	340 – 1400
Chiny			USD/t	275 – 1500
Grafit bezpostaciowy (zbity):				
Meksyk			USD/t	60 – 70
Korea Południowa			USD/t	65 – 80
Grafit krystaliczny	FOB Colombo	Sri Lanka		
surowy, bryły 97/99% C			GBP/t	580 – 590
surowy, zwykły 95/96% C			GBP/t	470 – 480
surowy, zwykły 90/92% C			GBP/t	340 – 350
miał gruby 97/98% C			GBP/t	560 – 570
miał gruby 90/92% C			GBP/t	340 – 350
miał gruby 80/83% C			GBP/t	210 – 220
miał 90/92% C			GBP/t	365 – 375
miał 80/85% C			GBP/t	210 – 220
pył 50/51% C			GBP/t	120 – 132

Głównymi użytkownikami grafitu naturalnego są: przemysł materiałów ogniotrwałych (ponad 50% produkcji), metalurgia i odlewnictwo, produkcja ołówków, baterii elektrycznych, przemysł farb i lakierów.

GOST 17022-76 wyróżnia zasadnicze typy grafitu (koncentratów grafitu) oraz jego marki przeznaczone dla różnych technologii:

grafit krystaliczny

specjalny niskopopiołowy: GSM-1 i GSM-2, używany np. do produkcji grafitu koloidalnego,

akumulatorowy: GAK-1, GAK-2, GAK-3,

ołówkowy: GK-1, GK-2, GK-3,

smarowy: GS-1, GS-2, GS-3,

dla przemysłu wyrobów węglowych: EUZ, EUT,

tyglowy: GT-1, GT-2, GT-3,

elementarny: GE-1, GE-2, GE-3 i GE-4,

odlewniczy: GL-1, GL-2, GL-3;

grafit drobnokrystaliczny

dla przemysłu wyrobów węglowych: EUBA

grafit skrytokrystaliczny (ziemisty) EUN

odlewniczy: GLS-1, GLS-2, GLS-3, GLS-4, TKCz i TKS. Określa też jakość grafitu tyglowego (tab. 250).

Tab. 250. Cechy grafitu tyglowego ogniotrwałych (GOST 17022-76)

Marka		GT-1	GT-2	GT-3
Zawartość popiołu	maks. %	7,0	8,5	10,0
Pozostałość na sicie 0,2 mm	min. %	75	75	75

Wprowadzenie grafitu do masy ceramicznej podwyższa niektóre jej własności. Działa jako trudnotopliwy środek schudzający, podnoszący ogniotrwałość. Swoiste cechy grafitu powodują możliwość wprowadzania go w dużej ilości. Ma to zasadnicze znaczenie dla kształtowania cech wyrobu. Dodatek grafitu podnosi np. jego przewodność cieplną. Jest to ważne zwłaszcza w przypadku tygli do wytapiania metali i ich stopów. Dalszą korzystną cechą grafitu jest jego odporność na działanie czynników chemicznych. Wykorzystuje się go do produkcji grafitowych wyrobów ogniotrwałych.

Przemysł produkujący tygle grafitowe jest jednym z głównych użytkowników grafitów. Tygle te są bardziej odporne i wytrzymałe niż analogiczne wyroby szamotowe. Mogą być produkowane z krystalicznego, łuskowego grafitu, którego ziarna w trakcie formowania układają się równoległe do powierzchni ścian i dna tygla. Obowiązuje przy tym zasada, że im większy jest tygiel, tym większe powinny być ziarna surowca grafitowego. Technologia ta dopuszcza stosunkowo dużą zawartość domieszek innych minerałów w koncentracji grafitowym. W wyrobie powinno być więcej niż 45% czystego grafitu. W trakcie produkcji wprowadza się około 35% gliny ogniotrwałej, szamotu, także kwarcu.

W przemyśle szklarskim może być używany starannie odsortowany i zmielony surowiec grafitowy. Grafit jest wprowadzany do masy szklanej w tak małej ilości, że jego zanieczyszczenia nie odgrywają najczęściej większej roli. Używa się przeto surowców zawierających 50-60% grafitu pod warunkiem, że zawartość innych składników przeliczona na popiół nie przekracza 20%.

Wobec braku złóż grafitu i krajowej jego produkcji Polska zapotrzebowanie pokrywa importem (tab. 2). Dużą rolę w zaopatrzeniu kraju w zwykłe i grafityzowane wyroby węglowe odgrywa działalność zakładów przemysłu wyrobów węglowych, zwłaszcza zakładów w Biegonicach koło Nowego Sącza. Znaczną część ich produkcji przeznaczają na eksport.

Inne surowce ceramiczne

Azbesty

Azbesty są to włókniste odmiany minerałów serpentynowych i amfiboli. Nazwa azbest nie określa minerału, dotyczy odmian różnych minerałów krzemianowych tworzących włókna podatne na filcowanie, a gdy są one dłuższe stanowią surowiec tkacki.

Substancja $Mg_6[(OH)_8Si_4O_{10}]$ tworzy odmiany i warianty polimorficzne, określane ogólnie nazwą minerały serpentynowe:

- antygoryt – klinoantygoryt – jednoskośny,
 - ortoantygoryt – heksagonalny,
- lizardyt – jednoskośny,
- chryzotyl – klinochryzotyl – jednoskośny,
 - ortochryzotyl – rombowy.

Pod względem strukturalnym stanowią trioktaedryczne odpowiedniki minerałów grupy kaolinitu. Zbudowane są z pakietów dwuwarstwowych (warstwa krzemotlenowa i warstwa brucytowa). W tej ostatniej szeroko rozwinięte są podstawienia izomorficzne Mg^{2+} przez Fe^{2+} i Ni^{2+} , także przez Mn^{2+} i Co^{2+} . W warstwie oktaedrycznej możliwa jest także obecność Al^{3+} i Fe^{3+} . Minerale serpentynowe odznaczają się doskonałą łupliwością według dwuścianu podstawowego; chryzotyl ponadto podzielnością włóknistą. Tw około 3,5, G 2,55-2,65. Połysk szklisty lub woskowy, a chryzotyli jedwabisty. Zielone, szare, złociste. $Mg_6[(OH)_8Si_4O_{10}]$ teoretycznie zawiera 43,65% MgO, 43,35% SiO₂ i 13% H₂O; częste domieszki FeO, Fe₂O₃, Al₂O₃, NiO, CoO i MnO. Swoiste wykształcenie różnych odmian minerałów grupy serpentynu powodowało nadawanie im nazw o charakterze lokalnym.

Azbesty chryzotylowe (azbesty serpentynowe) są to odmiany chryzotyli przydatne w przemyśle tkackim, papierniczym i w produkcji wyrobów azbestowo-cementowych.

Minerały serpentynowe powstają jako produkty przeobrażenia oliwinu, piroksenów, np. enstatytu i innych piroksenów skałotwórczych zasobnych w MgO. Mogą też tworzyć się w wyniku metasomatozy dolomitów pod wpływem doprowadzenia SiO₂ przez wody termalne. Przykładu takiej ich genezy dostarcza częściowo zserpentyinizowane złożo marmurów dolomitowych w Rędzinach koło Kamiennej Góry. Minerały serpentynowe są głównymi minerałami skał określanych nazwą serpentynity. Chryzotyle i azbesty chryzotylowe tworzą wypełnienia szczelin przecinających te skały. Złoża azbestów chryzotylowych są eksploatowane w ZSRR, Kanadzie, Transwaalu i na Cyprze. W Polsce azbesty chryzotylowe znane są w kilku miejscowościach na Dolnym Śląsku, np. w Złotym Stoku. Krótkość włókien oraz nikłe zasoby tych występowania powodują brak zainteresowania gospodarczego.

Azbesty amfibolowe są odmianami amfiboli. Wyróżnia się azbesty antofyllitowe, aktynolitowe, riebeckitowe (krokidolitowe), grunerytowe (amiantowe) i in. Poszczególne ich indywidualia osiągają długość 20-30 cm. Są podobne do azbestów chryzotylowych, giętkie i podatne do tkania oraz filcowania na tekturę. Stosowane też do produkcji wyrobów azbestowo-cementowych. Od azbestów chryzotylowych różni je skład chemiczny; także własności termiczne. Tę azbestów amfibolowych 930-1150°C, a chryzotylowych 1500-1550°C. Azbesty chryzotylowe są więc przydatne do produkcji materiałów odpornych na działanie wysokiej temperatury. Dla celów specjalnych wytwarzane są również syntetyczne azbesty richterytowe i in., których skład chemiczny jest regulowany stosownie do potrzeb, także w zakresie zawartości (OH)⁻ i F⁻.

Zastosowanie azbestów jest wielorakie. Poważnym ich użytkownikiem jest przemysł tekstylny (tkaniny i uszczelnienia azbestowe), a także papierniczy produkujący tekturę azbestową. Jako materiał niepalny i podatny do tkania znajdują azbesty zastosowanie do produkcji materiałów ognioodpornych. W przemyśle chemicznym azbest jest wykorzystywany do celów filtracyjnych. Podobne zastosowanie znajduje w przemyśle cukrowniczym i w winiarstwie. Stanowi izolator elektryczny. Azbest jest stosowany w niewielkich ilościach do produkcji specjalnych gatunków porcelany (tzw. porcelana azbestowa). Azbest chryzotylowy bywa używany w przemyśle szklarskim i emalierskim jako zmętniacz masy. Stanowi też wypełniacz uszlachetniający skałodrzew, do którego jest wprowadzany w postaci mączki lub materiału krótkowłóknistego. Jego wilgotność nie może być większa od 3%, a długość włókien powinna wynosić 0,5-3,0 mm, przy czym wymaga się aby przechodził bez reszty przez sito o oczkach kwadratowych o długości boku 3 mm, a na sicie 0,5 mm pozostawiał co najmniej 90% włókien. Do skałodrzewu wykorzystuje się też miał azbestu chryzotylowego, który bez reszty przechodzi przez sito 0,5 mm.

Przemysł materiałów budowlanych wykorzystuje krótkowłókniste i niemal odpadowe sortymenty azbestu do produkcji wyrobów azbestowo-cementowych (płyty dachowe, płyty faliste, rury wodociągowe itp.). Przy jego stosowaniu do tych celów wymaga się, aby nie zawierał talku, który powoduje śliskość włókien i złe ich wiązanie z cementem. W zależności od długości włókien, określonej przez ustalenie pozostałości na znormalizowanych sitach, wyróżnia się klasy i gatunki azbestów.

Tabela 251 podaje światową produkcję azbestu.

Wobec braku złóż Polska pokrywa przywozem zapotrzebowanie na azbest (tab. 2); importuje też znaczne ilości wyrobów azbestowocementowych, np. w 1980 r. przywieziono 104 930 t. Tabela 252 informuje o cechach azbestu kanadyjskiego, tj. produkowanego przez kraj, który jest największym jego eksporterem na rynki zachodnie.

Stwierdzenie, że azbest zagraża zdrowiu ludzi wpływa niekorzystnie na rozwój jego produkcji i zastosowań.

Tab. 251. Światowa produkcja azbestów w 1986 r. (Minerals Yearbook 1987)

<u>Świat</u> Kraj	tys. t	<u>Świat</u> Kraj	tys. t
Świat	4 105	Brazylia	160
w tym:		Zimbabwe	158
ZSRR	2 630	Chiny	136
Kanada	580	RPA	127 ¹

¹ RPA produkuje także azbest krokidolitowy (1985 r. – 80 000 t) i azbest amosytowy (1985 r. – około 40 000 t)

Flogopit

Flogopit $\text{KMg}_3[(\text{F}, \text{OH})_2|\text{AlSi}_3\text{O}_{10}]$ – trioktaedryczna mika potasowo-magnezowa. G 2,75-2,97. Bezbarwny, nieco zabarwiony; wraz ze wzrostem domieszki izomorficznej Fe^{2+} i jego utlenianiem barwa ciemnieje. Najczęściej żółto-brunatny lub wyraźnie zielony. Dość rozpowszechniony minerał skałotwórczy o znaczącej przydatności technologicznej. Wydobywany we Włoszech, w Sri Lance, USA i Kanadzie. W tym ostatnim kraju od 1978 r. jest eksploatowane złożo skały, określanej nazwą suzoryt, która zawiera około 90% flogopitu przydatnego dla przemysłu ceramicznego jako substytut azbestu.

Produkowany jest flogopit syntetyczny tworzący duże blaszkowe kryształy. Jego skład chemiczny, także zawartość OH^- i F^- , może być regulowany w szerokim zakresie.

Siarka

Poza licznymi minerałami i związkami zawierającymi siarkę w postaci związanej, ograniczone zastosowanie w przemyśle szklarskim znajduje siarka elementarna oraz tzw. kwiat siarkowy, który uzyskuje się przez sublimację siarki. Siarka wprowadzona do masy szklarskiej stapia się i sublimuje w stosunkowo niskiej temperaturze, część jednak wchodzi w reakcje z innymi składnikami masy dając barwne połączenia. Spalająca się siarka powoduje wydzielanie dużych ilości lotnych tlenków SO_2 i SO_3 , które przyspieszają klarowanie masy szklarskiej.

Siarka rodzima występuje w złożach w ilości 10-40% S wśród skał wapiennych i innych. Jest oddzielana od nich głównie przez wzbogacanie flotacyjne, a następnie rafinowana na gatunki handlowe. Zawierają one znacznie ponad 99% S. Jest też otrzymywana drogą wytopienia ze złoża przegrzaną parą wodną. Ze złóż siarki rodzimej aktualnie uzyskuje się około 33% ogólnej jej ilości produkowanej na świecie. Pozyskuje się ją także z gazu ziemnego, ropy naftowej, gazów przemysłowych i z innych źródeł. Polska posiada wielkie złoża siarki w okolicy Tarnobrzega i Staszowa o ogólnych zasobach większych od 770 mln t S. Jest jednym z czołowych światowych jej producentów. W 1985 r. wydobyto w Polsce około 4,9 mln t siarki. Niskie zapotrzebowanie przemysłu szklarskiego może być z łatwością zaspokajane.

Spinele

Określenie spinele (surowce spinelowe) wywodzi się od nazwy minerału krystalizującego w układzie regularnym o składzie chemicznym określonym wzorem MgAl_2O_4 (lub $\text{MgO} \cdot \frac{1}{2} \text{Al}_2\text{O}_3$), który nosi nazwę mineralogiczną spinel. Jest to przedstawiciel grupy minerałów – tlenków złożonych dających się opisać ogólnym wzorem $\text{A}^{2+}\text{B}_2^{3+}\text{O}_4$; o wiele rzadziej w przyrodzie występują spinele typu $\text{A}_2^{2+}\text{C}^{4+}\text{O}_4$. W ich budowie udział biorą: Co^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} i Ni^{2+} oraz Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} i V^{3+} , także sporadycznie Ge^{4+} lub Ti^{4+} .

Istnieją dwa typy struktury spineli rodzimych. W pierwszym komórka elementarna zawiera 32 atomy O i 24 kationy, z których osiem znajduje się w koordynacji tetraedrycznej, a pozostałe w oktaedrycznej. W spinelach drugiego typu, o strukturze odwróconej osiem kationów A^{2+} znajduje się w koordynacji tetraedrycznej, a pozostałe 16 w oktaedrycznej. Wśród spineli występujących w przyrodzie wyróżnia się spinele glinowe (np. spinel $MgAl_2O_4$), żelazowe (np. magnetyt $FeFe_2O_4$), chromowe (np. chromit $FeCr_2O_4$), miedziowe (np. cuprospinel $CuFe_2O_4$), wanadowe (np. coulsonit FeV_2O_4), tytanowe, germanowe i in. Niektóre z nich tworzą złoża o doniosłym znaczeniu gospodarczym, np. magnetytu – jednej z najważniejszych rud żelaza, chromitu – jedynej rudy chromu.

Wykazano możliwość zastępowania tlenu zawartego w spinelach siarką i uzyskania substancji określanych nazwą thiospinele (sulfospinele). Później wykazano ich istnienie w przyrodzie, np. violaryt $FeNi_2S_4$, kalininit $ZnCr_2S_4$.

Szczególne cechy spineli rodzimych, np. zawartość metali, wysoka temperatura topnienia, magnetyzm naturalny magnetytu $FeFe_2O_4$, oraz możliwość otrzymywania na drodze syntezy wielu innych dotychczas nie poznanych w przyrodzie doprowadziła do wykształcenia się ważnych obszarów ich wykorzystania:

1. metalurgia żelaza (np. magnetyt Fe_3O_4), chromu (np. chromit), wanadu i in.;
2. przemysł materiałów ogniotrwałych, który wykorzystuje m.in. chromit;
3. przemysł materiałów ściernych, użytkujący spinel i pokrewne oraz spinele syntetyczne;
4. produkcja ferrytów ceramicznych otrzymywanych przez spiekanie w $900-1400^\circ C$ mieszaniny tlenków odpowiadających stosunkom stechiometrycznym określonym wzorem $Me^{2+}O \cdot Fe_2^{3+}O_3$, w którym $Me^{2+} = Cd^{2+}, Co^{2+}, Cu^{2+}, Fe^{2+}, Mn^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}$. Są to syntetyczne spinele żelazowe (ferrospinele). Mają strukturę taką samą jak spinele rodzime; niektóre odznaczają się strukturą odwróconą. Do tej grupy ferrytów zalicza się również ferryt litowy. Są to tzw. ferryty miękkie, tj. dające się łatwo rozmagnesować; stosowane m.in. do wyrobu rdzeni do cewek indukcyjnych.

Produkowane są też ferryty o strukturze granatu (p. str. 304), perowskitu $CaTiO_3$ i plumboferrytu $PbO \cdot 5Fe_2O_3$. Jest to rozległy dział produkcji przemysłowej. Opiera się on na tlenkach metali uzyskiwanych z odpowiednich surowców mineralnych.

Spinel $MgAl_2O_4$, podobnie jak wszystkie spinele, tworzy kryształy regularne, których przeważającą postacią jest ośmiościan. Znane są jego bliźniaki. Podzielność niewyraźna. Przełam muszlowy. Kruchy. Tw 7,5-8,0. G około 3,55, Ttp $2135^\circ C$. Bezbarwny lub zabarwiony na odcienie różnych barw, często czerwony. Przezroczysty. Teoretycznie zawiera 28,2% MgO i 71,8% Al_2O_3 ; obfite domieszki izomorficzne Cr, Zn, Fe, Mn i in. wskutek czego tworzy wiele odmian różniących się barwą, np. zielonawe odmiany określane nazwami cejlinit lub pleonast są zasobne w FeO. Wykorzystywane dla celów jubilerskich.

Spinel występuje w utworach strefy kontaktowo-metasomatowej, zwłaszcza w termicznie zmienionych dolomitach i wapieniach zasobnych w MgO . Odporny na wietrzenie przechodzi do piasków. Dość rozpowszechniony ale na ogół jego udział w budowie skał jest ograniczony. Szlachetne odmiany spineli są wydobywane w Afganistanie, na Półwyspie Malajskim, na Borneo, w Sri Lance i niektórych innych krajach.

Wobec niedostatecznej produkcji górniczej produkowane są też techniczne spinele syntetyczne (diamel, termospinel). Uzyskuje się je przez stopienie odpowiednio dobranego wsadu w piecu elektrycznym i skryształizowanie stopu.

Produkcja spinelu syntetycznego, także wielu innych spineli jest w Polsce opanowana w skali laboratoryjnej, a niektóre weszły do produkcji przemysłowej.

Szczególne znaczenie z punktu widzenia produkcji barwników masy szklanej, emalii oraz pigmentów na- i wszkliwnych mają syntetyczne spinele zawierające tlenki barwiące masę lub

szkliwo, także stanowiące farby ceramiczne. Jest to szeroka gama produktów o silnie zróżnicowanych barwach i ich odcieniach.

Surowce antymonowe, arsenowe i bizmutowe

Zużycie tych surowców w szeroko pojętym przemyśle ceramicznym jest stosunkowo małe w porównaniu z innymi działami ich przetwórstwa.

Surowce antymonowe

Minerały antymonu, głównie antymonit Sb_2S_3 , uczestniczą niekiedy w polimetalicznych złożach żyłowych. Znane są również jego minerały tlenkowe, np. senarmontyt i valentinit będące polimorfami Sb_2O_3 , stibikonit Sb_2O_6OH itp., związane ze strefą utlenienia złóż kruszców. Są wybierane kopalniami podziemnymi w Chinach, ZSRR, Tajlandii, Meksyku i w kilku innych krajach. Bogate strefy złóż zawierają kopaliny nawet z 40% Sb, a produkowane z nich koncentraty aż do 65%. Obecność domieszki antymonu, głównie w formie siarkosoli antymonowych, w rudach i koncentraty miedzi i niektórych innych metali zmusza do jego koprodukcji z tymi głównymi składnikami wskazanych surowców.

Przemysł szklarski zużywa głównie trójtlenek antymonu Sb_2O_3 wprowadzany w ilości kilku procent do zestawów surowcowych borokrzemianowego szkła naczyniowego i oświetleniowego ubogiego w alkalia i nie zawierającego ołowiu. Sb_2O_3 jest składnikiem rozjaśniającym masę szklaną. W trakcie jej topienia w około $400^\circ C$ pobiera tlen i przechodzi w Sb_2O_5 , który utrzymuje się w stopionej masie do temperatur przekraczających $1200^\circ C$. Do produkcji szkła optycznego używany jest również antymonian sodowy Na_3SbO_4 (63,5% Sb_2O_3). Głównym antymonowym surowcem przemysłu szklarskiego jest tlenek o zawartości 98/99% Sb_2O_3 .

Światową górnictwem produkcję antymonu w 1986 r. ocenia się na około 60 000 t, z czego główni producenci: Chiny, Boliwia i ZSRR dostarczają łącznie ponad 43 000 t, tj. ponad 60%. Zmniejszenie zużycia antymonu wpływa niekorzystnie na kształtowanie się jego ceny.

W Stanach Zjednoczonych przemysł ceramiczny, łącznie z przemysłem szklarskim w latach 1977-1981 zużywał rocznie 11,2-6,7% ogólnego zużycia krajowego. Zużycie to wykazuje tendencję zniżkową.

W Polsce historyczne znaczenie ma niewielka produkcja kopaliny antymonu czerpanych z dolnośląskich złóż rud polimetalicznych. Obecnie całe zapotrzebowanie krajowe na antymon i jego związki jest pokrywane importem.

Surowce arsenowe

Historyczne znaczenie ma produkcja arsenu i arseniku As_2O_3 ze złóż jego kruszców, głównie realgaru AsS i aury pigmentu As_2S_3 oraz lollingitu $FeAs_2$ i arsenopiryty $FeAsS$. Arsen tworzy wraz z miedzią i innymi metalami ciężkimi liczne minerały, np. domeykit Cu_3As , nikielin $NiAs$, saffloryt $CoAs_2$, oraz siarkosole, np. enargit Cu_3AsS_4 , które są ich znaczącymi kopalniami użytecznymi. Podczas przerobu hutniczego arsen przechodzi do łatwotnych toksycznych dymów w formie arseniku – As_2O_3 . Wymusza to jego oddzielanie w formie koproduktu, a to pociąga za sobą niecelowość prowadzenia górnictwowej produkcji pierwotnych surowców arsenu.

W zależności od składu chemicznego masy szklanej wprowadzenie do niej As_2O_3 powoduje różne skutki (głównie jej klarowanie) i dlatego arsenik sublimowany jest znaczącym surowcem przemysłu szklarskiego. Wykorzystuje się również arsenian wapniowy $Ca_3AsO_4 \cdot 3H_2O$.

Tabela 253 podaje informację o wielkości produkcji arseniku na świecie i głównych jego producentów. Zużycie arseniku przez przemysł szklarski stanowi kilka procent ogólnej

jego produkcji. W Polsce w 1960 r. zamknięto kopalnię złotonośnych kruszców arsenu w Złotym Stoku. Zasoby tego złoża określa się na niespełna 21 000 t As występującego w rudzie zawierającej powyżej 3,6% As. Polska i jej przemysł szklarski wykorzystuje arsenik importowany.

Tab. 253. Światowa produkcja arseniku A_2O_3 w 1986 r. (Minerals Yearbook 1987)

Świat Kraj	t	Świat Kraj	t
Świat	55 456	Kanada	3 000
w tym:		Belgia	3 000
ZSRR	8 100	Namibia	1 936
Meksyk	6 000	Peru	1 210
Francja	6 000	Szwecja	1 000
Filipiny	5 000		

Surowce bizmutowe

Spośród metali kruchych (As, Sb, Bi) bizmut jest najslabiej rozpowszechniony w przyrodzie. Rzadko tworzy samodzielne złoża zasobne w bismutyn Bi_2S_3 , częściej pojawia się jako składnik siarkosoli bizmutowych (np. matildyt $AgBiS_2$, emplektyt $Cu_2S \cdot Bi_2S_3$, cosalit $2PbS \cdot Bi_2S_3$) oraz jako domieszka izomorficzna w kruszczach arsenowych i antymonowych metali ciężkich. Produkcja bizmutu częściowo pochodzi z samodzielnych, z zasady niewielkich, złóż jego minerałów, np. ze złoża San Gregorio (Peru), częściowo zaś ze złóż polimetalicznych, np. złóż kruszców Sn-Bi-Ag-Pb-Zn (Chocaya, Peru), Co-Ni-Ag-Bi-U (Jachymov, CSRS; Cobalt, Kanada). Główne zasoby bizmutu związane są ze złożami polimetalicznymi. Z nich też pochodzi przeważna część produkcji tego pierwiastka i jego związków uzyskiwanych drogą przeróbki urobku górniczego. Dużą część produkcji bizmutu osiąga się w toku rafinacji ołowiu surowego. Stanowi bowiem domieszkę obniżającą jego wartość.

Wielkość światowej produkcji bizmutu w 1986 r., uzyskiwanego głównie jako koprodukt hutnictwa miedzi i ołowiu, ocenia się na 4 000 t Bi. Głównymi producentami są: Australia, Meksyk, Peru, Jugosławia. Jest zużywany głównie przez przemysł metalowy i chemiczny.

Własności tlenku Bi_2O_3 w masie szklanej są zbliżone do własności Sb_2O_3 . Jest wprowadzany do zestawu surowcowego na bezborowe szkła optyczne o wysokich współczynnikach załamania światła, szkła kryształowe, także do szkliv ceramicznych.

Minerały zawierające bizmut występują w dolnośląskich złożach rud, zwłaszcza w niektórych złożach żyłowych. Są to ilości skąpe. Całe zapotrzebowanie kraju na bizmut i jego związki jest pokrywane importem.

Surowce azotowe

W szeroko pojętym przemyśle ceramicznym używane są trzy rodzaje surowców azotowych: azotany (saletry), azotki oraz związki amonowe.

Saletry

Dawniej do wyrobu szkła wykorzystywano saletrę rodzimą $NaNO_3$ głównie pochodzenia chilijskiego, rzadziej saletrę potasową (indyjską) KNO_3 . Trudna dostępność złóż położonych w pustyni Tarapaca i daleki transport, mała zasobność innych złóż saletry sodowej i potasowej powodowały wysokie ich ceny. Rozwój produkcji syntetycznych azotanów wyeliminował używanie saletry chilijskiej i indyjskiej w przemyśle szklarskim. Obecnie wykorzystywane są

syntetyczne azotany: sodowy NaNO_3 , potasowy KNO_3 , barowy $\text{Ba}[\text{NO}_3]_2$, wapniowy bezwodny $\text{Ca}[\text{NO}_3]_2$, i uwodniony $\text{Ca}[\text{NO}_3]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ oraz glinowy $\text{Al}[\text{NO}_3]_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ i $\text{Al}[\text{NO}_3]_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$.

Azotki

Azotki Fe, Cr i Ti występują w przyrodzie w nikłych ilościach, głównie w meteorytach. Nie mają znaczenia praktycznego. Syntetycznie otrzymywane azotki BN (borazon), AlN , MoN_2 , W_2N , Mn_4N , Fe_4N , a także azotki Sc, Ce, La, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta i inne wyróżniające się dużą twardością, wysoką temperaturą topnienia sięgającą 3300°C oraz dobrą przewodnością elektryczną znajdują zastosowanie przemysłowe do produkcji materiałów najwyższej ogniotrwałości a niekiedy także do wyrobu specjalnych materiałów ściernych i in.

Surowce amonowe

Dawniej podstawowym surowcem amonowym, wykorzystywanym również w toku produkcji szkła, był salmiak rodzimy NH_4Cl pozyskiwany na obszarach wulkanicznych, m.in. na stokach Wezuwiusza we Włoszech. Wraz z rozwojem przemysłu chemicznego w zakresie produkcji amoniaku i związków amonowych jego znaczenie zanikło. Obecnie w przemyśle szklarskim bywają używane syntetycznie produkowane surowce amonowe: chlorek amonowy (salmiak) NH_4Cl oraz $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, NH_4NO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ i $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$.

Surowce barowe

W przemyśle ceramicznym i chemicznym są wykorzystywane dwa minerały: witheryt BaCO_3 i baryt BaSO_4 .

Witheryt – BaCO_3 . Rombowy. Teoretycznie zawiera 77,70% BaO. G 4,56-4,72. Składnik utworów hydrotermalnych. W większych ilościach występuje w Wielkiej Brytanii: Alston Moor (Cumberland), Settlingstones koło Fourstones i w Fallowfield w pobliżu Hexham (Northumberland), a także w okolicy Durham.

Głównym ośrodkiem niewielkiej produkcji witherytu jest Wielka Brytania; roczna produkcja nie przekracza kilkunastu tysięcy ton. Ręcznie sortowany urobek witherytowy zawiera około 90% BaCO_3 , a koncentrat mielony 93-95% BaCO_3 .

Ze względu na łatwą rozpuszczalność w kwasach, witheryt jest używany przez przemysł chemiczny do produkcji związków baru. Jest także stosowany w metalurgii stali oraz w przemyśle emalierskim i szklarskim. W ceramice jest wprowadzany jako składnik szklivi, a także jako składnik niektórych gatunków porcelany elektrotechnicznej i kwasoodpornej. Spożycie produktu naturalnego jest ograniczone rozmiarami nikłej produkcji górniczej. W Polsce wityeryt ustąpił miejsca produktowi syntetycznemu.

Baryt

BaSO_4

Układ rombowy

Wyróżnia się dużą gęstością; G 4,5 !. Teoretycznie zawiera 65,70% BaO i 34,30% SO_3 . Najbardziej rozpowszechniony minerał baru. W Polsce znaczenie produkcyjne mają złoża Dolnego Śląska. W Boguszowie złożo jest wykształcone w postaci jednej, a miejscami nawet trzech żył o grubości 1-2 m, a lokalnie nawet do 5 m. Upad około 90° . Długość około 1,5 km. Wierceniami żyła ta została poznana do głębokości około 400 m. Obok barytu występuje fluoryt, kwarc oraz minerały kruszcowe Cu i Ag, które były dawniej z niej wydobywane. Baryt jest na ogół gruboziarnisty, biały.

W Stanisławowie złożo barytu występuje wśród łupków zieleńcowych. Są to żyły o grubości około 2 m, lokalnie osiagające 8 m. Barytowi towarzyszy fluoryt, także minerały manganu.

Tabela 254 podaje światową produkcję barytu a tabela 255 jego ceny.

Tab. 254. Światowa produkcja barytu w 1986 r. (Minerals Yearbook 1987)

Świat Kraj	tys. t	Świat Kraj	tys. t
Świat	4 900	Meksyk	375
w tym:		Indie	350
Chiny	1 000	Hiszpania	200
ZSRR	540		

Tab. 255. Ceny barytu

Wyszczególnienie	Kraj	Cena	Styczeń 1981 r.
Baryt:			
surowy 90–98% BaSO ₄ , kawalkowy loco kopalnia	UK	GBP/t	36– 38
mielony wiertniczy, G 4,2 loco producent	UK	GBP/t	42– 48
mielony malarski 96–98% BaSO ₄ loco producent	UK	GBP/t	85–105
mikronizowany, ponad 90% ziarn loco producent	UK	GBP/t	95–120
< 20 μm			
chemiczny i szklarski 95% BaSO ₄ , do 1% Fe ₂ O ₃ loco kopalnia	USA	USD/sht	66
flotacyjny 96% BaSO ₄ , do 0,5% Fe ₂ O ₃ loco kopalnia	USA	USD/sht	60– 70

W 1985 r. wydobyto w Polsce 97 000 t barytu, a importowano 4 900 t. Na przeszkodzie w rozwoju produkcji krajowej stoją ograniczone zasoby, które nie przekraczają 5 370 000 t, z czego 4 410 000 t zawarte jest w złożu w Stanisławowie. Zasoby złoża w Boguszowie, na którym przez długi okres czasu opierała się produkcja barytu w Polsce, zbliżają się do wyczerpania. W obu złożach narasta problem wykorzystania fluorytu, który towarzyszy barytowi w znacznych ilościach.

Ponad 90% barytu jest wykorzystywane w formie mączki do sporządzania ciężkiej płuczki wiertniczej; resztę zużywa przemysł chemiczny do produkcji związków baru, przemysł szklarski, gumowy i inne. Przed wdrożeniem produkcji bieli tytanowych z ilmenitu olbrzymią część produkcji barytu zużywano do wytwarzania białych farb, np. bieli barowych, litoponu. Baryt kruszony jest wykorzystywany jako składnik tynków ochronnych w pomieszczeniach aparatury rentgenowskiej i in.

Tlenek barowy BaO

Nieznany w przyrodzie tlenek barowy BaO jest wytwarzany głównie z barytu. Stanowi surowiec do produkcji materiałów wysokoogniotrwałych; jest też używany w ceramice elektronicznej (dielektryki typu BaTiO₃).

Do produkcji specjalnych gatunków szkła używane są także syntetyczne BaCO₃, Ba(NO₃)₂ oraz syntetyczne krzemiany i glinokrzemiany baru, np. celsjan (p. str. 189).

*
* * *

Związki baru, głównie BaCO₃ (toksyczny!) wprowadza się do niektórych gatunków szkła, gdyż BaO stosowany w miejsce CaO zwiększa ich gęstość i współczynnik załamania światła.

Wymagania dotyczące mączki barytowej stosowanej przez przemysł szklarski i ceramiczny przedstawia tabela 256. Wobec jednak konieczności używania czystych odmian BaSO₄, zwłaszcza wolnych od domieszki tlenków barwiących (Fe₂O₃ i in.), do szlachetniejszych gatunków szkła i wyrobów ceramicznych używa się produktów syntetycznych.

Tab. 256. Mączka barytowa dla przemysłu szklarskiego i ceramicznego (PN-83/C-84088.05)

Wymagania		Odmiany			
		90	85	80	75
		% wag.			
BaSO ₄	min.	90,0	85,0	80,0	75,0
Fe ₂ O ₃	maks.	0,4	0,8	0,8	0,8
SiO ₂	maks.	5,0	10,0	15,0	18,0
Mn	maks.	0,03	0,1	0,1	0,1
Stopień białości	min.	75	75	75	75
Wilgotność	maks.	1,0	1,0	1,0	1,0
Pozostałość na sicie 0,3 mm	maks.	0,5	0,5	0,5	0,5

Surowce berylowe

Syntetyczny tlenek berylowy BeO i węgiel BeCO₃, który dysocjuje już w 100°C, są stosowane do wytwarzania specjalnych gatunków porcelany, np. elektrotechnicznej, i szkła, np. używanego na okienka lamp rentgenowskich, odpornego na działania chemiczne. BeO jest fazą wysokoogniotrwałą (T_{tp} 2570°C) wyróżniająca się bardzo wysokim przewodnictwem cieplnym. Wzbudza zainteresowanie przemysłu elektronicznego i jądrowego. Jego stosowanie ogranicza jednak silna toksyczność. Najważniejszą kopaliną berylu jest minerał beryl. Na znaczeniu zyskuje bertrandyt i jego odmiany, określane nazwami gelbertrandyt i sferobertrandyt oraz behoit. Uwaga zwracana jest także na meksykańskie występowania fenakitu Be[SiO₄], który współwystępuje w nich z helwinem (Mn,Zn,Fe)₈[S₂|(BeSiO₄)₆].

Beryl Al₂Be₃[Si₆O₁₈] tworzy heksagonalne kryształy wydłużone według osi Z i ścięte dwuścianem podstawowym. W pegmatytach osiągają duże rozmiary; ich ciężar niekiedy przekracza 60 t, np. Keyston (Płd. Dakota, USA). Tw 7,5-8,0. G 2,65-2,90. Tworzy ładnie zabarwione kryształy, które są określane nazwami gemologicznymi, np. akwamaryn o barwie wody morskiej, zielony szmaragd. Teoretycznie zawiera 67,06% SiO₂, 18,97% Al₂O₃ i 13,97% BeO. Znane są odmiany zasobne w domieszki cezu, litu i skandu, a zawartość alkaliów może w nich osiągać kilka procent.

Złoża pegmatytów berylowych są wykorzystywane w ZSRR, Chinach, Brazylii (Boa Vista i in.), na Madagaskarze (Malakiala), w Zimbabwie (Bikita), Kanadzie, Stanach Zjednoczonych i w innych krajach. Jednocześnie z koncentratami berylu uzyskuje się koncentraty cezu, litu, niobu, tantalu, niekiedy także cyny. Ręcznie wybierane koncentraty berylu zawierają 10-13% BeO, a drobnoziarniste flotacyjne około 7% BeO.

Bertrandyt Be₄[(OH)₂|Si₂O₇] wraz z berylem, topazem, muskowitem, granatami i minerałami W, Mo, Sn i in. tworzą złoża grejzenowe w jasnych granitach. Są eksploatowane w ZSRR i Chinach.

Bertrandyt wraz z gelbertrandytem, sferobertrandytem i behoitem Be[OH]₃ tworzą złoża w metasomatycznie przeobrażonych tufach wulkanicznych, np. w stanie Utah (USA). Ich geneza wiąże się z działaniem czynników pneumatolitowych i hydrotermalnych wysokich temperatur, a

aktualny skład mineralny z procesami wietrzenia. Uzyskuje się z nich koncentrat flotacyjny 10-11% BeO.

Pył powstający przy kruszeniu kopalin i surowców berylowych zagraża pracownikom groźną chorobą płuc – berylozą.

W Polsce kryształy berylu o wielkości do 18 cm napotkano w pegmatytach Gór Sowich (Owiesno, Piława i in.) oraz w druzach granitów strzegomskich (np. w łomie Grabina), także w Szklarskiej Porębie i Kowarach. Obecność małych osobników fenakitu stwierdzono w druzach granitów w Czernicy koło Jawora. Pegmatyty Gór Sowich były źródłem koncentratów ręcznych berylu o charakterystycznej barwie białawozielonej i koncentratów skaleni.

O światowej produkcji surowców berylowych informuje tabela 257.

W 1983 r. w Stanach Zjednoczonych cena BeO osiągnęła poziom 49,60 USD/lb.

Tab. 257. Światowa produkcja surowców berylowych w 1986 r.
(Minerals Yearbook 1987)

Świat Kraj	t
Świat	8 950 ¹
w tym:	
USA	5 940
ZSRR	2 000
Brazylia	955
Zimbabwe	41
Rwanda	27

¹ Brak danych o produkcji Chin.

Surowce borowe

Historyczne znaczenie dla rozwoju hutnictwa szkła i emalierstwa ma rzadko w przyrodzie występujący sassolin – B(OH)₃, który był pozyskiwany w Toskanii dla weneckich hut w Murano, także tinkal, czyli rodzimy boraks – Na₂[B₄O₅(OH)₄]·8H₂O wykorzystywany na Dalekim Wschodzie.

Kernit (rasoryt) Na₂[B₄O₆(OH)₂]·3H₂O. Bezbarwny. Połysk szklisty. Tw 3. G 1,953. Wraz z colemanitem i innymi boranami oraz minerałami ilastymi tworzy złoża pokładowe lub soczewkowe. Największe z nich są znane z Kalifornii (USA). Jest to najtańsze źródło surowców borowych. Produkowany jest rasoryt bezwodny, który zawiera 94-97% Na₂O·2B₂O₃ i domieszkę minerałów ilastych. Jest to najpowszechniej w Stanach Zjednoczonych używany surowiec boru do produkcji szkła i emalii.

Colemanit Ca[B₃O₄(OH)₃]·H₂O. Bezbarwny. Biały. Połysk szklisty. Tw 4,5. G 2,42. Tworzy złoża wykształcone w formie soczew o grubości 15-20 cm pojawiające się w zmortmorionizowanych tufach, które są znane głównie w Turcji i tam intensywnie wybierane. Colemanitowi towarzyszą inne minerały boru. W złożach Stanów Zjednoczonych i innych krajów znaczącą rolę odgrywają również ulexyt NaCa[B₅O₆(OH)]·5H₂O, nderyt Mg[B₃O₃(OH)₅]₂·5H₂O, iderboryt MgCa[B₃O₃(OH)₅]·6H₂O, inyoit Ca[B₃O₃(OH)₅]·4H₂O i inne, które w kopalinach współwystępują ze sobą. Niekiedy dominuje jeden z nich, np. colemanit, kernit. Są to minerały ewaporatów.

W złożach soli potasowo-magnezowych, np. w złożach kujawskich, występują buły boracytowe – Mg₃[Cl|B₇O₁₃] i rozproszony jest ascharyt – Mg₂[B₂O₅]·H₂O. Nie są pozyskiwane ze względu na nikłe ilości.

Tlenek boru jest oddzielany w toku termicznej przeróbki dumortierytu (p. str. 179) na mullit. Prowadzone są studia nad innymi potencjalnymi źródłami boru, m.in. badana jest możliwość wykorzystania danburytu $\text{Ca}[\text{B}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$ – borokrzemianu związanego z przeobrażonymi dolomitami, który pojawia się również w innych skałach, np. w granitach. Trudności wynikają ze zbyt małych jego koncentracji w skałach i tym samym małych zasobów.

Tabela 258 podaje światową produkcję surowców borowych, a 259 ich ceny oraz pochodnych związków boru. Importowany do Polski, która nie produkuje surowców borowych, surowiec turecki jest określaną nazwą borokalcyt. W ujęciu mineralogicznym nazwa ta dotyczy złożonej mieszaniny minerałów boru zasobnych w gips. Używanie jej nie jest zalecane.

Tab. 258. Światowa produkcja surowców borowych w 1986 r.
(Minerals Yearbook 1987)

<u>Świat</u> Kraj	tys. t brutto koncentratów
Świat	3 200
w tym:	
Turcja	1 700
USA	1 140
ZSRR	200
Argentyna	135

Tab. 259. Ceny surowców borowych

Wyszczególnienie		Kraj	Cena	Styczeń 1981 r.
Colemanitowy surowiec borowy 40%	FOB	Turcja	USD/t	225 – 250
Boraks 10-wodny, techniczny	loco producent	UK	GBP/t	230
Boraks 5-wodny, techniczny	loco producent	UK	GBP/t	297
Boraks bezwodny, techniczny	loco producent	UK	GBP/t	395
Kwas borowy techniczny	loco producent	UK	GBP/t	387

Przeważająca część surowców boru jest chemicznie przetwarzana na związki, które zawierają nieporównanie mniej domieszek innych składników poza użytecznym. Ponad 50% produkcji wykorzystuje przemysł szklarski i ceramiczny, 15% przemysł chemiczny, 10% używa się do produkcji mydeł, środków piorących i detergentów, 5% – emalierstwo, 5% – rolnictwo i dla celów ochrony zdrowia, około 2% – metalurgia i energetyka atomowa.

Kwas borowy i tlenek boru są stosowane do syntezy węgliku boru B_4C , który wyróżnia się ogniotrwałością ($T_{\text{tp}} 2450^\circ\text{C}$) i twardością większą od 9 w skali Mohsa, oraz azotku boru BN (T_{tp} polimorfu regularnego 2730°C). Twardość polimorfu regularnego BN, znanego pod handlową nazwą borazon ustępuje tylko diamentowi.

Surowce cezowe

Minerały cezu nader rzadko występują w przyrodzie. Ich najczęściej spotykanym minerałem jest pollucyt $(\text{Cs},\text{Na})[\text{AlSi}_2\text{O}_6]\cdot\text{H}_2\text{O}_{<1}$. Częściej cez pojawia się jako domieszka w minerałach użytecznych innych pierwiastków, np. beryl cezowy (p. str. 270), określaną nazwą worobiejewit, spodumen cezowy $(\text{Li},\text{Cs})\text{Al}[\text{Si}_2\text{O}_6]$, kupletskit cezowy i in. Cez bierze również

udział w budowie minerałów boru, np. rhodizyt $(Cs,K,Rb)Al_4Be_4B_{11}O_{26}(OH)_2$; niobu i tantalu np. natrostibtantyt $(Na,Cs)Bi(Ta,Nb,Sb)_4O_{12}$, cesstibian $(Cs,Na)SbTa_4O_{12}$ itp., których występowania są związane z pegmatytami cezowymi. Ich analizy chemiczne wykazują średnią zawartość sięgającą 0,8% Cs_2O . Eksploatowane są np. w Kanadzie, Namibii (złoże Karibic), Zimbabwie (złoże Bikita), a znane w kilku innych krajach.

Jako surowiec do produkcji związków cezu i rubidu są też wykorzystywane rezydwa pozostające w procesach produkcyjnych związków litu z jego kopalini, tzw. Allkarb.

Drugim źródłem cezu są solanki termiczne (wulkaniczne) i niektóre wody mineralne (szczawy). Solanki takie są znane m.in. w Japonii, Kalifornii (Imperial Valley), na Nowej Zelandii. Niektóre z nich wyróżniają podwyższone zawartości litu i rubidu.

Skąpe są informacje dotyczące produkcji cezu i jego związków. Ze względu na znaczenie dla specjalnych działów przemysłu są otaczane tajemnicą. Wiadomo jednak, że na przykład produkcja cezu i jego związków chemicznych w Stanach Zjednoczonych jest uzyskiwana z importowanych koncentratów pollucytu, które zawierają około 30% Cs_2O . W Kanadzie w 1973 r. wydobyto przynajmniej 300 t pollucytu. Znaczna była też produkcja Zimbabwie. W przemyśle szklarskim wykorzystywane są ograniczone ilości Cs_2CO_3 , który zawiera około 81% Cs_2O . Giełdy towarowe notują ceny $CsBr$, $CsCl$, CsF i Cs_2CO_3 .

W Polsce nie wykazano dotychczas możliwości uzyskiwania cezu i jego związków ze złóż krajowych.

Surowce chlorowe

Halit – $NaCl$, krystalizujący w układzie regularnym, stanowi rozpowszechniony minerał ewaporatów morskich (sól kamienna) i jeziornych. Jest eksploatowany jako składnik pożywienia dla ludzi i karmy zwierząt. Przeważną część jego wydobycia, które w Polsce sięga 4 109 tys. t (1985 r.), przeznacza się na cele przemysłowe, głównie dla przemysłu chemicznego, np. sodowego. Zużycie soli kamiennej w przemyśle szklarskim i ceramicznym (m.in. szkliwo solne) jest nieznaczne. Polska produkuje duży zakres sortymentów soli kamiennej na potrzeby kraju i na eksport.

Do produkcji specjalnych gatunków szkła, np. optycznego, używane są chlorany: sodowy $NaClO_3$ i potasowy $KClO_3$, także nadchlorany: sodowy $NaClO_4 \cdot H_2O$ i potasowy $KClO_4$.

Surowce cynkowe

Cynk jest jednym z głównych metali nieżelaznych. Tworzy liczne minerały, z których największe znaczenie mają siarczki ZnS : regularny sfaleryt i heksagonalny wurtzyt, oraz węglan $ZnCO_3$ – smithsonit, który jest jednym z wielomineralnych produktów utlenienia kruszców tzw. galmanów. Tabela 260 podaje ogólną informację o wielkości światowej produkcji i lokalizacji jej ośrodków.

Tab. 260. Światowa górnicza produkcja cynku w 1986 r. (Metallstatistik)

Świat Kraj	tys. t Zn	Świat Kraj	tys. t Zn
Świat	6 849,3	Peru	597,6
w tym:		Szwecja	291,3
Kanada	1 290,8	Hiszpania	232,6
ZSRR	970,0	Meksyk	284,4
Australia	678,3	Polska	183,9

Ponad 85% produkcji hutniczej cynku jest przeznaczona dla przemysłu hutniczego, mechanicznego, elektrotechnicznego oraz dla budownictwa (blacha cynkowa itp.). Drugą domenę jego wykorzystania stanowią związki cynku, otrzymywane w hutniczych zakładach tlenku cynku i chemicznych produkujących ZnO wyższej jakości. Hutniczy tlenek cynku (szary tlenek cynku) jest przeznaczony głównie do przerobu elektrolitycznego na cynk metaliczny. Szary tlenek cynku dla przemysłu szklarskiego zawiera 90-92% ZnO i znaczną domieszkę PbO oraz jego zasadowego siarczanu; także inne. Z cynku metalicznego jest produkowana biel cynkowa, której niższe gatunki zawierają ok. 99% ZnO, a najwyższe niemal 100% ZnO. Produkt ten był najpowszechniej wykorzystywanym białym pigmentem przemysłu farb i lakierów, także w malarstwie budowlanym. Po wprowadzeniu do użycia znacznie lepszych bieli tytanowych straciły to znaczenie. Nadal jednak tlenek cynku jest podstawowym surowcem przemysłu chemicznego. ZnO jest jednym z głównych składników mieszanek gumowych; na ten cel przeznaczają się około 45% ogólnego zużycia związków cynku.

W przemyśle szklarskim, emalierskim i ceramicznym ZnO jest wykorzystywany wielostronnie, zwłaszcza jako: 1) składnik regulujący topienie masy szklanej i zwiększający odporność chemiczną szkła; 2) składnik szkliv ceramicznych, zwłaszcza matowych; 3) składnik pigmentów. Znaczącą ilość ZnO zużywa przemysł produkujący emaliowany sprzęt budowlany i gospodarczy. Własności półprzewodnikowe ZnO wykorzystywane są od niedawna do wytwarzania warystorów ceramicznych. Mimo tak wielostronnego stosowania ZnO rola szeroko pojętego przemysłu ceramicznego w zużyciu cynku jest niewielka.

Polska jest jednym ze znaczących światowych producentów cynku (tab. 260). Posiada też dawne tradycje w produkcji jego tlenku.

Surowce cynowe

Przez wiele wieków główną kopaliną cyny był odporny na wietrzenie kasyteryt SnO_2 . Tworzy on złoża pierwotne związane z działalnością pneumatolityczną i hydrotermalną wysokich temperatur. Decydujące znaczenie dla produkcji cyny miało wykorzystywanie piasków i mułów rzek Półwyspu Malajskiego, także nagromadzonych na pobliskich wyspach i na dnie mórz. Wyczerpywanie się zasobów tych złóż i obniżająca się zawartość cyny w urobku zmusiły do jej pozyskiwania w koprodukcji z innymi metalami. Cyna bowiem tworzy liczne kruszce, w których współwystępuje z miedzią, ołowiem i srebrem; jej minerały towarzyszą minerałom molibdenu, wolframu, niobu i tantalum, także litu. Obecna jej produkcja pochodzi ze złóż kasyterytu i złóż polimetalicznych.

Wielkość produkcji światowej utrzymuje się na poziomie około 190-200 000 t/rok. Głównymi producentami cyny są: Malezja (około 20% produkcji światowej), ZSRR – 17%, Indonezja – 15%, Boliwia i Tajlandia. Znaczne ilości cyny odzyskuje się z surowców wtórnych.

W ceramice i emalierstwie zastosowanie znajduje syntetyczny tlenek SnO_2 ; w przemyśle szklarskim również cyna metaliczna, chlorek $\text{SnCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Tlenek cynowy SnO_2 jest także używany jako środek polerowniczy.

Głównym użytkownikiem cyny jest metalurgia, np. do produkcji brązów, przemysł maszynowy i samochodowy, lotniczy oraz elektryczny. Przemysł chemiczny przetwarza na związki cyny nie więcej jak 15% jej globalnej produkcji, w tym część przeznaczają na potrzeby przemysłu ceramicznego, szklarskiego i emalierskiego. W tych ostatnich stosowany jest do wytwarzania pigmentów tlenkowych o strukturze typu rutylu do szkliv ceramicznych, takich jak $(\text{Sn},\text{V})\text{O}_2$ (żółty), $(\text{Sn},\text{Cr})\text{O}_2$ (fioletowy), $(\text{Sn},\text{Sb})\text{O}_2$ (szary).

W Polsce kopaliny kasyterytu są znane w Gierczyniu koło Mirska i jego okolicy. Były dawniej wykorzystywane. Zawierają około 0,2% Sn w formie bardzo drobnoziarnistego

kasyterytu. Dotychczas nie rozwiązano zagadnienia ich wzbogacania i dlatego zasoby ocenione na około 2 166 000 t kopaliny (= około 15 000 t Sn) nie mogą być wykorzystane.

Polska pokrywa importem krajowe zapotrzebowanie na cynę. W 1985 r. przywieziono z zagranicy około 3 000 t Sn oraz mniejsze ilości jej związków chemicznych.

Surowce fluorowe

W przemyśle ceramicznym praktyczne znaczenie mają: kryolit i fluoryt. Wobec niedostatku rodzimego kryolitu jest on też uzyskiwany drogą chemicznej przeróbki fluorytu, który jest głównym źródłem fluoru.

Kryolit – $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$ tworzy dwie odmiany polimorficzne. Poniżej 560°C trwałą jest odmiana jednoskośna, a powyżej – tylko regularna. Substancja ta topi się w 1020°C . Regularne kryształy i skupienia odmiany wysokotemperaturowej są bezbarwne i przezroczyste. Przemiana polimorficzna zachodząca podczas ochładzania powoduje ich zmętnienie i pojawienie się białawej barwy, przypominającej zbity śnieg. Teoretycznie zawiera 54,29% F, 12,85% Al. i 32,86% Na; domieszki Ca, Fe, Mn, a także O. Łatwo stapia się na białawe szkliwo. Minerale utworów pegmatytowych i pneumatolitowych. Jego złoża w pegmatytach jest eksploatowane koło Ivigtut na Grenlandii.

Produkcja koncentratów kryolitowych jest niewielka, sięga zaledwie 50 000 t/r. Nie pokrywa zapotrzebowania. Przeważnie zaspokaja się je produktem syntetycznym. Bywa otrzymywany z fluorytu i z gazów powstających w hutach aluminium. Kryolit znajduje zastosowanie jako topnik przy elektrolizie tego metalu. W przemyśle ceramicznym głównym jego przeznaczeniem jest zmętnienie szkła oraz emalii i szkliv. Nieporównanie mniejsze znaczenie ma jako surowiec przemysłu ceramiki szlachetnej. W przemyśle materiałów ściernych stanowi składnik spoiwa wiążącego wyroby. Dla przemysłu szklarskiego i emalierskiego dostarczane są sortymenty kryolitu oznaczane symbolami E i S (tab. 261). Polska nie dysponuje złożami kryolitu.

Tab. 261. Szklarski i emalierski kryolit grenlandzki

Składniki	Gatunek E	Gatunek S
	% wag.	
$\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$	98,0 – 98,6	93,0 – 94,0
Fe_2O_3	0,06	0,06
SiO_2	0,80	0,80
S	0,05	0,05
CaF_2 i in. fluorki	1,00	5,0 – 6,0
H_2O	0,04	0,04

Fluoryt CaF_2 Układ regularny

Łupliwość doskonała, Tw 4, G 3,18, Ttp 1392°C , połysk szklisty, bezbarwny, klarowny, częściej lekko zabarwiony na różne odcienie. Ciemnofioletowe odmiany, zwane antozonitem, pojawiają się w paragenezie z minerałami uranu. Diamagnetyczny. Teoretycznie zawiera 51,33% Ca i 48,67% F, domieszki itru i ceru. Z sodą łatwo stapia się na białą emalię.

Najbardziej rozpowszechniony minerał F. Występuje wśród resztkowych produktów krystalizacji magmy (utwory pneumatolitowe, hydrotermalne), także wśród skał osadowych. Jego złoża są eksploatowane w różnych krajach (ZSRR, Stany Zjednoczone, Francja, RFN i in.).

W Polsce fluoryt jest znany w licznych miejscowościach, lecz w niewielkich ilościach. Przez kilka lat uzyskiwano go w Kopalinach koło Kletna (Dolny Śląsk). W znacznych ilościach pojawia się w paragenezie z barytem w Boguszowie koło Wałbrzycha i w Stanisławowie. Jego

domieszka obniża jakość koncentratów barytu i powinna być oddzielana na drodze wzbogacania grawitacyjnego lub flotacyjnego.

Informację o wielkości światowej produkcji fluorytu podaje tabela 262, a tabela 263 zawiera dane o cenach fluorytu i kryolitu.

Tab. 262. Światowa produkcja fluorytu w 1986 r. (Minerals Yearbook 1987)

<u>Świat</u> Kraj	tys. t	<u>Świat</u> Kraj	tys. t
Świat	4 900	ZSRR	560
w tym:		RPA	340
Meksyk	768	Hiszpania	305
Mongolia	740	Tajlandia	255
Chiny	650	Wielka Brytania	170

Tab. 263. Ceny fluorytu i kryolitu

Wyszczególnienie		Kraj	Cena	Styczeń 1981 r.
Fluoryt:				
metalurgiczny 70% CaF ₂	loco kopalnia	UK	GBP/t	45 – 55
ceramiczny 93–95% CaF ₂	loco kopalnia	UK	GBP/t	83 – 85
chemiczny (do produkcji HF)				
97% CaF ₂	loco kopalnia	UK	GBP/t	95 – 115
metalurgiczny	FOB Tampico	Meksyk	USD/t	123,25
chemiczny	FOB Tampico	Meksyk	USD/t	154,41
Kryolit rodzimy	FOB port	Dania	USD/t	500 – 550

Głównymi konsumentami fluorytu są: metalurgia (75-80% wydobycia) i przemysł chemiczny, które zużywają niemal 90% jego wydobycia. Dalsze miejsca zajmują: przemysł szklarski (około 6%), ceramika, emalierstwo (około 1%) i przemysł materiałów ściernych. Wybitnie czyste kryształy fluorytu są wykorzystywane jako materiał do budowy aparatury pomiarowej. Wymagania dotyczące jakości fluorytu otrzymywanego w ZSRR określone są postanowieniami GOST 7618-70 i GOST 4421-48.

GOST 7618-70 ustala klasyfikację i oznaczenia gatunków fluorytu produkowanych i używanych w ZSRR m.in. do produkcji szkła, emalii i cementu (tab. 264, 265) oraz określa ich charakterystykę chemiczną (tab. 266, 267).

Tab. 264. Gatunki fluorytu (GOST 7618-70)

Fluoryt sortowany (kawałkowy)	FK	FK-95A ¹ , FK-95B, FK-92, FK-85, FK-75, FK-65, FKM-65
Koncentrat fluorytowy grawitacyjny	FG	FG-92, FG-85, FG-75, FGM-75
Koncentrat fluorytowy flotacyjny	FF	(mielony), FG-65, FG-55
		FF-97A, FF-97B, FF-95A, FF-95B, FF-92, FF-90, FF-85

Tab. 265. Zastosowanie fluorytu (GOST 7618-70)

Gatunek	Zastosowanie
FF-97A FF-97B FF-95A	kwas fluorowodorowy, fluorowodór związki fluoru wysokiej czystości elektroliza aluminium, produkcja niektórych szkieł (m.in. włókno szklane)
FF-95B FK-95A, FK-95B	kwas fluorowodorowy, związki fluoru, szkło stalownictwo
FF-92 FF-90, FF-85 FK-92, FG-92	kwas fluorowodorowy przemysłowy i związki fluoru związki fluoru stalownictwo
FK-85, FG-85 FK-75, FG-75, FGM-75 FK-65, FG-65, FG-55	stalownictwo, wysokiej jakości szkła i emalie stalownictwo, produkcja szkieł i emalii stalownictwo i in. działy metalurgii, przemysł cementowy; także do wzbogacania

Tab. 266. Skład chemiczny gatunków fluorytu (GOST 7618-70)

Marka	CaF ₂	SiO ₂	CaCO ₃	S
	% wag.			
	min.	maks.	maks.	maks.
FF-97A	97	1,5	1,0	0,1
FF-97B	97	2,0	1,0	0,1
FF-95A	95	2,5	1,5	0,2
FF-95B	95	3,0	2,0	0,2
FF-92	92	3,0	3,0	0,2
FF-90	90	3,5	4,5	0,2
FF-85	85	4,5	7,0	0,3

Tab. 267. Skład chemiczny kawałkowego i grawitacyjnego koncentratu fluorytu (GOST 7618-83)

Marka	CaF ₂	SiO ₂	S	P
	% wag.			
	min.	maks.	maks.	maks.
FF-95A	95	2,0	0,15	0,1
FK-95B	95	2,5	0,15	0,1
FK-92	92	5,0	0,20	0,2
FG-92	92	5,0	0,20	0,2
FK-85	85	10,0	0,30	0,3
FG-85	85	10,0	0,30	0,3
FK-75	75	20	0,30	0,3
FG-75	75	20	0,30	0,3
FGM-75	75	20	0,30	0,3
FK-65	65	30	0,30	0,3
FKM-65	65	—	—	—
FG-65	65	—	—	—
FG-55	55	—	—	—

W krajach o gospodarce wolnorynkowej nie ma ogólnej klasyfikacji surowców fluorytowych. Gatunki są standaryzowane przez producenta w zależności od możliwości stwarzanych przez złożę oraz stanu zainwestowania zakładów przerobczych.

Przemysł szklarski i emalierski używają fluorytu do produkcji zmaczonych szkielek białych i barwnych oraz emalii kryjących podkład. Jest to typowy zmętniacz masy. Zwykle dodaje się go w ilości 10-30% masy, zależnie od zawartości innych składników.

Poza kryolitem naturalnym i syntetycznym, chiolitem syntetycznym $\text{Na}_5[\text{Al}_3\text{F}_{14}]$ w przemyśle szklarskim używane bywają: fluorokrzemian sodowy Na_2SiF_6 , fluorek sodowy NaF , fluorek potasowy $\text{KF}\cdot\text{H}_2\text{O}$, fluorek glinowy AlF_3 , fluorek barowy BaF_2 i fluorek amonowy $(\text{NH}_4)\text{F}$. Ich znaczenie wzrasta m.in. ze względu na możliwości zastosowania do produkcji tworzyw dewitryfikacyjnych.

Przemysł ceramiczny stosuje gatunki przeznaczone dla przemysłu szklarskiego czy emalierskiego. Surowiec ten jest wprowadzany do składu szkliv kryjących.

Przemysł cementowy stosuje fluoryt przy produkcji klinkieru cementu portlandzkiego w celu obniżenia temperatury jego spiekania. Klinkier taki jest bardziej kruchy i podatniejszy do mielenia. W sumie powoduje to obniżenie kosztów produkcji cementu. Fluoryt zwykle dodaje się w ilości nieprzekraczającej 5% masy surowej. Powoduje to możliwość wykorzystania surowców fluorytowych najniższej jakości, nieprzydatnych dla innych technologii i do dalszej przeróbki mechanicznej na koncentraty wyższych gatunków (>50% CaF_2). Brak własnych złóż fluorytu i jego górnictwa uniemożliwia wprowadzenie go w naszym przemyśle cementowym. Przemysł hutniczy wykorzystuje fluoryt przede wszystkim w celu polepszenia płynności żużla, uzyskiwanego przy wytapianiu stali.

Polska pokrywa zapotrzebowanie na fluor jego importem (tab. 2). Istnieją możliwości otrzymania surowców fluorytowych z następujących źródeł:

1. zorganizowanie pozyskiwania fluorytu z urobku barytowego kopalń "Boguszów" i "Stanisławów" (p. str. 268);
2. wprowadzenie racjonalnej gospodarki toksycznymi gazami zasobnymi we fluor, które powstają w hutach aluminium i zakładach emalierskich;
3. intensyfikacja pozyskiwania fluorokrzemianu sodowego w toku przetwarzania chemicznego apatytów i fosforytów. Przykładowo można podać, że w 1979 r. z tego źródła w Stanach Zjednoczonych uzyskano 70 000 t kwasu fluorokrzemowego co odpowiada 120 000 t CaF_2 .

Surowce fosforanowe

Surowce fosforanowe (apatyty, fosforyty, guano) bywają używane w emalierstwie i przemyśle szklarskim jako środki zmętniające masę i podnoszące jej zdolność krycia podkładu, a także rzadziej w przemyśle porcelanowym i kamionkowym jako składniki mas. We wszystkich tych przypadkach wymagana jest duża czystość surowca, a przede wszystkim mała zawartość tlenków barwiących (Fe_2O_3 , FeO , TiO_2). W praktyce częściej używa się produkty chemiczne. Są one nieporównanie czystsze od surowców naturalnych, a także mają ustalony skład chemiczny zmienny w wąskich tylko granicach.

Apatyty. Izomorficzna grupa bezwodnych fosforanów wapnia, które odznaczają się podobieństwem cech strukturalnych i własności fizycznych. Ich skrajnymi członami są:

apatyt fluorowy	$\text{Ca}_5[\text{F}](\text{PO}_4)_3$
apatyt hydroksylowy	$\text{Ca}_5[\text{OH}](\text{PO}_4)_3$
apatyt chlorowy	$\text{Ca}_5[\text{Cl}](\text{PO}_4)_3$
apatyt tlenowy	$\text{Ca}_{10}[\text{O}](\text{PO}_4)_6$
apatyt węglanowy	$\text{Ca}_5[\text{F}](\text{PO}_4, \text{CO}_3\text{OH})_6$

Szerokie możliwości podstawień izomorficznych. Stąd wynika ich urozmaicony skład chemiczny. Apatyt fluorowy zawiera 42,41%, a chlorowy – 42,23% P_2O_5 . Apatyty krystalizują w układzie heksagonalnym. Przeważnie występują w skupieniach ziarnistych i zbitych; także tworzą naskorupienia. W małych ilościach są rozpowszechnionymi składnikami skał magmowych, metamorficznych i osadowych. Złoża apatytów są nader rzadkie. Największe z nich jest eksploatowane na Półwyspie Kola (ZSRR), skąd uzyskuje się ponad 4 mln t/r. surowca. Apatyty są stosowane głównie jako surowce do produkcji nawozów mineralnych. Wykorzystuje się tu koncentraty zawierające ponad 39% P_2O_5 . Metalurgia stali korzysta z surowców zawierających >28,5% P_2O_5 w procesie Thomasa. Zużycie apatytów przez przemysł ceramiczny, głównie szklarski, jest bardzo małe.

Fosforyty są to skały osadowe, których cechą wyróżniającą jest zasobność w fosforany wapniowe, tworzące skrytokrystaliczne minerały (kolofan, fluorokolofan, dahllit itp.), traktowane jako odmiany apatytów. Ponadto fosforyty zawierają ziarna kwarcu, skaleni, pirytu lub markasytu, glaukonitu, barytu i inne. Często tworzą konkretje. Obecne wśród nich bywają szczątki szkieletów organizmów, np. kręgi, zęby, muszle itp. Jakkolwiek zawierają tylko 15-38% P_2O_5 , to jednak ich znaczenie gospodarcze jest większe niż apatytów. Wielkie złoża są eksploatowane w Stanach Zjednoczonych (Floryda), w Afryce Północnej od Maroka po Egipt, na wyspach mórz południowych, w ZSRR oraz w wielu innych krajach. W Polsce ubogie złoża fosforytów są znane z cenomanu, którego wychodnie ciągną się wzdłuż północnego obrzeżenia Gór Świętokrzyskich od okolic Gościeradowa i Annopola w województwie tarnobrzkim poprzez okolice Ilży i Radomia po brzegi Pilicy. Są także znane w okolicy Burzenina koło Sieradza. Nie eksploatowane od 1970 r.

Guano – skała powstała wskutek mineralizacji w suchym klimacie ekskrementów, piór oraz kości ptaków i zwierząt. Złoża jego są urabiane w Peru, Meksyku oraz na Wyspach Seszelskich (Ocean Indyjski). Urobek jest doskonałym wieloskładnikowym nawozem mineralnym, gdyż zawiera 11-15% P_2O_5 , 3-12% N, a zwykle także sporo potasu. W niektórych krajach guano jest używane jako surowiec wprowadzający P_2O_5 do masy ceramicznej, szklarskiej czy emalierskiej. W Europie nie jest stosowane.

Polski przemysł ceramiczny nie korzysta z tych surowców, ponieważ zawierają dużo tlenków barwiących, a także wykazują zmienny skład chemiczny. Zapotrzebowanie na związki fosforu jest pokrywane produktami przemysłu chemicznego.

Krajowy przemysł chemiczny wykorzystuje importowane fosforyty głównie północnoafrykańskie, zwłaszcza z Maroka oraz apatyty z Półwyspu Kola (ZSRR). W 1985 r. na świecie wydobyto około 135 mln t surowców fosforowych. Polska importuje 2,6-3,0 mln t fosforytów i 0,5-0,7 mln t apatytów rocznie co w przeliczeniu na P_2O_5 daje odpowiednio 866 300 oraz 244 400 t. Przetwarzane są głównie na nawozy mineralne, częściowo na związki fosforu.

P_2O_5 jest wprowadzane do zestawów surowcowych na bezkrzemionkowe bezbarwne szkło w ilości do 70%, a na szkła borowo-fosforowe – około 54%. Jest też używane do wytwarzania szkła przepuszczającego promieniowanie ultrafioletowe. Do tego celu stosowane są fosforany barowe i glinowe, otrzymywane na drodze przeróbki kwasu fosforowego. Do zmętniania szkliv, szkła i emalii stosowana jest mączka kostna oraz $Ca_3[PO_4]_2$, którego handlowe gatunki zawierają 52,60-58,85% CaO i 36,72-40,60% P_2O_5 ; $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ (około 40% P_2O_5), bezwodny fosforan sodowy i inne związki. Zapotrzebowanie szeroko pojętego przemysłu ceramicznego jest bardzo małe w porównaniu z ogólnym zużyciem surowców fosforowych do produkcji nawozów mineralnych.

Z przeróbką surowców fosforowych: apatytów i fosforytów wiążą się ważne zagadnienia surowcowe. Pierwsze z nich to pozyskiwanie fluorokrzemianu sodowego Na_2SiF_6 , który zgodnie z normą PN-75/C-84059 powinien być produkowany w trzech gatunkach, zawierających odpowiednio: 99, 98 i 96% P_2O_5 przy zawartości 0,5, 1,2 i powyżej 1,2% Fe_2O_3 . Tworzy się on

1,2 podczas produkcji cenionego nawozu fosforowego – fosforanu dwuwapniowego CaHPO_4 zwanego precypitatem. Jest to największa szansa rozwijania produkcji związków fluoru z pierwotnych surowców mineralnych w Polsce.

Drugie zagadnienie wiąże się z pierwiastkami ziem rzadkich (p. str. 296), które dość obficie występują w surowcach fosforu, zwłaszcza w apatytach. W czasie produkcji precypitatu są one oddzielane i mogą być wykorzystywane.

Wobec dużych ilości surowców fosforowych przetwarzanych na precypitat pozornie niewielkie zawartości fluoru i pierwiastków ziem rzadkich dostarczają pokaźnych ich ilości. Jest to problem kompleksowego wykorzystania importowanych surowców mineralnych.

Dalszym problem stanowi fosfogips, który powstaje w dużych ilościach przy produkcji ekstrakcyjnego kwasu fosforowego. Obok gipsu $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ zawiera około 1,5 – 2% P_2O_5 . Przy produkcji 1 t kwasu fosforowego powstaje około 3,2 t fosfogipsu; na 1 t P_2O_5 w kwasie fosforowym przypada 5 t fosfogipsu. Niezagospodarowany stanowi masowy, ekologicznie uciążliwy odpad. W krajach gospodarczo rozwiniętych, np. w Japonii, fosfogips jest wykorzystywany podobnie do surowców gipsowych.

Apatyty i fosforyty oraz produkty ich chemicznej przeróbki wzbudzają wielostronne zainteresowanie przemysłu ceramicznego, szklarskiego i emalierskiego.

Surowce galowe

Gal tworzy własne minerały, np. gallit CuGaS_4 , sohngit $\text{Ga}[\text{OH}]_3$; w niektórych innych stanowi znaczące domieszki izomorficzne, np. germanit $\text{Cu}_3(\text{Ge,Fe})\text{S}_4$ zawiera niekiedy do 1,85% Ga. W przewodzie występuje w stanie rozproszenia koncentrując się jedynie w niektórych sfalerytowych rudach cynku (do 0,002% Ga) i boksytach (do 0,005% Ga). One też stanowią jego źródło. Ocenia się, że światowa produkcja galu metalicznego w 1983 r. przekroczyła 16 000 kg (tab. 268).

Gal, jego stopy i związki są używane w technice półprzewodnikowej. Produkowany jest również granat gadolinowo-galowy GGG dla potrzeb techniki laserowej. W masie szklanej Ga_2O_3 okazuje własności zbliżone do tlenków pierwiastków ziem rzadkich; nie barwi szkła. Wysoka cena (1981 r. – 630 USD/kg Ga 99,999%) ogranicza zakres jego używania.

Tab. 268. Światowa produkcja galu w 1983 r. (Mineral Facts and Problems. 1985)

Świat Kraj	Ga, kg	Świat Kraj	Ga, kg
Świat	16 200	Francja	2 000
w tym:		Chiny	2 000
Japonia	3 000	Kanada	2 000
Niemcy (bez b. NRD)	3 000	Węgry	300

Surowce germanowe

Słabo rozpowszechniony w przyrodzie german tworzy własne minerały, np. germanit $\text{Cu}_3(\text{Ge,Fe})\text{S}_4$, morozewiczyt Pb_3GeS_3 , polkowiczyt $\text{Fe}_3(\text{Ge,Fe})\text{S}_4$, które pojawiają się w złożach kruszców miedzi (np. w dolnośląskich złożach miedzi), ołowiu, srebra i innych metali, także w strefie ich utlenienia, np. argutyt GeO_2 . Stottyt $\text{FeGe}[\text{OH}]_6$, a także germaniany. Stanowi domieszkę izomorficzną w wielu minerałach, np. canfieldyt $\text{Ag}_4(\text{Sn,Ge})\text{S}_6$. Zarówno w formie pierwiastkowej jak i w postaci minerałów występuje w stanie rozproszenia w ilościach śladowych. Jest otrzymywany jako koprodukt przy rafinacji innych metali, zwłaszcza z pyłów

cynku i popiołów węglowych. Znaczący udział ma wykorzystywanie złomu zasobnego w german. Jego produkcja bywa powiązana z produkcją galu.

German odgrywa doniosłą rolę w rozwoju techniki półprzewodnikowej. Jest m.in. wykorzystywany jako katalizator. Są też produkowane granaty gadolinowo-germanowe stanowiące elementy pamięci magnetycznych. Szkła zasobne w GeO_2 odznaczają się wysokimi współczynnikami załamania światła. Wykonuje się z nich soczewki do mikroskopów, aparatów fotograficznych, także spektroskopów. Włókna szklane zawierające GeO_2 są wykorzystywane w telekomunikacji. W ostatnich dziesiątkach lat szybko wzrasta zużycie germanu w przemyśle szklarskim.

Po II wojnie światowej szybko rozwijano jego produkcję w krajach uprzemysłowionych. Jest ona niekiedy otaczana tajemnicą. Można ocenić, że w 1983 r. była większa od 85 t Ge, a na liście jego producentów obecne są Stany Zjednoczone, ZSRR, Japonia, Chiny, Wielka Brytania, Francja, RFN, Belgia. Jest też produkowany w Polsce.

Ceny germanu i jego związków wykazują tendencję zwykłą. W grudniu 1981 r. w Stanach Zjednoczonych przekroczyły 650 USD/kg GeO_2 .

Surowce indowe

Słabo w przyrodzie rozpowszechniony ind tworzy nieliczne minerały, np. indyt FeIn_2S_4 współwystępujący z kasyterytem; wyróżniono też ind rodzimy. Występują one jako składnik śladowy w rudach cynku, także ołowiu, cyny, wolframu i żelaza. Główny jego źródłem są pozostałości po rafinacji cynku. Łączną światową produkcję indu w 1983 r. oceniano na około 78 t (2 500 tys. tr. ou). Głównymi producentami górniczymi były: Kanada, Włochy, ZSRR, Peru, Chiny, Japonia, RFN, NRD, natomiast hutniczymi – Japonia, Belgia, Francja, Włochy, ZSRR, Kanada. Znaczną część indu uzyskuje się ze złomu.

Głównymi użytkownikami indu są: przemysł produkujący aparaturę pomiarową, elektronika, gospodarka energią jądrową; służy także do budowy reflektorów.

In_2O_3 jest wykorzystywany w przemyśle szklarskim jako pigment barwiący szkło na odcień żółty (cytrynowożółty) po bursztynowy. Do składu surowcowego wprowadzany jest w ilości 1 : 2 000 masy. Do barwienia szklivi ceramicznych i produkcji ceramicznych farb naszkliwnych i podszkliwnych w Polsce używany jest pomarańczowy barwnik cyrkonowo-wanadowo-indowy o strukturze baddeleyitu ZrO_2 (BN-86/7013-08).

W latach 1980 ceny indu i jego związków chemicznych stagnowały z tendencją zniżkową. W końcu 1981 r. płacono za metaliczny ind 10,75 USD/tr.ou.

Surowce kadmowe

Praktyczne znaczenie jako źródło kadmu mają jego domieszki izomorficzne w rudach cynku – w sfalerycie i wurtzycie $(\text{Zn,Cd})\text{S}$ oraz smithsonicie $(\text{Zn,Cd})\text{CO}_3$. Jest metalurgicznie uzyskiwany jako koprodukt cynku; mniejsze ilości uzyskuje się z koncentratów innych metali, np. ołowiu. Tabela 269 zawiera ogólną informację o wielkości produkcji światowej i lokalizacji jej ośrodków.

Ponad 30% kadmu zużywa się do zabezpieczania powierzchni metali (kadmowanie). Nieco mniej przeznaczają się do produkcji akumulatorów, pigmentów i do stabilizowania tworzyw sztucznych. Stwierdzenie toksyczności związków kadmu (powodują kadmicyę – chorobę zbliżoną do ołowicy) niekorzystnie wpływa na rozwój stosowania tego pierwiastka i jego związków.

Wprowadzenie CdO do masy szklanej powoduje skutki zbliżone do uzyskiwanych dodatkiem ZnO . Siarczek kadmu CdS nadaje niektórym gatunkom szkła czystą żółtą barwę. Podobnie selenek kadmu stanowi pigment zabarwiający szkło.

Tab. 269. Światowa produkcja hutnicza kadmu w 1986 r. (Minerals Yearbook 1987)

<u>Świat</u> Kraj	Cd, t	<u>Świat</u> Kraj	Cd, t
Świat	19 666	Kanada	1 550
w tym:		Belgia – Luxemburg	1 380
ZSRR	2 700	Niemcy (bez. b. NRD)	1 218
Japonia	2 489	Australia	908
USA	2 352	Polska	600

Z punktu widzenia pokrycia niewielkiego zapotrzebowania krajowego przemysłu szklarskiego na tlenek kadmu CdO nie powinny wynikać trudności. Tradycyjnie już Polska posiada nadwyżki eksportowe tego metalu.

Surowce kobaltowe

Okolo 2 000 r. p.n.e. poznano możliwość nadawania pięknych błękitnych i niebieskich barw szklivom ceramicznym i wyrobom szklanym stosując dodatek surowców kobaltowych. Już w połowie XVI w. do barwienia szkła na swoiste odcienie barwy niebieskiej używano rozdrobnioną smaltę otrzymywaną przez spiekanie rud kobaltu z piaskiem kwarcowym i potażem. Później została ona użyta do zdobienia porcelany stołowej i artystycznej. Podszklivne barwniki smaltowe nadal odgrywają wybitną rolę w zdobieniu porcelany. Metal wyodrębiono dopiero w 1742 r., a za pierwiastek został uznany w 1780 r. W 1907 r. po raz pierwszy został użyty do sporządzania stopów z chromem (stellyty), a od 1930 r. rozwija się jego wprowadzanie do stopów z żelazem, niklem, aluminium i innymi metalami przeznaczonych do produkcji magnesów. Poznanie szczególnych metalurgicznych własności kobaltu, także jego znaczenia ekologicznego dla organizmów żywych, spowodowało silny wzrost zapotrzebowania i rozwój jego produkcji. Jest uzyskiwany obecnie głównie z rud miedzi, także z kruszców polimetalicznych. Tabela 270 informuje o wielkości hutniczej produkcji kobaltu i jej lokalizacji.

Tab. 270. Światowa produkcja hutnicza kobaltu w 1983 r. (Mineral Facts and Problems 1985)

<u>Świat</u> Kraj	Co, t	<u>Świat</u> Kraj	Co, t
Świat	23 140	Zambia	2 450
w tym:		Japonia	1 940
Zair	5 580	Finlandia	1 450
ZSRR	4 270	Kanada	1 040

W minionych wiekach małe ilości smalty do zdobienia porcelany i barwienia szkła wytwarzano w Gierczyni koło Mirska, gdzie znane jest niewielkie występowanie rud kobaltu.

Potencjalne zasoby kobaltu jako surowca towarzyszącego w dolnośląskich złożach rud miedzi określono na około 180 000 t Co. Ich uruchomienie wymaga rozwiązania niektórych problemów technologicznych hutnictwa miedzi. Pokażne domieszki minerałów kobaltu, m.in. cobaltpentlandytu $(Co, Ni, Fe)_9S_8$ zostały stwierdzone w złożu tytanomagnetytów wanadonośnych rozpoznanych w okolicy Suwałk. Ich zagospodarowanie będzie możliwe po przystąpieniu do wybierania kopaliny głównej tego złoża, tj. tytanomagnetytów.

Niezmiennie od wieków kobalt w postaci CoO i jego złożonych faz krzemianowych ma znaczenie jako pigment do barwienia szkła. Wprowadzany jest do niego w małej ilości; dodatek 6% CoO nadaje barwę niemal czarną. W zależności od składu chemicznego szkła i dodatku CoO uzyskuje się różne odcienie barwy niebieskiej i fioletowej. Mniejsze jego ilości są wprowadzane w celu odbarwienia szkła wytwarzanego z piasków szklarskich zawierających domieszkę Fe₂O₃, która – jak wiadomo – powoduje niekorzystne zabarwienie zielonawe lub brunatnawe. Podobne znaczenie ma tlenek kobaltu w produkcji barwnych emalii. Do barwienia szkła i emalii wykorzystuje się syntetyczne związki kobaltu: CoO (FF RKO 78% Co, GKO – 76% i FKO – 75%), Co₃O₄, CoCO₃, Co₃[As₂O₈]·8H₂O (znany w przyrodzie jako minerał erytryn), Co₃[PO₄]₂·8H₂O oraz smaltę i spinele kobaltowe.

Do barwienia szkliv ceramicznych oraz sporządzania farb na- i podszklivnych wykorzystuje się tlenki kobaltu, glinu i cynku oraz krzemu. BN-85/7013-06 wprowadziła ich oznakowanie: odcienie niebieskie – Co-Al (B-201), Co-Zn-Al-Si (B-204), Co-Zn-Si (B-203); odcienie szarofioletowe Co-Si (B-205). Tlenek kobaltu stanowi również składnik czarnych barwników ceramicznych opartych na osnowie żelazowo-chromowej (BN-87/7013-09): kobaltowo-niklowych Fe-Cr-Co-Ni i kobaltowo-manganowych Fe-Cr-Co-Mn.

W 1983 r. przemysł chemiczny produkujący m.in. tlenek i inne związki kobaltu dla przemysłu ceramicznego i szklarskiego zużywał nie więcej jak 10% podaży kobaltu na rynki światowe.

W 1979 r. zaznaczyła się silna hossa cen kobaltu, które osiągnęły poziom 24,58 USD/lb, a następnie obniżyły się mniej więcej do połowy wykazując potem umiarkowany trend wzrostowy.

Surowce litowe

Wybitne cechy topnikowe Li₂O skłaniają do wprowadzania go do mas ceramicznych, szklarskich (np. szkło żaroodporne Pyrex) i emalierskich. Lit jest ważnym składnikiem tworzyw dewitryfikacyjnych cechujących się małym lub nawet ujemnym współczynnikiem rozszerzalności liniowej. Występuje i jest stosowany w formie rodzimych surowców krzemianowych: eukryptytu, spodumenu, mik litowych (np. lepidolitu) oraz fosforanowych, np. amblygonitu. W ewaporatach jezior Tybetu napotkano rodzimy węglan Li₂[CO₃] – zabuelit. Występuje on jednak w zbyt skąpych ilościach aby mógł znaleźć praktyczne zastosowanie takie jak odpowiadający mu produkt syntetyczny. Ograniczone zasoby minerałów użytecznych litu, a zwłaszcza często pojawiające się domieszki tlenków barwiących powodują coraz szersze stosowanie syntetycznego fluorku litowego LiF i węglanu Li₂CO₃ (zaw. 40,44% Li₂O), zwłaszcza do produkcji wyrobów wyższej jakości. Podobnie też stosowane są syntetyczne odpowiedniki surowców rodzimych.

Eukryptyt LiAl[SiO₄], heksagonalny. Tworzy wrostki w albie. Stosunkowo słabo rozpowszechniony. G 2,41-2,66. Praktycznie wykorzystywany jest produkt syntetyczny o składzie chemicznym:

SiO ₂	46,40%	MgO	0,18%
Al ₂ O ₃	39,80	CaO	0,26
Fe ₂ O ₃	0,35	Li ₂ O	11,80
TiO ₂	1,10	Na ₂ O	0,10

Petalit (Li,Na)[AlSi₄O₁₀]. Biały. Tw 6,0-6,5. G 2,39-2,46.

Minerał pegmatytów litowych. Duże złożo znane jest w Zimbabwie (Bikita). Zawiera ok. 77% SiO₂, 17,5% Al₂O₃ i 4,30% Li₂O. Ttp ok. 1400°C. Powszechniej stosowany jest produkt syntetyczny.

Spodumen $\text{LiAl}[\text{Si}_2\text{O}_6]$. Jednoskośny. W pegmatytach litowych pojawia się w formie ziarn o wielkości sięgającej 16 m i ciężarze kilkudziesięciu ton, np. w kopalni Etta (Black Hills, Płd. Dakota, USA). Powszechniej występuje w skupieniach ziarnistych, niekiedy promienistych. Tw 6,5-7,0. G ok. 3,2. Teoretycznie zawiera 8,03% Li_2O , 27,39% Al_2O_3 i 64,58% SiO_2 . Typowy koncentrat przemysłowy wykazuje zawartość:

SiO_2	63,72%	Li_2O	6,78%
Al_2O_3	26,10	Na_2O	0,27
Fe_2O_3	0,75	K_2O	0,79
$\text{CaO}+\text{MgO}$	0,31	P_2O_5	0,35

Wydobywany w Stanach Zjednoczonych, Hiszpanii, Portugalii i innych krajach.

Jeden z najbardziej ekonomicznych surowców litu.

Miki litowe. Wśród mik litowych wyróżnia się dwie podgrupy:

jasne miki litowe czyli lepidolity:

muskowit litowy	$\text{K}_{0,5}\text{Li}_{0,5}\text{Al}_2[(\text{OH},\text{F})_2 \text{AlSi}_3\text{O}_{10}]$,
paulithionit	$\text{KLi}_{1,5}\text{Al}_{1,5}[(\text{OH})_2 \text{AlSi}_3\text{O}_{10}]$ i
polithionit	$\text{KLi}_2\text{Al}[(\text{OH})_2 \text{Si}_4\text{O}_{10}]$

oraz ciemne miki litowe – zinnwaldyty, których skład chemiczny można określić wzorem $\text{KLi}_{1-1,5}\text{Fe}^{2+}_{1-1,5}\text{Al}[\text{F}_{1,5-1}(\text{OH})_{0,5-1}|\text{Al}_{1-0,5}\text{Si}_{3-3,5}\text{O}_{10}]$. Są to typowe minerały pneumatolityczne i hydrotermalne wysokich temperatur skał magmowych i pegmatytów. Ich złoża są eksploatowane w ZSRR na Uralu, w Stanach Zjednoczonych (np. Pala w Kalifornii); także w wielu innych krajach.

Spśród tej urozmaiconej grupy minerałów jako surowce ceramiczne i szklarskie oraz emalierskie, wykorzystywane są lepidolity ubogie w tlenki barwiące. Skład chemiczny typowego takiego surowca, wykorzystywanego w Stanach Zjednoczonych, jest następujący:

SiO_2	55,00%	Li_2O	4,00%
Al_2O_3	25,00	$\text{K}_2\text{O}+\text{Rb}_2\text{O}$	9,00
Fe_2O_3	0,08	Na_2O	1,00
		F	5,00

Jest wykorzystywany do produkcji szkła opalowego, borokrzemianowego i flintowego, m.in. przeznaczonego na kineskopy telewizyjne. Stosowany jest także jako składnik mas porcelanowych i szkliv ceramicznych.

Amblygonit $\text{LiAl}[(\text{F},\text{OH})|\text{PO}_4]$ – trójskośny. Biały, zielonawy lub żółtawy. Tw 5,5-6,0. G 3,11. Teoretycznie zawiera 10,1% Li_2O . Amblygonitowy surowiec handlowy charakteryzuje się zawartością około 8% Li_2O . Jest to jeden z najważniejszych pierwotnych surowców litu. W ceramice bywa wykorzystywany w stanie naturalnym, głównie jednak po przetworzeniu na węglan Li_2CO_3 .

Na rynku USA dokonywane są obroty handlowe koncentratem amblygonitu zawierającym conajmniej 7,75% Li_2O . Analiza surowca dobrego gatunku jest następująca:

Li_2O	8,4%	Fe_2O_3	0,3-0,5%
K_2O	0,3	P_2O_5	46,7-64,6
Na_2O	1,6	Na	2,6

Fosforany litowe. Podobnie jak w przypadku mik litowych także wśród jego fosforanów znane są minerały zasobne w żelazo i mangan, tworzące szereg izomorficzny: tryfyllin $\text{Li}(\text{Fe}^{2+},\text{Mn}^{2+})[\text{PO}_4]$ – lithiofillit $\text{Li}(\text{Mn}^{2+},\text{Fe}^{2+})[\text{PO}_4]$. Skrajny teoretyczny człon $\text{LiFe}[\text{PO}_4]$ zawiera 9,47% Li_2O , a $\text{LiMn}[\text{PO}_4]$ – 9,53% Li_2O . Występują w pegmatytach granitowych zwykle w paragenezie z innymi minerałami litu. Znane są ich zasobne występowania w USA, ZSRR, Finlandii, Francji, RFN, Szwecji i innych krajach.

Koncentraty minerałów litu uzyskiwane są także przy przerobieniu rud wolframitowych i kasyterytowych.

Orientacyjnie można wskazać, że za kopalinę użyteczną litu uważa się skały zawierające przynajmniej 1% Li_2O zawartego w dobrze skryształizowanych minerałach.

Z ewaporatów lądowych i solanek uzyskiwany jest koncentrat $\text{Li}_2\text{Na}[\text{PO}_4]$, który zawiera ponad 19% Li_2O .

W Polsce znane są niezasobne występowania wymienionych minerałów litu. Wątpliwe by zyskały znaczenie praktyczne jako źródło ceramicznych surowców litu.

Dotychczas nie zestawiono światowej produkcji surowców litowych opartej na jednolitych. Tabela 271 zawiera informacje orientacyjne, natomiast tabela 272 podaje ceny petalitu i spodumenu przydatnego dla przemysłu szklarskiego i ceramicznego, które obowiązywały w 1981 r.

Polska importuje surowce litowe, głównie produkty przemysłu chemicznego.

Tab. 271. Produkcja surowców litowych w 1986 r. (Minerals Yearbook 1987)

Kraj	Surowiec litowy	t
Argentyna	koncentrat	19
Australia	spodumen	10 900
Brazylia	amblygonit	150
	petalit	850
	spodumen	450
Chile	Li_2CO_3 z solanek	4 500
Chiny	koncentraty	14 950
Kanada	spodumen	510
Namibia	koncentraty	1 990
USA	spodumen i Li_2CO_3	.
Zambia	koncentraty	28 125
ZSRR	koncentraty	54 970

Tab. 272. Ceny surowców litowych

Wyszczególnienie	Kraj	Cena	Styczeń 1981 r.
Petalit 3,5–4,5% Li_2O	CIF UK	GBP/t Li_2O	1650–2050
Spodumen 4–7% Li_2O	CIF UK	GBP/t Li_2O	1850–2350

Surowce manganowe

Mangan tworzy pokaźną ilość tlenków, tlenków uwodnionych i wodorotlenków. W większości przypadków wyróżniają się czarną barwą. Często występują w skupieniach drobnoziarnistych, zbitych lub skrytokrystalicznych, w mieszaninach oraz w towarzystwie innych minerałów. Górnictwo nie dostarcza czystych zindywidualizowanych minerałów manganu.

Hausmannit – $\text{Mn}^{2+}\text{Mn}^{3+}_2\text{O}_4$, minerał strefy kontaktowej oraz objętej procesami hydrotermalnymi wysokich temperatur. Ważny składnik indyjskich rud manganu.

Piroluzyt – $\beta\text{-MnO}_2$; tworzy skupienia proszkowe, zbite i drobnoziarniste. Teoretycznie zawiera 100% MnO_2 ; domieszki Fe_2O_3 , SiO_2 , H_2O . W 550-600°C przeobraża się w odmianę regularną, a w 1100°C hausmannit. Dość pospolity w strefie utlenienia. Ważny składnik rud dostarczanych ze złóż radzieckich.

Polianit to odmiana piroluzytu wyróżniająca się dobrze rozwiniętymi kryształami. Słabiej rozpowszechniony od piroluzytu.

W Polsce małe ilości piroluzytu i polianitu są znane z wielu miejscowości. Bez znaczenia gospodarczego.

Manganit – γ -MnOOH oraz mniej rozpowszechnione w przyrodzie jego odmiany α i β są produktami wietrzenia minerałów Mn. Wchodzą w skład rud osadowych. Znane również z utworów hydrotermalnych niskich temperatur.

Kryptomelan – $K_{<2}Mn_8O_{16}$, hollandyt – $Ba_{<2}Mn_8O_{16}$ i coronadyt – $Pb_{<2}Mn_8O_{16}$. Składniki złóż tworzących się w niskich temperaturach oraz w strefie wietrzenia. W manganowych osadach oceanicznych najbardziej rozpowszechniony jest spokrewniony z nimi todorokit.

Psylomelan – $(Ba, Mn^{2+})_3(O, OH)_6Mn_8O_{16}$ w strefie wietrzenia tworzy skupienia zbite, naciekowe i dendryty oraz konkrecje. Zwykle zawiera 10-16% BaO oraz domieszki alkaliów, Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO, MgO, CoO, ZnO, CuO i inne. Mineral strefy utlenienia rzadko pojawiający się wśród produktów hydrotermalnych niskich temperatur. Główny składnik radzieckich rud manganu. W Polsce psylomelan jest dość pospolity, jednak zawsze występuje w ilościach małych, bez znaczenia gospodarczego.

Czerń manganowa to luźna lub proszkowa odmiana psylomelanu lub innych tlenków względnie wodorotlenków Mn. Barwa czarna, rysa czarna. Ostatnio na dużą skalę rozwija się jej produkcję przemysłową.

W Polsce znane są występowania ziemistych, czarnych tlenków manganu, głównie czerni manganowej i psylomelanu w okolicy Pińczowa. Były eksploatowane w czasie II wojny światowej w celu uzyskania surowca do produkcji baterijek elektrycznych do lamp kieszonkowych, także dla przemysłu szklarskiego i ceramicznego.

Braunit – $Mn^{2+}Mn_6^{4+}[O_8|SiO_4]$ jest jednym z ważniejszych składników rud indyjskich i brazylijskich. Analizy chemiczne wykazują zawartość 67-82% MnO_2 i 0,3-12% Fe_2O_3 przy 8-10% SiO_2 .

Tabela 273 informuje o światowej produkcji rud manganu.

Tab. 273. Światowa produkcja rud manganu w 1986 r. (Minerals Yearbook 1987)

Świat Kraj	rudy manganu, tys. t	Świat Kraj	rudy manganu, tys. t
Świat	24 225	Brazylia	2 700
w tym:		Gabon	2 680
ZSRR	9 990	Australia	1 650
RPA	3 720	Indie	1 300

Surowce manganu są wykorzystywane przede wszystkim przez hutnictwo, przemysł chemiczny i przemysł wytwarzający baterijki elektryczne oraz jako czarne pigmenty. Zapotrzebowanie przemysłu ceramicznego jest małe w stosunku do ogólnego zużycia.

W Polsce rudy manganu nie są wydobywane. Ich zapotrzebowanie ogólne w ilości około 600-630 000 t/rok jest pokrywane importem. Przywożone są też związki manganu.

Zastosowanie w przemyśle ceramicznym, szklarskim i emalierskim znajdują tlenki manganu, których znaczenie wiąże się z barwiącymi własnościami Mn_2O_3 . Wytwarza się on w masie ceramicznej lub szklarskiej z dodatkiem minerału zasobnego w Mn wraz z odpowiednią ilością azotanu sodu czy potasu lub innego środka utleniającego. Zależnie od ilości oraz od chemicznego charakteru masy Mn_2O_3 powoduje jej zabarwienie w odcieniach fioletowych,

różowo-fioletowych, niebieskawych aż do zupełnie ciemnych, niemal czarnych. Dodatek Mn_2O_3 może skompensować niekorzystne zabarwienie masy szklanej przez Fe_2O_3 .

Surowce manganowe są obok surowców żelazowych najstarszymi barwnikami mas ceramicznych, szklivi, emalii i szkła. Obecnie ustępują miejsca produktom uzyskiwanym przez przemysł chemiczny, ale przy wyrobie artykułów masowych nadal grają poważną rolę. Rudy manganu używane są także jako dodatek barwiący przy wyrobie ciemnoszarych i czarnych gatunków cegły budowlanej. Rudę dodaje się podczas wyrabiania masy przed jej zaformowaniem. Czarne cegły zwykle mają tylko warstwę zewnętrzną wykonaną z masy ceglarskiej zasobnej w tlenki manganu. Piroluzyt jest podstawowym składnikiem ciemnobrązowego i czarnego szkliwa garncarskiego. Podobnie też używa się go do wytwarzania czarnych emalii oraz szklivi porcelanowych. Do produkcji cenniejszych wyrobów stosowany jest jednak produkt syntetyczny. Rudy manganu są też używane jako barwnik czarnych płytek podłogowych. Olbrzymia większość wydobycia jest przeznaczona dla stalownictwa.

Przydatność rud manganu (czerni manganowej) dla przemysłu szklarskiego zależy głównie od:

- 1) zawartości MnO_2 , która powinna przekraczać 79% ;
- 2) zawartości tlenków barwiących, zwłaszcza Fe_2O_3 ; dla najlepszych wyrobów żąda się surowca zawierającego co najwyżej 0,1-0,4% Fe_2O_3 ; w przypadku produkcji szkła ciemnozabarwionego, np. butelkowego, jego zawartość może przekraczać nawet 1,5%;
- 3) podatności rudy na rozdrabnianie przy możliwie ograniczonym uzysku pyłu.

Rud manganu używa się również do barwienia niektórych gatunków szkła dekoracyjnego na czarno. W tym celu wprowadza się je do masy w ilości około 3%. Domieszka Fe_2O_3 nie ma znaczenia.

Ceny czerni manganowej podaje tabela 274.

Tab. 274. Ceny czerni manganowej

Wyszczególnienie	Kraj	Cena	Styczeń 1981 r.	
Czerń manganowa: do baterijek 78–85% MnO_2	CIF	UK	GBP/t	93–110
dla przemysłu chemicznego i in. 79–84% MnO_2	CIF	UK	GBP/t	56–86

Surowce miedziowe

Miedź jest jednym z najważniejszych metali nieżelaznych; jej kopaliny tworzą złoża umożliwiające dużą produkcję metalu przeznaczonego głównie dla potrzeb przemysłu mechanicznego, elektrotechniki, elektroniki, także dla budownictwa (blacha miedziana) i niektórych innych celów. O jej wielkości w krajach głównych producentów informuje tabela 275. Znaczne jej ilości są też uzyskiwane z surowców wtórnych. Przemysł chemiczny, produkujący surowce miedziowe dla przemysłu ceramicznego i szklarskiego – głównie CuO i Cu_2O , zużywa kilka procent światowej produkcji pierwotnych surowców miedzi.

Rudy miedzi wyróżniają się różnorodnością i bogactwem zawartości pierwiastków współwystępujących i domieszek różnego rodzaju. Wskutek tego hutnictwo miedzi jest dużym, niekiedy nawet wyłącznym producentem licznych metali (tab. 276). Podobnie też pokaźne są zawartości różnych pierwiastków, w tym używanych przez przemysł ceramiczny i szklarski, w dolnośląskich złożach rud miedzi. W 1985 r. oceniano ich potencjalne zasoby:

kobalt (p. str. 287) około 182 000 t Co
molibden (p. str. 289) - 133 000 t Mo

nikiel (p. str. 289)	- 64 000 t Ni
ren (p. str. 292)	- 240 t Re
selen (p. str. 293)	- 2 300 t Se
srebro (p. str. 299)	- 202 000 t Ag
wanad (p. str. 312)	- 220 000 t V
złoto (p. str. 314)	- 2 000 t Au

Tab. 275. Światowa górnicza produkcja miedzi w 1986 r. (Metallstatistik)

Świat Kraj	Cu, tys. t	Świat Kraj	Cu, tys. t
Świat	8 513,1	Kanada	768,2
w tym:		Zambia	643,5
Chile	1 399,1	Zair	502,6
USA	1 147,3	Polska	435,0
ZSRR	1 030,0	Peru	392,4

Tab. 276. Produkty hutnictwa miedzi USA w 1982 r. (Mineral Facts and Problems 1985)

Współprodukt	Jednostka miary	Ilość	Udział w produkcji USA %
Arszenik	t	.	100,0
Molibden	t	12 257	35,5
Ołów	t	191	.
Pallad	tys. tr. ou ¹	7	100,0
Platyna	tys. tr. ou.	1	100,0
Ren	.	.	100,0
Selen	t	243	100,0
Siarka	t	614 754	6,3
Srebro	tys. tr. ou.	9 566	23,8
Tellur	t	.	100,0
Złoto	tys. tr. ou.	235	16,0

¹ Uncja = 31,1 g

Z tego produkowane są: nikiel, selen, srebro, złoto i ren oraz ołów (1985 r. – około 10 000 t ołowiu surowego). Wraz z przystępowaniem do kompleksowego przetwarzania hutniczego rud miedzi rozwiązywane są niektóre problemy surowcowe przemysłu ceramicznego i szklarskiego.

Przemysł ceramiczny, emalierski i szklarski wykorzystuje tlenki miedzi Cu_2O i CuO jako pigmenty ceramiczne i do barwienia szkła. Wprowadzenie np. Cu_2O powoduje zabarwienie rubinowe, CuO w kombinacji z CoO nadaje niektórym gatunkom szkła barwę niebieską, w połączeniu z Cr_2O_3 – zieloną, a w zestawieniu z Cr_2O_3 i Fe_2O_3 – barwę turkusową. W zależności od składu chemicznego szkła i dodatku surowców redukujących lub utleniających uzyskuje się szeroką gamę odcieni. Wykorzystywany jest także syntetyczny $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ oraz $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ i $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$. Ostatnie z tych surowców syntetycznych stanowią nawiązanie do zanikającego już wykorzystywania przez przemysł ceramiczny i szklarski rodzimego malachitu i azurytu, które dawniej ręcznie selektywnie wybierano ze złóż rud miedzi. W porównaniu z ogólnym zużyciem miedzi zapotrzebowanie przemysłu ceramicznego i szklarskiego na jej związki jest bardzo małe.

Surowce molibdenowe

Spośród stosunkowo licznych minerałów molibdenu największe znaczenie ma molibdenit MoS_2 (59,94% Mo), który samodzielnie tworzy złoża. Najbardziej znane jest złożo Climax w Stanach Zjednoczonych, które dostarcza jego koncentratów o zawartości 95% MoS_2 . Rozwój produkcji stali szlachetnych i innych wyrobów uzyskiwanych z surowców molibdenowych spowodował silny rozwój jego pozyskiwania również z rud zawierających wulfenit PbMoO_4 (26,13% Mo), powellit CaMoO_4 (47,96% Mo) i także tzw. porfirowych rud miedzi, w których molibden występuje w stosunku 50:1 do 150:1 części miedzi. Obecnie przeważna część produkcji molibdenu pochodzi z rud innych metali o takiej lub jeszcze mniejszej zawartości tego pierwiastka. O wielkości światowej produkcji molibdenu i jej lokalizacji informuje tabela 277.

Tab. 277. Światowa produkcja molibdenu w 1986 r. (Minerals Yearbook 1987)

Świat Kraj	Mo, t	Świat Kraj	Mo, t
Świat	93 520	Kanada	8 350
w tym:		Korea	3 500
USA	42 630	Peru	3 450
Chile	16 330	Chiny	1 815
ZSRR	11 400	Mongolia	998

Tylko około 10% surowców molibdenowych jest przetwarzana na jego związki. MoS_2 powoduje czerwonożółte zabarwienie szkła; odmienne uzyskuje się po wprowadzeniu do masy szklanej tlenku MoO_3 . Mniejsze dawki związków molibdenu powodują opalizację szkła. Większe znaczenie ma tlenek molibdenu jako pigment barwiący szkliva ceramiczne; jest używany zwłaszcza do farb podszkliwnych. Zainteresowanie przemysłu materiałów wysokoogniotrwałych wzbudza krzemek molibdenowy MoSi_2 ($T_{\text{tp}} 2030^\circ\text{C}$), który wyróżnia się odpornością na utlenienie. Ogólne zużycie surowców molibdenowych dla potrzeb szeroko pojętego przemysłu ceramicznego jest małe w stosunku do ilości wykorzystywanych przez metalurgię stali szlachetnych.

Cena tlenku molibdenu MoO_3 w Stanach Zjednoczonych w 1985 r. wynosiła 3,64 USD/lb.

Znaczne koncentracje molibdenitu pojawiają się w granitach strzebińskich i strzegomskich. Na dużych przestrzeniach stwierdzono jego obecność w ilości 0,338% Mo. Śródłem molibdenu mogą być dolnośląskie rudy miedzi, w których zawartość ta sięga 0,018% Mo. Jego potencjalne zasoby, uzależnione od toku hutniczej przeróbki, oceniono na 133 000 t Mo. Zapotrzebowanie na molibden i jego związki, w tym także dla przemysłu ceramicznego, szklarskiego i emalierskiego, Polska pokrywa importem w ilości około 144 t/rok (1985).

Surowce niklowe

Nikiel jest jednym z najważniejszych uszlachetniczy stali. Jego minerały tworzą dwa typy złóż. Pierwszy związany z działalnością magmy zawiera jego siarczki, np. pentlandyt $(\text{Ni,Fe})_9\text{S}_8$, arsenki, np. nikielin NiAs , antymonki, np. breithauptyt NiSb oraz siarkosole, np. ullmanit NiSbS . Częstym zjawiskiem jest zastępowanie części niklu przez kobalt, np. pentlandyt kobaltowy $(\text{Ni,Co,Fe})_9\text{S}_8$, siegenit $(\text{Ni,Co})_3\text{S}_4$. Stanowią zatem źródła niklu i kobaltu (p. str. 282). Drugi typ złóż rud niklu jest wykształcony w strefie wietrzenia skał zasobnych w oliwiny, tj. na serpentynitach. Obecne są w nich krzemiany warstwowe niklu i magnezu, np. garnieryt

(Mg,Ni)₆[(OH)₈Si₄O₁₀]. Tabela 278 zawiera informację o wielkości światowej produkcji niklu i jej lokalizacji.

Tab. 278. Światowa produkcja górnicza niklu w 1986 r. (Metallstatistik)

<u>Świat</u> Kraj	Ni, tys. t
Świat	782,5
w tym:	
Kanada	180,6
ZSRR	170,0
Australia	79,0
Indonezja	67,3
Nowa Kaledonia	64,5

W Polsce do 1983 r. wybierano złoża rud niklu występujące na serpentynitach w Szklarach koło Ząbkowic Śląskich, którego kopalina średnio zawierała około 0,8% Ni. Pozostałe zasoby ocenia się na około 110 000 t niklu. Nikiel pojawia się w dolnośląskich złożach rud miedzi (p. str. 287); jego potencjalne zasoby oceniono na około 64 000 t. Mogą być wykorzystane tylko w przypadku opanowania opłacalnej technologii kompleksowego przerobu tych rud.

Nikiel jest głównie zużywany w formie pierwiastkowej jako surowiec metalurgiczny. Wprawdzie ponad 15% jego światowej produkcji jest przetwarzane na związki chemiczne, ale w przewadze są one zużywane na niklowanie powierzchni mniej szlachetnych metali, także przez przemysł akumulatorowy. Zapotrzebowanie przemysłu ceramicznego i szklarskiego, głównie na tlenek NiO 77/78% Ni (98,0-99,3% NiO) jest stosunkowo małe. Wykorzystywane są również produkty syntetyczne: Ni₂O₃, Ni(OH)₂ i Ni₂CO₃·H₂O.

Do barwienia szkliw ceramicznych oraz sporządzania farb pod- i naszkliwnych używane są m.in. czarne barwniki ceramiczne (BN-87/7013-09) sporządzone na osnowie żelazowo-chromowej: manganowo-niklowy Fe-Cr-Mn-Ni i kobaltowo-niklowy Fe-Cr-Co-Ni.

Polska pokrywa zapotrzebowanie krajowe importem. W 1985 r. sprowadzono ogółem 8 500 t Ni, 34 t tlenku niklowego i 12 t proszku niklowego.

Surowce niobowe* i tantalowe

Niob Nb (l.a. 41) i tantal Ta (l.a. 73) mają prawie jednakowe promienie jonowe (Nb⁵⁺ – 0,69 Å, Ta⁵⁺ – 0,68 Å) i dlatego towarzyszą sobie w procesach minerał- i złożotwórczych. Główne nasilenie wydzielania się ich minerałów przypada na okres ochładzania produktów pomagmowych. Najważniejsze znaczenie mają przedstawiciele szeregu izomorficznego tantalit-niobit (Fe,Mn)(Ta,Nb)₂O₆ – (Fe,Mn)(Nb,Ta)₂O₆ i ich odpowiedniki różniące się przewagą Mn nad Fe. W gospodarce surowcowej określane ogólną nazwą columbit. Tworzą złoża w pegmatytach granitowych; ze względu na odporność na wietrzenie przechodzą do osadów i niekiedy tworzą w nich interesujące koncentracje. Drugą grupę kopalin Nb-Ta stanowią pirochlory (mikrolity i betafity), których skład chemiczny można przedstawić ogólnym wzorem: A_{2-m}B₂O₆(O,OH,F)_{1-n}·pH₂O, gdzie

A = Na,Ca,K,Sn,Ba,TR,Pb,Bi,U;
B = Nb,Ta,Ti,
TR – pierwiastki ziem rzadkich

* W literaturze anglosaskiej często dla określenia **niobu Nb** jest używana nazwa *columbium Cb*.

Ich występowania związane są również z pegmatytami, także z karbonatytami.

Szczególne własności niobu i tantalum powodują wielkie ich zapotrzebowania przez metalurgię do przerobu na metale i stopy przydatne w szerokim zakresie nowoczesnych technologii, także zbrojeniowych. Ta sytuacja jak również wysokie ceny ograniczają możliwości wykorzystania ich tlenków w przemyśle szklarskim. Szkła zasobne w Nb_2O_5 i Ta_2O_5 (niobowe i tantalowe) wykazują wyjątkowo wysokie współczynniki załamania światła; nawet $n_D=2,022$. Zapewne niewielki ich dodatek do szkła kryształowego, nawet przy mniejszej zawartości tlenu ołowiu spowodowałby interesujące jego właściwości. Kryształy tantalum litu, wyprodukowane metodą Czochralskiego, wykazują własności piezoelektryczne. Niob i tantal znalazły, podobnie jak tytan, zastosowanie do produkcji tworzyw elektroceramicznych (dielektryki niobanowe i tantalowe o strukturze typu perowskitu). Węgliki niobu i tantalum należą do substancji najwyższej ogniotrwałych ($T_{tp} > 3000^\circ C$). Dysponowanie surowcami niobu i tantalum otwiera szerokie możliwości produkcyjne najbardziej atrakcyjnych materiałów nowoczesnej technologii.

Tabela 279 podaje orientacyjną informację o światowej produkcji pierwotnych surowców niobu i tantalum.

Polska nie dysponuje źródłami surowców niobu i tantalum. Pewne szanse stwarza nawiercenie karbonatytów w północno-wschodniej części kraju.

Tab. 279. Światowa produkcja koncentratów niobu i tantalum w 1986 r.¹
(Minerals Yearbook 1987)

Świat Kraj	Surowiec	Ilość	
		t Nb	t Ta
Świat		15 400	178
w tym:			
Australia	koncentraty	18	32
Brazylia	columbit	59	51
	pirochlor	12 560	.
Kanada	pirochlor	2 340	.
Malezja	columbit	12	.
Mozambik	tantalit	.	2
	mikrolit	.	3
Namibia	tantalit	2	2
Nigeria	columbit	5	1
Rwanda	columbit	8	.
Tajlandia	columbit-tantalit	21	.
Zair	columbit-tantalit	32	34
Zimbabwe	columbit-tantalit	5	12

Surowce ołowiowe

Podobnie do miedzi i cynku ołów jest jednym z najważniejszych i najpowszechniej używanych metali kolorowych (nieżelaznych). Spośród licznych jego minerałów najdonioślejsze znaczenie gospodarcze ma galena PbS (teoretycznie zawiera 86,60% Pb) wyróżniająca się silnym połyskiem, łupliwością i dużą gęstością. Mniejsze znaczenie praktyczne ma cerusyt $PbCO_3$; także domieszki ołowiu w kopalinach miedzi (tab. 276) i innych metali. Najczęściej galena i cerusyt współwystępują z minerałami cynku i tworzą wraz z nimi złoża rud cynku i ołowiu. Tabela 280 informuje o wielkości światowej produkcji ołowiu w 1986 r. oraz o lokalizacji głównych jej ośrodków. Dużą rolę odgrywa też odzyskiwanie ołowiu z surowców wtórnych.

Tab. 280. Światowa produkcja górnicza ołowiu w 1986 r. (Metallstatistik)

Świat Kraj	Pb, tys. t	Świat Kraj	Pb, tys. t
Świat	3 370	Meksyk	196,9
w tym:		Chiny	185,0
ZSRR	550,0	Bułgaria	97,0
Australia	434,5	Koreańska R.L.-D.	85,0
USA	353,1	Polska	52,5
Kanada	349,4		

Polska produkcja ołowiu od kilku wieków oparta jest o złoża śląsko-krakowskiego obszaru złożowego kruszców cynku i ołowiu. Pozostające jeszcze do wybrania zasoby ocenia się (1985 r.) na około 6 437 tys. t Pb. W tymże roku wydobyto 59 tys. t. Ilość ta, łącznie z wykorzystanymi surowcami wtórnymi, nie była dostateczna dla pokrycia mocy przerobowych hut i zapotrzebowania krajowego. Importowano około 300 tys. t koncentratów galeny, także kilka tysięcy ton ołowiu.

Ołów w przewodzie jest używany do produkcji akumulatorów oraz jako metal, jego stopy i związki chemiczne (np. czteroetylen ołowiu stanowiący dodatek do benzyny). Przemysł chemiczny przetwarza głównie na tlenki 5-6% ogólnej, używanej ilości ołowiu.

Tlenki ołowiu: żółty PbO (glejta, massicot) i czerwony Pb₃O₄ (minia) stanowią jedne z najważniejszych surowców szklarskich. Używany jest także piasek ołowiowy, którego ziarna kwarcu pokryte są cienką warstwą tlenków powstałą wskutek rozpylenia metalicznego ołowiu. Czysta minia przeznaczona na szkło kryształowe zawiera około 67,80% PbO i 31,90% PbO₂ oraz domieszkę Fe₂O₃ nie przekraczającą 0,04%, a w gorszych jej gatunkach dopuszcza się do 0,16% Fe₂O₃.

Tlenki te są wykorzystywane również w emalierstwie i innych działach ceramiki, m.in. jako składniki szklivi ołowiowych. Nabierają coraz większego znaczenia jako surowce do wytwarzania tworzyw piezoelektrycznych (roztwory stałe cyrkonianu i tytanianu ołowiu). Dużym ich użytkownikiem jest ponadto przemysł akumulatorowy, przemysł farb i lakierów; stosowane są także do produkcji kitów i do innych celów. Produkcja szkieł kryształowych i optycznych wymaga najczystszych ich gatunków.

Surowce renowe

Wyjątkowo rzadki w przyrodzie ren Re (I.a. 75) towarzyszy molibdenowi i wraz z nim tworzy koncentracje interesujące z gospodarczego punktu widzenia, np. odmiany molibdenitu zawierają do 18 800 g Re/t. Domieszka taka towarzyszy również molibdenowi i jego minerałom w rudach miedzi (p. str. 289 – Surowce molibdenowe).

Ren jest pozyskiwany głównie z tzw. porfirowych złóż rud miedzi w Chile, Kanadzie, Peru, Stanach Zjednoczonych i w ZSRR, gdzie otrzymuje się go zwłaszcza z rud wydobywanych w Dżagaskazganie. Koncentraty miedzi dostarczane z Chile są wykorzystywane we Francji, RFN, Szwecji, Wielkiej Brytanii. Surowcem renowy jest przede wszystkim nadrenian amonowy przetwarzany na jego związki i na metal. Brak jest statystyki światowej produkcji renowy. Roczne jego zużycie w Stanach Zjednoczonych waha się około 4-7 000 kg a światowa roczna produkcja w 1983 r. przekroczyła 11 000 kg (tab. 281).

W Polsce, podobnie jak w innych krajach, ren występuje w rudach miedzi jako pierwiastek śladowy stowarzyszony z molibdenem. Jego potencjalne zasoby w 1985 r. oceniano

na 240 t wobec 133 000 t Mo. W toku przerobu odpadów powstających przy rafinacji miedzi w tymże roku uzyskano około 110 kg Re w formie nadrenianu amonowego NH_4ReO_4 .

Tab. 281. Światowa produkcja renu w 1983 r. (Mineral Facts and Problems 1985)

Świat Kraj	kg
Świat	11 250
w tym:	
Kanada	4 100
Chile	3 175
ZSRR	1 820
Niemcy (bez bylej NRD)	1 180
Szwecja	420

Ren jest wykorzystywany w formie stopów, na katalizatory dla petrochemii, termopary (do 2400°C), w technice wysokiej próżni. Istnieje możliwość jego wykorzystania w technice półprzewodnikowej, do wytwarzania elektromagnesów i innych celów. Silne zapotrzebowanie metalu, stopów i katalizatorów powoduje wysokie ceny, np. przeciętnie w 1983 r. 250 USD/g Re i jej zwyżki, np. w 1980 r. do 1 625 USD/g Re.

Surowce rubidowe

Rubid w przyrodzie występuje w stanie rozproszenia, rzadko tylko jego obecność jest wykazywana jako domieszka izomorficzna zastępująca cez lub sól, np. w pollucycie (p. str. 000), którego odmiany rubidonośne są określane wzorem $(\text{Cs},\text{Na},\text{Rb})[\text{AlSi}_2\text{O}_6]\cdot\text{H}_2\text{O}$; mikach litowych, zwłaszcza w lepidolicie (p. str. 000). Lepidolit z pegmatytów Varustrask (Szwecja) zawiera 2,70% Rb_2O obok 1,90% Cs_2O , a z kopalni Steward (Pała, Kalifornia, USA) nawet 3,80% Rb_2O i 1,08% Cs_2O . Uboższe w Rb_2O i Cs_2O są ciemne zinnwaldyty. Podobnie do cezu rubid pojawia się również w solach potasowo-magnezowych, zwłaszcza karnalitowych, występujących w cechszynie środkowoeuropejskim.

Wprowadzenie rubidu do zestawu szklanego w miejsce potasu wybitnie podnosi twardość szkła. Miękną one w temperaturze wyższej o około 150°C . Bardzo wysoka cena surowców rubidowych ogranicza możliwość ich wykorzystania.

Produkcja związków rubidu jest połączona z otrzymywaniem związków cezu (str. 272). Giełdy towarowe notują obroty RbCl , RbF , $\text{Rb}(\text{OH})$ i Rb_2CO_3 .

Surowce selenowe

Jakkolwiek selen tworzy wiele minerałów, głównie selenków i selenianów, oraz podstawia diadochowo siarkę i tellur w ich minerałach to jednak z gospodarczego punktu widzenia jest pierwiastkiem śladowym. Uzyskuje się go głównie jako koprodukt w toku przerobu rud miedzi, ściślej mówiąc ze szlamów powstających przy jej rafinacji. Tabela 282 informuje o światowej produkcji selenu w 1983 r.

Złom selenonośny jest źródłem około 14% jego produkcji światowej.

Na rynkach światowych znajduje się kilka gatunków selenu:

selen wysokiej czystości zawiera	ponad 99,99% Se
selen na pigmenty	ponad 99,80
selen standardowy	99,0-99,90
selen handlowy	ponad 97,00

Tab. 282. Światowa produkcja selenu w 1986 r. (Minerals Yearbook 1987)

Świat Kraj	Se, t	Świat Kraj	Se, t
Świat	1074	USA (1983 r.)	200
w tym:		Belgia	70
Japonia	427	Szwecja	70
Kanada	330	Jugosławia	45
ZSRR (1983 r.)	215	Meksyk	40

Najwięcej selenu zużywa przemysł elektroniczny na ogniwa elektryczne (ok. 23% całkowitego zużycia); przemysł szklarski na pigmenty czerwono barwiące szkło, także porcelanowy i emalierski – około 27%; przemysł chemiczny produkujący pigmenty – 20%; metalurgia – około 7%.

W Polsce domieszkę selenu zawierają dolnośląskie rudy miedzi (p. str. 287). Ogólne potencjalne zasoby, których wykorzystanie zależy całkowicie od technologii ich hutniczego przerobu, ocenia się na około 2 300 t. W 1985 r. wyprodukowano 12 t Se, a z zagranicy sprowadzono nadto 2 t.

W przemyśle szklarskim wykorzystywany jest: selen czarny, zawierający ponad 97% Se, krystaliczny selen czerwony o podobnej czystości, Na_2SeO_3 , BaSeO_3 , ZnSeO_3 . Podczas stapiania masy szklanej występują straty selenu. Przy użyciu selenu pierwiastkowego wynoszą około 74,8%, selenianu sodowego Na_2SeO_3 – 57,7%, cynkowe-go ZnSeO_3 – 30,5%, a barowego BaSeO_3 – 16,6%.

Surowce skandowe, itrowe i pierwiastków ziem rzadkich

W miarę postępu techniki coraz bardziej na znaczeniu zyskują surowce II generacji tej słabo w przyrodzie rozpowszechnionej grupy pierwiastków (tab. 283).

Tab. 283. Przeciętna zawartość skandu, itru i pierwiastków ziem rzadkich w skorupie ziemskiej

Nazwa	Pierwiastek		Zawartość ppm
	Symbol	Liczba atomowa	
Skand	Sc	21	2,2
Itr	Y	29	3,3
Lantan	La	57	18,3
Cer	Ce	58	46,1
Prazeodym	Pr	59	5,53
Neodym	Nd	60	23,9
Promet	Pm	61	$4,5 \cdot 10^{-20}$
Samar	Sm	62	6,47
Europ	Eu	63	1,06
Gadolin	Gd	64	6,36
Terb	Tb	65	0,91
Dysproz	Dy	66	4,47
Holm	Ho	67	1,15
Erb	Er	68	2,47
Tul	Tm	69	0,20
Iterb	Yb	70	2,66
Lutet	Lu	71	0,75

Pierwiastki ziem rzadkich (l.a. 57-71) występują w przyrodzie plejadami, w których dominuje lub przeważa jeden z nich. To spowodowało postanowienie Międzynarodowej Asocjacji Mineralogicznej IMA wprowadzające obowiązek uzupełniania nazwy minerału symbolem tego pierwiastka ujętym w nawiasach i oddzielnym od nazwy minerału kreską, np. monacyt-(Ce) Ce[PO₄]. Okazało się bowiem, że w przyrodzie występują również monacyt-(La) (La,...)[PO₄] i monacyt-(Nd) (Nd,...)[PO₄]. Jednocześnie zakazano nadawania nowych nazw takim analogom, których istnienie, o ile nie zostało dotychczas stwierdzone, jest wysoce prawdopodobne. Taka sama zasada obowiązuje w odniesieniu do nazw minerałów itru, np. ksenotym-(Y) Y[PO₄]. Ogólna ich liczba przekracza 200 ale są na ogół słabo w przyrodzie rozpowszechnione jakkolwiek niektóre z nich koncentrują się w określonych warunkach geologicznych; tworzą nawet koncentracje złożowe.

Surowce skandowe

Skand tworzy skąpą liczbę minerałów, np. thortveityt Sc₂[Si₂O₇] (zawiera do 53,5% Sc₂O₃), befanamit (Sc,Th,Zr)₂[Si₂O₇], oraz fosforanowe: kolbeckit Sc[PO₄]·2H₂O (do 39,2% Sc₂O₃) wraz z jego odmianą sterrettytem i in. Nagromadzają się one w produktach pneumatolityczno-hydrotermalnych, np. wraz z wolframitami (Fe,Mn)[WO₄], kasyterytem SnO₂. Znaczne domieszki skandu są znane z ksenotymu-(Y), muskowitów, helwinu, oraz pirochlorów i amfiboli skarnów. Z technologicznego punktu widzenia wyróżniane bywają trzy grupy kopalin skandu:

I. zawierające ponad 10% Sc₂O₃: thortveityt, befanamit itp.

II. zawierające 1-10% Sc₂O₃, np. wiikit, chłopinit, gadolinit;

III. najliczniejsza grupa minerałów zawierających domieszkę

Sc₂O₃ zwykle w ilości 0,2-0,1%, np. niektóre muskowity, ksenotym-(Y), wolframity, kasyteryt, niobo-tantalany pierwiastków ziem rzadkich i in.

Skały osadowe i węgle zawierają do $n \cdot 10^{-2}\%$ Sc₂O₃.

Występowania thortveitytu o charakterze złożowym znane są z Iveland (Norwegia). W 1961 r. oddzielono tam ręcznie około 50 kg jego koncentratu. Podobne ilości thortveitytu i befanamitu są oddzielane z pegmatytów Befanamo (Madagaskar). Koncentracje innych minerałów znane są również w Feitfield (Utah, USA), Altenberg (NRD), Moresnet (Belgia – sterrettyt); kolbeckit znany jest np. z Sadisdorf (Saksonia). Informacje o produkcji i zastosowaniu skandu, jego izotopów i związków chemicznych, zwłaszcza tlenku Sc₂O₃, są nader skąpe. Wiadomo, że jest on używany do produkcji szkła na kineskopy i innego specjalnego. Produkuje się ograniczone ilości syntetycznego granatu itrowoalo-wokandowego

W 1973 r. w Stanach Zjednoczonych notowano cenę 2,80 USD/g 99,9% Sc₂O₃ i cenę folii skandowej 17,85-105,00 USD/cal² w zależności od czystości metalu i grubości folii.

Surowce itrowe

Itr wchodzi w skład stosunkowo licznych minerałów tlenkowych i krzemianowych tworzących koncentracje złożowe zwłaszcza w pegmatytach zasobnych w minerały niobu, tantalu, berylu i pierwiastków ziem rzadkich. Ich przykładem są: fergusonit-(Y) (Y,...)(Nb,Ta)O₄, formanit-(Y) (Y,...)[TaO₄], aeschynit-(Y) (Y,...)(Nb,Ti,Ta)₂O₆, thalenit-(Y) Y₂[Si₂O₇], gadolinit-(Y) Y₂Be₂Fe²⁺[O|(SiO₄)]₂. W tym samym środowisku skalnym występują także fosforany, np. ksenotym-(Y) Y[PO₄], jeden z najczystszych minerałów itru. W pegmatytach i utworach hydrotermalnych pojawiają się minerały fluorkowe, np. synchisyt-(Y) (Y,...)Ca[F|(CO₃)₂] lub itrowe odmiany innych fluorków, np. fluoryt itrowy (Ca,Y)F₂. Niekiedy tworzą ziarna możliwe do oddzielenia ręcznego i uzyskania koncentratów minerałów zasobnych w itr. Sprzyja temu ich zasobność w itr, np. formanit-(Y) teoretycznie zawiera 33,83% Y₂O₃, 8,38% Er₂O₃ i pokrewnych ciężkich oraz 0,94% Ce i pokrewnych lekkich pierwiastków ziem rzadkich; fergusonit-(Y) YNbO₄ – teoretycznie 45,95% Y₂O₃, Nb₂O₅ – 54,05%. Ich koncentraty

są pozyskiwane z pegmatytów Chin, ZSRR, Kanady, Norwegii, Szwecji i niektórych innych krajów. Odporne na wietrzenie przechodzą do osadów piaszczystych.

Otrzymywanie koncentratów itru jest związane z produkcją koncentratów Nb i Ta oraz pierwiastków ziem rzadkich. Podobna koprodukcja zaznacza się w toku ich przerobu chemicznego na związki. Najszersze zastosowanie znajduje tlenek itrowy o czystości 99,9% i 99,99% Y_2O_3 .

Produkowane są syntetyczne granaty itrowe. Najważniejsze z nich to granat itrowo-glinowy YAG $Y_3Al_2[AlO_4]_3$ przydatny m.in. do budowy laserów, używany także jako syntetyczny kamień jubilerski; drugi natomiast granat itrowo-żelazowy YIG $Y_3Fe_2^{3+}[Fe^{3+}O_4]_3$ jest ferrimagnetykiem.

Odkrycie nadprzewodnictwa wysokotemperaturowego, tj. powyżej temperatury ciekłego azotu, złożonego tlenku YBACUO ($YBa_2Cu_3O_{7-x}$) w latach 1980 zwróciło szczególną uwagę na itr, który jest nieodzowny dla jego produkcji oraz na pierwiastki ziem rzadkich. Z ich wykorzystaniem wiążą się najbardziej postępowe dziedziny produkcji przemysłowej.

W ceramice itr wzbudza zainteresowanie ze względu na wysoką ogniotrwałość Y_2O_3 (Ttp 2450°C). Spiekanie proszku tego tlenku z dodatkiem ThO_2 prowadzi do otrzymania tworzywa całkowicie pozbawionego porowatości. Na przeszkodzie w szerszym zastosowaniu itru i jego związków stoi wysoka ich cena.

Surowce pierwiastków ziem rzadkich

W technice wyróżniane bywają tzw. ziemie cerytowe (cerowe) zawierające minerały lantanu, ceru do europu (l.a. 57-63) i ziemie itrowe, w których obok itru występują cięższe pierwiastki ziem rzadkich od gadolinu do lutetu (l.a. 64-71) (tab. 286). Za wyjątkiem prometu, który uzyskuje się na drodze przemian jądrowych, tworzą minerały własne; występują też w ilościach śladowych w innych. Znane jest około 200 minerałów pierwiastków ziem rzadkich. Najważniejszymi z gospodarczego punktu widzenia są minerały skał granitowych i pegmatytów: monacyt-(Ce) $Ce[PO_4]$ i jego analogony monacyt-(La) i -(Nd); człon grupy apatytów (p. str. 278) britholit-(Ce) $(Ce,Na,Ca)_5[F(SiO_4,PO_4)_3]$, fluorencyt-(Ce) $CeAl_3[(OH)_6(PO_4)_2]$ i in.; fluorowęgłany: bastnasyt-(Ce) $(Ce,...)[F|CO_3]$ i jego analogony: bastnasyt-(La), -(Nd), wyróżnione w karbonatytach nawierconych w północnej Polsce: parisyt-(Ce) $Ce_2Ca[F_2(CO_3)_3]$ i synchisyt-(Ce) $CeCa[F|(CO_3)_2]$, lanthanit-(La) $(La,Ce,Dy,...)_2[CO_3]_3 \cdot 8H_2O$ i jego analogon neodymowy i in. Duże znaczenie mają też złożone tlenki grupy pirochloru łącznie z betafitami i mikrolitami; także krzemiany, np. allanit-(La) $(Ce,La,...)_2(Fe^{2+}Fe^{3+})Al_2[O|OH(SiO_4|SiO_2O_7)]$.

Zasobnością w pierwiastki ziem rzadkich wyróżniają się koncentraty monacytu, które zawierają 28-35% Ce_2O_3 , 28-35% innych tlenków pierwiastków ziem rzadkich; niekiedy także do 11% ThO_2 .

Głównymi pierwotnymi surowcami pierwiastków ziem rzadkich są koncentraty monacytu (piaski monacytowe), niekiedy zasobne w domieszkę ksenotymu, i bastnasyt. Orientacyjne dane o ich produkcji światowej i jej ośrodkach zawarte są w tabeli 284.

Historycznie rzecz biorąc od 1885 r., tj. od czasu skonstruowania przez Auera von Weisbacha siatki, która rozgrzana w płomieniu gazowym dała intensywne białe światło, szybko rozwijała się eksploatacja piasków monacytowych. Były wykorzystywane jako źródło ThO_2 . Do wykonania takiej siatki zużywano około 0,5 g tego tlenku. Pozostające pierwiastki ziem rzadkich, głównie cer, przeznaczano na kamyki do zapalniczek. Przed pierwszą wojną światową cer i inne ziemie rzadkie znajdowały już zastosowanie w przemyśle zbrojeniowym, następnie do stopów z aluminium i innymi metalami.

Przez długi czas brak było racjonalnych metod rozdzielania plejad pierwiastków ziem rzadkich. Dopiero zastosowanie chromatografii jonowymiennej w połączeniu z selektywną ekstrakcją, frakcjonalnym strącaniem i innymi operacjami chemicznymi umożliwiło rozdzielanie ich na skalę przemysłową. Wykorzystuje się je w stanie pierwiastkowym oraz związki

Tab. 284. Światowa produkcja pierwiastków ziem rzadkich (łącznie z itrem) w 1983 r.
(Mineral Facts and Problems 1985)

Świat Kraj	Ilość ton (w przeliczeniu na tlenki)			
	monacyt-ksenotym	bastnäsyt	inne	razem
Świat	14 232	20 083	2 000	36 315
w tym:				
Australia	7 975	—	—	7 975
Brazylia	1 100	—	—	1 100
Chiny	2 000	3 000	1 000	6 000
Indie	2 200	—	—	2 200
Malezja	187	—	—	187
Sri Lanka	165	—	—	165
USA	—	17 083	—	17 083
Zair	28	—	—	28
ZSRR	500	—	1 000	1 500

chemiczne, np. tlenki. Wśród surowców pierwiastków ziem rzadkich wyróżnia się trzy zasadnicze klasy czystości:

IA. mieszaniny w proporcjach podobnych do pojawiających się w minerałach (około 60% całkowitej produkcji);

IB. mieszaniny, z których usunięto jeden lub kilka tych pierwiastków;

II. produkty, w których jeden z tych pierwiastków stanowi ponad 90% łącznej ich masy. Wytwarzane są o różnym stopniu czystości. Decydują one o rozwoju najnowocześniejszych działów produkcji materiałów ceramicznych i innych, które warunkują postęp współczesnej techniki.

W Polsce kopaliny pierwiastków ziem rzadkich napotkano w karbonatytach nawierconych na znacznych głębokościach koło miejscowości Tajno (woj. suwalskie) i w Ełku. Łatwo dostępnym ich źródłem są odpady powstające w toku chemicznej przeróbki apatytów i fosforytów na precypitat (p. str. 279).

Tabela 285 podaje ogólne dane o światowych ośrodkach produkcji surowców pierwiastków ziem rzadkich.

W rzędzie aktualnie rozwijających się zastosowań pierwiastków ziem rzadkich i ich związków chemicznych w ceramice i przemyśle szklarskim można przykładowo wskazać:

Lantan. Tlenek lantanowy La_2O_3 jest składnikiem zestawów surowcowych na szkła optyczne do obiektywów o dużej zdolności rozdzielczej; w szkłe rentgenowskim skutecznie ogranicza promieniowanie; używany jest do produkcji luminoforów dla telewizji; także składnik szkliv ceramicznych.

Cer. Najpowszechniej jest stosowany tlenek CeO_2 używany jako środek do polerowania szkła, kwarcu itp., także do produkcji specjalnych gatunków szkła chroniących przed działaniem substancji promieniotwórczych, pochłaniających promieniowanie ultrafioletowe oraz jako składnik bezbarwnego szkła.

Prazeodym. Tlenek Pr_2O_3 jest używany do barwienia szkła na zielono oraz do produkcji emalii i sztucznych kamieni jubilerskich. Żółty barwnik cyrkonowo-prazeodymowy o strukturze cyrkonu $\text{Zr}[\text{SiO}_4]$ (BN-86/7013-08) jest stosowany do barwienia szkliv ceramicznych oraz sporządzania farb pod- i naszkliwnych.

Neodym. Tlenek Nd_2O_3 jest używany jako składnik szkła neodymowego, które absorbuje żółtą linię sodu. Jest ono stosowane również do wyrobu elementów optycznych do laserów. Nd_2O_3 wraz z selenem nadaje szkłu swoistą barwę purpurową (rubin neodymowy).

Tab. 285. Kraje-producenci surowców pierwiastków ziem rzadkich i produktów pochodnych w 1983 r. (Mineral Facts and Problems 1985)

<p><u>Europa</u></p> <p>Austria Francja</p> <p>Norwegia Niemcy Wielka Brytania</p> <p>ZSRR</p>	<p><i>mischmetal</i>¹; środki polerownicze, głównie cerowe, <i>mischmetal</i>, tlenek itrowy, środki polerownicze, związki pierwiastków ziem rzadkich, tlenek itru, <i>mischmetal</i>, stopy pierwiastków ziem rzadkich, magnesy stałe, <i>mischmetal</i>, środki polerownicze, pierwiastki ziem rzadkich, magnesy stałe, związki chemiczne pierwiastków ziem rzadkich łącznie z produktami o wysokiej czystości, środki polerownicze, metale i ich związki</p>
<p><u>Azja</u></p> <p>Chiny</p> <p>Indie</p> <p>Japonia</p> <p>Malezja</p> <p>Sri Lanka Tajlandia Wietnam</p>	<p>koncentraty bastnäsytu, monacytu, ksenotymu, <i>mischmetal</i>, środki polerownicze, metale i związki chemiczne, koncentraty monacytu, związki chemiczne pierwiastków ziem rzadkich, <i>mischmetal</i>, tlenek ceru i inne środki polerownicze, tuł metaliczny, magnesy stałe, tlenek itru, związki chemiczne pierwiastków ziem rzadkich, katalizatory, koncentraty monacytu i ksenotymu, chlorki pierwiastków ziem rzadkich, koncentraty monacytu, koncentraty monacytu i ksenotymu, koncentraty</p>
<p><u>Afryka</u></p> <p>Zair</p>	<p>koncentraty monacytu</p>
<p><u>Ameryka</u></p> <p>Brazylia</p> <p>USA</p>	<p>koncentraty monacytu, <i>mischmetal</i>; chlorki, węglany i tlenki pierwiastków ziem rzadkich, koncentraty monacytu, <i>mischmetal</i>, magnesy stałe, metale i stopy pierwiastków ziem rzadkich oraz ich związki chemiczne; także wysokiej czystości</p>

Samar. Siarczek samaru stanowi materiał termoizolacyjny. Sm_2O_3 jest wykorzystywany do barwienia szkła, zdobienia porcelany oraz do produkcji luminoforów.

Europ. W postaci borku jest używany w gospodarce energią atomową; Tlenek Eu_2O_3 jest stosowany do produkcji szkła dla telewizji kolorowej; wprowadzony do materiałów ceramicznych pochłania promieniowanie jądrowe, zwłaszcza neutronowe.

Gadolin. Tworzywa zawierające gadolin i dysproz stanowią najlepsze osłony przed promieniowaniem jonizującym. Stanowi składnik syntetycznych granatów gadolinowo-galowych GGG używanych w laserach i jako składniki pamięci magnetycznych.

Terb znajduje zastosowanie w specjalnych działach produkcji szkła, np. do laserów. Używane są głównie: Tb_2O_3 i Tb_4O_7 oraz boran terbowoodowy.

Dysproz wraz z gadolinem jest używany do wyrobu materiałów zabezpieczających przed promieniowaniem jonizującym; także do produkcji materiałów ceramicznych wykorzystywanych w reaktorach jądrowych; do wytwarzania izolatorów dielektrycznych i jako aktywator w produkcji luminoforów.

Holm i jego związki znajdują zastosowanie w technice jądrowej, laserowej i elektronice.

Erb. Er_2O_3 podobnie jak szereg tlenków innych pierwiastków ziem rzadkich jest wykorzystywany jako barwnik szkła i emalii, składnik pigmentów ceramicznych, używanych do zdobienia porcelany, także do produkcji elementów dla techniki laserowej.

Tul ma ograniczone zastosowanie.

Iterb znajduje zastosowanie w radiotechnice, produkcji ferrytów i w metalurgii.

Lutet jest wykorzystywany m.in. w produkcji ferrytów.

Ceny tlenków i metalicznych pierwiastków ziem rzadkich podane są w tabeli 286.

Nowoczesne technologie, wykorzystujące pierwiastki ziem rzadkich, od ich pierwotnych surowców mineralnych odgradzają wyspecjalizowane działy technologii chemicznej, których rozwój zmierza do zapewnienia im ceramicznych surowców mineralnych II generacji o coraz większej czystości. Postęp w wielu nowoczesnych działach produkcji ceramicznej i szklarskiej, także emalierskiej jest jednak uzależniony od zapewnienia dostaw pierwotnych surowców mineralnych pierwiastków ziem rzadkich i organizacji ich przerobu chemicznego.

Tab. 286. Ceny pierwiastków ziem rzadkich (1 XI 1986 r.) (Minerals Yearbook 1987)

Pierwiastek ziem rzadkich	Czystość 99,9%	
	tlenek	metal
	USD/kg	
Itr	118	510
Lantan	20	150
Cer	40	175
Prazeodym	130	400
Neodym	80	180
Samar	200	395
Europ	1 800	7 600
Gadolin	140	500
Terb	1 400	2 800
Dysproz	200	630
Erb	1 200	2 800
Tul	3 300	8 000
Iterb	225	1 000
Lutet	4 900	14 200

Surowce srebrne

Spośród metali szlachetnych (złoto, platyna i platynowce, srebro) srebro jest najbardziej w przyrodzie rozpowszechnione. W odróżnieniu od złota jego zużycie dla celów jubilerskich, zdobniczych i monetarnych jest małe. Stanowi cenne tworzywo konstrukcyjne; jest w dużych ilościach zużywane na katalizatory, a w formie związków do produkcji materiałów

fotograficznych. Jego wykorzystanie dla potrzeb ceramiki i zdobienia szkła jest bardzo małe w stosunku do wielkości produkcji (tab. 287). Srebro i jego związki są stosowane do zdobienia wyrobów porcelanowych, także szkła. Do tego ostatniego celu używa się azotan srebrny AgNO_3 i tlenek srebrny Ag_2O używany do zdobienia powierzchni wyrobów. W wyniku obróbki termicznej ze szkła, do którego wprowadzono związki srebra, wydziela się ono w formie koloidalnej. To wywołuje barwę złocistożółtą.

Produkcja srebra w Polsce jest w 90% uzyskiwana przy produkcji hutniczej miedzi, a w 10% – ołowiu. Jej trwałość zabezpieczają zasoby złóż rud miedzi i rud cynkowo-ołowiowych oceniane w 1985 r. na około 207 000 t Ag, a uzależniona jest od rozwoju produkcji tych metali. Dotychczas osiągnięty współczynnik uzyskiwalności z rud miedzi nie jest wysoki. Przeważną część wyprodukowanego srebra jest eksportowana w stanie surowym, np. w 1985 r. za granicę sprzedano około 578 t Ag.

Tab. 287. Światowa górnicza produkcja srebra w 1986 r. (Minerals Yearbook 1987)

<u>Świat</u> Kraj	Ag, t	<u>Świat</u> Kraj	Ag, t
Świat	13 418	Kanada	1 219
w tym:		USA	1 064
Meksyk	2 308	Australia	1 009
Peru	1 926	Polska	829
ZSRR	1 600	Chile	501

Surowce strontowe

Strontianit i celestyn, wykorzystywane są do produkcji związków strontu przez przemysł chemiczny. Ich zastosowanie w przemyśle szklarskim i ceramicznym w stanie rodzimym jest ograniczone. W Polsce nie są w tym zakresie używane.

Strontianit – SrCO_3 . Układ rombowy, izostrukuralny z arago-nitem CaCO_3 . Teoretycznie zawiera 70,19% SrO; Domieszki BaO i CaO. Płomień, podobnie jak inne minerały Sr, barwi na czerwono. Wydobywany w niewielkich ilościach z żył hydrotermalnych w Strontian (Wielka Brytania).

Celestyn SrSO_4 Układ rombowy

Izostrukuralny z barytem BaSO_4 i anglezytem PbSO_4 . Teoretycznie zawiera 56,42% SrO; domieszki BaO i CaO. Dość rozpowszechniony w skałach osadowych, napotyka się wśród utworów hydrotermalnych oraz w pustkach niektórych skał wylewnych. Złoża celestynu są eksploatowane w Anglii, ZSRR oraz w innych krajach. W Polsce celestyn jest rozpowszechniony w złożach siarki rodzimej, np. skała celestynowa zawierające około 15% SrO występuje w Czarkowach nad Nidą. Dużo kryształów, szczotek krystalicznych oraz skupień ziarnistych celestynu napotyka się w najwyższej części złoża siarki w Piasecznie i Machowie koło Tarnobrzega. Tworzy pokaźne koncentracje w stropie złoża. Zastosowany sposób wybierania wapieni siarkonośnych uniemożliwia ich wykorzystanie. W latach 1950 spółdzielczość wykorzystywała składowiska odpadów dawnej huty siarki w Czarkowach jako surowiec strontowy. Wykazano, że pozostałe jeszcze w złożu partie skał zawierają 15-28% SrSO_4 . Ich zasoby oceniono na 5 300 t SrSO_4 .

SrO wpływa na własności szkła w sposób pośredni między CaO i BaO, które są jednak znacznie tańsze. Ten wzgląd ekonomiczny ogranicza zużycie surowców strontowych przez przemysł szklarski. W niektórych przypadkach bywa wprowadzany do masy szklarskiej, przy

czym najczęściej korzysta się z syntetycznego węgla strontu. Surowce te są używane też jako składnik szklaw. W Wielkiej Brytanii celestyn bywa wykorzystywany do mas ceramicznych.

Około 60% surowców strontowych zużywana jest do produkcji szkła do telewizorów kolorowych, 15% przez przemysł materiałów pirotechnicznych, 9% – przemysł szklarski (inne działy) i ceramiczny, 5% do produkcji ferrytów. Resztę zużywa przemysł chemiczny i in.

Tabela 288 informuje o światowej produkcji pierwotnych surowców strontowych i jej lokalizacji w 1983 r.

Cena mielonego (do 200 mesh) koncentratu celestynu o minimalnej zawartości 94% SrSO_4 w Wielkiej Brytanii loco producent w 1981 r. osiągnęła poziom 70 GBP/t. W 1983 r. w Stanach Zjednoczonych za surowce strontowe o czystości odpowiadającej wymaganiom przemysłu szklarskiego płacono: SrCO_3 loco producent 32,75 cts US/lb.

Tab. 288. Światowa produkcja koncentratów strontowych (strontianitu i celestynu) w 1986 r. (Minerals Yearbook 1987)

<u>Świat</u> Kraj	t	<u>Świat</u> Kraj	t
Świat	166 025	Iran	21 960
w tym:		Algieria	5 400
Hiszpania	39 900	Cypr	5 400
Turcja	34 930	Włochy	4 700
Meksyk	32 080		

Surowce ściernie

Przemysł materiałów ściernych wykorzystuje wiele minerałów wyróżniających się różną twardością, począwszy od diamentu, granatów, topazu, kwarcu po miękki talk. Jego wymagania idą w kierunku określonych własności mechanicznych, które wiążą się z twardością minerału i kształtem ziarn, uzyskiwanych w wyniku kruszenia, także charakterem ich krawędzi.

Surowce ściernie zostaną omówione w kolejności alfabetycznej.

Diament

Diament tworzy dwie odmiany strukturalne: regularną krystalizującą w klasie 48-ścianu oraz heksagonalną (diament-2H), która została wyróżniona w strefie działania wyjątkowo wielkich ciśnień, np. w miejscu upadku meteorytów.

Odmianami diamentu, które znajdują zastosowanie techniczne są bort i carbonado. Ten ostatni zawiera wtrącenia grafitu. Pochodzą głównie ze złóż Brazylii i Zairu (prowincja Kivu). Brylant jest to oszlifowany diament, kwalifikujący się jako kamień jubilerski.

Kryształy diamentu, głównie ośmiościenne, mają niekiedy krawędzie zaokrąglone i zbrzdżone. Największy osobnik dotychczas znaleziony (Cullinan) ważył w stanie naturalnym 3 106 karatów, tj. 621 g. Diament przeważnie występuje w nieregularnych zrostach krystalicznych oraz w skupieniach o budowie promienistej lub zbitej. Pospolicie zawiera wrostki innych minerałów. Łupliwość dokładna, kruchy, rozpryskuje się pod uderzeniem. Najtwardszy minerał, Tw 10. Krawędzie i naroża naturalne są znacznie twardsze od otrzymywanych przez wylupanie, G 3,52. Przezroczysty, niekiedy zmętniały, ciemny a nawet czarny. Teoretycznie zawiera 100% C, pospolite domieszki w ilości do 4% i więcej. W 770°C spala się na CO_2 . W łuku elektrycznym przechodzi w grafit.

Złóża diamentów w kimberlitach są eksploatowane w RPA i ZSRR (Jakucja), a wtórne w piaskach i żwirach Botswany, Zairu, Ghany, Brazylii i innych krajów.

Ze względu na sposób wykorzystywania wyróżnia się dwa rodzaje diamentów: 1. nadające się do szlifowania na brylanty, a zatem kamienie zakwalifikowane jako szlachetne znajdujące zastosowanie w jubilerstwie; 2. diamenty przemysłowe (techniczne) wykorzystywane na narzędzia i stanowiące ścierniwo. W tym drugim zakresie wykorzystuje się zarówno diamenty naturalne (rodzime) jak i syntetyczne, których produkcja obecnie przeważa nad wydobyciem górnym. O światowej produkcji technicznych diamentów naturalnych i syntetycznych informuje tabela 289.

Tab. 289. Światowa produkcja diamentów naturalnych i syntetycznych w 1983 r.
(Mineral Facts and Problems 1985)

Świat Kraj	Diamenty, tys. karatów		
	naturalne		syntetyczne
	kamienie ¹	proszek i pył ¹	
Świat	21 300	12 800	165 000
w tym:			
USA	—	—	69 000
Irlandia	—	—	25 000
Japonia	—	—	22 000
ZSRR	4 550	2 450	25 000
RPA	5 181	576	7 000
Szwecja	—	—	7 000
Botswana	5 788	643	—
Zair	992	7 274	—
Chiny	500	300	2 000
Jugosławia	—	—	2 000
Czecho-Słowacja	—	—	2 000
Rumunia	—	—	2 000

Wartość diamentów używanych w zdobnictwie zależy od barwy, wielkości, gry światła oraz stopnia czystości, tj. od ilości, jakości i sposobu rozmieszczenia wrostków innych minerałów. Cena osobników nadających się do obróbki na brylanty jest mniej więcej proporcjonalna do kwadratu ciężaru. Zaledwie mała część wydobycia diamentów kwalifikuje się jako surowiec do przeróbki na brylanty. Głównie używane są na potrzeby techniczne. Diamenty stosuje się na ostrza do koronek wiertniczych i do narzędzi do obróbki metali skrawaniem, na drucidła używane przy produkcji drutów precyzyjnie kalibrowanych, np. do żarówek, aparatury pomiarowej itp. Drobne osobniki, okruchy i proszek powstający przy obróbce diamentów, także większe bryłki nie nadające się do innego zastosowania są przetwarzane na proszki diamentowe, które są najtwardszym materiałem szlifierskim. Są używane do precyzyjnej obróbki metali i szkła.

Skład ziarnowy ścierniwa diamentowego, także borazonowego (str. 272) i innych ścierniw supertwardych ustala się na sitach tkanych z drutu z brązu fosforowego (tab. 290) lub na sitach elektroperforowanych z mosiądzu lub stali nierdzewnej (tab. 291) przy czym pierwsze są stosowane do najmniejszego wymiaru ziarna 500-600 μm . Uziarnienie frakcji drobniejszych bada się na sitach elektroperforowanych. Wielkość nominalną ziarn poszczególnych frakcji określa się w formie numeru, np. proszek diamentowy nr 601, któremu przypisana jest normatywna wielkość nominalna ziarna oraz wielkość przesiewu i odsiewu na określonych sitach.

Okolo 10% proszku diamentowego jest odzyskiwana z odpadowych szlamów i mułów szlifierskich.

Tab. 290. Wymiary oczek sit tkanych używanych do określenia wielkości ziarn proszków diamentowych (PN-85/M-59108)

Wymiar oczka μm	Średnica drutu μm	Wymiar oczka μm	Średnica drutu μm
1700	800	212	140
1400	710	180	125
1180	630	150	100
1000	560	125	90
850	500	106	71
710	450	90	63
600	400	75	50
500	315	63	45
425	280	53	36
355	224	45	32
300	200	38	30
250	160	—	—

Tab. 291. Wymiary oczek sit elektroperforowanych używanych do określenia wielkości ziarn proszków diamentowych (PN-85/M-59108)

Wymiar oczka μm	Liczba oczek na długości 1 cm	Wymiar oczka μm	Liczba oczek na długości 1 cm
455	16,4	139	46,3
384	18,7	127	49,2
360	20,3	116	49,2
322	21,9	107	59,1
302	24,6	97	65,6
271	26,2	90	65,6
255	26,2	85	71,6
227	30,3	75	78,7
213	30,3	65	78,7
197	35,8	57	87,5
181	35,8	49	98,4
165	39,4	41	98,4
151	43,7	—	—

Tolerancja wymiaru oczka:

+3 μm dla wymiarów oczek >139 μm

+2 μm dla wymiarów oczek <127 μm

Większe osobniki diamentów przemysłowych są odpowiednio selekcyjonowane na kamienie przydatne do oprawienia w narzędzia diamentowe (koronki wiertnicze, noże do skrawania metali, drucidła, przez które przeciąga się precyzyjnie kalibrowane druty itp.). Ziarna nie przydatne do takiego wykorzystania są kruszone i łącznie z drobnymi frakcjami naturalnymi wykorzystywane jako ścierniwa. Głównymi użytkownikami ścierniw uzyskiwanych z diamentów naturalnych jak i syntetycznych, które w tym zakresie nie ustępują kamieniom naturalnym, są: przemysł maszynowy – 33%, środków i urządzeń transportowych – 20%, przemysł ceramiczny łącznie ze szklarskim – 17%, cele specjalne – 11% i inne 19%.

W latach siedemdziesiątych rozpoczęto w Polsce produkcję diamentów syntetycznych, która powinna doprowadzić do pokrycia znacznej części zapotrzebowania krajowego na

sortymenty drobnoziarniste. Obecnie wytwarzane są w Osieczanach k/Myślenic. Importujemy kamienie większe używane do narzędzi, także na koronki wiertnicze.

Na rynki światowe wprowadzane są ultratwarde związki syntetyczne, np. regularny azotek boru znany pod nazwą amboryt, borazon; produkowane w formie proszków i płytek lub innych elementów przystosowanych kształtem do technologii skrawania różnych materiałów.

Diatomit, patrz str. 117.

Granaty

Granaty stanowią rozległą grupę izomorficzną, którą można ująć ogólnym wzorem $X_3Y_2[SiO_4]_3$, w którym literą X oznaczono kationy dwuwartościowe Ca, Mg, Fe, Mn, a literą Y – kationy trójwartościowe Fe, Al, Cr i Ti. Krystalizują w klasie 48-ścianu, tworząc głównie osobniki o postaci 12-ścianu romboidalnego. Łupliwość niedokładna. Przełam muszlowy. Kruche, Tw 6,5-7,5, G 3,4-4,6.

Granaty są składnikami skał metamorficznych. Tworzą łupki granatowe wykorzystywane jako naturalne kamienie ściernie, np. do ostrzenia noży, brzytw oraz polerowania metali. Występują wśród utworów kontaktowych, zwłaszcza wapiennych i dolomitowych. W mniejszych ilościach pojawiają się w skałach magmowych. Odporne na wietrzenie przechodzą do osadów mechanicznych (piaski, piaskowce itp.). Wyróżnia się liczne ich odmiany:

Grossular – $Ca_3Al_2[SiO_4]_3$ – granat wapniowy,

Almandyn – $Fe_3Al_2[SiO_4]_3$ – granat żelazawy,

Pirop – $Mg_3Al_2[SiO_4]_3$ – granat magnezowy, zwykle zawiera domieszki Ca, Fe i Cr (granaty czeskie),

Andradyt – $Ca_3Fe_2[SiO_4]_3$ – granat żelazowy,

Spessartyn – $Mn_3Al_2[SiO_4]_3$ – granat manganowy. Główny składnik łupków granatowych urabianych na kamienie do ostrzenia brzytw i innych precyzyjnych ostrzy w Ardenach (Viel-Salm, Belgia).

Złoża granatów są eksploatowane w Stanach Zjednoczonych, ZSRR, RFN (Bawaria), Kanadzie, Sri Lance i w wielu innych krajach. Głównie są to piaski granatowe. Ładnie zabarwione kryształy stanowią kamienie jubilerskie; wytwarzane są z nich także łożyska do precyzyjnych urządzeń pomiarowych. W tym ostatnim zakresie granaty są wypierane przez łożyska z syntetycznego rubinu lub szafiru, tj. z syntetycznego korundu, które w Polsce wytwarzają zakłady w Skawinie.

Na Pogórze Izerskim w pobliżu wsi Gierczyn występują łupki łuszczkowe zawierające 10-80% granatów, które tworzą osobniki o wielkości 3-4 mm, osiągające nawet 10 mm. Są to almandyny i andradyty. Podczas próbnej przeróbki mechanicznej uzyskano z nich koncentrat zawierający około 90% granatów w ilości 6% użytego surowca. W pobliżu wychodni tych skał znane są również piaski, z których w warunkach terenowych uzyskano szlich zawierający do 50% ziarn granatów. Piaski zasobne w minerały ciężkie (także granaty) występują w ograniczonych ilościach także na wybrzeżu Bałtyku (Hel, okolice Władysławowa, Darłowa, Łeby i in.). Wykazano też istnienie znacznych ich nagromadzeń na Ławicy Odrzańskiej i Ławicy Słupskiej (patrz: Surowce cyrkonowe, str. 257).

W stanie zmielonym (piasek, proszki, pyły) granaty są wykorzystywane jako materiał ścierny do obróbki metali (24% produkcji), szkła płaskiego – 18%, optycznych elementów szklanych – 18%, drewna twardego – 11% i innych materiałów – 29%. Często są używane w formie papierów, płócien i wyrobów ściernych kształtowanych.

Tabela 292 informuje o światowej produkcji granatów rodzimych oraz jej lokalizacji.

Ceny mielonego i sortowanego granatu 8-250 mesh Idaho (Stany Zjednoczone FOB Fernwood) zwykływały z 88-136 USD/t w 1973 r. do 1200 USD/t w 1983 r. Za najniższe gatunki drobnoziarnistych produktów ubocznych otrzymywanych przy pozyskiwaniu innych minerałów ciężkich płacono w tym czasie 50-70 UDS/t.

Tab. 292. Światowa produkcja granatów w 1983 r. (Mineral Facts and Problems 1985)

Świat Kraj	t
Świat	36 400
w tym:	
USA	29 940
Indie	5 445
Australia	1 360
ZSRR	450

grubotabliczkowym. Najczęściej tworzy skupienia ziarniste. Nie okazuje łupliwości, przełam muszlowy lub zadziorowaty. Twardość 9 – najtwardszy minerał po diamencie, G 4,0-4,1. Bezbarwne kryształy korundu są określane nazwą leukoszafir, niebieskie – szafir, a czerwone – rubin. Często zawiera barwiące domieszki Cr_2O_3 , Fe_2O_3 i TiO_2 . Odporny na działanie kwasów i czynników klimatycznych. Analizy koncentratów korundu wykazują zawartość 84-96% Al_2O_3 . Towarzyszą mu w tych produktach: hematyt, magnetyt, kwarc, tlenki Ti oraz mniejsze ilości innych minerałów.

Tab. 293. Światowa produkcja korundu w 1986 r. (Minerals Yearbook 1987)

Świat Kraj	t
Świat	9 200
w tym:	
ZSRR	8 700
Indie	480

elektrycznym lub w płomieniu palnika tleno-wodorowego (metoda Verneuil) subtelnego proszku Al_2O_3 , zawierającego dodatki tlenków barwiących. Spadające kropelki krzepną tworząc bryły o kształcie gruszki. Materiał ten wykorzystuje się do produkcji części aparatów precyzyjnych, a także jako surowiec jubilerski. Szeroki asortyment topionych korundów

Tab. 294. Korund dla przemysłu materiałów ogniotrwałych (Z. Tokarski 1951)

Składniki		Gatunek	
		I	II
		% wag.	
Al_2O_3	min.	92,0	88,0
$Fe_2O_3 + TiO_2$	maks.	1,5	2,5
$CaO + MgO +$ +alkalia	maks.	1,0	1,5
Strata prażenia	maks.	2,0	3,0

Uzyskuje się je przez topienie tlenku glinu w piecach elektrycznych. Korund używany jest także do wyrobu materiałów ogniotrwałych. Surowiec taki powinien odpowiadać wymaganiom podanym w tabeli 294.

W ostatnich dziesiątkach lat rozwinęła się produkcja granatów syntetycznych oskładzie niespotykanym w przyrodzie, np. granat galowogadoliniowy (p. str. 280), o szczególnych własnościach mających doniosłe znaczenie w przemyśle elektronicznym. Stanowią też farby ceramiczne o szerokiej gamie barw i odcieni.

Korund i szmergiel

Korund Al_2O_3 Trygonalny

Izostrukturalny z hematytem – Fe_2O_3 .

Kryształy o pokroju piramidalnym lub Krysztale o pokroju piramidalnym lub

Minerał pegmatytów, z których jest eksploatowany dla przemysłu materiałów ściernych. Główny składnik szmerglu. Odporny na wietrzenie przechodzi do osadów. Tabela 293 informuje o wielkości światowej produkcji korundu w 1983 r. i lokalizacji jej głównych ośrodków. Produkcja ta wykazuje tendencję zniżkową. Znane w Polsce występowania korundu nie mają znaczenia praktycznego.

Sztuczne (syntetyczne) rubiny, szafiry oraz inaczej zabarwione kamienie jubilerskie i techniczne uzyskuje się przez stopienie w łuku

Najważniejszym zastosowaniem korundu jest produkcja ścierniwi i wyrobów ściernych. Wartość surowca jest w tym przypadku związana przede wszystkim z wielkością i sposobem pęknięcia ziarn podczas kruszenia oraz z charakterem ich krawędzi. Zbyt mała zasobność złóż i wynikająca stąd ograniczona górnicza produkcja korundu powoduje, że przemysł materiałów ściernych wykorzystuje głównie materiały syntetyczne.

W Związku Radzieckim wydobywane są ze złoża w Semiz-Bugu surowce korundowe, które obok przeważających ilości korundu zawierają andaluzyt, diaspor, kwarc i miki. Wyróżniane są trzy ich sortymenty handlowe, różniące się zawartością korundu: I – >75%, II – >60% i III – >30%.

43% proszków i pyłów korundowych jest zużywane jako materiał do szlifowania i polerowania wyrobów szklanych, 40% – materiałów metalowych, a około 15% na inne cele. Charakterystykę ścierniwa elektrokorundowego podaje tabela 295.

Tabela 296 zawiera informację o cenach korundu naturalnego i szmerglu.

Tab. 295. Ścierniwo elektrokorundowe (PN-76/M-59111)

Gatunek elektrokorundu		Wielkość ziarn (PN-76/M-59107)	Skład chemiczny, %					Frakcja magne- tyczna	Gęstość g/cm ³	
Nazwa	ozna- czenie		Al ₂ O ₃ minimum	maksimum						
				TiO ₂	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO			MgO
Elektrokorund szlachetny	99A	ziarna: 8 – 36, P12 – P36 40 – 220, P40 – 220	99,0		0,3	0,3	0,2	0,4	<u>0,03</u> 0,02	3,90
		mikroziarna: F230/53 – F1200/3 P240 – P1200	98,5		0,6	0,2	0,3	0,4	0,02	3,85
Elektrokorund półszlachetny	97A	ziarna: 8 – 220, P12 – P230	97,0	2,0	1,0	0,5	0,5		0,2	3,90
		mikroziarna: F250/53 – F1200/3 P240 – P1200	96,0	2,0	1,0	0,5	0,5		0,2	3,85
Elektrokorund zwykły	95A	ziarna: 8 – 36, P12 – P36 40 – 220, P40 – P220	94,5	4,0	1,8	0,7	0,4		<u>1,2</u> 1,0	3,90
		mikroziarna: F220/53 – F1200/3 P240 – P1200	90,0	4,5	4,0	0,8	1,0		0,4	3,85

Tab. 296. Ceny korundu i szmerglu

Wyszczególnienie		Kraj	Cena	Styczeń 1981 r.
Korund krystaliczny, kawałki	loco skład	USA	USD/sht	150 – 160
Szmergiel Naxos				
ziarna grubsze	CIF	UK	GBP/t	75 – 80
ziarna drobniejsze			GBP/t	80 – 90

Szmergiel

Szmergiel jest to drobnoziarnista skała powstała w wyniku zmetamorfizowania boksytów. Jego głównym składnikiem jest korund. Obok niego występuje hematyt (albo magnetyt) i kwarc, którym towarzyszą mniejsze ilości sillimanitu, skaleni itp. W Polsce nie są znane występowania tego rodzaju skał metamorficznych. Złoża szmerglu są eksploatowane na wyspie Naxos (Grecja), w okolicy Smyrny (Turcja), a na mniejszą skalę – w innych krajach. Roczne wydobycie około 58 000 t nie wystarcza na pokrycie zapotrzebowania światowego. Zmusza to do rozwoju produkcji syntetycznego korundu (p. str. 305).

Wartość surowca szmerglowego dla przemysłu materiałów ściernych, który jest wyłącznym jego użytkownikiem, ocenie się na podstawie rozpoznania twardości i trwałości podczas ścierania i szlifowania. Ogólnie tylko można stwierdzić, że im więcej szmergiel zawiera dobrze skryształizowanego korundu, tym jest cenniejszym surowcem. Zawartość korundu oraz stopień jego skryształizowania w poszczególnych złożach wahają się na ogół w wąskich

granicach, np. w szmerglu z Naxos zawartość korundu mieści się w granicach 60-66%. Mimo to urobek jest rozsortowywany na cztery gatunki, różniące się jakością z punktu widzenia własności ściernych.

W ZSRR wykorzystuje się złożę siganojskie, w którym występują cztery odmiany szmerglu:

- szmergiel czarny – magnetytowy;
- szmergiel szary – skaleniowo-magnetytowy;
- szmergiel szaro-żółty – zlimonityzowany;
- szmergiel jasnoszary – sillimanitowo-magnetytowy.

Norma Indyjska IS:3178-1965 określa sortymenty ziarnowe ścierniwa szmerglowego w sposób podany w tabeli 297.

Tab. 297. Uziarnienie sortymentów szmerglu ściernego (proszków) (IS:3178-1965)

Nr proszku	Całość przechodzi przez sito	Mniej niż 25%	Mniej niż 50%
		pozostaje na sicie	
8	4,00 mm	2,80 mm	2,00 mm
10	2,80	2,00	1,70
12	2,00	1,70	1,40
14	1,70	1,40	1,80
16	1,40	1,11	1,00
18	1,11	1,00	850 μm
20	1,00	850 μm	710
24	850 μm	710	600
30	710	600	425
36	600	500	355
40	500	425	300
50	425	355	212
60	355	250	180
80	250	212	150
100	212	180	125
120	180	150	106
150	125	106	75
180	106	75	63
220	90	63	45

Krzemienie, patrz str. 114

Łupki szlifierskie, patrz str. 201

Piaski szlifierskie, patrz str. 103

Talk, patrz str. 250

Topaz



Układ rombowy

Przeważnie występuje w skupieniach ziarnistych i zbitych, tworzy również kryształy osiągające znaczną wielkość. Łupliwość doskonała, Tw 8. G 3,5-3,6. Odmiany ładnie zabarwione są wykorzystywane jako kamienie jubilerskie. W zależności od wielkości podstawień F⁻ przez OH⁻ jego skład chemiczny zmienia się w dość szerokich granicach. W 1340°C oddziela F⁻ i OH⁻; przechodzi w mullit. Odporny na działania czynników klimatycznych.

Minerał pneumatolitowy. Składnik niektórych piasków i żwirów. Duże ilości topazu są wydobywane w ZSRR, Brazylii, Sri Lance i w niektórych innych krajach. W Polsce znaczne ilości topazu zostały stwierdzone w grejzenie (skale topazowo-kwarcowej), który tworzy

wychodnię koło miejscowości Kamień (wzgórze Wyrwak) na Pogórzu Izerskim (Dolny Śląsk). Lokalnie zawiera do 40% topazu, resztę stanowi kwarc.

Topaz jest surowcem przemysłu materiałów ściernych, do produkcji syntetycznego mullitu dla przemysłu materiałów ogniotrwałych oraz ceramicznych materiałów bardzo twardych, używanych np. na moździerz do ucierania próbek.

*
* *
*

Wapno wiedeńskie, patrz str. 343

Ziemia krzemionkowa, patrz str. 120

Ziemia okrzemkowa, patrz str. 117

Surowce tellurowe

Źródłem telluru są słabo w przyrodzie rozpowszechnione tellurki złota i srebra, np. krenneryt (Au,Ag)Te₂, hessyt Ag₂Te; głównie jest on jednak pozyskiwany ze szlamów tworzących się podczas elektrolitycznej rafinacji miedzi. Na rynku znajduje się w postaci proszku i płytek o czystości 99-99,5% Te oraz 99,95; 99,999; 99,9999% Te, wymaganej przez producentów półprzewodników, a także jako tlenek o uziarnieniu 40-200 mesh. Zawiera około 75% Te.

Głównymi użytkownikami są: metalurgia stali i metali nieżelaznych oraz chemia. Tlenek tellurowy TeO₂ i telluran sodowy Na₂TeO₄·2H₂O są używane w ograniczonych ilościach do produkcji szkła o barwie rubinowej, zbliżonej do uzyskiwanej wprowadzeniem znacznie tańszego SeO₂.

Dużymi producentami telluru na świecie są: Japonia, Kanada, ZSRR, Peru, Fidzi, Australia, Chile, Papua-Gwinea. Łącznie ze Stanami Zjednoczonymi w 1983 r. wyprodukowały około 530 t Te.

Stany Zjednoczone w 1981 r. zużyły około 70 t telluru i jego związków.

W Polsce tellur nie jest produkowany; niewielkie zapotrzebowanie jest pokrywane importem.

Surowce torowe

Tor tworzy własne minerały, np. thorianit ThO₂ izomorficzny z cerianitem (Ce,Th)O₂ i uraninitem UO₂. W przewodzie stanowi domieszki diadochowe w minerałach U⁴⁺ oraz w takich minerałach jak monacyt-(Ce), ksenotym-(Y), cyrkon. W Kanadzie uzyskuje się znaczne ilości toru i jego związków z surowców uranowych. Głównym jednak jego źródłem jest monacyt (piaski monacytowe; p. str. 296). Szczególne znaczenie jakie posiada tor w gospodarce energią jądrową jest przyczyną nie ujawniania danych dotyczących jego produkcji. Przykładowo można podać, że w 1983 r. produkcja górnicza ThO₂ w Australii z piasków monacytowych i in., przekroczyła 1000 t/rok. Indie wydobyły około 340 t, a Brazylia – 130 t. Przeciętna zawartość ThO₂ w koncentratkach (piaskach) dostarczanych ze złóż tych krajów wynosiły 6-8,5%. Wiadomo też, że w Stanach Zjednoczonych wykorzystywane są piaski monacytowe zawierające 4-4,5% ThO₂. Największym w Europie źródłem pierwiastków ziem rzadkich i toru są złoża skał apatytowych Półwyspu Kola (ZSRR). Zawierają znaczne domieszki toru występującego w minerałach fosforanowych i w formie złożonych tlenków.

Tor używany do reaktorów atomowych musi zawierać ponad 99,9% Th; stosowany dla celów metalurgicznych >99,8% ThO₂. Produktem wyjściowym do otrzymywania metalicznego toru dla potrzeb gospodarki energią atomową jest azotan torowy Th[NO₃]₄·12H₂O. Tlenek

torowy ThO₂ (thoria) o wysokiej czystości uzyskuje się z jego szczawianu jako produkt rozkładu w 500-600°C. Tę 3300°C kwalifikuje go jako surowiec do produkcji najwyższej ogniotrwałych materiałów. Tlenek torowy jest też stosowany jako środek zmętniający emalię i szkliwa. Wysokimi współczynnikami załamania światła odznaczają się szkła zawierające 10-40% ThO₂.

Największe ilości tlenku torowego (thorii) zużywa przemysł materiałów wysokoogniotrwałych (50-60% ogólnego zużycia toru). Pokażne jego ilości są wykorzystywane do produkcji siatek Auerowskich do lamp gazowych (p. str. 296).

Surowce tytanowe

Minerałami tytanu, które mogą być stosowane w ceramice, są rutyl i anataz. Przeważnie jednak używa się syntetycznych związków tytanu produkowanych z tańszego ilmenitu. W obrocie handlowym znajduje się jeszcze leukoksen oraz żużle tytanowe produkcji kanadyjskiej i japońskiej o zawartości 70-72% TiO₂ i produkowane w RPA – 85% TiO₂. Zaznacza się dość wyraźny podział użytkowników: z produkcji rutylu około 15% zużywa się dla celów metalurgicznych, a 85% w formie związków głównie jako biały pigment (biel tytanowa); także w przemyśle emalierskim, szklarskim itp. Jeszcze większy jest udział tych ostatnich obszarów zastosowań w odniesieniu do ilmenitu; obejmuje ponad 85% ogólnego zużycia. Leukoksen, produkowany tylko w Australii, jest traktowany podobnie jak ilmenit, a żużle tytanowe są zużywane przez metalurgię.

Substancja TiO₂

Substancja TiO₂ tworzy trzy polimorfy: tetragonalny rutyl, rombowy brookit i tetragonalny anataz, których krystalizacja jest uwarunkowana interwałami temperatury i ciśnienia. Składniki skał metamorficznych. Najbardziej rozpowszechniony i najtrwalszy jest rutyl, który w niewielkich ilościach wchodzi w skład skał magmowych, pegmatytów, także utworów hydrotermalnych. Odporne na wietrzenie przechodzą do osadów mechanicznych, np. piasków. Anataz bywa składnikiem kaolinów. Złoża rutylu są eksploatowane w Norwegii i Brazylii; w innych krajach wykorzystywane są piaski zasobne w rutyl (Australia, Sri Lanka, RPA, Brazylia i in.).

W Polsce polimorfy TiO₂ występują w wielu skałach jednak w małych ilościach.

Tabela 298 informuje o wielkości produkcji surowców tytanu łącznie z produkcją żużli tytanowych. Największym eksporterem koncentratów rutylu jest Australia. Dane dotyczące poziomu cen zawarte są w tabeli 299.

Tab. 298. Światowa produkcja koncentratów tytanowych w 1986 r. (Minerals Yearbook 1987)

Świat Kraj	Ilmenit	Rutyl	Żużel tytanowy
	tys. t		
Świat	3 400	397	1 218
w tym:			
Australia	1 300	220	—
Norwegia	802	—	—
ZSRR	450	10	—
Malezja	398	—	—
USA	240 ¹	—	—
Chiny	145	—	—
RPA	—	55	380
Kanada	—	—	854

¹ W 1982 r.

Tab. 299. Ceny surowców tytanowych

Wyszczególnienie	Kraj	Cena	Styczeń 1981 r.
Koncentrat ilmenitowy 54% TiO ₂ FOB	Australia	AUD/t	24 – 25
Koncentrat ilmenitowy 58/60% TiO ₂ Neendakara FOB	Indie	GBP/t	20
Rutyl, koncentrat 95–97% TiO ₂ FOB/FID	Australia	AUD/t	290 – 300
Rutyl, koncentrat 96% TiO ₂ CIF porty Atlantyku	USA	USD/t	415 – 450

Rutyl syntetyczny jest produkowany w Australii, Stanach Zjednoczonych, Malajach (benalit), w Indiach, Japonii i na Tajwanie. Łączna produkcja roczna rzędu 200 000 t. Cena australijskiego rutylu syntetycznego w 1980 r. wynosiła 240-260 AUD/t FOB Australia. Zużycie rutylu w przemyśle szklarskim nie przekracza kilku procent.

GOST 22938-78 w następujący sposób określa skład chemiczny koncentratu rutylu:

TiO ₂	nie mniej niż	94,0 %
Al ₂ O ₃	nie więcej niż	0,6 %
Fe ₂ O ₃	nie więcej niż	3,0 %
SiO ₂	nie więcej niż	1,5 %
ZrO ₂	nie więcej niż	1,0 %
P ₂ O ₅	nie więcej niż	0,07%
S _{SO3}	nie więcej niż	0,05%
Wilgotność	nie więcej niż	0,5 %

Ilmenit



Układ trygonalny

Występuje w skałach w postaci nieprawidłowych ziarn i skupień ziarnistych. Tw 5-6, G 4,5-4,7, żelazistoczarny lub ciemnoszary. Teoretycznie zawiera 52,66% TiO₂ i 47,34% FeO; domieszki MgO i MnO. Po wyprażeniu staje się magnetyczny.

Składnik zasadowych i ultrazasadowych skał magmowych i magnetytowych rud żelaza, zwłaszcza tytanomagnetytów. Odporny na wietrzenie przechodzi do piasków.

Tytanomagnetyty są to produkty odmieszania roztworów stałych zawierające jako główny składnik magnetyt – Fe₃O₄, któremu towarzyszy ilmenit – FeTiO₃ oraz spinel wanadowy – V₂³⁺Fe²⁺O₄. Tworzą one złoża wśród skał magmowych. W wyniku ich przeróbki mechanicznej oddzielany jest koncentrat ilmenitu.

Na rynku światowym znajdują się dwa rodzaje koncentratów ilmenitu:

1. uzyskiwany w wyniku przeróbki piasków plażowych, np. w Australii jako koprodukt piasków cyrkonowych, monacytowych i in.;
2. koncentrat produkowany w toku przerobu tytanomagnetytów na magnetyt. Jest on wytwarzany np. w Finlandii.

W Polsce skromne ilości ilmenitu można uzyskać po zorganizowaniu przerobu frakcji minerałów ciężkich uzyskiwanych w toku wzbogacania piasków szklarskich, formierskich itp. (p. str. 98). Zasoby ilmenitu rzędu 60 mln t TiO₂ zawierają złoża tytanomagnetytów wanadonośnych rozpoznane w okolicy Suwałk. Przystąpienie do ich wybierania musi być połączone z produkcją koncentratów ilmenitu (tytanowych) w ilości przekraczającej aktualne zapotrzebowanie kraju (1985 r. – 81 tys. t ilmenitu). Wiąże się ono głównie z produkcją bieli tytanowej w Policach koło Szczecina. Światowa produkcja bieli tytanowej, uzyskiwanej głównie z ilmenitu lecz także z leukoksenu i żużli tytanowych przekroczyła 3 mln t.

Leukoksen – skrytokrystaliczny produkt przeobrażenia (wietrzenia) minerałów tytanu, zwłaszcza ilmenitu i tytanitu $\text{CaTi}[\text{O}|\text{SiO}_4]$. W dużych ilościach pojawia się jako składnik piasków plażowych Australii. Dość pospolity składnik wielu skał magmowych.

Tlenek tytanowy TiO_2 jest składnikiem szkliv i emalii. Wprowadzany do masy szklanej jako czynnik barwiący na żółto, a w połączeniu z tlenkiem cerowym na cytrynowożółto. Jego działanie barwiące zależy od składu chemicznego szkła.

Surowce uranowe

Uran U stanowi około 2,7 ppm skorupy ziemskiej przy czym w środowiskach redukcyjnych występuje w formie jonu U^{4+} , a w środowiskach utleniających jako U^{6+} . W pierwszej tworzy najbardziej znany minerał – uraninit UO_2 izomorficzny z thorianitem ThO_2 i ceranitem-(Ce) $(\text{Ce},\text{Th})\text{O}_2$. Wraz z cerem i itrem bierze udział w budowie tlenków złożonych grupy euksenitu-(Y) $(\text{Y},\text{Ce},\text{U},\text{Pb},\text{Ca})(\text{Nb},\text{Ta},\text{Ti})_2(\text{O},\text{OH})_6$. Szczególnie liczne są minerały strefy utlenienia zawierające jon uranowy UO_2^{2+} , jego wodorotlenki, np. ianthinit $\text{UO}_2[\text{OH}]_2$, węglany, np. sharpit $\text{UO}_2[\text{CO}_3]\cdot\text{H}_2\text{O}$, fosforany, np. torbernit $\text{Cu}[\text{UO}_2][\text{PO}_4]_2\cdot 10(12-18)\text{H}_2\text{O}$, arseniany, np. uranospinit $\text{Ca}[\text{UO}_2][\text{AsO}_4]_2\cdot 10\text{H}_2\text{O}$, także krzemiany, np. skłodowskiit $\text{MgH}_2[\text{UO}_2][\text{SiO}_4]_2\cdot 5\text{H}_2\text{O}$, również wanadany, np. carnotyt $\text{K}_2[\text{UO}_2]_2[\text{V}_2\text{O}_5]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, a więc kopaliny uranowo-wanadowe, które są praktycznie wykorzystywane. Uran i jego minerały występują na ogół w silnym rozproszeniu, np. w fosforytach zawartość uranu określa się na około 0,004-0,008% UO_2 . Wobec ograniczonych, poważnie nadwątlnych zasobów złóż minerałów uranu jest on uzyskiwany z kopalni zawierających domieszki w ilościach niewielkich, nawet ze wspomnianych fosforytów. Kopalinami uranu są łupki bitumiczne (do 0,5% UO_2), dolomity (0,005% U_3O_8 i pięciokrotnie więcej V_2O_5), łupki pstre, np. występujące w Colorado (Stany Zjednoczone) i Ferganie (ZSRR) zawierające lokalnie do 0,25% U_3O_8 i 2% V_2O_5 . Wybitne znaczenie jakie posiada uran z punktu widzenia produkcji zbrojeniowej, także energii elektrycznej powoduje poważny niedostatek danych dotyczących produkcji jego surowców mineralnych. Pewien ogólny pogląd dają wartości zestawione w tabeli 300. Mała tylko część pierwotnych surowców mineralnych uranu jest przetwarzana na związki chemiczne dla potrzeb ceramiki i przemysłu szklarskiego.

Tab. 300. Produkcja górnicza surowców mineralnych uranu w niektórych krajach w 1982 r. (Annuaire MINEMET 1982)

Kraj	U, t	Kraj	U, t
USA	10 385	Gabon	976
Kanada	8 050	Argentyna	534
RPA	5 820	Brazylia	243
Australia	4 453	Hiszpania	154
Niger	4 273	Indie	150
Namibia	3 777		

Do wybuchu II wojny światowej kopaliny uranu wykorzystywano w celu pozyskania radu. Pozostałości zasobne w uran były uciążliwym odpadem, który np. z huty Metallurgie Hoboken-Overpelt koło Antwerpii kierowano do ścieków spływających do Skaldy. W tym okresie większe rozmiary osiągnęło wykorzystywanie, np. w Czechosłowacji, Niemczech, Belgii, papuziożółtych, zielonych i czerwonych farb uranowych do zdobienia szkła i porcelany, także jako składnika mas na szkła fluoryzujące i inne. Wraz ze wzrostem zapotrzebowania uranu dla potrzeb energetyki i dla celów zbrojeniowych sytuacja ta zmieniła się na niekorzyść

zastosowań w ceramice i w przemyśle szklarskim. Przed 1945 r. stosowano także: $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$, Na_2UO_4 i $\text{Na}_4\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$.

Złoże w Kowarach zapisało się w historii badań i użytkowania uraninitu (blendy smolistej) pięknymi jego okazami. Można je podziwiać we wszystkich muzeach mineralogicznych świata. Inne występowania kopalin uranowych w Polsce nie stanowiły i nie stanowią podstawy działalności gospodarczej.

Surowce wanadowe

Wanad V stanowi około 135 ppm masy skorupy ziemskiej; jest więc słabo w niej rozpowszechniony. Znane jest ponad 50 jego minerałów, z których znaczenie praktyczne mają: siarczki patronit VS_4 związany z kontaktowo zmienionymi łupkami bitumicznymi oraz wanadany, np. wanadynit $\text{Pb}_5[\text{Cl}(\text{VO}_4)_3]$ oraz uranylo-wanadany (p. str. 311). Przemysłowe znaczenie mają też koncentracje wanadu w tytanomagnetytach (p. str. 310). Wybitne znaczenie wanadu jako metalu staliwnego oraz w produkcji katalizatorów spowodowało silny rozwój górnictwa jego kopalin i wykorzystywania z innych źródeł, np. z tytanomagnetytów, popiołów itp. Tabela 301 zawiera orientacyjne dane o wielkości jego światowej produkcji.

Tab. 301. Światowa produkcja wanadu w 1986 r. (Minerals Yearbook 1987)

Świat Kraj	V, t
<u>Uzyskano: z rud, koncentratów i żużli</u>	
Świat	29 760
w tym:	
RPA	13 600
ZSRR	9 070
Chiny	3 530
Finlandia (1985 r.)	2 130
USA (1984 r.)	1 410
<u>z pozostałości po rafinacji ropy naftowej, popiołów i zużytych katalizatorów</u>	
USA	3 220
Japonia	760
Łącznie ze wszystkich źródeł	33 800 t V

Do wytwarzania szkła optycznego i absorbującego promieniowanie ultrafioletowe używane są tlenek wanadowy V_2O_5 i metawanadan amonowy NH_4VO_3 , który zawiera 77,74% V_2O_5 . W przemyśle szklarskim do barwienia szkła stosowane są niebieskie barwniki cyrkonowo-krzemowo-wanadowe o strukturze cyrkonu $\text{Zr}[\text{SiO}_4]$, oraz żółte cyrkonowo-wanadowe i cyrkonowo-wanadowo-indowe o strukturze baddeleyitu ZrO_2 (BN-86/7013-08).

Zapotrzebowanie Polski na wanad dla potrzeb hutnictwa stali, stale wanadowe i wykonane z nich wyroby, także na związki chemiczne wanadu pokrywane są importem. Możliwości osiągnięcia znaczącej produkcji wanadu wiążą się z zagospodarowaniem złóż tytanomagnetytów wanadonośnych (p. 310) rozpoznanych w okolicy Suwałk. Ocenia się, że zawierają około 3 mln t V_2O_5 .

Surowce węglowe

Węgle i inne paliwa oraz energia elektryczna są swoistymi nieodzownymi surowcami energetycznymi dla wszystkich technologii ceramicznych. Nazwa ceramika wywodzi się z greckiego *kerameikos* = wyrób garncarski z wypalanej gliny. Istotne dla jej technik jest prowadzenie procesów w wysokich temperaturach. Z tego względu zagadnienie surowców energetycznych i energii elektrycznej ma podstawowe znaczenie dla całej ceramiki. Stanowi jeden z fundamentalnych jej problemów. W tym podręczniku rozważane są zagadnienie tych mineralnych surowców ceramicznych, z których wytwarza się wyroby finalne – rynkowe. To ogranicza listę rozpatrywanych surowców węglowych.

Wyroby węglowe

Wyroby węglowe są materiałami ogniotrwałymi wytwarzanymi z antracytu lub koksu zarobionego smołą. Mogą być produkowane na miejscu użycia w formie ubijanych mas węglowych, także w wyspecjalizowanych zakładach przemysłowych produkujących bloki, elektrody i inne wyroby węglowe wypalane w temperaturze około 1400°C. W zależności od zastosowanej technologii są to wyroby grafityzowane (p. str. 260) lub zwykłe.

W Polsce ta gałąź produkcji została rozwinięta aż do stworzenia możliwości eksportowych, które ekonomicznie kompensują wydatki na import grafitu.

Węgliki

W przyrodzie pojawiają się nikle ilości węglików, np. moissanit SiC, i dlatego nie mogą mieć znaczenia praktycznego jako surowce. Wyjątkowa twardość i ogniotrwałość stały się przyczyną przystąpienia do produkcji syntetycznego węglika boru B₄C, który wykorzystuje się w reaktorach jądrowych i jako materiał ścierny, oraz węglika krzemu (karborundu) SiC. Najwyżej ogniotrwałymi materiałami są syntetyczne węgliki cyrkonu, hafnu, niobu i tantalu o ogniotrwałości w zakresie 3 500-4 000°C. Stąd wynika ich szczególne znaczenie w nowoczesnej technice.

Karborund SiC

Węglik krzemu SiC otrzymuje się drogą spiekania mieszaniny piasku kwarcowego z koksem w piecach elektrycznych (metoda Achesona). Jego produkcja rozwinęła się na szeroką skalę mimo, że jest bardzo energochłonna. Na przykład w 1979 r. w Stanach Zjednoczonych wyprodukowano 177 000 t karborundu. Ze względu na wysoką twardość jest to surowiec przemysłu materiałów ściernych; na wysoką ogniotrwałość (T_{tp} 2300°C) przemysłu materiałów wysokoogniotrwałych, a ze względu na dobrą przewodność cieplną jest używany do wyrobu silitowych prętów grzejnych szeroko używanych w piecach elektrycznych, także laboratoryjnych.

Surowce wolframowe*

Jakkolwiek wolfram W jest pierwiastkiem słabo rozpowszechnionym w skorupie ziemskiej jak np. german, rubid, i znacznie słabiej jak wanad to jednak to, że w większości nagromadza się w produktach pomagmowo-pneumatolitycznych magmy granitowej w formie skąpej ilości minerałów: wolframitu (Fe,Mn)[WO₄] i scheelitu Ca[WO₄] powoduje, że tworzy własne złoża. Niekiedy współwystępuje w nich z kasyterytem, minerałami litu, także niobu i tantalu. Jego złoża żyłowe zawierają przeciętnie 0,25-3% WO₃, wtórne okruchowe – 100-400 g wolframitu/m³.

* W literaturze anglosaskiej często dla określenia **wolframu W** jest używana nazwa *tungsten*.

Wolfram jest wybitnym metalem staliwnym. Do masy szklanej wprowadzany jest w postaci związków łatwostapiających się, np. wolframanu sodowego $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ lub barowego BaWO_4 . Dodatek WO_3 umożliwia nadanie niektórym gatunkom szkła zmętnienia alabastrowego. Produkowane są również bezkrzemionkowe szkła wolframowo-borowe (np. 15% WO_3 , 10% B_2O_3 , 42% La_2O_3 , 6% ZrO_2 i 12% TiO_2) wyróżniające się wysokim współczynnikiem załamania światła, ($n_D = 2,008$).

Tabela 302 zawiera informacje o światowej produkcji wolframu i jej lokalizacji.

Tab. 302. Światowa produkcja górnicza koncentratów wolframu w 1986 r.
(Minerals Yearbook 1987)

Świat Kraj	W, t	Świat Kraj	W, t
Świat	38 600	Portugalia	1 490
w tym:		Mongolia	1 360
Chiny	13 600	Kanada	1 290
ZSRR	8 350	Australia	1 200
Korea Południowa	2 350	Koreańska R.L.-D.	910

Notowane w Polsce występowania wolframitów i scheelitu na Dolnym Śląsku nie stwarzają możliwości górniczej produkcji jego rud.

Całe zapotrzebowanie Polska pokrywa importem.

Surowce złotowe

Od zarania kultury materialnej człowieka złoto jest wydobywane i traktowane w szczególny sposób. Duża część jego produkcji jest magazynowana w skarbcach, także przez osoby prywatne; wiele przeznaczają na cele zdobnicze wykonywane przez przedstawicieli rzemiosła artystycznego. W Stanach Zjednoczonych na ten cel wykorzystuje się około 55% całkowitego zużycia złota w kraju. Wraz z wprowadzeniem innych materiałów zmniejsza się zużycie złota w dentystyce. Ma ono znaczenie w produkcji zbrojeniowej i elektronice. Jego stopy są używane w przemyśle elektrotechnicznym i w wielu dziedzinach technologii. Wraz z ich rozwojem złoto zyskuje podobnie do srebra, platyny i platynowców charakter metalu technicznego. Jest też od wieków stosowane do zdobienia wyrobów ceramicznych, emalierskich i szklanych, także do barwienia szkła na odcienie barwy purpurowej. Najbardziej znana jest purpura Cassiusa. Tworzy się w wyniku strącenia złota koloidalnie rozproszonego w masie szklanej. W tym celu do zestawu surowcowego wprowadza się związek złota, np. chlorek $\text{AuCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, i środek redukujący, np. chlorek cyny $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Znane są również inne odmiany purpury, np. purpura złoto-glinowa (złoto wprowadza się w formie osadzonej na wodorotlenku $\text{Al}(\text{OH})_3$), purpura złoto-magnezowa, dla której uzyskania nośnikiem jest wodorotlenek lub tlenek magnezu. Postępowanie takie ogranicza się do produkcji szkła artystycznego. W sumie zapotrzebowanie przemysłu ceramicznego, emalierskiego i szklarskiego w stosunku do całkowitego zużycia złota na cele produkcyjne jest małe, znaczące jednak dla tych dziedzin produkcji wysokocenionych wyrobów.

Tabela 303 zawiera informację o wielkości produkcji złota, uzyskiwanego z jego kopalni jak i przy produkcji innych metali. Wielkość produkcji złota wykazuje małe wahania. Jego ceny są natomiast kształtowane pod wpływem działania czynników spekulacyjnych na giełdach światowych. Nie stanowią one odbicia rozwoju produkcji czy też zużycia dla potrzeb materialnych i kulturowych człowieka.

Tab. 303. Światowa produkcja złota w 1986 r. (Minerals Yearbook 1987)

Świat Kraj	Au, t	Świat Kraj	Au, t
Świat	1 585	Kanada	114
w tym:		Australia	78
RPA	654	Chiny	66
ZSRR	275	Brazylia	60
USA	116		

Do czasu odstąpienia od wybierania złoża kruszców arsenu w Złotym Stoku (p. str. 266) ubocznie uzyskiwano kilkadziesiąt kilogramów złota rocznie. Po zmodyfikowaniu natomiast hutniczej przeróbki rud miedzi pochodzących ze złóż dolnośląskich uzyskuje się z nich pokaźne ilości złota, np. w 1985 r. wyprodukowano około 130 kg Au. Ogólne zasoby potencjalne tych złóż ocenia się na około 1 600-2 000 t Au. Ich wykorzystanie jest uzależnione od hutniczej produkcji miedzi i srebra.

Krajowa produkcja złota nie zapewnia pokrycia potrzeb techniczno-produkcyjnych. Dla tych celów w 1985 r. sprowadzono z zagranicy 403 kg, nadto wykorzystano pewną ilość złota skupionego w kraju. Obrót międzynarodowy złotem i jego precjozami wymyka się z danych objętych sprawozdawczością statystyczną.

Surowce żelazowe

Najdawniejszym środkiem używanym do barwienia szkła, emalii, szkliv ceramicznych, także sporządzania farb ceramicznych i innych są surowce żelazowe. Uzyskana barwa zależy od ilości wprowadzonego żelaza i od stopnia jego utlenienia, który można wyrazić stosunkiem $Fe_2O_3 : FeO$. W przypadku barwienia szkła lub emalii stosunek ten może być regulowany dodatkiem środków redukujących lub utleniających oraz atmosferą wypalania. Otrzymuje się barwy zielone, zielonawe, żółte aż do ciemnobrunatnej i czarnej. Do tych celów od dawna są wykorzystywane najrozmaitsze tanie, masowe pierwotne surowce mineralne zasobne w Fe_2O_3 lub FeO , np.

- piaski glaukonitowe, których głównymi składnikami są kwarc i glaukonit, tj. pakietowy krzemian zasobny w żelazo i potas, który powstaje w płytkich morzach. W Polsce dotychczas nie zorganizowano ich produkcji, jakkolwiek są dość rozpowszechnione;

- piaski lub tufy wulkaniczne, które stanowią piroklastyczne produkty krzepnięcia lawy wyrzucanej przez wulkany (p. str. 190); najczęściej wykorzystuje się odmiany zasobne zarówno w żelazo, jak i w alkalia, np. tufy filipowickie (p. str. 189);

- skały magmowe (bazały i in.), przy czym wykorzystuje się je również z punktu widzenia wprowadzania Al_2O_3 i alkaliów (p. str. 197);

- żelaziaki brunatne, a zwłaszcza rudę darniową, której głównymi składnikami są goethyt $\alpha-FeOOH$ i kwarc; zawiera 32-50% Fe; rozpowszechniona na podmokłych łąkach w wielu miejscowościach w Polsce.

Przemysł cementowy wykorzystuje tanie masowe surowce żelazowe; także produkty odpadowe, w produkcji cementu portlandzkiego do regulowania modułu glinowego $MG = Al_2O_3 : Fe_2O_3$. Cementy zawierające stosunkowo dużo Fe_2O_3 wykazują np. większą odporność na działanie wody morskiej i innych chemicznych czynników korozyjnych. W celu zapewnienia tych cech do masy surowcowej dodaje się surowce zasobne w Fe_2O_3 i FeO . Cenne są żelaziaki brunatne, syderyty ilaste i inne skały zasobne w Fe_2O_3 i FeO , luźne lub podatne do mielenia. Wykorzystuje się też odsiewki rud syderytowych, limonitowych i hematytowych oraz wypałki

pirytowe, a także skały ilasto-żelaziste typu ochry. Zapotrzebowanie surowców żelazodajnych jest uzależnione od składu chemicznego podstawowych surowców używanych do produkcji cementu, a także od składu chemicznego klinkieru cementowego, który ma być produkowany, dlatego nie można określić dla nich ogólnych wymagań. Ustala się je w zależności od potrzeby. W zasadzie wszystkie sypkie i miękkie skały i odpady żelaziste z wyjątkiem trudno przetwarzającego się magnetytu można wykorzystywać w przemyśle cementowym, którego zapotrzebowanie na te surowce nie jest ilościowo duże.

Barwniki (pigmenty) żelazowe

Barwniki (pigmenty) żelazowe, uzyskiwane z pierwotnych żelazowych surowców mineralnych i przeznaczone dla budownictwa, także dla innych celów, np. malowania wagonów kolejowych, są stosowane od bardzo dawna. W wielu krajach, np. w Stanach Zjednoczonych, dzieli się je ogólnie na trzy grupy:

1. czernie żelazowe, które uzyskuje się przez sproszkowanie magnetytu Fe_3O_4 ; był on dawniej określany nazwą żelaziak czarny,
2. czerwienie żelazowe, których dominującym, niekiedy wyłącznym składnikiem jest Fe_2O_3 (hematyt – żelaziak czerwony),
3. farby brunatne i żółte, których dominującym składnikiem barwotwórczym jest $\text{FeO}(\text{OH})$, w przyrodzie reprezentowany głównie przez goethyt (żelaziak brunatny).

Szczególą rolę w kulturze zdobniczej niektórych narodów, m. in. Polaków, odegrał fosforan żelaza – wiwianit $\text{Fe}_3[\text{PO}_4]\cdot 8\text{H}_2\text{O}$, którego niebieska odmiana proszkowa jest w Polsce rozpowszechniona na podmokłych łąkach. To właśnie ułatwiło pozyskiwanie tej farby, którą po zmieszaniu z gliną lub wapnem używano do malowania ścian domostw. Zwyczaj ten przestrzegano do wybuchu II wojny światowej np. w okolicach Radomia. Barwnik ten został wyparty przez ultramarynę syntetyczną. Przeniknęła do gospodarstw wiejskich, także jako farba do bielizny. Tlenkowe czernie, czerwienie, brunaty i żółcienie żelazowe stały się przedmiotem produkcji przemysłowej. Wzbogacono asortyment ich odcieni oraz użytecznych gatunków począwszy od farb budowlanych po farby artystyczne.

Czernie żelazowe są nadal produkowane drogą mielenia magnetytu. Ich zakres stosowania uległ wyraźnemu ograniczeniu, wskutek wprowadzenia innych czerni, np. grafitowych, manganowych, także produkowanych drogą zwęglania torfu. Pod względem wielkości produkcji ustępują innym barwnikom żelazowym.

Czerwienie żelazowe są wytwarzane w szerokim zakresie odcieni od ciemnej właściwej rodzimej śmietanie hematytowej, terrakotę, czerwień po jaskrawe jej odcienie. Obecnie przeważne ich ilości uzyskuje się na drodze syntezy. Polska norma BN-85/6046-14 w zależności od zawartości całkowitej żelaza, przeliczonej na Fe_2O_3 , wyróżnia marki: STB – ponad 95%, BH – ponad 95% i B-92 – ponad 92%. Jest to kryterium formalne. Odcień czerwieni może być modyfikowany ograniczonymi dodatkami tlenków manganu i in.

Brunaty i żółcienie żelazowe są reprezentowane przez szeroki asortyment masowo używanych w budownictwie pigmentów określanych takimi nazwami jak ochry, sieni i umbry.

Z łożami rudonośnymi w liasie świętokrzyskim związane są złoża iłów ochrowych znane z Głębokiej Drogi, Paruch, Wielkiej Wsi, Skłobów i Antoninowa w pobliżu Końskich, w okolicach Jagodna koło Skarżyska-Kamiennej, a także w Borkowicach i Jakubowie koło Przysuchej. Tworzą płaskie soczewy o grubości 1,5 m i większej. Eksploatowane są w Buku koło Końskich i przerabiane w pobliskiej fabryce Fidor. Wykazują zróżnicowanie nie tylko między poszczególnymi złożami, lecz także w obrębie każdego z nich. Orientacyjnie wahania te określa zestawienie wyników analiz chemicznych najważniejszych składników:

SiO_2	22,5-56,2 %
Al_2O_3	14,7-35,0 %
Fe_2O_3	6,9-51,6 %

CaO + MgO 0,4-2,5 %

Iły ochrowe są skałami plastycznymi zasobnymi w minerały ilaste (głównie illit), które zawierają >10% Fe₂O₃. Ich rozkład termiczny powoduje intensywne zabarwienie. Efekt kolorystyczny poprawia się dodatkiem siarczanu żelaza, który po wyprażeniu powoduje bardziej czerwone zabarwienie produktu. Norma BN-69/6046-08 wyróżnia ochry: jasną F-5, złocistą F-7, czerwoną F-18 i satynober F-11. Kryteria jakości ochry wytwarzanej w Polsce podaje tabela 304.

Tab. 304. Ochra (BN-69/6046-08)

Właściwości		Wymagania
pH zawiesiny wodnej		6,25 – 7,50
Zawartość:		
Fe ₂ O ₃	min. %	10
wilgoci	maks. %	3
substancji rozpuszczalnych w wodzie	maks. %	2
Strata prażenia	maks. %	9
Pozostałość na sicie tkanym:		
0,063 mm	maks. %	1
Gęstość	maks. g/cm ³	3,3

W przypadku produkcji umbry dopuszczalne jest wprowadzenie dodatku poprawiającego jej barwę, np. wysuszonej śmietany hematytowej lub wyprażonych syntetycznych tlenków żelazowych. Powinna okazywać intensywną barwę brunatną. Zawartość tlenków żelaza w przeliczeniu na Fe₂O₃ powinna wynosić co najmniej 22%, a pH wyciągu wodnego utrzymywać się w granicach 6,2-7,5.

W Stanach Zjednoczonych produkowane są ochry, sieni i umbry odpowiadające wymaganiom zastawionym w tabeli 305. O ich cenie decyduje odcień barwy (tab. 306) i dokładność przemiału. W Polsce eksploatacja i przeróbka ilów ochrowych i innych surowców żelazowych na farby nie pokrywa zapotrzebowania krajowego.

Tab. 305. Skład chemiczny i stopień przemiału ochry, sieni i umbry
ANSI/ASTM B-85-75, ASTM D 765-48 (1974), ASTM D 763/48 (1974)

Właściwości		Ochra	Siena		Umbra	
			naturalna	palona	naturalna	palona
% wag.						
Zawartość: Fe ₂ O ₃	min.	17	38	40	37	42
CaO	maks.	5	5	5	5	5
Składniki organiczne		0	0	0	0	0
Wilgoć i składniki lotne	maks.		4	4	5	5
Przemiał: Pozostałość na sicie 325 (45 μm)	maks.	1	2	2	2	2

Przemysł farb żelazowych, tzw. farb ziemnych, czerwieni i czerni jest silnie rozwinięty w wielu krajach, np. w Stanach Zjednoczonych (tab. 307). Są one eksportowane ze Stanów Zjednoczonych do około 40 krajów. Wartość eksportu w 1981 r. wynosiła 11,7 mln USD, w tym samym roku kraj ten sprowadził z zagranicy 8 208 sh t farb naturalnych i 31 453 sh t farb syntetycznych o łącznej wartości około 19 mln USD. Brak dokładnych danych dotyczących wielkości ich produkcji uniemożliwia zestawienie statystyki produkcji światowej. W 1981 r.

Tab. 306. Ceny ochry

Wyszczególnienie	Kraj	Cena	Styczeń 1981 r.
Ochra Georgia:			
548 – <i>dark buff</i> (ciemna) loco skład	USA	USD/lt	120
404 – <i>light buff</i> (jasna) loco skład	USA	USD/lt	195
Ochra Cartersville loco producent			
jasna	USA	USD/sht	195
ciemna	USA	USD/sht	145
Ochra hiszpańska 53 μm FOB	Hiszpania	USD/t	115
Ochra hiszpańska mikronizowana FOB	Hiszpania	USD/t	200

Tab. 307. Produkcja farb żelazowych w Stanach Zjednoczonych w 1981 r.
(Minerals Yearbook 1987)

Wyszczególnienie	t	Wartość tys. USD
Farby naturalne:		
czernie (magnetytowe)	5 507	851
brunaty:		
tlenki żelazowe	11 900	3 720
umbry palone	3 380	2 572
umbry naturalne	1 200	885
czerwienie:		
czerwienie żelazowe	24 650	3 186
sieny palone	515	504
żółcienie:		
ochry	4 501	809
sieny naturalne	325	297
Razem	51 978	12 824
Farby syntetyczne:		
brunaty żelazowe	10 160	12 595
czerwienie żelazowe	29 400	40 014
żółcienie żelazowe	26 590	25 982
specjalne żelazowe	12 520	17 501
Razem	78 670	96 092
Farby mieszane (naturalne i syntetyczne)	2 660	1 942
Ogółem	133 308	110 858

produkcję górnictwem dla tego przemysłu wykazały 22 kraje, które łącznie wydobyły przeszło 310 000 sh t kopaliny przetworzonej na farby żelazowe.

Ten dział produkcji surowcowej przeznaczonej na rynek nie został w Polsce rozwinięty. Niedobory pokrywane są importem. Statystyka handlu zagranicznego Stanów Zjednoczonych wykazuje niewielki eksport tych produktów do Polski w 1980 i 1981 r.

*
* *
*

Tlenki żelaza są również składnikami najcenniejszych farb ceramicznych, produkowanych z wyjątkowo czystych tlenków i wyróżniających się dobrze wykształconymi strukturami typu spineli, granatów i innych minerałów. Stwarzają niepowtarzalne możliwości uzyskiwania szerokiego asortymentu barw i odcieni. Na tym polu nastąpiła ewolucja od tzw. brunatnych szkliw sporządzanych z gliniek szklifierskich (p. str. 155), stosowanych na przykład do szkliwienia kamionkowych rur kanalizacyjnych i innych elementów budowlanych po żelazowe pigmenty używane w artystycznym zdobnictwie porcelany i szkła. Uzyskiwanie wysoko cenionych ich odcieni, a zwłaszcza zapewnienia trwałości takiej produkcji, wymaga głębokiej specjalizacji i troskliwej pielęgnacji ich jakości.

CZEŚĆ III

SUBSTYTUTY I SUROWCE WTÓRNE

Coraz większą rolę w gospodarce surowcami mineralnymi, także ceramicznymi, odgrywają substytuty i surowce wtórne. Zagadnienie to jest istotne m.in. ze względu na wysoki wskaźnik odpadowości w przemyśle mineralnym. Przykładowo, w województwie krakowskim w roku 1985 był on najwyższy (59,8 t/1 mln zł produkcji sprzedanej) w porównaniu z przemysłem paliwowo-energetycznym (58,6) i metalurgicznym (22,8).

Substytut czyli surowiec (wyrób) zastępczy jest to tańszy lub łatwiej dostępny produkt, niekiedy przez dłuższy czas uznawany za odpad, wykorzystywany zamiast surowca (wyrobu) droższego lub trudniejszego do uzyskania. Klasycznym przykładem substytucji jest zastąpienie folii cynowej używanej do I wojny światowej, do pakowania herbaty i niektórych innych artykułów przez odpowiednio preparowany papier, później przez folię aluminiową. W produkcji cementów portlandzkich, ceramicznych materiałów budowlanych i niektórych innych działach wytwórczości ceramicznej doniosłe znaczenie ma wykorzystywanie żużli wielkopieczowych. W przypadku cementu portlandzkiego jest to substytut wapieni, margli i iłów. W okresie największej, jak dotąd, produkcji cementu w Polsce (lata siedemdziesiąte) zapotrzebowanie na żuźle wielkopieczowe przekraczało wielkość ich pozyskiwania (tab. 308). W przeciwieństwie do nich nie wystarczający jest stopień zagospodarowania innych żużli metalurgicznych, zwłaszcza stalowniczych. Mimo znacznej wielkości ich produkcji (tab. 309) w roku 1982 wykorzystano tylko ok. 22% tych surowców, głównie dla celów budownictwa drogowego i inżynierskiego.

Tab. 308. Produkcja żużli wielkopieczowych w Polsce (W. Imiołczyk 1983)

Producent (huta)	Rok (tys. t)			
	1978	1979	1982	1985
Huta „Katowice”	2350	2250	2000	2400
Huta im. Sendzimira (d. Lenina)	2000	2100	1750	2200
Huta „Częstochowa” (d. im. Bieruta)	470	390	370	490
Huta „Pokój”	310	300	170	290
Huta „Kościuszko”	500	490	350	340
Huta „Bobrek”	290	280	170	250
Huta „Szczecin”	200	230	280	290
Huta „Ostrowiec” (d. im. Nowotki)	70	70	—	—
Huta „Florian”	90	—	—	—
Ogółem	6280	6110	5090	6260

Surowce wtórne stanowią dwa rodzaje produktów: 1. surowce wtórne (złom) poprodukcyjne, tj. powstające na różnych etapach produkcji wyrobów, i 2. surowce wtórne (złom) poamortyzacyjne, tj. wyroby, które zostały wykorzystane lub ich dyskwalifikacja nastąpiła z innych powodów, np. udoskonalenie techniczne. Pierwsze są gromadzone w zakładach produkcyjnych i na miejscu wykorzystywane; drugie wymagają zbiórki, skupu i

Tab. 309. Produkcja żużli stalowniczych w Polsce (W. Imińczuk 1983)

Producent (huta)	Rok (tys. t)			
	1978	1979	1982	1985
Huta „Katowice”	580	580	490	590
Huta im. Sendzimira	1010	1040	690	860
Huta „Zawiercie”	160	210	130	150
Huta „Częstochowa”	250	260	150	160
Huta „Ostrowiec” (d. im. Nowotki)	120	90	80	100
Huta „Łabędy”	180	130	120	150
Huta „Warszawa”	100	110	100	100
Inne huty	860	720	540	590
Ogółem	3260	3140	2300	2700

wstępnego przygotowania, np. poamortyzacyjny złom materiałów ogniotrwałych, wygoszpodarowany ze starych konstrukcji piecowych lub w czasie ich remontów, musi być rozsortowany według rodzajów i gatunków.

Jako formę gospodarki surowcami wtórnymi uznaje się też wykorzystywanie surowców w obiegu zamkniętym. Najstarszym takim działaniem jest organizowanie obiegów zamkniętych wody w elektrowniach, także w zakładach przeróbki mechanicznej. Działalność taka jest rozwijana również w gospodarce surowcami stałymi, np. w gospodarce piaskiem formierskim w odlewniach lub przez odzyskiwanie miazgu diamentowego ze szlamów powstających na stanowiskach szlifierskich. Tak też kwalifikuje się odzyskiwanie lotnego fluoru z gazów powstających w czasie elektrolizy aluminium lub w zakładach emalierskich.

Wprowadzanie substytutów i wykorzystywanie surowców wtórnych, podobnie jak utylizacja starych zwałowisk odpadów produkcyjnych, wymaga rozwiązań uwzględniających specyficzną sytuację zakładu produkcyjnego.

Substytuty

Żużle wielkopiecowe

Od połowy XIX w. nagromadzano na zwałowiskach wielkie ilości żużli hutniczych, popiołów i pyłów powstających po spalaniu węgla w coraz większych zakładach przemysłowych. W rezultacie powstały wysypiska szkodliwe dla przyrody i człowieka. Starano się też o ich wykorzystywanie, np. jako materiałów do budowy dróg, budownictwa mieszkaniowego i gospodarczego. Dopiero jednak w XX w. zaczęto skuteczniej problem ten rozwiązywać. W Polsce przełomowym momentem było zapoczątkowanie w 1951 r. produkcji cementów hutniczych z zastosowaniem granulowanych żużli wielkopiecowych; nieco wcześniej zaczęto wprowadzać pewne ich ilości do normalnych cementów portlandzkich. Jakkolwiek problematyka związana z wykorzystywaniem tych uciążliwych, otrzymywanych w dużych ilościach (tab. 308) produktów odpadowych nie jest jeszcze całkowicie rozwiązana, to jednak stopień ich wykorzystania jest wysoki, a w niektórych okresach zapotrzebowanie było większe niż dostawy. Aktualnie hutnictwo ogranicza ich produkcję przechodząc na coraz bogatszy w składnik żelazonośny wsad wielkopiecowy. O ile na początku naszego wieku średnia światowa produkcja surówki stanowiła około 37% ilości zużytych rud, to obecnie przekracza 55%. Odpowiednio też zmniejsza się ilość żużli. Sprzyja temu coraz szersze stosowanie zasobnych w żelazo koncentratów hematytu i magnetytu oraz rozwijające się od 1955 r. użytkowanie grudek (pelet), zwłaszcza metalizowanych zawierających ponad 90% Fe. Mogą być one

wykorzystywane do produkcji stali z pominięciem procesu wielkopieczowego, czyli przetapiania rud na surówkę. W zależności od jakości używanych rud, koksu i topników na tonę surówki przypada 0,6-1,1 t żużła. O możliwości jego wykorzystania decydują: skład chemiczny i stopień wykrystalizowania.

Skład chemiczny żużła, zależny od gatunku przerabianych surowców, waha się w szerokich granicach, np. zawartość głównych jego składników może wynosić: CaO 30-50%, SiO₂ 25-40%. Dążność hutników do utrzymania równomiernego biegu pieca powoduje tendencję do zapewnienia jednakowego wsadu wielkopieczowego. Następstwem jest to, że skład chemiczny żużła otrzymywanego z jednego wielkiego pieca - a nawet z całej huty - jest dość stały; jego wahania nie wywierają wpływu na możliwość jego wykorzystania. W zależności od składu chemicznego żużle wielkopieczowe dzieli się na żużle kwaśne i żużle zasadowe. Decyduje o tym zawartość składników kwaśnych (SiO₂) i zasadowych (CaO, MgO). Małe ilości MnO i FeO są zaliczane do składników zasadowych. Al₂O₃ zachowuje się w pewnych warunkach jako składnik zasadowy i bywa zaliczany w 33% do nich, a 67% do składników kwaśnych. Żużle zasadowe są zasobne w składniki zasadowe. Najczęściej spotykanymi składnikami fazowymi żużli są: melilit, ortokrzemiany wapnia (larnit), siarczki Fe, Mn i Ca, a w przypadku żużli ubogich w siarkę: magnetyt i tlenek Mn; monticellit (ortokrzemian wapnia i magnezu), oliwiny oraz szkliwo o zmiennym składzie chemicznym. Obecnie proces krzepnięcia żużła przeprowadza się w sposób programowy uzyskując produkty o określonym stopniu przekrystalizowania i odpowiadającym mu własnościach.

W zależności od stopnia skryształizowania składników żużle dzieli się na: wolno- i szybkochłodzone. Z podziałem tym wiąże się wyróżnianie żużli kawałkowych, granulowanych i spienionych.

Żużle wolno chłodzone mają strukturę krystaliczną. Im jest ono powolniejsze tym poszczególne fazy są lepiej wykształcone. Żużle krystaliczne o zawartości CaO >43% rozpadają się na powietrzu w drobny proszek (mączka żużlowa). Jest to rozpad ortokrzemianowy (rozpad wapniowy) wywołany przemianami występującego w żużlu Ca₂[SiO₄]. Faza ta tworzy pięć polimorfów: α - gęstość 3,07, α_H i α_L (określane wspólną nazwą *bredigit*) - gęstość ok. 3,17, β (*larnit*^{*}) - gęstość 3,28 i γ (*shannonit*) - gęstość 2,97. Podczas chłodzenia żużła odmiana α przechodzi w 1425°C w odmianę α_H, która ulega w 1160°C przemianie w α_L, a ta w 670°C w odmianę β kosztem której tworzy się stabilna w temperaturze <525°C odmiana γ. Zmniejszeniu się gęstości przy powstawaniu odmiany γ towarzyszy wzrost objętości o około 10%. To powoduje rozpadanie się żużła. Rozpadowi wapniowemu można przeciwdziałać przez częściowe zastąpienie wapnia magnezem lub przez zwiększenie zawartości żelaza. Tego ostatniego sposobu nie stosuje się, gdyż połączony jest ze stratami żelaza w procesie hutniczym, a w dodatku po przekroczeniu pewnej granicznej jego zawartości występuje równie niebezpieczny rozpad żelazowy. Podlegają mu żużle zawierające ponad 3% Fe i 1% S. Tworzy się wówczas siarczek rozpadający się pod wpływem wody. Towarzyszy temu wzrost objętości o 38%. Interesujące jest, że zawartość siarki i jej związków tak groźnych dla betonu w tym przypadku nie odgrywa wielkiej roli. Są to bowiem związki trudno rozpuszczalne w wodzie.

Z wolno chłodzonego żużła wielkopieczowego odpornego na rozpad wapniowy i żelazowy produkowane jest kruszywo drogowe i budowlane (tab. 310).

Norma PN-78/B-01101 przewiduje, że tzw. kruszywa sztuczne, m.in. z żużli wielkopieczowych czy paleniskowych, powinny być wytwarzane w sortymentach:

kruszywa drobne	0-2 i 2-4 mm
kruszywa grube	4-8, 8-16, 16-31,5 i 31,5-63 mm

* W hutnictwie β-Ca₂[SiO₄] określane jest nazwą mineralogiczną **larnit** podczas gdy w technologii cementu stosowane jest pojęcie *belit*.

Tab. 310. Kruszywa drogowe i budowlane z żuźla wielkopieczowego (PN-64/B-23004)

Własności	Gatunek	Kruszywo	
		drogowe	budowlane
Gęstość nasypowa min. kg/m ³	I	1350	1250
	II	1250	1150
	III	1150	
Nasiąkliwość maks. %	I	2,5	6,0
	II	4,0	8,0
	III	7,0	
Zawartość SO ₃ maks. %	I–III	4	

PN-63/B-23005 stanowi, że żużel wielkopieczowy przeznaczony do wyrobu wełny mineralnej powinien wykazywać odporność na rozpad wapniowy i stanowić produkt o uziarnieniu 20-63 mm (żużel kawałkowy). Współczynnik zasadowości nie powinien przekraczać 1, a zawartość całkowita Fe i S powinna być odpowiednio nie większa niż 1,5 i 1%.

Wełnę żuźlową otrzymuje się z roztopionego żuźla zasobnego w SiO₂ (kwaśnego) działaniem strumienia pary o wysokim ciśnieniu. Im jest ono wyższe i im mniejszą lepkość ma żużel, tym szlachetniejszą otrzymuje się wełnę, o cieńszych włóknach i nie zawierającą zaszkłonych perełek. Wełna ta jest tak cennym produktem, że opłacalne jest powtórne topienie zestalonego żuźla i modyfikacja składu chemicznego wsadu przez wprowadzenie odpowiednich dodatków. W Stanach Zjednoczonych w 1981 r. do tego celu zużyto około 550 t żuźla wolnochłodzonego.

Termoizolacyjne waty żuźlowe produkuje się z wełny żuźlowej (mineralnej). Gęstość pozorną waty żuźlowej waha się w szerokich granicach. Przy odpowiednim ułożeniu wełny może wynosić zaledwie 60 kg/m³. Jest to niepalny materiał izolacyjny, spiekający się dopiero w 800-1200°C. Grubość włókien wynosi kilka mikrometrów. Wadą jest kruchość, która powoduje tworzenie się pyłu szkodliwego dla zdrowia człowieka.

Przez zmielenie żuźla wielkopieczowego uzyskuje się mączkę używaną jako wypełniacz do mas smołobetonowych. Powinna ona odpowiadać wymaganiom określonym w tabeli 311.

Tab. 311. Mączka żuźlowa do mas smołobetonowych (BN-65/6724-01)

Składniki i uziarnienie		Zawartość % wag.
Zawartość obcych zanieczyszczeń	maks.	1
Zawartość wody	maks.	2
Wskaźnik emulgacji	maks.	40
Uziarnienie:		
Pozostałość na sicie:		
0,18 mm	maks.	0
0,15 mm	maks.	5
0,075 mm	maks.	20

Żużle zasadowe poddaje się szybkiemu chłodzeniu wodą lub wodą i powietrzem. Uniemożliwia to krystalizację ich składników. Tworzą się produkty o strukturze szklistej. W zależności od ilości medium chłodzącego uzyskuje się żużel pumeksowy (piankowy), tworzący się przy wprowadzeniu ograniczonej ilości wody, lub żużel granulowany.

Żużel wielkopiecowy bywa również wykorzystywany jako domieszka do surowców naturalnych używanych do produkcji klinkieru cementowego stanowiąc składnik odstawowego namiaru surowcowego.

Norma zachodniemiecka DIN 1164 T.1 (1978) określa warunek dla żużla granulowanego używanego do produkcji cementu hutniczego:

Granulowane żużle wielkopiecowe są używane ponadto jako substytuty naturalnych piasków do zapraw wapiennych, cementowych, do wyrobu cegły żużlowej, płytek ceramicznych, także jako surowiec do wyrobu opakowań szklanych (szkło butelkowe), a nawet szkła okiennego. Odpowiednio uzdatniony w wyniku separacji magnetycznej żużel wielkopiecowy stosowany jest w krajach Europy Zachodniej i w Stanach Zjednoczonych pod nazwą calumite jako wartościowy surowiec glinowy. Przemysł szklarski Stanów Zjednoczonych zużywa rocznie około 100 t wolnochłodzonego żużla wielkopiecowego. Z krajowych żużli największe perspektywy wykorzystania w przemyśle szklarskim stwarza żużel z huty "Katowice", w którym znaczna część żelaza występuje w formie metalicznej i daje się usunąć metodą separacji magnetycznej.

Żużle stalownicze

Mimo znacznej wielkości produkcji (tab. 312) stopień wykorzystania tych żużli w Polsce jest niewielki. W 1982 r. wykorzystano zaledwie ok. 22% tych surowców, głównie dla celów budownictwa drogowego i inżynieryjnego. Przykłady NRD, CSRS i krajów zachodnich wskazują na możliwości produkcji kruszywa o wysokich parametrach jakościowych.

Specyficznym produktem hutnictwa stali jest żużel Thomasa zasobny w fosfor i dlatego wykorzystywany jako nawóz mineralny. Norma NRD TGL 3699 ustala, że żużel przydatny do tych celów powinien być rozdrobniony i zawierać co najmniej 12% P_2O_5 rozpuszczalnego w 2% wodnym roztworze kwasu cytrynowego. Nie powinien zawierać ziarn większych od 0,2 mm, a ziarn 2,0-0,2 mm ma być mniej niż 10% wag.

Żużle i popioły lotne

Żużle i popioły lotne powstają przy spalaniu węgla w paleniskach energetycznych. Największe zainteresowanie wzbudzają popioły lotne wychwytywane ze spalin w urządzeniach odpylających. Do tej grupy odpadów elektrownianych zaliczono również pyły dymnicowe osadzające się w ciągu spalinowym kotłów rusztowych. Są one eliminowane z użycia i dlatego znaczenie pyłów dymnicowych aktualnie jest niewielkie.

Ilość żużli i popiołów produkowanych przez energetykę jest duża i przekroczyła 20 mln t/r. Spowodowane jest to tym, że mało spala się węgla pełnowartościowego, natomiast dużo miałów i odpadów oddzielanych w toku przeróbki mechanicznej urobku węglowego.

Wyróżnia się dwa typy żużli paleniskowych: z bieżącej produkcji i ze zwałów. Zwykle zawierają domieszki popiołu, niespalonego węgla itp. Uzyskiwany jest również żużel topiony, który chłodzi się wodą. Jest to substancja szklista. Jego roczna krajowa produkcja nieco przekracza 100 000 t. Jest przetwarzany głównie na kruszywo. Norma PN-60/B-23011 stanowi, że jego strata prażenia powinna być mniejsza od 3%; także sumaryczna zawartość SO_3 nie może przekraczać 3%.

Zakłady energetyczne produkują przeważnie piaszczysty żużel granulowany (około 2 mln t w 1980 r.), który uzyskuje się działaniem nadmiaru wody na żużel paleniskowy, gdy ma on jeszcze konsystencję ciekłą lub plastyczną. Skład chemiczny żużli granulowanych uzyskiwanych w naszych elektrowniach mieści się w granicach:

SiO ₂	42-60%	CaO	1-5%
Al ₂ O ₃	15-25	MgO	1-3
Fe ₂ O ₃	6-28	SO ₃	0,2-5

Elektrownie spalające węgiel brunatny produkują obecnie rocznie ponad 600 000 t żużla granulowanego rocznie. Znajduje on zastosowanie do produkcji wyrobów termalitowych.

Możliwość produkcji żużli limituje stopień ich wykorzystywania. Tabela 313 podaje wielkość produkcji i wykorzystania w 1972 r., który już wówczas był dość wysoki. Popioły lotne mają zróżnicowany skład chemiczny. Z węgla kamiennego uzyskuje się zasobne w SiO₂ i Al₂O₃, a z węgla brunatnego bogatsze w Al₂O₃, CaO, a także SO₃. W zależności od składu chemicznego wyróżnia się ich rodzaje (tab. 314) zaś od wielkości ziarn - sortymenty:

popiół drobny	pozostałość na sicie 0,063 mm	<30%
popiół średni	pozostałość na sicie 0,063 mm	30-50%
popiół gruby	pozostałość na sicie 0,063 mm	>50%

Tab. 313. Produkcja i wykorzystanie żużla w 1972 r. (bez użytku gospodarczego i niwelacji terenu)

Żużel	Produkcja	Wykorzystanie
Paleniskowy	220	190
Topiony	120	80
Granulowany z węgla:		
kamiennego	850	180
brunatnego	360	100

Tab. 314. Rodzaje popiołów lotnych (BN-79/6722-09)

Rodzaj popiołu	Symbol	Zawartość, % wag.			
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	SO ₃
Krzemianowy	k	> 40	< 30	≤ 10	< 4
Glinowy	g	> 40	≥ 30	≤ 10	< 3
Wapniowy	w	> 30	< 30	> 10	≥ 3

Skład chemiczny popiołu uzyskiwanego w określonej elektrowni czy elektrociepłowni wykazuje zmienność w zależności od jakości dostarczanego węgla. Na ogół popioły otrzymywane ze spalania kujawskich węgla brunatnych mają skład chemiczny odpowiadający typowi wapniowemu wykazując dużą zawartość CaO i SO₃, natomiast z Turosszowa mają charakter glinowy. Dominuje substancja szklista; wśród faz krystalicznych pojawiają się minerały tlenkowe zasobne w Al₂O₃, FeO i Fe₂O₃. Podejmowane były próby elektromagnetycznego uzyskiwania koncentratu magnetytu, zawierającego również ziarna metalicznego żelaza. Składnikami szkodliwymi są: niespalony węgiel i związki siarki, zwłaszcza siarczan wapniowy i magnezowy. Ilość składników szkodliwych zmniejsza się wraz z podwyższeniem temperatury spalania i dokładniejszym jego przeprowadzeniem. Niektóre popioły zawierają pierwiastki promieniotwórcze w ilości niebezpiecznej dla człowieka.

Popioły lotne są wykorzystywane głównie do produkcji betonów komórkowych i spoiw niskocementowych. W 1974 r. wykorzystano ogółem 1 734 000 t popiołów i żużli z energetyki konwencjonalnej (ponad 700 000 t do betonów komórkowych). Ilość uzyskiwanych popiołów lotnych jest jednak znacznie większa. Ocenia się, że w roku 1990 ich produkcja osiągnie prawie 40 mln t. Dotychczas do wytwarzania betonów komórkowych stosowane są głównie popioły ze

spalania węgla kamiennych. Požadane jest, aby materiał przeznaczony do tego celu odpowiadał poniższym kryteriom:

Zawartość:	SiO ₂	powyżej 40%
	Al ₂ O ₃	mniej niż 35%
	Fe ₂ O ₃	mniej niż 18%
	CaO	mniej niż 10%
	MgO	mniej niż 3,5%
	SO ₃	mniej niż 2,0%
	S siarczkowa	mniej niż 0,2%
	węgla niespalonego	mniej niż 7,0%

Uziarnienie:

	powyżej 0,25 mm	mniej niż 5,0%
	poniżej 0,06 mm	60-85%
Gęstość		1,95-2,3
Powierzchnie właściwa cm ² /g		ok. 3 000

Popioły lotne wykorzystywane są też do produkcji lekkiego kruszywa do betonu. Kruszywo o gęstości nasypowej do 650 kg/m³ jest stosowane do wytwarzania betonu izolacyjnego i konstrukcyjnego. Opracowana została technologia produkcji betonu komórkowego Pianogazsilitak - PGS. O udziale surowców w tych produktach informuje tabela 315. 13 zakładów wykorzystuje technologię Unipol przy zastosowaniu popiołów lotnych.

Tab. 315. Udział surowców potrzebnych do wytworzenia 1 m³ betonu komórkowego

Surowce	Technologia Unipol		PGS	
	beton popiołowy	beton piaskowy		
Wapno	kg	80	102	130
Cement	kg	50	75	—
Gips surowy	kg	20	—	30
Popiół lotny	kg	535	—	535
Piasek kwarcowy	kg	—	540	—
Proszek aluminiowy	kg	0,3	0,33	0,27
Środki powierzchniowo czynne	cm ³	1	1	1

Przemysł wyrobów betonowych, prefabrykatów itp. stawia wymagania zbliżone do przemysłu betonów komórkowych (tab. 316).

Przemysł cementowy stosuje popioły lotne jako dodatek aktywny do cementu portlandzkiego; wymagana jest zawartość SO₃ <0,5% i Na₂O <1,5%, przy powierzchni właściwej >2 500 cm²/g. Są też używane jako surowiec glinonośny do wytwarzania klinkieru cementowego, np. w cementowni Ożarów.

Przemysł węglowy produkuje z popiołów lotnych proszek hydrofobowy (izolacyjny materiał budowlany), który używany jest do izolacji rurociągów cieplnych. Wymagania:

ciężar nasypowy	do 800 kg/m ³
pozostałość:	na sicie 0,2 mm maks. 2 %
	na sicie 0,06 mm maks. 25 %
wilgotność	0 %
zawartość niespalonego węgla maks.	3 %

Górnictwo stosuje również popioły lotne zamiast piasku jako materiał podsadzkowy.

Tab. 316. Popioły lotne z węgla kamiennego do produkcji betonu komórkowego (BN-87/6713-02)

Składniki		Zawartość
		% wag.
Ziarn <0,063 mm		65–85
Strata prażenia	maks.	7
Siarka całkowita przeliczona na SO ₃	maks.	2
SiO ₂	maks.	40
Dopuszczalne stężenie pierwiastków promieniotwórczych		
aktywność sumaryczna		
$f_1 = 0,00027S_K + 0,0027S_{Ra} + 0,0043S_{Th}$		≤ 1
$f_2 = S_{Ra}$		185
		Bq/kg

Przemysł ceramiki budowlanej stosuje dodatek popiołów lotnych w ilości 25-60% do wytwarzania cegły palonej i drażonej, m. in. zakłady ceramiki budowlanej w Gozdniczy na Ziemi Lubuskiej wykorzystujące popioły z elektrowni w Turoszowie, oraz do produkcji wyrobów wapienno-piaskowych. Popioły mogą być też stosowane do wytwarzania płytek ceramicznych.

W przemyśle materiałów ogniotrwałych istnieją perspektywy wykorzystania popiołów lotnych z Turoszowa do produkcji kamionkowych tworzyw kwasoodpornych najwyższej jakości na bazie lubuskich ilów ogniotrwałych z Łęknicy.

*
* *

Inne substytuty

Inne substytuty surowców mineralnych mają, jak dotąd, mniejsze znaczenie. Do tych, które znalazły zastosowanie w przemyśle ceramicznym wzg. istnieją perspektywy ich wykorzystania, należą m.in.:

- gipsy odpadowe,
- zgorzelina walcownicza,
- odpad chalcedonitowy,
- cyrkon oddzielany w procesie przeróbki piasków szklarskich,
- frakcje odpadowe łupku fyllitowego,
- odpady celulozowo-papiernicze.

Wśród gipsów odpadowych największą ilościowo grupę stanowią bardzo uciążliwe dla środowiska naturalnego fosfogipsy powstające przy produkcji kwasu fosforowego w wyniku działania kwasem siarkowym na fosforyty. Najbardziej masowym kierunkiem wykorzystania fosfogipsów powinna być produkcja spoiw gipsowych i elementów budowlanych. W pierwszej kolejności należy zastosować do tego celu fosfogipsy z fabryk produkujących nawozy sztuczne w Polsce północnej (Gdańsk, Police k/Szczecina) a więc tam, gdzie nie są eksploatowane złoża naturalnych gipsów i anhydrytów. W przeciwieństwie do wielu krajów (m.in. RFN, Francja, Austria, Japonia, Związek Radziecki) Polska nie podjęła jeszcze tej produkcji. Spowodowane jest to m.in. niską ceną zbytu gipsu naturalnego w naszym kraju. Fosfogipsy mogą też być stosowane w przemyśle cementowym jako dodatek regulujący czas wiązania cementu oraz w drogownictwie jako aktywator wiązania żużli i popiołów lotnych stosowanych do wykonywania podbudowy nawierzchni drogowych. W krajowym przemyśle ceramiki szlachetnej stwierdzono przydatność fosfogipsów jako składnika mas porcelanowych o obniżonej temperaturze

wypalania tj. wypalanych w około 1300°C. Nadają się też bardziej, w porównaniu z innymi surowcami, do wytwarzania syntetycznego wollastonitu. Faza ta, wprowadzona do masy porcelanowej, podwyższa białość i przeświecalność tworzywa w porównaniu z tradycyjnymi wyrobami.

Fosfogipsy charakteryzują się znaczną zawartością pierwiastków ziem rzadkich i stanowią potencjalny surowiec do ich otrzymania. Innym - obok fosfogipsów - substytutem surowców gipsowych są zużyte formy gipsowe stanowiące odpad w przemyśle ceramiki szlachetnej. Znajdują one zastosowanie m.in. do produkcji budowlanych materiałów wiążących.

Zgorzelina walcownicza, która powstaje w hutnictwie w procesie walcowania wlewków i blach, zawiera głównie Fe_2O_3 i jest wykorzystywana w przemyśle materiałów ogniotrwałych jako mineralizator ułatwiający przemianę kwarcu w wyrobach krzemionkowych w najbardziej pożądanym trydymicie.

Przy produkcji kruszywa łamanego z chalcedonitów eksploatowanych w Teofilowie k/Inowłódzka gromadzą się w płuczkach wodnych znaczne ilości drobnoziarnistych odpadów, które są następnie transportowane do osadników. Ocenia się, że zawierają one aktualnie ok. 1 mln t odpadów. Materiał ten charakteryzuje się dużą jednorodnością składu chemicznego ($SiO_2 = 92-95\%$ wag., $Fe_2O_3 = 0,1-0,2\%$ wag.) i może być traktowany jako substytut surowców krzemionkowych w przemyśle ceramicznym. Zawarta w nim krzemionka bezpostaciowa wyróżnia się dużą reaktywnością i spełnia w masach ceramicznych rolę zbliżoną do klasycznych topników. Odpady chalcedonitowe mogą być zatem stosowane też jako substytut deficytowych surowców skaleniowych. Próby przemysłowe przeprowadzone w Zakładach Płytek Ceramicznych w Opocznie wykazały możliwość zastosowania ok. 55% odpadu chalcedonitowego w składzie surowcowym mas do produkcji ściennych płytek okładzinowych.

Piaski szklarskie zawierają podrzędne ilości minerałów ciężkich, wśród których występuje niekiedy w dużej ilości cyrkon; np. w Osiecznicy (Dolny Śląsk) odpad wydzielany z piasków szklarskich na stołach koncentracyjnych zawiera ok. 40% tego minerału. Stwierdzono jego przydatność jako składnika zmaczonych, cyrkonowych szkliv ceramicznych.

W procesie produkcji podsypki papowej z łupku fyllitowego eksploatowanego w Jarnołówku k/Głuchołaz powstają drobnoziarniste frakcje odpadowe. Znalazły one zastosowanie, w ilości 10-30% wag., do wytwarzania wyrobów kamionkowych w Zakładach Płytek Ceramicznych "Przyborsk".

Odpady celulozowo-papiernicze zawierają znaczne ilości kaolinitu. Mogą być wykorzystywane do produkcji niektórych gatunków cegły budowlanej oraz do wytwarzania kaolinu kalcynowanego.

Surowce wtórne

Systematyczny Wykaz Wyrobów - SWW, stanowiący obowiązujący w Polsce od 1968 r. wykaz wyrobów i stosowany w gospodarce materiałowej, obrocie towarowym i w statystyce, jako wyroby produkowane i znajdujące się w tym obrocie przewiduje m.in. wtórne surowce ceramiczne (tab. 317).

Ceramika szlachetna

W fabrykach porcelany wykorzystywany jest przede wszystkim złom produkcyjny w stanie surowym. Dodatek do mas produkcyjnych stłuczki pochodzącej z wyrobów wypalanych na ostro tj. w około 1400°C nie powinien przekraczać 20%. Większy jej udział powoduje wzrost podatności wyrobów na deformację co wiąże się z obniżeniem temperatury spiekania i zawężeniem jej interwału. Po przekroczeniu podanej zawartości pogarszają się również właściwości formiercze masy porcelanowej. W podobnych ilościach wypalona stłuczka porcelanowa może stanowić składnik białych szkliv porcelanowych (w przypadku barwnych

Tab. 317. Wtórne surowce ceramiczne wyszczególnione
w Systematycznym Wykazie Wyrobów (SWW)

Symbol SWW	Wyszczególnienie
1681 – 000	stłuczka porcelanowa, porcelitowa, fajansowa i pozostała
1681 – 10	– stłuczka porcelanowa
1681 – 11	– – biskwitowa
1681 – 12	– – szkliwiona
1681 – 20	– stłuczka porcelitowa
1681 – 21	– – biskwitowa
1681 – 22	– – szkliwiona
1681 – 30	– stłuczka fajansowa
1681 – 31	– – biskwitowa
1681 – 32	– – pozostała
1681 – 90	– stłuczka dla przemysłu ceramiki szlachetnej; pozostała
1581 – 00	stłuczka szklana
1581 – 10	– ołowiowa
1581 – 20	– zbrojona
1581 – 30	– mieszana
1581 – 40	– barwna
1581 – 50	– półbiała różna
1581 – 60	– półbiała okienna
1581 – 70	– bezbarwna
1581 – 90	– pozostała
1419 – 50	– złom materiałów ogniotrwałych
1419 – 51	– – wyrobów krzemionkowych
1419 – 52	– – wyrobów glinokrzemianowych
1419 – 53	– – wyrobów zasadowych
1419 – 54	– – wyrobów specjalnych
2841 – 300	– złom ścierny
2841 – 310	– – granulowany
2841 – 329	– – mielony
2841 – 330	– – ziarno regenerowane z materiałów ściernych
2841 – 331	– – – ze złomu ściernego o wiązaniu bakelitowym
2841 – 332	– – – elektrokorundu szlachetnego ze złomu ściernego o wiązaniu ceramicznym
2841 – 333	– – – elektrokorundu zwykłego ze złomu ściernego o wiązaniu ceramicznym
2841 – 334	– – – węglika krzemu ze złomu ściernego o spoiwie ceramicznym
1481 – 49	– – złom wyrobów z bazaltu topionego

szkliw bywają one wyższe). Stosuje się ją ponadto jako składnik niektórych farb ceramicznych oraz dodatek do cementu przy wymurówce młynów kulowych.

Przemysł szklarski

Wyróżnia się stłuczkę szklaną:

- powstającą w procesie wytwarzania wyrobów szklanych,
- poużytkową.

Rodzaje stłuczki szklanej wraz z odnoszącymi się do niej wymaganiami podaje tabela 318.

Tab. 318. Stłuczka szklana (PN-80/B-13010)

Rodzaje stłuczki szklanej	Dopuszczalne zanieczyszczenia, %			
	stłuczką szklaną innego rodzaju		materiałami ceramicznymi i metalowymi	ziemią i odpadkami organicznymi
Mieszana	wszystkie rodzaje bez ograniczeń	–	1,0	2,5
Barwna: – opakowaniowa – innego rodzaju	bezbarwna innego rodzaju	3,0	0,5	1,5
	bezbarwna innego rodzaju	1,0	0,5	1,5
Półbiała różna	bezbarwna ze szkła okiennego	2,0	0,5	1,5
	innego rodzaju	0,8		
Półbiała okienna	półbiała różna bezbarwna	2,0	0,2	1,5
	innego rodzaju	0,5		
Bezbarwna (opakowaniowa i innego rodzaju)	półbiała	2,0	0,2	0,5

Duże ilości stłuczki powstają przy produkcji szkła płaskiego i opakowań szklanych. Koszt uzdatnionej stłuczki szklanej, loco składowisko, jest o ok. 20% niższy aniżeli koszt zestawu surowcowego potrzebnego do wyprodukowania odpowiedniej ilości masy szklanej. W przypadku wytwarzania szkła opakowaniowego zużycie energii cieplnej jest o 12% mniejsze w porównaniu ze stosowaniem surowców pierwotnych. W latach 1983-1986 wykorzystano do produkcji szkła tego rodzaju ponad 110 000 t poużytkowej stłuczki szklanej. Pozwoliło to na zaoszczędzenie surowców pierwotnych o wartości 550 mln zł. Niezależnie od produkcji szkła opakowaniowego przewiduje się, że stłuczka w coraz większym stopniu będzie wykorzystywana do wytwarzania włókna szklanego, wyrobów termoizolacyjnych, materiałów ceramicznych i budowlanych oraz jako wypełniacz do farb i lakierów.

Przemysł materiałów ogniotrwałych

Surowce wtórne produkcyjne, zarówno w stanie surowym jak i wypalonym, są w całości wykorzystywane w zakładzie macierzystym do produkcji nowych wyrobów ogniotrwałych. Surowce wtórne poeksploatacyjne przed ich użyciem są sortowane na gatunki (tab. 319). Szczególnie ważne jest wykorzystanie złomu wyrobów produkowanych z surowców

importowanych takich jak klinkier magnezytowy, węgiel krzemu, korund, tlenek glinu i in. Dobre wyniki w wykorzystaniu poeksploatacyjnych surowców wtórnych uzyskano tylko, sądząc na podstawie danych z r. 1980, w takich sortymentach jak: wyroby karborundowe, topione wyroby korundowo-cyrkonowe, wyroby korundowe (tab. 320).

Tab. 319. Złom materiałów ogniotrwałych (BN-83/6761-10)

Rodzaj złomu	Gatunek	Ogniotrwałość zwykła min. sP	Zawartość, % wag.							
			SiO ₂ min.	MgO	CaO maks.	Cr ₂ O ₃	Al ₂ O ₃ min.	SiC min.	ZrO ₂	
Krzemionkowy	ŁS	169	92							
Szamotowy	Ł0	171					36			
	Ł1	169					30			
	Ł2	165					25			
	Ł3	161								
	Ł4	158								
	ŁJ.1	158								
Szamotowy izolacyjny	ŁJ.2	158								
	ŁA1	175					45			
Szamotowy o zwiększonej zawartości Al ₂ O ₃	ŁA2	175					60			
	ŁA3	177					70			
	ŁAK1						70			
Korundowy	ŁAK2						90			
	ŁM			82	4					
Magnezytowy										
Magnezytowo-chromitowy	ŁMC			60		≤ 18				
Chromitowo-magnezytowy	ŁCM			40		≥ 16				
Z węgla krzemu	ŁW1							75		
	ŁW2							60		
	ŁWSz							35		
Korundowo-cyrkonowy	ŁKZR						40		15–30	

Tab. 320. Ilość złomu poeksploatacyjnego odzyskanego w 1980 r. w przemyśle materiałów ogniotrwałych w odniesieniu do dostarczonych wyrobów ogniotrwałych (R. Błachut 1984)

Rodzaj wyrobów ogniotrwałych	Dostawa wyrobów ogniotrwałych tys. t	Odzysk złomu (tys. t)	
		cele własne	sprzedaż
Krzemionkowe	100	—	—
Szamotowe	730	25	60
Wysokoglinowe o zawartości 60–80% Al ₂ O ₃	40	—	0,6
Korundowe	2	—	0,2
Izolacyjne	26	—	—
Kwasoodporne	17	—	0,4
Karborundowe	3,6	—	3,2
Korundowe płyty suwakowe	1	—	0,2
Korundowo-cyrkonowe topione	3,4	—	1,4
Zasadowe	280	16	14
Razem	1203	41	80

Przemysł materiałów ściernych

Szczególną uwagę przywiązuje się do wykorzystania złomu narzędzi diamentowych.

Złom narzędzi ściernych o spoiwie elastycznym poddaje się procesowi rozdrabniania, a potem ogrzewania w 600-700°C. Następuje wówczas spalenie spoiwa; odzyskane w ten sposób ścierniwo jest ponownie wykorzystywane po chemicznym jego oczyszczeniu. Możliwa jest również utylizacja złomu narzędzi ściernych o spoiwie ceramicznym poddając go kolejno rozdrabnianiu, oczyszczeniu magnetycznemu i chemicznemu oraz procesowi przesiewania.

Literatura

- Abgarowicz i in., 1986: Diament syntetyczny. Cz. I. Wybrane zagadnienia syntezy diamentu. Cz. II. Metody badania własności i zastosowania. Prace ITME, nr 21 i 22.
- Annales des mines.
- Annuaire Statistique MINEMET.
- Awgustinik A.J., 1980: Ceramika. Arkady. Warszawa.
- Badyoczek H., 1987: Fizykochemiczne właściwości farb ceramicznych. Szkło i Ceram. nr 7, 51-53.
- Banachowicz B., 1987: Właściwości i zastosowanie odpadowych surowców skalnych do szkliv ceramicznych. Szkło i Ceram. nr 1, 19-20.
- Bieda W., Laurecka H., 1981: Masy, betony i prefabrykаты ogniotrwałe. Wyd. "Śląsk" Katowice.
- Bieda W., Strama J., 1979: Perspektywy zagospodarowania dolomitu. Mat. Ogn. 31, nr 3, 65-67.
- Biernat J., Sokołowska G., Podemska B., 1970: Arkoza kwaczalska jako surowiec do produkcji wysokopotasowych koncentratów skaleniowych. Biul. Inst. Geol. nr 244.
- Bilans zasobów kopalin. CUG. Warszawa.
- Bilczewski A., 1981: Możliwości produkcji izolacyjnych materiałów z włókien nieorganicznych. Materiały Budowlane. Biuletyn Informacyjny o Budownictwie. 7-8, część A. str. 4-6.
- Blankenburg H.-J., 1978: Quarzrohstoffe. Monographienreihe Nutzbare Gesteine und Industriemineralien. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie. Leipzig.
- Błaszke S., 1972: Przeróbka mechaniczna kopalin. Wyd. "Śląsk", Katowice.
- Błahut R., 1984: Surowce wtórne do produkcji materiałów ogniotrwałych. Mat. Ogn. 36, Nr 3, 81-85.
- Błaszak M., 1972: Piaski baranowieckie okolic Świniar. Przegl. Geol. nr 6.
- Błaszak M., 1973: Surowce okrucowe. I. Piaski kwarcowe przedczwartorzadowe. Atlas litologiczno-surowcowy Polski. Inst. Geol. Wyd. Geol. Warszawa.
- Błaszak M., 1976: Katalog złóż piasków szklarskich i formierskich w Polsce. Inst. Geol. Warszawa.
- Bogue R.H., 1955: The chemistry of portland cement. Book Div. Reinhold Publ. Corp. New York.
- Bolewski A., 1938: Skała przeobrażona z Siedlec koło Krzeszowic. Roczn. Pol. Tow. Geol. T. 14. Kraków.
- Bolewski A., 1982: Mineralogia szczegółowa. Wyd. Geol. Warszawa.
- Bolewski A., Budkiewicz M., 1983: Surowce ceramiczne. Skrypt AGH nr 897. Wyd. Geol. Warszawa.
- Bolewski A., Gruszczyk H., 1982: Surowce mineralne. Źródła-Produkcja-Gospodarka-Informacja. Surowce Mineralne Świata. Wyd. Geol. Warszawa.
- Bolewski A., Gruszczyk H., 1988: Geologia gospodarcza. Wyd. Geol. Warszawa.

- Bolewski A., Gruszczyk H., Gruszczyk E.: Zarys gospodarki surowcami mineralnymi. Wyd. Geol. Warszawa. W druku.
- Bolewski A., Manecki A., 1987: Rozpoznawanie minerałów. Wyd. Geol. Warszawa.
- Bolewski A., Manecki A.: Mineralogia szczegółowa. Wyd. Geol. Warszawa. W druku.
- Bolewski A., Parachoniak W., 1988: Petrografia. Wyd. Geol. Warszawa.
- Borkowski M., Awłasiewicz R., 1976: Baza surowcowa dla przemysłu ceramicznego w aspekcie jego potrzeb do 1985 r. Biuletyn Informacyjny. Instytut Szkła i Ceramiki. nr 1.
- Bristow C.M., 1968: Kaolin deposits of the United Kingdom of Great Britain and Northern Ireland. Int. Geol. Congr. Report of the Twenty-Third Session Czechoslovakia 1968. Proc. Symp. I. Kaolin deposits of the world A - Europe. Acad. Prague 1969.
- Brylicki W., Derdacka-Grzymek A., Gawlicki M., Małolepszy J., Olejarz J., 1981: Technologia budowlanych materiałów wiążących. Cz.1. Wapno i gips. Wyd. Szkolne i Pedagog. Warszawa.
- Brylicki W., Derdacka-Grzymek A., Gawlicki M., Małolepszy J., 1983: Technologia budowlanych materiałów wiążących. Cz.2. Cement. Wyd. Szkolne i Pedagog. Warszawa.
- Buciewicz J., 1987: 170 lat polskiego emalierstwa. Szkło i Ceram. nr 2.
- Budkiewicz M. i in., 1974: Krajowe surowce mineralne dla potrzeb przemysłu szklarskiego i ceramicznego. "Wzbogacanie i utylizacja kopalni". nr 3.
- Budkiewicz M., 1974: Niektóre złoża kaolinu okolicy Świdnicy na Dolnym Śląsku. Prace Geol. 87. Wyd. Geol. Warszawa.
- Budkiewicz M., Heflik W., 1974: Skała kaolinowo-skalenkowa z Nowego Świętowa koło Nisy (Dolny Śląsk). Zesz. Nauk. AGH nr 431 - Geologia z. 21, 43-55.
- Budkiewicz M., Heflik W., 1974: Skała kaolinowo-skalenkowa z Nowego Świętowa koło Nisy (Dolny Śląsk). Zesz. Nauk. AGH. Nr 431, Geologia t. 21.
- Budkiewicz M., Wyszomirski P., 1984: Talk z Chałupek k/Paczkowa na Dolnym Śląsku. Mat. II. Symp. "Nowe Materiały Budowlane w Polsce - Warszawa, 4-5.6.1984".
- Chemical Marketing Reporter. Shnell Publishing Co. New York.
- Chmielnicki W., 1986: Wykorzystanie odpadów chalcedonitowych do produkcji ściennych płytek okładzinowych. Mat. Bud. 14, Nr 6, 5-7.
- Chmura K., 1960: Charakterystyka serpentynitu grochowskiego. Prz. Geol. nr 7.
- Chmura K., Kapusta W., 1966: Surowce ogniotrwałe i ich eksploatacja. Wyd. "Śląsk". Katowice.
- Chmura K., Lewowicki S., 1962: Kwarcyty trzeciorzędowe okolic Bolesławca. Biul. Inst. Geol. nr 173.
- Chodyniecka L., Gabzdyl W., 1978: Bazalty śląskie jako baza surowcowa do produkcji wełny mineralnej. Zesz. Nauk. Pol. I. Chemia 83.
- Cichoński W., 1987: Wyroby smołowo-węglowe jako wyłożenia ogniotrwałe kadzi surówkowych. III Międzynarodowa Konferencja "Dolomit w gospodarce narodowej". SITHP. Szczyrk 13-16 X 1987.
- Cieśliński W., Bethke S., Tchórzewska D., 1979: Baza surowcowa polskiego przemysłu cementowego i wapienniczego. Cement-Wapno-Gips 32, Nr 1, 1-5.
- Czarnocki J., 1962: Marmury świętokrzyskie. Biul. Państ. Inst. Geol. nr 8.
- Czechoslovak Ceramics issued by Czechoslovak Ceramics Foreign Trade Corporation for the Export and Import of Ceramic Ware (katalog firmowy).
- Długosz W., Ociepa Z., 1972: Uszlachetnianie porfiru felzytowego z masywu Trójgarbu. Szkło i Ceramika 23, Nr 4, 112-113.
- Dymel J., 1972: Kwarc izerski jako surowiec do produkcji mączek kwarcowych dla przemysłu ceramicznego. Prz. Geol. nr 2.
- Engineering and Mining Journal. E/MJ.
- Famielec J., 1988: Wpływ zmian struktury produkcji na powstawanie odpadów. Gosp. Mat. 40, 3, 72-76.

- Fekecz J., 1966: Badania serpentynitu dolnośląskiego. Szkło i Cer. Nr 11.
- Frączek M., Pawelski J., 1987: Perspektywy zastosowania krajowego dolomitu do produkcji wapna wiedeńskiego i kineskopów. III Międzynarodowa Konferencja "Dolomit w gospodarce narodowej". SITPH. Szczyrk. 13-16 X 1987 r.
- Gajewski Z., 1970: Występowanie i własności magnezytów z masywu serpentynitowego Gogołów-Jordanów na tle budowy geologicznej obszaru. Biul. Inst. Geol. nr 240.
- Garlicki A., 1962: Budowa geologiczna rejonu złoża gipsu alabastrowego w Łopuszce Wielkiej. Kwart. Geol. T. 6, nr 4.
- Gawel A., 1965: Złoża gipsu w południowej Polsce. Cement, Wapno, Gips. nr 11/20.
- Gawroński O., Kozydra Z., 1968: Kaolin deposits of Poland. Int. Geol. Congr. Report of the Twenty-Third Session Czechoslovakia 1968. Proc. Symp. I. Kaolin deposits of the world A-Europe. Acad. Prague 1969.
- Geologia i surowce mineralne Polski., 1970: Praca zbiorowa pod red. R. Osiki. Biul. Inst. Geol. nr 251.
- Glapa W., Łuszczkiewicz A., 1984: Możliwość eksploatacji minerałów ciężkich z Ławicy Odrzańskiej i Słupskiej. Górnictwo Odkrywkowe. nr 1.
- Głogoczowski J., 1958: Niektóre własności bentonitów i ilów bentonitowych z Chmielnika. Roczn. Pol. Tow. Geol. T. 27.
- Gołaś A., 1979: Eksploatacja piasków formierskich w Polsce. Gór. Odkryw. 21, Nr 5-6, 30-35.
- Gołaś A., 1982: Eksploatacja piasków szklarskich w Polsce. Gór. Odkryw. 24, Nr 1-2, 5-15.
- Górbiel Cz., 1986: Perspektywy i warunki wykorzystania wybranych surowców wtórnych. Gosp. Mat. 38, 1, 19-23.
- Grzelak E., Kukła H., 1969: Dolomit ołdrzychowicki jako surowiec do produkcji mączek dla przemysłu szklarskiego. Prz. Geol. 17, nr 3, 114-118.
- Guzek Z., 1982: Steatyt. W: Elektroceramika. Własności i nowoczesne metody badań. T. II. PWN. Warszawa-Poznań.
- Guziel A., Błocki E., 1984: Możliwości ograniczenia importu krzemieni i kulaków krzemiennych. Prz. Geol. 32, Nr 12, 636-639.
- Guziel A., Błocki E., 1983: Gospodarka surowcami skaleniowymi. Prz. Geol. 31, Nr 1, 43-46.
- Hammer J., 1987: Znaczenie gospodarcze piasków kwarcowych synkliny Tomaszowskiej na tle bazy surowcowej Polski. Materiały Sympozjum "Synklina Tomaszowska i jej znaczenie surowcowe. Biała Góra. Listopad 1987". Kraków 1987.
- Heflik W., Karaś J., Polesiński Z., 1981: Baza surowców skaleniowych w Polsce. Szkło i Ceram. 32, 19-24.
- Heflik W., Wyszomirski P., 1969: Reakcje wysokotemperaturowe w niektórych perydotytach i serpentynitach z Dolnego Śląska. Mat. Ogn. 21, Nr 4, 104-106.
- Hoffmann J.(red.), 1976: Technologie der Feinkeramik. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie. Leipzig.
- Hycnar J., 1983: Odpady elektrowniane jako bariera rozwoju energetyki. Mat. Symp. "Wykorzystanie w budownictwie odpadów i materiałów ubocznych przemysłu, leśnictwa i rolnictwa oraz surowców miejscowego pochodzenia. T. III". Inst. Techn. Budowl. Warszawa, 16-18.XI.1983.
- Imiołczyk W., 1983: Zakres oraz sposoby przetwarzania żużli wielkopieczowych i stalowniczych dla wykorzystania ich w budownictwie i drogownictwie. Mat. Symp. "Wykorzystanie w budownictwie odpadów i materiałów ubocznych przemysłu, leśnictwa i rolnictwa oraz surowców miejscowego pochodzenia. T. III". Inst. Techn. Budowl. Warszawa, 16-18.XI.1983.
- Industrie Minerale.
- Jankowski E., Skupiński S., 1971: Materiały i wyroby ściernie. WNT. Warszawa.

- Januszkiewicz P., Kostecki J., Wertz Z., 1961: Niemetaliczne surowce przemysłu odlewniczego. Wyd. Geol. Warszawa.
- Jaskólski K., 1960: Uszlachetnianie piasków szklarskich. Szkło i Ceram. nr 5.
- Jepson W.B., 1984: Kaolins: their properties and uses. Phil. Trans. R. Soc. Lond. A311, 411-432.
- Jeziór A., 1986: Wykorzystanie surowców wtórnych w przemyśle ceramicznym. Mat. Bud. 14, Nr 6, 14.
- Jeżowska B., Kopacz S., Mikulski T., 1976: Pierwiastki rzadkie. Cz. I. Występowanie i technologia. PWN. Warszawa-Wrocław.
- Kapuściński T., Pozzi M., 1985: Problemy wykorzystania bazaltów śląskich i odpadowych żużli hutniczych do produkcji wełny mineralnej. Gosp. Sur. Miner. 1, Z. 3-4, 465.
- Karwacki A., 1986: Petrograficzna zmienność surowca dolomitycznego w złożu Ołdrzychowice. Kwart. Geol. 30, nr 3/4, 499-520.
- Kielski A., 1969: Ogólna technologia ceramiki. Skrypt AGH nr 152. Kraków.
- Kleinrok D., Kordek M., 1971: Technologia ceramiki. Cz.II. Państw. Wyd. Szkoln. Zaw. Warszawa.
- Konta J., 1980: Deposits of ceramic raw materials. Cer. Monographs. Handbook of Ceramics. Verlag Schmid GmbH. Freiburg.
- Konta J., 1980: Properties of ceramic raw materials. Cer. Monographs. Handbook of Ceramics. Verlag Schmid GmbH. Freiburg.
- Konta J., 1982: Keramicke a sklarske suroviny. Univerzita Karlova. Praha.
- Korczyńska-Oszacka B., 1969: Badania mineralogiczne skał ilastych przy zastosowaniu kompleksonu III. Prace Miner. nr 19.
- Kordek M., 1986: Technologia ceramiki. Cz.1. Wyd. Szkolne i Pedagog. Warszawa.
- Korngut J., Krzemiński Z., Łącki W., 1965: Wyroby azbestowo-cementowe. Warszawa.
- Kortus B., 1958: Opolskie margle kredowe.
- Kotlarczyk J., Kawalec B., 1966: Diatomity karpackie i główne kierunki ich zastosowań przemysłowych. Zesz. Nauk. AGH, z.139.
- Kotsmid F., 1964: Sklarske suroviny. Statni Nakladatelstvi Technike Literatury. Praha.
- Kozłowski S., 1986: Surowce skalne Polski. Wyd. Geol. Warszawa.
- Kozłowski S., Skiba-Wyderko M., 1966: Wstępne badania fonolitów z Opolna Zdroju. Biul. Inst. Geol. nr 194.
- Kozydra Z., 1964: Iły ochrowe w liasie świętokrzyskim. Kwart. Geol. T. 8, nr 4.
- Kozydra Z., Marzec M., Ruszkowska H., 1977: Katalog wybranych złóż surowców ilastych ceramiki budowlanej w Polsce. Wyd. Geol. Warszawa.
- Kozydra Z., Wyrwicki R., 1970: Surowce ilaste. Wyd. Geol. Warszawa.
- Kubicz A., 1966: Zmienność petrograficzna skał serpentynitowych w okolicy Grochowej i Braszowic jako ogniotrwałych surowców krzemianowo-magnezowych. Arch. Miner. T. 26, z. 1,2.
- Kuhl J., 1933: Glinki boksytowe z Najdieszowa i złoża haloizytu z Mierzęcic (północne obrzeżenie Zagłębia Dąbrowskiego. Arch. Miner. T. 8, nr 9.
- Kuhl J., 1936: Tuf porfirowy z Filipowic (okolice Krzeszowic) jako tras. Roczn. Pol. Tow. Geol. T. 12.
- Kuhl J., 1948: Śląski dolomit triasowy jako surowiec przemysłowy. Biul. Przem. Mat. Ogn. 3, nr 3/4, 49-67.
- Kurdowski W., 1981: Poradnik technologa przemysłu cementowego. Arkady. Warszawa.
- Kuzvart M., 1969: Kaolin deposits of Czechoslovakia. Int. Geol. Congr. Report of the Twenty-Third Session Czechoslovakia 1968. Proc. Symp. I. Kaolin deposits of the world A-Europe. Acad. Prague 1969.
- Kycia H., Lasocka-Tatar B., Rolak H., 1986: Sztucznie barwione ziarna mineralne. Mat. Bud. 14, Nr 6, 13.

- Lengbein R., Peter H., Schwahn H.-J., 1982: Karbonat- und Sulfatgesteine. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie. Leipzig.
- Lewowicki S., 1965: Charakterystyka żyły kwarcowej w Rozdrożu Izerskim. Kwart. Geol. T. 9, nr 1.
- Lewowicki S., 1986: Przydatność ilów ogniotrwałych z Łęknicy do produkcji wyrobów kwasoodpornych. Arch. Miner. 41, z.1.
- Lewowicki S., Gorockiewicz R., Stoch L., 1983: High-temperature modification of the technological properties of stoneware clays with active additives. Miner. Pol. 14, No 1-2, 77-99.
- Lewowicki S., Pałubicki R., 1972: Kierunki rozwoju i potrzeby surowcowe przemysłu materiałów ogniotrwałych w latach 1971-1980. Prz. Geol. nr 4.
- Lutze-Birk A., Gąsior S., Widaj J., 1967: Dielektryki ceramiczne i ich zastosowanie. WNT. Warszawa.
- Magdziak W., 1988: Pozyskiwanie i zagospodarowanie surowców wtórnych. Gosp. Mat. 40, 2, 41-44.
- Makara H., 1986: Zagospodarowanie odpadów celulozowo-papierniczych. Gosp. Mat. 38, 21/22, 520-522.
- Małolepszy J., 1979: Technologia i własności spoiwa z granulowanego żużla wielkopiecowego. Dysertacja AGH Kraków.
- Manolov T., Karanov Khr., Karavasteva O., Tsonev V., Martin Vivaldi J.L., 1969: Kaolin deposits of Spain. Int. Geol. Congr. Report of the Twenty-Third Session Czechoslovakia 1968. Proc.Symp. I. Kaolin deposits of the world A - Europe. Acad. Prague 1969.
- Maślankiewicz K., 1982: Kamienie szlachetne. Wyd. Geol. Warszawa.
- Maślankiewicz K., Szymański A., 1976: Mineralogia stosowana. Wyd. Geol. Warszawa.
- Maziarz E., 1980: Ocena surowców glinokrzemianowych eksploatowanych w PMO oraz łupków ogniotrwałych z KWK Nowa Ruda. Mat. Ogn. 32, Nr 5, 142-146.
- Maziarz E., Baran W., 1985: Stan zasobowy, eksploatacja i przeróbka dolomitu. Mat. Ogn. 37, Nr 1, 1-5.
- Metallstatistik. Frankfurt am Main.
- Micyk A., 1962: Występowanie łupków talkowych w rejonie Sobótki. Prz. Geol. 10, nr 7, 365-366.
- Mineral Commodity Summaries. US Bureau of Mines.
- Mineral Facts and Problems. US Bureau of Mines.
- Minerals Yearbook. US Bureau of Mines.
- Mining Annual Review.
- Mining Journal.
- Nadachowski F., 1973: Salt-oxide ceramics. Int. Coll. Mat. Sci. Mat. Konf. AGH Kraków, 26-29.11.1973.
- Niesel K., Thormann P., 1967: Die Stabilitätsbereiche der Modifikationen des Dicalciumsilicates. Tonind. Ztg 91, 362-369.
- Noll W., 1979: Anorganische Pigmente in Vorgeschichte und Antike. Fortschr. Miner. 57, 2, 203-263.
- Nowakowski K., Szymański A., 1971: Surowce przemysłu materiałów ściernych i polerskich. Surowce Mineralne 5.
- Ostrowski T., 1972: Materiały ogniotrwałe - Surowce. Wyroby. Technologia. Urządzenia produkcyjne. Wyd. "Śląsk". Katowice.
- Ostrowski T., Drożdż M., 1963: Technologia wyrobów krzemionkowych. WGH. Katowice.
- Pacelt H., Rippel J., Cyganik J., 1983: Kryteria technologiczno-jakościowe przydatności ilów z KWB Turów do produkcji ceramiki budowlanej, ceramiki szlachetnej i materiałów ogniotrwałych. Gór. Odkryw. 25, Nr 3-4, 3-8.

- Pacelt H., Rippel J., 1980: Iły zawęglone i zapiaszczone z KWB Turów w przemyśle materiałów ogniotrwałych. *Gór. Odkryw.* 22, Nr 1-2, 5-7.
- Pałubicki R., 1970: Charakterystyka geologiczno-jakościowa krajowych złóż dolomitów przydatnych dla celów hutniczych i ogniotrwałych. *Mat. Ogn.* 32, Nr 1, 1-6.
- Pałubicki R., 1983: Zagadnienie włóknistych materiałów termoizolacyjnych na tle prac COBRPIB Katowice. Referaty konferencji naukowo-technicznej: Rola włóknistych materiałów termoizolacyjnych w oszczędności energii. Katowice, 51-64.
- Pawłowska J., 1968: Leukogranity Pogórza Izerskiego jako źródło surowca skaleniowego. *Biul. Inst. Geol.* nr 223.
- Pawłowski S., Szymborski W., 1953: Ceramiczne tworzywa izolacji cieplnej. Państwowe Wydawnictwa Techniczne. Stalinogród.
- Pentlakowa Z., Szarras S., 1968: Przydatność bazaltów dolnośląskich do otrzymywania odlewów skaliniwych. *Prz. Geol.* nr 6.
- Petrov V.P., 1969: *Int. Geol. Congr. Report of the Twenty-Third Session Czechoslovakia 1968. Proc. Symp. I. Kaolin deposits of the world A - Europe.* Acad. Prague 1969, 289-319.
- Piaski formierskie w przemyśle odlewniczym. Praca zbiorowa. Warszawa 1967.
- Piotrowski Z., Łukwiński L., Świder R., 1986: Stan zasobów perspektywy rozwoju wydobycia oraz przeróbki surowców glinokrzemianowych dla potrzeb PMO. *Mat. Ogn.* 38, Nr 4, 85 - 91.
- Pokusa J., 1971: Najnowsze wyniki badań nad odmianami krzemionki oraz zachowanie się polskich surowców krzemionkowych po wypaleniu ich w wysokiej temperaturze. *Prace Kom. Ceram. PAN Oddz. w Krakowie.* Ceramika 15, 5-81.
- Polesiński Z., Pukniel R., Derwinis J., 1976: Otrzymywanie kaolinu szlamowanego z surowców krajowych w świetle doświadczeń przemysłowych. *Zesz. Nauk. AGH 481. Geologia z.* 23.
- Polesiński Z., 1967: Trudności i osiągnięcia w przeróbce mechanicznej surowców mineralnych wydobywanych odkrywkowo, II Krajowy Zjazd Górnictwa Odkrywkowego. SITGO. Kielce X 1967.
- Polesiński Z., Derwinis J., Kycia W., 1980: Osiągnięcia i perspektywy przeróbki kaolinów w Polsce. *Mat. Ogn.* 32, Nr 5, 146-149.
- Poradnik ceramiczny, 1963. WN-T. Warszawa.
- Praca zbiorowa (red. S.Kozłowski), 1982: Surowce kaolinowe. *Wyd. Geol.* Warszawa.
- Praca zbiorowa (red. S.Kozłowski), 1981: Katalog węglanowych złóż surowców wiążących w Polsce. *Wyd. Geol.* Warszawa.
- Praca zbiorowa (red. B.Ziemia), 1987: *Technologia szkła. 1.* *Wyd. Arkady.* Warszawa.
- Przegląd Geologiczny.
- Raczyńska H., Polesiński Z., 1988: Analiza przydatności krajowych surowców skaleniowych dla potrzeb przemysłu ceramicznego. "Biuletyn Informacyjny". Instytut Szkła i Ceramiki. nr 2.
- Ranachowski J., 1981: Wprowadzenie do nauki o elektroceramice. W: *Elektroceramika. Własności i nowoczesne metody badań. T. I.* PWN. Warszawa-Poznań.
- Ranachowski J., Świącki Z., Łas T., 1970: *Ceramika w technice wysokich napięć.* PWN. Warszawa.
- Rippel J., Pacelt H., 1982: Iły spągowe białe wypalające się w KWB Turów. *Gór. Odkryw.* 24, Nr 5-6, 3-5.
- Rippel J., Stojak W., 1979: Przydatność iłów nadkładowych z KWB Konin do sporządzania płuczek wiertniczych. *Gór. Odkryw.* 21, Nr 1-2, 5-8.
- Rocznik Statystyczny Handlu Zagranicznego. GUS.
- Rocznik Statystyczny Polski. GUS.

- Ropska H., 1966: Skład mineralny typowych krajowych glin ceglarskich i ich własności w stanie niewypalonym. Prace Kom. Nauk. Tech. O/PAN w Krakowie. Ceramika 6.
- Roszak W., Kubiczek F., 1979: Technologia betonów i kruszyw lekkich. Arkady. Warszawa.
- Roszczynialski W., Gustaw K., Sarna J., Grzelec B., 1977: Diatomity z Leszczawki jako dodatek pucolanowy do cementu. Cement-Wapno-Gips 21/44, Nr 2, 25-30.
- Różewicz E., 1958: Technika zdobienia ceramicznego. Arkady. Warszawa.
- Ruśkiewicz M., 1962: Powiększenie bazy ogniotrwałego surowca krzemionkowego i kruszywa budowlanego w rejonie Opoczno-Tomaszów Mazowiecki. Prz. Geol. nr 10.
- Ruśkiewicz M., 1968: Poszukiwania krzemieni w Polsce. Kwart. Geol. nr. 1.
- Ruśkiewicz-Saab M., Kita-Badak M., 1978: Atlas litologiczno-surowcowy Polski. II. Surowce krzemionkowe związane. Inst. Geol. Wyd. Geol. Warszawa.
- Salmang H., Scholze H., 1982: Keramik. T.1. Allgemeine Grundlagen und wichtige Eigenschaften. Springer-Verlag. Berlin-Heidelberg-New York.
- Salmang H., Scholze H., 1983: Keramik. T.2. Keramische Werkstoffe. Springer-Verlag. Berlin-Heidelberg-New York-Tokyo.
- Schmidt R., 1943: Die Rohstoffe zur Glaserzeugung. Akad. Verlag. Leipzig.
- Smoliński A., 1985: Optoelektronika światłowodowa. Wyd. Komunikacji i Łączności. Warszawa.
- Starke R., Schmidt L., Muller W., 1983: Qualitätsentwicklung der Kemmlitzer Kaoline durch veränderte stoffliche Kennwerte der Rohkaoline und Einengung der Kaolintoleranzen. Silikat technik 34, H.6, 180 - 183.
- Stawin J., 1968: Przydatność dla przemysłu szklarskiego dolomitów chełmskiego i oldrzychowickiego w porównaniu z dolomitom rędzińskim. Surowce Mineralne 1, Wyd. Geol. Warszawa, 153-156.
- Stawin J., 1970: Własności techniczne krajowych krzemieni. Biul. Inst. Geol. 244, 105-152.
- Stoch L., 1963: Z badań kaolinitowych glin ceramicznych. Prace Geol. 17. Warszawa.
- Stoch L., 1964: Wpływ składu mineralnego na niektóre własności technologiczne glin kaolinitowych. Ceramika 2. Wyd. Geol. Warszawa.
- Stoch L., 1974: Minerale ilaste. Wyd. Geol. Warszawa.
- Stoch L., Procyk B., Kucharski J., Świątek A., 1984: Uszlachetnione żużle wielkopieczowe jako surowce szklarskie. Część I: Skład chemiczny, fazowy i zanieczyszczenia żużli. Szkło i Ceram. 35, Nr 3, 86-93.
- Stoch L., Sikora W.S., Budek L., 1978: Mineralogy and technological properties of kaolinite sandstones (sedimentary kaolins) from the Maria III deposit at Oldrychów (Lower Silesia). Miner. Pol. 9, No.1, 81 - 98.
- Stoch L., Wyszomirski P., 1976: Surowce i technologia hutnictwa skalnego. Prace Miner. 45. Wyd. Geol. Warszawa.
- Störr M., 1982: Kaolinlagerstätte der DDR und ihre Nutzung. Akademie-Verlag.
- Störr M., Schwerdtner G., Buchwald J., 1969: Kaolinlagerstätten der Deutschen Demokratischen Republik. Int. Geol. Congr. Report of the Twenty-third Session Czechoslovakia 1968. Proc. Symp. I. Kaolin deposits of the world A - Europe. Acad. Prague 1969.
- Strama J., 1987: Wybrane zagadnienia technologii wyrobów dolomitowo-węglowych. III Międzynarodowa konferencja "Dolomit w gospodarce narodowej". SITPH. Szczyrk 13-16 X 1987.
- Sulikowski J., 1953: Wpływ składników klinkru portlandzkiego na własności fizyczne zapraw i betonów. Cement-Wapno-Gips 9/18, nr 10-11-12.
- Sulikowski J., 1981: Cement - produkcja i zastosowanie. Wyd. Arkady. Warszawa.
- Surowce Mineralne Świata., 1976: Al - Be - Li - Mg. Wyd. Geol. Warszawa.
- Surowce Mineralne Świata., 1979: Bar - Ba. Bor -B. Fluor - F. Stront - Sr. Wyd. Geol. Warszawa.

- Surowce Mineralne Świata., 1977: Cyna - Sn. Wyd. Geol. Warszawa.
- Surowce Mineralne Świata., 1978: Cynk - Zn. Ołów - Pb. Kadm - Cd. Wyd. Geol. Warszawa.
- Surowce Mineralne Świata., 1987: Fosfor - P₂O₅. Wyd. Geol. Warszawa.
- Surowce Mineralne Świata., 1981: Mangan - Mn. Chrom - Cr. Wyd. Geol. Warszawa.
- Surowce Mineralne Świata., 1977: Miedź - Cu. Wyd. Geol. Warszawa.
- Surowce Mineralne Świata., 1985: Molibden - Mo. Wolfram - W. Ren - Re. Skand - Sc. Wyd. Geol. Warszawa.
- Surowce Mineralne Świata., 1984: Nikiel - Ni. Kobalt - Co. Wyd. Geol. Warszawa.
- Surowce Mineralne Świata., 1982: Wanad - V. Tytan - Ti. Cyrkon - Zr. Hafn - Hf. Wyd. Geol. Warszawa.
- Surowce mineralne Dolnego Śląska, 1979. Ossolineum, Wrocław.
- Surowce mineralne regionu krakowskiego, 1975. Wyd. Geol. Warszawa.
- Surowce mineralne województwa kieleckiego, 1971. Wyd. Geol. Warszawa.
- Surowce mineralne województwa olsztyńskiego, 1978. Wyd. Geol. Warszawa.
- Surowce mineralne województwa opolskiego, 1979. Wyd. Geol. Warszawa.
- Surowce mineralne Ziemi Lubuskiej, 1978. Wyd. Geol. Warszawa.
- Sylwestrzak H., 1969: O możliwości wykorzystania porfirów Trójgarbu jako potasowego surowca skaleniowego. Prz. Geol. nr 4.
- Szelągowska-Skrzypczak K., 1970: Badania petrograficzne arkozy kwaczalskiej. Biul. Inst. Geol. nr 244.
- Szepietowska H., 1986: Kwarcoskaleń ze złoża "Andrzej". Prz. Geol. 34, Nr 3, 153 - 155.
- Szpila K., 1967: Charakterystyka chemiczna i geochemiczna kaolinów i wydzielonych z nich frakcji z wybranych złóż dolnośląskich. Arch. Inst. Szkła i Ceramiki. Warszawa.
- Szpila K., 1968: Kaolin pierwotny w kopalni węgla brunatnego Turów II w Turosszowie. Prz. Geol. 16, Nr 11, 524-525.
- Szpila K., Widaj B., 1978: Iły kaolinitowe warstw międzywęglowych kopalni Turów. Prz. Geol. 26, Nr 4, 228-232.
- Szymański A., 1971: Mineralogiczno-petrologiczna analiza procesu wiązania elektrokorundowej ściernicy ceramicznej. Prace Kom. Ceram. PAN - Oddz. w Krakowie. Ceramika 15, 83-181.
- Szymański A., 1989: Technical mineralogy and petrography. An introduction to materials technology. PWN - Warszawa, Elsevier - Amsterdam-Oxford-New York-Tokyo.
- Tokarski Z., 1951: Podstawowe wiadomości z ceramiki. PWT. Katowice.
- Tokarski Z., 1960: Materiały ogniotrwałe - Produkcja, metody badań, zastosowanie. WGH. Katowice.
- Tokarski Z., Kałwa M., Przybyłek A., Ropska H., Wolfke S., 1964: Surowce ceramiki budowlanej. Ceramika 1. Wyd. Geol. Warszawa.
- Tomsia S., Zapytowski B., 1960: Technologia przemysłu emalierskiego. WGH. Katowice.
- Voldan J., 1979: Petrurgie - nauka o taveni hornin. Silikaty 23, 361-380.
- Wiewióra A., 1973: Krystalochemiczne studium mieszano-pakietowych minerałów kaolinit-smektyt. Arch. Miner. 31, Z. 1/2.
- Wirska-Parachoniak M., 1974: Wybrane zagadnienia z historii materiałów wiążących. Skrypt AGH nr 410. Kraków.
- Wirska-Parachoniak M., 1972: Wybrane zagadnienia z historii ceramiki. Skrypt AGH nr 248. Kraków.
- Witek B., Szepietowska H., Gosławska S., 1986: Kaoliny osadowe złoża Andrzej w świetle badań mineralogicznych i możliwości ich przemysłowego wykorzystania. Arch. Miner. 41, z.1, 83-101.
- Wojśa J., Czechowski J., 1978: Badania technologicznych właściwości rud chromitowych. Mat. Ogn. 30, Nr 5, 158-160.

- Wolfke S., 1986: Technologia wyrobów wapienno-piaskowych. Wyd. Arkady. Warszawa.
- Worrall W.E., 1975: Clays and ceramic raw materials. Appl. Sci. Publ. Ltd. London.
- Woźniak K., 1985: Nowe Materiały ściernie. Wyd. Uczeln. WSI. Koszalin.
- Wyrwicki R., Szamałek K., 1986: Litologia i własności surowcowe baranowskich glin kamionkowych. Kwart. Geol. 30, nr 3/4, 533-558.
- Wyszomirski P., 1989: Kaolin from Jegłowa near Strzelin (Lower Silesia): mineralogy, geochemistry and industrial application. Miner. Pol. (w druku).
- Wyszomirski P., Muszyński M., Stoch L., Sanocka E., 1987: Post-gneissic kaolin from Wyzonowice near Strzelin (Lower Silesia): mineralogy, geochemistry, technology. Miner. Pol. 18, No.1, 33-50.
- Wyszomirski P., Siwiec A., Stoch L., 1986: Uszlachetnianie kaolinu z Kalna (Dolny Śląsk) metodą wysokogradentowej separacji magnetycznej. Arch. Miner. 41, Z.1.
- Żarczyński A., Dmowska A., 1970: Napełniacze mieszanek gumowych. Wyd. Nauk.-Techn. Warszawa.

WYKAZ TERMINÓW OBCOJĘZYCZNYCH I SKRÓTÓW STOSOWANYCH W TEKŚCIE

eksfoliacja	- rozdzielenie ziarn na cienkie blaszki w wyniku obróbki termicznej
mesh	- liczba oczek sita przypadająca na cal bieżący (1 cal = 25,4 mm)
pound (s)	- lb (lbs) - funt = 0,4536 kg
short ton	- sh.t., sht, st - tona krótka = 2000 funtów = 907,2 kg
short ton unit*	- shtu, stu - jednostka tony krótkiej - stu = 20 funtów = 9,07 kg
long ton	- lt - tona długa - 2240 funtów = 1016 kg
long ton unit*	- ltu - jednostka tony długiej - ltu = 22,4 funta = 10,16 kg
long calcined ton	- lct - masa w stanie wyprażonym, skalcynowanym
long dry ton	- ldt - masa sucha, bez wilgoci
metric ton	- mt - tona = 1000 kg
metric ton unit*	- mtu - jednostka tony metrycznej = t% = 10 kg
ton	- t - tona metryczna
troy ounce	- tr. ou. - uncja = 31,1 g
karat (diamenty)	- karat metryczny = 0,200 g
karat (złoto)	- 1/24 część masy stopu złota

Ceny stosowane w międzynarodowym obrocie surowcami mineralnymi:

- Cena loco (ze składu, z kopalni itp.) - sprzedający stawia do dyspozycji kupującego towar we wskazanym miejscu bez ponoszenia kosztów związanych ze spedycją, transportem do odbiorcy czy ubezpieczeniem. Kupujący jest zobowiązany do odebrania towaru w tym miejscu i terminie.

- Cena franco wymaga określenia miejsca, do którego koszty transportu i ubezpieczenia ponosi sprzedający, np. franco stacja PKP Kraków.

- Cena FAS (free alongside ship) - cena franco wzdłuż burty statku w oznaczonym porcie. Zobowiązuje ona sprzedającego do dostarczenia surowca na nabrzeże portowe lub barkami zacumowanymi wzdłuż burty statku. Koszty i ryzyko przechodzą na nabywcę z chwilą dostarczenia surowca w określonym terminie pod warunkiem należytego zindywidualizowania go, np. podstawienia wagonów z jednym sortymentem, a następnie z innym. Koszty załadowania na statek i ryzyko z tym związane ponosi nabywca.

- Cena FOB (free on board) - cena franco statek z zaznaczeniem portu. Sprzedający zobowiązany jest do dostarczenia surowca poza burtę statku, natomiast kupujący ponosi koszt dalszego transportu i ubezpieczenia.

- Cena CIF (cost, insurance and freight) - koszty dostarczenia do określonego miejsca, najczęściej portu łącznie z należnością za wyładowanie surowca, a także opłata cła i innych opłat w kraju załadowania wraz z ubezpieczeniem.

Cena FID (free into container depot) - surowiec załadowany do kontenera.

* Jednostka stosowana wówczas, gdy kupujący płaci tylko za zawartość składnika użytecznego w surowcu, a nie za jego ilość. Obowiązuje wówczas podanie gwarantowanej jego zawartości, wyrażonej w procentach.