

**Akademia Górniczo-Hutnicza
im. S. Staszica w Krakowie**

Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki



Instrukcja

SUROWCE MINERALNE

Laboratorium III

**Surowce krzemionkowe,
skalenkowe i ilaste**

Opracował: mgr inż. Wojciech Panna

1. Cel zajęć laboratoryjnych

- poszerzenie wiedzy na temat wybranych surowców krzemionkowych, skaleniowych i ilastych oraz ich metod badawczych;
- charakterystyka wybranych surowców mineralnych przy użyciu wcześniej poznanych metod analitycznych;
- dokonanie klasyfikacji surowców mineralnych i wytypowanie ich potencjalnych zastosowań.

2. Wymagane zagadnienia:

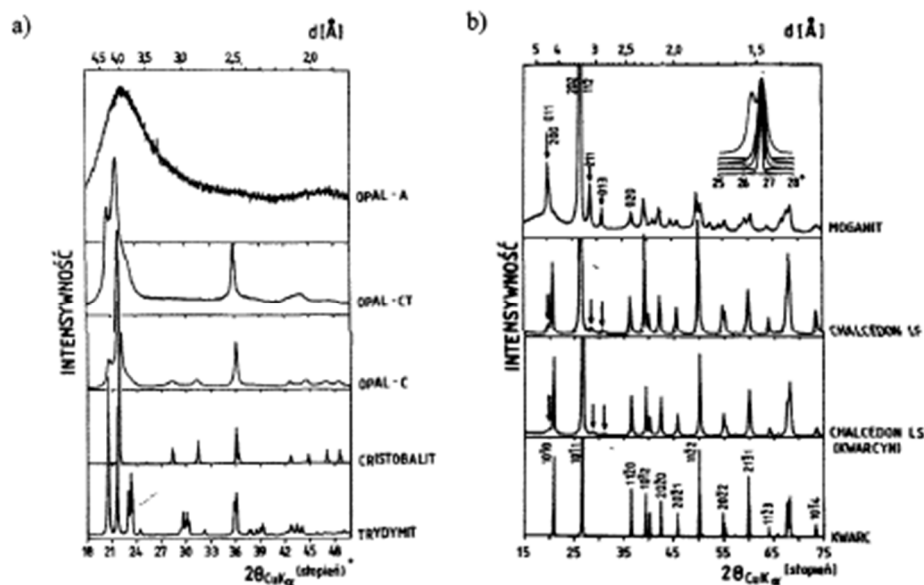
- piaski kwarcowe, piaskowce kwarcytowe, kwarc żyłowy, chalcedonity, ziemia okrzemkowa, diatomit;
- piaski szklarskie, wpływ uziarnienia na topienie szkła, formy występowania tlenków barwiących w piaskach szklarskich;
- polimorfizm, odmiany polimorficzne SiO_2 , wpływ składu mineralnego surowców krzemionkowych na zmianę temperatury;
- surowce krzemionkowe stosowane w technologii ceramiki szlachetnej, pegmatyty;
- surowce skaleniowe (definicja), przemiany temperaturowe skaleni i ich lepkość;
- temperatury charakterystyczne wyznaczane przy użyciu mikroskopu wysokotemperaturowego; zasada pomiaru lepkości w wiskozymetrze rtęciowym;
- minerały ilaste, rodzaje surowców ilastych i ich wykorzystanie.

3. Wstęp teoretyczny:

Po zapoznaniu się z podstawowymi metodami badawczymi surowców mineralnych, konieczne jest poszerzenie wiedzy z zakresu konkretnych grup surowców – w jakich dziedzinach przemysłu są te surowce stosowane, gdzie występują, a także jakie kryteria muszą one spełnić do użycia ich w konkretnych celach. W przemyśle ceramicznym na szczególną uwagę zasługują surowce, których głównymi składnikami są: minerały krzemionkowe, minerały ilaste, skalenie, boksyty, minerały węglanowe i siarczanowe. Na zajęciach laboratoryjnych zostanie dokonana charakterystyka wybranych surowców mineralnych pochodzących z pierwszych trzech grup surowcowych przedstawionych powyżej.

a) Surowce krzemionkowe

Surowcami krzemionkowymi nazywamy surowce, których głównym – a niekiedy niemal wyłącznym – składnikiem mineralnym są minerały grupy SiO_2 . Najbardziej rozpowszechnionym minerałem tej grupy jest niskotemperaturowa odmiana kwarcu (β -kwarc). Obok niego, w niektórych surowcach krzemionkowych, występuje skrytokrystaliczna odmiana kwarcu - chalcedon oraz bezpostaciowa modyfikacja SiO_2 – opal. Wymienione minerały charakteryzują się różnym stopniem uporządkowania struktury krystalicznej, co związane jest bezpośrednio z obrazem dyfraktogramów rentgenowskich.



Dyfraktogramy rentgenowskie minerałów grupy SiO₂ (Flörke i in. 1991): a – różne odmiany opalu, cristobalit, trydymit; b – minerały rodziny kwarcu

Z petrograficznego punktu widzenia surowce krzemionkowe są reprezentowane głównie przez skały osadowe, zarówno luźne (piaski kwarcowe), jak i zwięzłe (piaskowce kwarcytowe, chalcedony itp.). W mniejszym stopniu wykorzystywane są skały pochodzenia pomagmowego, np. hydrotermalnego (kwarc żyłowy), oraz niektóre skały metamorficzne (kwarcyty, łupki kwarcytowe).

Piaski kwarcowe są luźnymi skałami średniookruchowymi o wielkości ziaren w przedziale od 0,1 do 2,0 mm. W ich skład wchodziły minerały odporne na wietrzenie, wśród których dominuje kwarc. Powstawały one w wyniku wietrzenia skał magmowych, metamorficznych lub osadowych wyróżniających się dużą zawartością kwarcu.

Piaskowce kwarcytowe składają się z allogenicznych* ziaren głównie kwarcu oraz składników autogenicznych*, stanowiących spoiwo wiążące luźny osad w litą skałę. Mineralami autogenicznymi w piaskowcach kwarcowych mogą być: kwarc wykształcony w formie obwódek regeneracyjnych na ziarnach allogenicznych lub w formie samodzielnych ziaren, a także chalcedon i opal. W małych ilościach mogą w nich występować także wodorotlenki żelaza i minerały ilaste.

Kwarc żyłowy jest najczęściej skałą pochodzenia hydrotermalnego, która może występować w utworach metamorficznych, a także w masywach magmowych (np. granitoidowych).

Chalcedony są skałami osadowymi pochodzenia organicznego powstałymi w wyniku przekształcenia opalowych szczątków gąbek.

Ziemia okrzemkowa (skała luźna) i **diatomit** (skała zwięzła) to skały krzemionkowe, których głównym składnikiem są opalowe szkielety mikroorganizmów zwanych okrzemkami. Cechują się dużą porowatością, co predestynuje je do produkcji ceramicznych materiałów termoizolacyjnych, ale przede wszystkim do wytwarzania materiałów filtracyjnych,

* **Allogeniczny** – utworzony w innym środowisku, wyodrębniony z niego, przetransportowany na nowe miejsce i tam osadzony

* **Autogeniczny** – skryształizowany lub inaczej osadzony w miejscu powstania skały

sorbentów i nośników katalizatorów.

- **Surowce krzemionkowe do produkcji szkła**

Podstawowymi surowcami krzemionkowymi do produkcji szkła są odmiany piasków kwarcowych, z których produkowane są **piaski szklarskie**. Otrzymywane w wyniku wzbogacania piaski szklarskie wyróżniają się wysoką zawartością SiO_2 przekraczającą w najlepszych gatunkach nawet 99,5% oraz nieznaczną domieszką tlenków barwiących (głównie Fe_2O_3 i TiO_2), a także innych składników (Al_2O_3 , CaO , K_2O , Na_2O). Uziarnienie piasków szklarskich mieści się w granicach 0,1-0,5 mm (tylko w przypadku klasy specjalnej w zakresie 0,1-0,315 mm).

Szybkość procesu topienia piasków szklarskich jest m.in. uzależniona od wielkości ziaren kwarcu i związanym z tym rozwinięciem powierzchni. Większe ziarna topią się wolniej, co wpływa na zmniejszenie wydajności wanień szklarskich. Zbyt drobne uziarnienie powoduje tendencję do zatrzymywania pęcherzyków powietrza w szkłe, co zmusza do bardziej skomplikowanego klarowania masy szklanej. Z praktyki technologicznej wiadomo jednak, że piaski mogą topić się rozmaicie, dając szkła o różnej jakości, mimo iż jednakowo spełniają normatywne wymagania dotyczące składu ziarnowego i chemicznego.

Wybór piasków kwarcowych najbardziej podatnych na wzbogacanie oraz właściwe metody wzbogacania zależy m.in. od form występowania w tych piaskach zanieczyszczeń, którymi są głównie tlenki barwiące (Fe_2O_3 , TiO_2) i Al_2O_3 . Ten ostatni składnik występuje najczęściej w minerałach ilastych, a także w mających tu mniejsze znaczenie skaleniach i mikach. Tlenki barwiące mogą występować jako:

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

W ostatniej grupie ważne znaczenie mają minerały ciężkie, będące minerałami allogenicznymi o gęstości przekraczającej $3,0 \text{ g/cm}^3$, odpornymi na transport i wietrzenie. Najczęściej występującymi w piaskach szklarskich minerałami ciężkimi są: cyrkon, rutyl i pozostałe odmiany polimorficzne TiO_2 (anataz, brookit), a także staurolit, minerały grupy andaluzytu, fosforanowe minerały pierwiastków ziem rzadkich (ksenotym, monacyt), granaty, magnetyt, ilmenit, oraz turmalin, biotyt, pirokseny i amfibole. Znajomość formy występowania zanieczyszczeń w piaskach szklarskich pozwala na wybór właściwej metody ich wzbogacania. Minerały ilaste można usunąć przez płukanie wodą, niekiedy także drogą flotacji. Minerały ciężkie wydzielano przez wiele lat przy użyciu stołów koncentracyjnych, które ostatnio zastępowane są bardziej efektywnymi separatorami zwojowymi (spiralnymi). Część minerałów ciężkich wykazująca właściwości magnetyczne może być usunięta metodami separacji magnetycznej i elektromagnetycznej. Otoczki tlenków i wodorotlenków żelaza na powierzchniach ziaren kwarcu usuwa się przez mechaniczne ich ocieranie, co ma miejsce m.in. podczas płukania piasków wodą. W celu uzyskania bardziej szlachetnych gatunków piasków szklarskich stosuje się także trawienie chemiczne.

- **Surowce do produkcji krzemionkowych materiałów ogniotrwałych**

Najbardziej zróżnicowane pod względem genetycznym rodzaje surowców krzemionkowych wykorzystuje przemysł krzemionkowych materiałów ogniotrwałych. Zaliczamy do nich przede wszystkim kwarcyty. W niewielkich ilościach są lub mogą być do tych celów wykorzystywane: chalcedony, kwarc żyłowy, piaski kwarcowe i łupek kwarcytowy. Przydatność przemysłowa surowców krzemionkowych do produkcji krzemionkowych materiałów ogniotrwałych jest uwarunkowana ich strukturą oraz składem mineralnym i chemicznym.

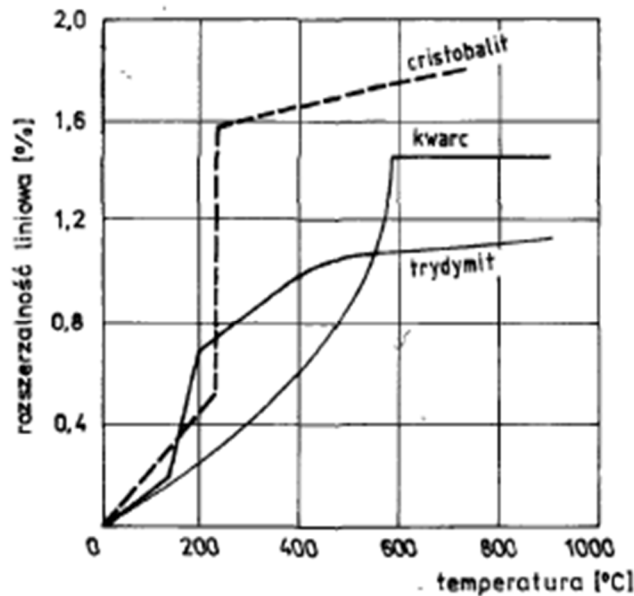
Czynniki te decydują o szybkości przemian surowca krzemionkowego w czasie ogrzewania, która jest jednym z podstawowych parametrów określających jego przydatność do produkcji krzemionkowych materiałów ogniotrwałych. Trwałymi, krystalicznymi odmianami SiO₂ w warunkach zbliżonych do istniejących na powierzchni skorupy ziemskiej są: β-kwarc, γ-trydymit, β-cristobalit. Odmianami występującymi w wysokich temperaturach panujących w procesach przemysłowych są: α-kwarc, α-trydymit i α-cristobalit. Odmiany polimorficzne* SiO₂ znacznie różnią się gęstością.

Gęstość poszczególnych odmian krystalicznych SiO₂

Odmiana wysokotemperaturowa		Odmiana niskotemperaturowa	
Nazwa	Gęstość (g/cm ³)	Nazwa	Gęstość (g/cm ³)
α-cristobalit	2,21–2,23	β-cristobalit	2,32
α-trydymit	2,23	β-trydymit γ-trydymit	2,26–2,28 2,27
α-kwarc	2,51–2,53	β-kwarc	2,65

Trydymit, w porównaniu z innymi odmianami SiO₂, w najmniejszym stopniu zmienia swoją objętość przy ogrzewaniu lub studzeniu, podczas gdy produkty zawierające znaczne ilości cristobalitu są bardzo wrażliwe na szybkie zmiany temperatur. Trydymit jest więc najbardziej pożądanym składnikiem krzemionkowych wyrobów ogniotrwałych. W przypadku wyrobów o wysokim udziale kwarcu, a zwłaszcza cristobalitu, szybkie chłodzenie i ogrzewanie wyrobów powoduje powstawanie w nich drobnych rys i spękań, które znacznie osłabiają wytrzymałość mechaniczną produktów i ich odporność na działanie żużli.

***Odmiany polimorficzne** – fazy krystaliczne tej samej substancji chemicznej różniące się strukturą krystaliczną i właściwościami fizycznymi



Rozszerzalność liniowa kwarcu, trydymitu i cristobalitu podczas ogrzewania

Do szkodliwych zanieczyszczeń surowców krzemionkowych stosowanych w przemyśle materiałów ogniotrwałych należą tlenki glinu, tytanu i alkalia. Najczęściej składniki te pochodzą z ilów zanieczyszczających surowiec krzemionkowy; mogą być więc w prosty sposób usunięte przez jego płukanie wodą. Tlenki te, występując nawet w niewielkich ilościach, tworząc z SiO_2 niskotopliwe stopy obniżające ogniotrwałość zwłaszcza pod obciążeniem. W związku z tym łączna ich zawartość w surowcu zwykle nie powinna przekraczać 1%. Z kolei domieszki w postaci CaO , FeO i MnO tworzą z krzemionką dwie niemieszające się ciecze (zjawisko likwacji) o temperaturze krzepnięcia tylko nieznacznie niższej od temperatury krzepnięcia czystego stopu krzemionkowego. Domieszki te zatem, nie pogarszają właściwości ogniotrwałych wyrobów krzemionkowych, równocześnie przyspieszają przemianę kwarcu w pożądanym ze względów technologicznych kierunku (trydymityzacja).

Takie tlenki (mineralizatory), ze względu na ich korzystne działanie, są celowo wprowadzane do mas krzemionkowych. Niewielkie domieszki tlenków żelaza wpływają także korzystnie na wzrost wytrzymałości mechanicznej i spadek porowatości wyrobów krzemionkowych. Dzięki działaniu mineralizatorów następuje związanie pojedynczych ziaren surowca krzemionkowego w jednolitą masę oraz przemiana α -kwarcu w wysokotemperaturowe odmiany SiO_2 - przede wszystkim w trydymit.

- **Surowce krzemionkowe do produkcji ceramiki szlachetnej**

Surowce krzemionkowe są jednymi z głównych składników mas ceramicznych do produkcji porcelany i innych wyrobów ceramiki szlachetnej. Najczęściej są tu stosowane surowce kwarcowe otrzymywane z kwarcu żyłowego lub pegmatytowego o bardzo wysokiej czystości chemicznej.

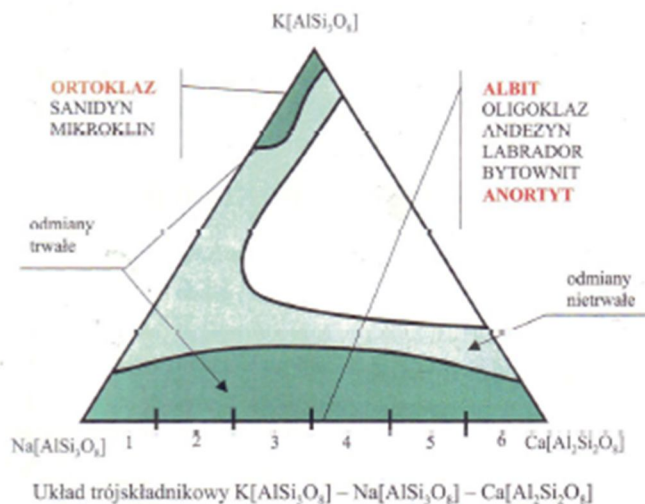
Podstawowymi surowcami krzemionkowymi dla ceramiki szlachetnej są surowce kwarcowe o dużej reaktywności otrzymywane z kwarcu pegmatytowego* lub żyłowego. Znajdują tu zastosowanie przede wszystkim odmiany bardzo wysokiej czystości (powyżej 99,5% SiO₂) i bardzo niskiej zawartości tlenków barwiących: zwykle poniżej 0,01% Fe₂O₃ oraz poniżej 0,01% TiO₂ (gatunek E wg normy BN-80/6714-19). Niekiedy w przemyśle ceramiki szlachetnej i szklarskim użytkuje się odmiany o nieco większej zawartości tych domieszek, ale ich przydatność jest odpowiednio mniejsza. Inne parametry surowca mają mniejsze znaczenie, ponieważ w masie ceramicznej jest on używany wraz z innymi składnikami w formie drobnoziarnistej mączki.

Surowiec najwyższej jakości jest otrzymywany najczęściej w wyniku selektywnej eksploatacji np. żył kwarcowych. W ceramice szlachetnej surowiec krzemionkowy jest jednym z głównych składników stanowiącym 20-30% masy ceramicznej w przypadku porcelany twardej i 25-45% w odniesieniu do porcelany miękkiej. Surowce do produkcji porcelany muszą być zmielone ze względu na konieczność sporządzenia mas możliwie dokładnie shomogenizowanych. W związku z tym składnik krzemionkowy jest używany w formie mączek kwarcowych różnych sortymentów (np. o uziarnieniu < 40 μm, < 63 μm, < 75 μm, < 125 μm), uzyskiwanych najczęściej przez zmielenie kwarcu żyłowego lub pegmatytowego, rzadziej piasków szklarskich wysokiej czystości lub kwarcytów.

***Pegmatyt** – grubo- i wielkokrystaliczna skała magmowa z przerostami kwarcu i skaleni, powstała z resztkowych roztworów pomagmowych, zbudowanych z takich samych minerałów jak skała macierzysta

b) Surowce skaleniowe i pokrewne

Surowce skaleniowe są ważnymi i najczęściej stosowanymi w przemyśle ceramicznym surowcami zasobnymi w alkalia (K₂O + Na₂O), spełniającymi rolę topników. Tlenki te są w nich związane głównie w formie skaleni potasowych (ortoklaz, mikroklin, sanidyn, adular) i sodowo-wapniowych. Te drugie tworzą ciągły roztwór stały (plagioklasy) między skrajnymi ich członami, tj. albitem i anortytem. Z surowcowego punktu widzenia z plagioklazów interesujące są jedynie człony zasobne w albit z uwagi na to, że charakteryzują się one niską temperaturą topienia.



Skalenie są glinokrzemianami potasu, sodu i wapnia. Należą one do układu trójskładnikowego: $K[AlSi_3O_8]$ (skaień potasowy: ortoklaz (Or), mikroklin (Mi) wzgl. sanidyn) - $Na[AlSi_3O_8]$ (skaień sodowy: albit (Ab)) - $Ca[Al_2Si_2O_8]$ (skaień wapniowy anortyt (An)). Człony serii $K[AlSi_3O_8]$ - $Na[AlSi_3O_8]$ to skalenie alkaliczne, zaś serii $Na[AlSi_3O_8]$ - $Ca[Al_2Si_2O_8]$ są skaleniami sodowo-wapniowymi (plagioklasy).

Źródłem surowców skaleniowych mogą być skały pochodzenia magmowego i metamorficznego, jak też osadowego. W zależności od genezy i warunków powstania oraz stopnia przeobrażenia skały te różnią się składem mineralnym i chemicznym. Surowce skaleniowe są stosowane głównie w przemyśle ceramicznym jako topniki do produkcji wyrobów o spieczonym czerepie (porcelana stołowa i elektrotechniczna, półporcelana (porcelit), płytki gres porcellanato i in.), a także w przemyśle szklarskim. W tym ostatnim są przede wszystkim nośnikiem Al_2O_3 . W Polsce te dziedziny przemysłu są użytkownikami ok. 95% surowców skaleniowych. Pozostałą, nieznaczną część wykorzystują przemysły: emalierski i materiałów ściernych.

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

Źródło: Szymański 1989

Parametr	Porcelana elektrotechniczna	Porcelana stołowa	Szkło i inne wyroby ceramiczne
$Fe_2O_3+TiO_2$ [%, maks.]	0,2	0,2	0,5
K_2O/Na_2O (min.)	5	2	1,2
Na_2O/CaO (min.)	5,25	5,25	5,25
$Al_2O_3/(K_2O+Na_2O)$	1,4–1,6	1,3–1,6	1,3–1,6

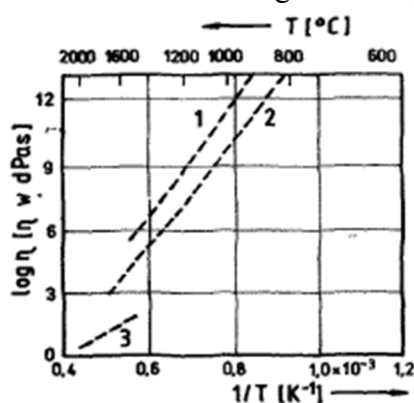
Podobnie jak i przy wytwarzaniu innych wyrobów ceramicznych, surowce te spełniają rolę topników. Z tego więc względu w surowcach skaleniowych nie powinien występować anortyt $Ca[Al_2Si_2O_8]$, którego temperatura topienia jest wysoka ($1550^\circ C$). Temperatura topienia skaleń alkalicznych jest znacznie niższa. Skaleń sodowy $Na[AlSi_3O_8]$ topi się kongruentnie w temperaturze $1118^\circ C$ natomiast skaień potasowy $K[AlSi_3O_8]$ – inkongruentnie w $1150^\circ C$, tworząc leucyt $K[AlSi_2O_6]$ i stop wzbogacony w krzemionkę. W czasie wypalania wyrobów porcelanowych powstający kosztem skaleń stop krzemianowy oddziałuje na fazę stałą i częściowo ją rozpuszcza. Proces ten rozpoczyna się w temperaturze ok. $1150^\circ C$.

Faza stała w wyrobach ceramiki szlachetnej składa się głównie z kwarcu i mullitu pierwotnego (zwanego też, z uwagi na cechy morfologiczne, mullitem łuskowym). Ten ostatni powstaje w tworzywie porcelanowym w wyniku termicznego rozkładu kaolinitu. Oddziaływanie stopu krzemianowego prowadzi do pożądanego zagęszczenia i obniżenia porowatości tworzywa ceramicznego. Z fazy ciekłej krystalizuje także mullit wtórny o charakterystycznym, igiełkowym pokroju. Jego obecność zapewnia wyrobom porcelanowym i innym silnie spieczonym wyrobom ceramicznym odpowiednią wytrzymałość mechaniczną i korzystne właściwości elektryczne oraz odporność chemiczną i termiczną.

Tradycyjnie do produkcji porcelany stołowej i elektrotechnicznej chętniej stosowane są surowce skaleniowe charakteryzujące się przewagą K_2O nad Na_2O . Wymagania te wynikają z przesłanek technologicznych. Wyroby porcelanowe, które są wyrobami cienkościennymi, mogą ulegać deformacji podczas długotrwałego wypalania w piecu

tunelowym. Wiąże się to ze znacznym udziałem fazy ciekłej w tworzywie porcelanowym, zwłaszcza w końcowym etapie tego procesu. Udział ten dochodzi wówczas do ok. 60%. Stop skaleniowy powinien zatem odznaczać się dużą lepkością, która stosunkowo mało zmienia się w zależności od temperatury.

W porównaniu ze skaleniem sodowym warunki takie lepiej spełnia stop powstający w wyniku rozkładu skalenia potasowego. Te korzystne właściwości spowodowane są m.in. inkongruentnym charakterem tego ostatniego procesu i związaną z tym dużą lepkością fazy ciekłej. Przeciwdziała ona deformacji tworzywa w wysokich temperaturach w toku procesu jego wypalania. Tworzywa porcelanowe, które zostały wyprodukowane z zestawów surowcowych zawierających surowiec skaleniowy o stosunkowo wysokiej wartości modułu K_2O/Na_2O , nie są tak wrażliwe na wahania temperatury wypalania w porównaniu z zastosowaniem w zestawie surowca skaleniowego o niskiej wartości tego modułu.



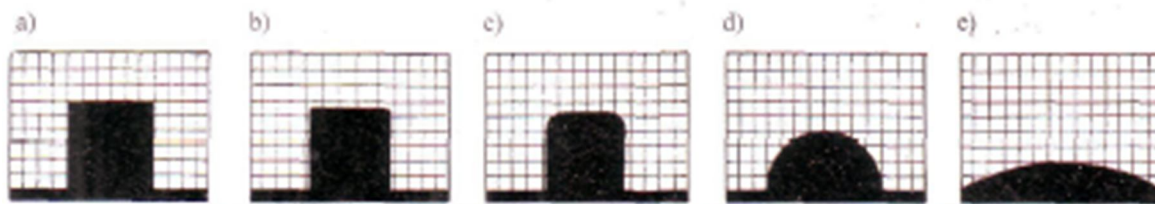
Zależność lepkości stopów krzemianowych od temperatury dla: 1 - K-skaleńca, 2 - Na-skaleńca, 3 - Ca-skaleńca

Źródło: Salmang, Scholze 1982

Ważną właściwością decydującą o przydatności surowców skaleniowych do produkcji wyrobów ceramicznych jest - obok składu chemicznego - ich zachowanie się podczas ogrzewania. Charakterystyczne cechy termiczne tych surowców najczęściej są rejestrowane przy zastosowaniu mikroskopu wysokotemperaturowego. Badania te można wykonać posługując się metodyką badań szkliv i topników ceramicznych (wg normy BN-81/7001-01), a także - metodyką badań popiołów ze spalania węgla kamiennego i brunatnego (PN-82/G-04535).

Badania metodą mikroskopu wysokotemperaturowego polegają na obserwacji i fotograficznej rejestracji zmian konturów próbki, zachodzących wraz ze wzrostem temperatury. Umożliwiają one określenie wartości **charakterystycznych temperatur**, takich jak: temperatura spiekania, mięknięcia, topienia i płynięcia.

Ważnym parametrem technologicznym surowców skaleniowych jest również lepkość otrzymanych z nich stopów krzemianowych. Pomiar bezwzględnej wartości lepkości w wysokich temperaturach jest jednak trudny do przeprowadzenia; nie bez znaczenia jest też wysoki koszt takich badań. W związku z tym do oceny lepkości surowców skaleniowych stosuje się tzw. wiskozymetr rynnowy.



Pastyłka surowca skaleniowego w analizie metodą mikroskopu wysokotemperaturowego.
Temperatura: a – otoczenia, b – maksymalnego spieczenia, c – początku mięknięcia, d – topienia,
e – płynięcia

Jest to płytkę ceramiczną wykonaną z masy porcelanowej lub szamotowej, wypalona na biskwit, w której odcisnięty jest jeden lub kilka rowków o długości od 80 do 150 mm i głębokości 2-3 mm. Próbkę badanego surowca skaleniowego w postaci pastylki wprowadza się do zagłębienia na początku rowka. Płytkę pomiarową umieszcza się w piecu pod kątem 45° względem podłoża. Dla danej serii pomiarów parametry wypalania, takie jak: szybkość ogrzewania, maksymalna temperatura i czas przetrzymywania w maksymalnej temperaturze powinny być stałe. Stała musi być też masa badanych próbek. Po wypaleniu i ostudzeniu płytki pomiarowej mierzy się długość strugi powstałej w wyniku stopienia każdego surowca. Im dłuższa jest struga powstałego stopu (a więc nastąpił szybszy spływ), tym jego lepkość jest mniejsza. Metoda badania spływu stopu polega więc na pomiarze płynności stopionego surowca skaleniowego w danej temperaturze, która jest odwrotnością lepkości.

c) Surowce ilaste

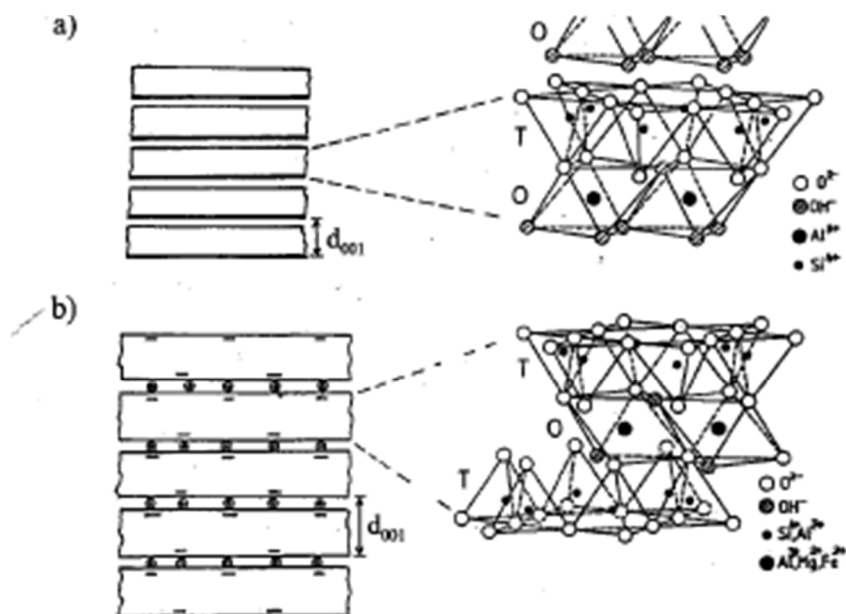
Surowcami ilastymi nazywamy surowce, których głównymi - a niekiedy niemal wyłącznymi składnikami mineralnymi są minerały ilaste. Skąły ilaste są skałami osadowymi pochodzenia sedymentacyjnego lub wietrzeniowego, które zawierają ponad 50% frakcji pelitowej (tj. o uziarnieniu poniżej 0,01 mm). Występują one pospolicie w częściach skorupy ziemskiej objętych procesami wietrzenia (głównie chemicznego) w warunkach umiarkowanego klimatu. **Minerały ilaste** w większości reprezentowane są przez krzemiany i glinokrzemiany warstwowe, zawierające w warstwie oktaedrycznej jony glinu i niekiedy magnezu oraz żelaza. W surowcach ilastych dla ceramiki najczęściej występującymi minerałami ilastymi są: minerały grupy kaolinitu - kaolinit, haloizyt i dickit; hydromiki - głównie illit; smektyty - montmorillonit, beidellit i pokrewne; a także chloryty oraz minerały o strukturze mieszanopakietowej (głównie typu illit/smektyt). Specyficzna budowa wewnętrzna minerałów ilastych oraz mała wielkość ich ziaren sprawiają że surowce ilaste wykazują plastyczność po zarobieniu wodą. Klasyfikacja strukturalna minerałów ilastych opiera się na typie pakietu, wielkości jego ładunku oraz sposobie obsadzenia warstwy oktaedrycznej.

Charakterystyka najważniejszych minerałów ilastych

Źródło: Jasmund, Lagaly 1991

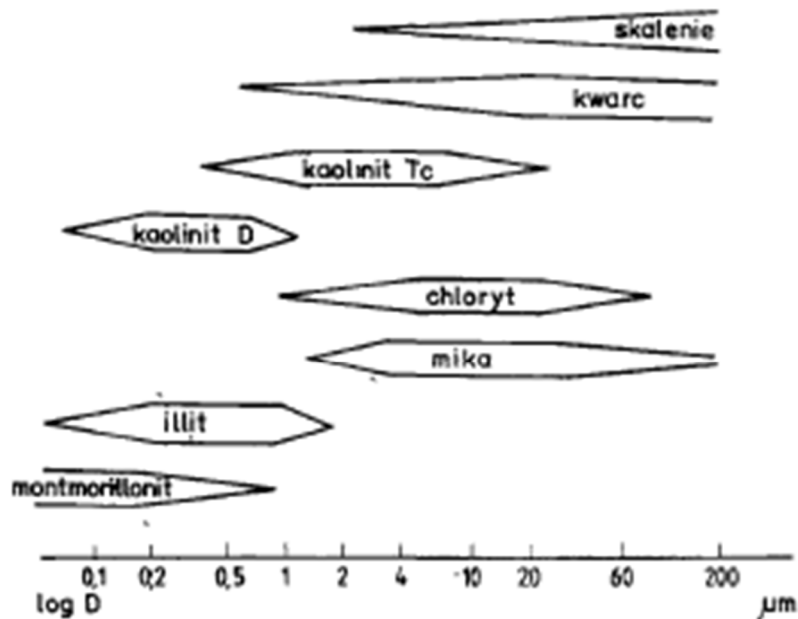
Typ pakietu	Grupa	Ładunek pakietu	Odległość międzypłaszczyznowa d_{001} (Å)	Przykłady minerałów
1:1	kaolinitu	0	ok. 7	kaolinit, haloizyt
2:1	smektytu	od -0,2 do -0,6	12,5-15,0	montmorillonit, beidellit
2:1	illitu (hydromik)	-1	ok. 10	illit
2:1:1	chlorytu	zmienny	ok. 14	klinochlor

Minerały grupy kaolinitu są hydroksykrzemianami glinu o strukturze pakietowej typu 1:1 i braku ładunku pakietu. Pakiety w strukturze tego minerału mogą być ułożone w odmienny sposób, stąd też spotyka się kaolinit o różnym stopniu uporządkowania struktury: trójskośny o uporządkowanej strukturze (kaolinit Tc) i pseudojednoskośny o zaburzonej strukturze (kaolinit D). Wielkość ziaren kaolinitu mieści się zwykle w przedziale 2-10 μm , przy czym odmiany o uporządkowanej strukturze są z reguły bardziej, gruboziarniste, a odmiany o strukturze zaburzonej - bardziej drobnoziarniste. Odległości międzypłaszczyznowe d_{001} dla minerałów grupy kaolinitu wynoszą ok. 7 Å.



Fragment struktury minerałów ilastych (Jasmund, Lagaly 1993): a) – o pakiecie typu 1:1, b) – o pakiecie typu 2:1. T – warstwa tetraedryczna, O – warstwa oktaedryczna, d_{001} – odległość między pakietami

Hydromiki są hydroksyglinokrzemianami glinu i żelaza, rzadziej magnezu, cechującymi się pakietami typu 2:1 i ładunkiem ok. - 1. Najważniejszym minerałem ilastym tej grupy jest illit, będący minerałem o strukturze miki, ale zawierającym w porównaniu z nią mniej potasu, zastąpionego częściowo przez jon hydroniowy H_3O^+ , a więcej krzemu. Tworzy on zwykle ziarna o wielkości rzędu 0,5-2 μm . Odległość międzypłaszczyznowa d_{001} dla minerałów grupy illitu wynosi ok. 10 Å.



Zakresy wielkości ziaren minerałów występujących w skałach ilastych

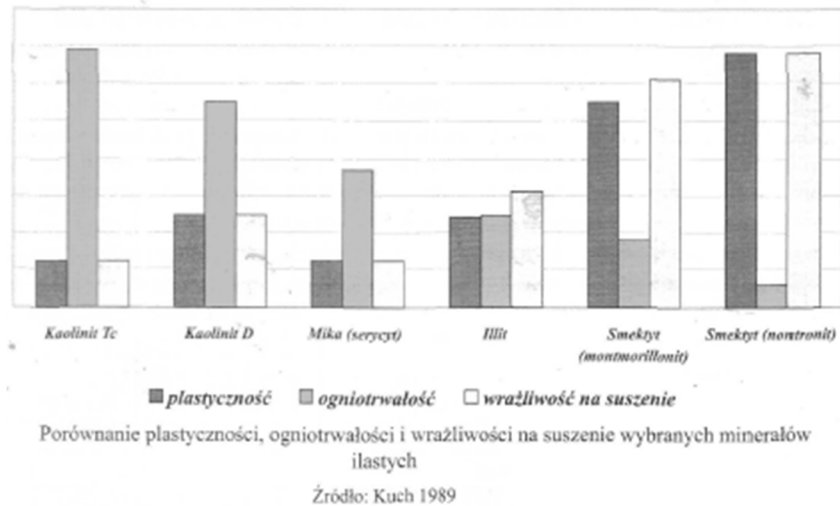
Źródło: Stoch 1974

Smektyty są także hydroksyglinokrzemianami warstwowymi glinu, żelaza i magnezu, cechującymi się pakietami typu 2:1 i ładunkiem od -0,2 do -0,6. Wskutek tego struktura smektytu jest strukturą pęczniejącą. Smektyty tworzą na ogół ziarna o wielkości poniżej 0,5 μm , stąd wykazują największą plastyczność spośród wszystkich minerałów ilastych. Charakteryzują się zdolnością przyjmowania drobiny wody oraz kationów wymiennych, kompensujących ładunek pakietu, do przestrzeni międzypakietowych. Odległości międzypłaszczyznowe d_{001} , dla smektytów wapniowych wynoszą ok. 15 Å, a dla smektytów sodowych ok. 12,5 Å.

Ze względu na przeważającą zawartość określonego minerału ilastego wyróżnia się następujące, **najważniejsze rodzaje surowców ilastych**:

- surowce ilaste zasobne w kaolinit (kaoliny, ily kaolinitowe białe i jasno wypalające się, ogniotrwałe ily kaolinitowe, ogniotrwałe łupki kaolinitowe),
- ily (gliny) barwnie wypalające się (kamionkowe, dla ceramiki budowlanej, szklawne, do produkcji kruszyw lekkich, do produkcji cementu) często o charakterze polimineralnym, niekiedy z illitem jako głównym składnikiem,
- surowce ilaste zasobne w smektyty (bentonity, ily bentonitowe, ily montmorillonitowe).

W ceramice zastosowanie odpowiednich surowców mineralnych determinowane jest wykorzystaniem zespołu cech charakteryzujących te surowce, które są wynikiem zawartości minerałów ilastych. Każdy z minerałów ilastych wykazuje odpowiednie właściwości takie jak: plastyczność, ogniotrwałość, czy wrażliwość na suszenie. Poniższy diagram obrazuje porównanie tych cech dla różnych minerałów ilastych.



- **Kaoliny jako surowiec ceramiki szlachetnej**

Podstawowymi surowcami ilastymi do produkcji ceramiki szlachetnej (porcelana, porcelit) są surowce biało wypalające się. Główne znaczenie odgrywają kaoliny szlamowane, chociaż w przypadku produkcji wyrobów fajansowych i porcelitowych ważne są także ily biało lub jasno wypalające się. Kaoliny szlamowane wyróżniają się wysoką zawartością Al_2O_3 (powyżej 32%) i nieznaczną domieszką tlenków barwiących, głównie Fe_2O_3 i TiO_2 , nieprzekraczającą 1,5%. Preferowane są odmiany bardziej plastyczne, o odpowiednio wysokiej wytrzymałości na zginanie. Niska zawartość tlenków barwiących jest przyczyną wysokiej białości po wypaleniu, która przekracza 75%. Ważnym parametrem jest także plastyczność, oceniana na podstawie wytrzymałości na zginanie po wysuszeniu, która powinna wynosić przynajmniej ok. 2 MPa. Pozostaje ona w ścisłej zależności od udziału smektytów i minerałów ilastych o strukturze mieszanopakietowej a także od tego, z jaką odmianą kaolinitu mamy do czynienia: grubiej ziarnistym kaolinitem Tc o uporządkowanej strukturze, czy drobniejszym kaolinitem D o zaburzonej strukturze.

Gatunki kaolinów przeznaczonych dla ceramiki szlachetnej, elektrotechnicznej i sanitarnej charakteryzują się z reguły zawartością frakcji poniżej $5\ \mu m$ rzędu 85%, a poniżej $2\ \mu m$ rzędu 60%, podczas gdy w gatunkach do produkcji płytek ceramicznych udział frakcji o uziarnieniu poniżej $2\ \mu m$ jest mniejszy i wynosi ok. 40%. Udział ziaren $>63\ \mu m$ na ogół nie przekracza kilku procent. Istotnym elementem jest zapewnienie stabilności parametrów jakościowych i ich powtarzalności.

- **Ceramiczne ily kaolinowe i pokrewne do produkcji płytek ceramicznych, szamotowych materiałów ogniotrwałych i innych wyrobów ceramicznych**

Szeroka grupa iłó (glin) ceramicznych wykorzystywanych w przemyśle płytek ceramicznych, wyrobów sanitarnych, porcelitowych i kamionkowych oraz szamotowych materiałów ogniotrwałych cechuje się znacznym zróżnicowaniem cech jakościowych. Najczęściej głównym ich składnikiem ilastym jest kaolinit, choć dość częsty jest także udział illitu i w mniejszym stopniu - smektytów.

Iły ceramiczne w zależności od swoich parametrów jakościowych i charakterystyki mineralogicznej mogą znajdować różnorodne zastosowania w przemyśle ceramicznym. Tradycyjnie wyróżnia się wśród nich trzy podstawowe grupy iłów, które wydzielane są ze względu na ich przydatność technologiczną. Są to: iły ogniotrwałe, iły biało względnie jasnowypalające się (porcelitowe, fajansowe) oraz iły kamionkowe. Podział ten nie może być jednak sztywny, bo przykładowo iły klasyfikowane podczas dokumentowania złóż jako iły ogniotrwałe przydatne do produkcji szamotowych materiałów ogniotrwałych, mogą niekiedy z powodzeniem znajdować zastosowanie także w innych branżach ceramicznych: do produkcji płytek ceramicznych, wyrobów sanitarnych itp. O przydatności iłów ceramicznych w danej dziedzinie przemysłu ceramicznego decyduje jednak zespół cech, nieco odmienny dla każdego zastosowania.

W strukturze krystalicznej kaolinitu w zasadzie nie występują domieszki izomorficzne żelaza. Jeśli udział w surowcu ilastym faz akcesorycznych zawierających tlenki barwiące (szczególnie Fe_2O_3) jest odpowiednio niski, wpływa to korzystnie na barwę surowców kaolinitowych w stanie surowym i po wypaleniu. W związku z tym, w przypadku zawartości tlenków barwiących ($\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$) we frakcji poniżej $63 \mu\text{m}$ w ilości rzędu 2%, surowce te zaliczane są do surowców ilastych biało lub jasno wypalających się. Są one przydatne m.in. do produkcji ceramicznych płytek fajansowych i gres porcellanato, wyrobów porcelitowych czy wyrobów sanitarnych. Nie jest to jednak jedyny warunek. Ważne jest także, by stopień białości po wypaleniu w temperaturze 1300°C przekraczał 50%, a w temperaturze 1200°C - 60%. Głównym składnikiem ilastym omawianych iłów jest kaolinit, pobocznym - illit, a pozostałymi - niezwiertzały muskowit i drobnoziarnisty kwarc. Surowcami ilastymi dla przemysłu materiałów ogniotrwałych są surowce, których głównym składnikiem ilastym jest kaolinit. Takimi surowcami są kaoliny, iły kaolinitowe i łupki kaolinitowe.

Wykazują one wysoką ogniotrwałość po wypaleniu, ponieważ kaolinit w temperaturze ok. 1000°C przechodzi w fazę spinelową (mullitopodobną), kosztem której tworzy się w wyższych temperaturach (rzędu 1200°C) mullit i cristobalit. Dodatkową zaletą kaolinitu jest duża stałość składu chemicznego, co powoduje, że praktycznie nie zawiera on w swej strukturze jonów wpływających na obniżenie, ogniotrwałości, takich jak żelazo czy alkalia. W zależności od udziału kaolinitu i związaną z tym zawartością Al_2O_3 wyróżnia się cztery gatunki iłów ogniotrwałych, które cechują się zróżnicowaną ogniotrwałością w zakresie $1650-1750^\circ\text{C}$.

- **Iły barwnie wypalające się do produkcji ceramiki budowlanej**

Surowce ilaste ceramiki budowlanej są wyjątkowo różnorodną grupą surowców ilastych pod względem składu mineralnego, charakteru petrograficznego, genezy i wieku. Jako taki surowiec traktowana jest każda kopalina ilasta, z której można wyprodukować dobry jakościowo wyrób. Wyroby ceramiki budowlanej cechują się barwnym i silnie porowatym czerepem, spełniając odpowiednie wymagania pod względem wytrzymałości mechanicznej i odporności na działania klimatyczne.

Jedną z najważniejszych cech jakościowych iłów ceramiki budowlanej jest ich plastyczność, na którą wpływa skład mineralny, a mianowicie zawartość poszczególnych minerałów ilastych (smektyty - najbardziej plastyczne, kaolinit - najmniej plastyczny), jak

również kwarcu jako składnika schudzającego. Miarą plastyczności surowców ilastych jest tzw. woda zarobowa, tj. taka ilość wody, którą należy dodać do surowca ilastego w stanie powietrznosuchym, aby uzyskać masę podatną do formowania (z reguły co najmniej 20%). Związana z nią jest także skurczliwość suszenia (wartości od 6% dla pełnej cegły budowlanej do 12-14% dla dachówek). Im bardziej plastyczny surowiec ilasty, tym większa jest wartość wody zarobowej i skurczliwość suszenia, a także wytrzymałość na zginanie. Z reguły w surowcach ilastych ceramiki budowlanej obecne są duże ilości illitu, przy zróżnicowanym udziale smektytu, znacznie podwyższającym plastyczność, lecz zarazem wyraźnie obniżającym wytrzymałość otrzymanego tworzywa ceramicznego na ściskanie. Zwykle mniejsze znaczenie ma inny minerał ilasty - kaolinit, który podwyższa temperaturę spiekania, a zarazem obniża plastyczność surowca.

Ze składników nieilastych największe znaczenie - z uwagi na możliwość praktycznego wykorzystania kopaliny ilastej do produkcji ceramiki budowlanej - ma obecność kalcytu CaCO_3 , który jest częstym i powszechnym składnikiem tych surowców. Obniża on plastyczność, skurczliwość suszenia, temperaturę topienia, a także zmniejsza interwał spiekania.

Z reguły wpływa na podwyższenie nasiąkliwości wyrobów (rys. 7.8). Równocześnie jego obecność sprawia, że nawet przy wysokiej zawartości żelaza czerep wypalony tworzywa jest jasny (np. żółty, a nie czerwony). Wysoce niepożądana i szkodliwa jest obecność dużych ziaren kalcytu o wielkości $>0,5$ mm (tzw. *margiel*), która powoduje powstawanie odprysków czerepu ceramicznego, a niekiedy nawet jego rozsypanie się.

Obecność tlenków i wodorotlenków żelaza, niekiedy innych związków żelaza w surowcach ilastych ceramiki budowlanej, kształtuje się zwykle na poziomie kilku, a niekiedy nawet kilkunastu procent. Z innych składników szczególnie szkodliwy wpływ na przydatność surowca ilastego dla celów ceramiki budowlanej ma obecność gipsu $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, pirytu FeS_2 i dolomitu $\text{CaMg}[\text{CO}_3]_2$. Z tych składników tworzą się po wypaleniu łatwo rozpuszczalne w wodzie sole siarczanowe, ujawniające się w wyrobach w formie białych wykwitów. Są one przyczyną obniżenia jakości wyrobów (łuszczenie, korozja siarczanowa).

- **Surowce bentonitowe jako surowiec mineralny wielu dziedzin przemysłu**

Bentonity w ujęciu petrograficznym są skałami ilastymi, powstałymi w wyniku montmorillonityzacji szkliwa wulkanicznego, występującego w osadach piroklastycznych, takich jak tufy lub tufity. Zbudowane są przede wszystkim z minerałów grupy smektytu (głównie montmorillonitu), którym towarzyszą resztki materiału piroklastycznego, reprezentowane przez takie minerały jak np. sanidyn, biotyt, kwarc, minerały ciężkie, a także szkliwo wulkaniczne, opal cristobalitowy i zeolity.

Wspólną cechą bentonitów - a zwłaszcza ich odmian zawierających Na-smektyty - jest podatność na dyspergowanie wodą, zdolność sorbowania kationów i substancji organicznych, zdolność pęcznienia oraz tworzenia zawiesin tiksotropowych, które przez długi czas nie ulegają sedymentacji. Te właściwości określają przydatność technologiczną bentonitów w wielu różnych dziedzinach, m.in. w odlewnictwie, wiertnictwie, budownictwie, rolnictwie, a także w ceramice.

5. Literatura:

Do napisania niniejszej instrukcji wykorzystano fragmenty rozdziałów – Surowce krzemionkowe, Surowce skaleniowe i pokrewne oraz Surowce ilaste – książki Surowce mineralne i chemiczne przemysłu ceramicznego, której autorami są Prof. Dr hab. Inż. Piotr Wyszomirski oraz Prof. IGSMiE PAN Kraków dr hab. Inż. Krzysztof Galos.

- Wyszomirski P., Galos K., 2007 – Surowce mineralne i chemiczne przemysłu ceramicznego. Uczelniane Wydawnictwa Naukowo-Dydaktyczne AGH, Kraków.
- Bolewski A., Budkiewicz M., Wyszomirski P, 1991, *Surowce ceramiczne*. Wyd. Geol., Warszawa. ;
- Bolewski A., Manecki A., 1993, *Mineralogia szczegółowa*. Wyd. PAE, Warszawa
- Borkowska M., Smulikowski K., 1973, *Minerały skalotwórcze*. Wyd. Geol., Warszawa.
- Ehlers E.G., 1972, *The interpretation of geological phase diagrams*. W.H. Freeman and Company.
- San Francisco.
- Grim R.E., 1953, *Clay mineralogy*. Mc Graw-Hill, London
- Levin E.M., Robbins C.R., McMurdie H.F., 1974, *Phase diagrams for ceramists*. The American Ceramic Society, Columbus, Ohio, USA.
- Kielski A., 1969, *Ogólna technologia ceramiki*. Skrypt AGH nr 152, Kraków.
- Kościówko H., Wyrwicki R. (ted.), 1996, *Metodyka badań kopalini ilastych*. Wyd. PiG, Warszawa - Wrocław.
- Kozłowski S., 1986, *Surowce skalne Polski*. Wyd. Geol., Warszawa.
- Stoch L., 1974, *Minerały ilaste*. Wyd. Geol., Warszawa

4. Ćwiczenia laboratoryjne

Część A:

1. Uzupełnij tabelę:

Wyrób	Skład ziarnowy	Główny minerał	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O
Szkło										
Materiały ogniotrwałe										
Ceramika szlachetna										

2. Rozpoznaj na podstawie dyfraktogramu minerałów ciężkich wydzielonych z piasku kwarcowego z Osiecznicy zaznaczone minerały. Pochodzą one ze zbioru wymienionych minerałów: anataz, staurolit, andaluzyt, cyrkon, ksenotym, monacyt, rutil, granaty, magnetyt, brookit.
3. Na podstawie obrazów mikroskopowych określ cechy strukturalne i teksturalne surowców krzemionkowych oraz porównaj cechy optyczne kwarcu i chalcedonu.
4. Rozpoznaj co to za/do jakiego celu przeznaczone są surowce/skały zaprezentowane przez prowadzącego.
5. Na podstawie sporządzonej tabeli kryteriów przydatności dopasuj charakterystyki surowców do konkretnych zastosowań.

Część B

1. Dokonaj oceny cech optycznych wybranych minerałów skaleniowych;
2. Dokonaj wyboru, który z podanych surowców (charakterystyka w załączniku) mógłby znaleźć zastosowanie w produkcji: porcelany elektrotechnicznej, porcelany stołowej, produkcji szkła i płytek ceramicznych, wybór uzasadnij.
3. Wyznacz temperatury charakterystyczne surowców skaleniowych poddanych oddziaływaniu temperatury w mikroskopie wysokotemperaturowym (film)

Część C

1. Do jakich celów można użyć kaolinu szlamowanego KOC i KOO oraz iłu z Żarnowa?
2. Z materiałów wykorzystanych na laboratoriach zestaw skład surowcowy: masy do produkcji porcelany, szkła i płytki ceramicznej.

