

INNOWACYJNE TECHNOLOGIE POZYSKIWANIA WAŻNIEJSZYCH SUROWCÓW CERAMICZNYCH I SZKLARSKICH

INNOVATIVE TECHNOLOGIES FOR MANUFACTURING OF THE MAIN CERAMIC AND GLASS-GRADE RAW MATERIALS

Ewa Lewicka - Instytut Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią PAN, Kraków

W artykule poddano ocenie najnowsze, innowacyjne rozwiązania w zakresie technologii pozyskiwania podstawowych surowców ceramicznych i szklarskich, tj. piasków szklarskich, kaolinów i surowców ilastych, surowców skaleniowych, gipsu i anhydrytu, oraz mączek wapiennych i dolomitowych. Przedstawiono charakterystykę każdego z tych surowców pod kątem cech decydujących o przydatności przemysłowej oraz wymagań jakościowych im stawianych we współczesnych technologiach przemysłu ceramicznego, omówiono podstawowe operacje przeróbki i wzbogacania prowadzące do uzyskania produktów o odpowiednich parametrach z punktu widzenia poszczególnych odbiorców z naciskiem na najnowsze zdobycze omawianych technik. Przeanalizowano metody usuwania składników niepożądanych, takich jak: tlenki barwiące, substancja organiczna i minerały ciężkie, a także umożliwiające uzyskanie odpowiedniej zawartości składników użytecznych, uziarnienia oraz składu fazowego. Podkreślono działania na rzecz zmniejszenia zagrożenia środowiska i ilości powstających odpadów, w tym m.in. odchodzenie od metod chemicznych (flotacja z udziałem szkodliwych substancji chemicznych) na rzecz metod fizycznych (separacja magnetyczna).

Słowa kluczowe: innowacyjne technologie, surowce ceramiczne i szklarskie

The article assesses the latest innovations in technologies for manufacturing of basic ceramic and glass-grade raw materials, i.e. quartz sand, kaolin and ceramic clays, feldspathic raw materials, gypsum and anhydrite, as well as limestone and dolomite flours. It presents characteristics of the raw materials in question in terms of features that determine the suitability in the industry and quality requirements addressed to them in modern ceramic plants, discusses the basic operations of their processing and beneficiation that lead to obtaining products with appropriate parameters from the point of view of individual customers with a focus on the latest developments of these techniques. The methods for removing undesirable components such as colouring oxides, organic matter and heavy minerals, and techniques employed in order to obtain relevant content of useful components, grain size and phase composition, there are also examined. The article highlights efforts to reduce environmental risk and the amount of waste generated, including abandonment of chemical methods (flotation involving harmful chemicals) for the physical beneficiation methods (magnetic separation).

Key words: innovative technologies, ceramic and glass-grade raw materials

Wstęp

Artykuł stanowi syntezę prac wykonanych w ramach realizacji projektu pt.: "Strategie i scenariusze technologiczne zagospodarowania i wykorzystania złóż surowców skalnych", będącego częścią Programu Innowacyjna Gospodarka na lata 2007 – 2013; Priorytet 1 – Badania i rozwój nowoczesnych technologii; Zadanie 4, Etap 4.4 – Innowacyjne technologie wydobywania i przeróbki surowców ceramicznych i szklarskich. Opracowanie zostało wydane w formie monografii pt. „Innowacyjne technologie pozyskiwania najważniejszych surowców ceramicznych i szklarskich” [1].

Rosnące w ostatnich kilkunastu latach zapotrzebowanie na surowce ze strony przemysłu ceramicznego i szklarskiego, przy kurczącej się bazie zasobowej kopalin najwyższej czystości, po-

woduje zainteresowanie wykorzystaniem ich źródeł pośledniej jakości, a zarazem poszukiwanie technologii umożliwiających pozyskiwanie z nich surowców o pożądanym parametrach. Wymagania odbiorców, dotyczące przede wszystkim jak najniższego udziału składników niepożądanych, tj. tlenków barwiących, substancji organicznej i minerałów ciężkich, a także coraz bardziej rygorystyczne normy środowiskowe, stymulują rozwój zwłaszcza fizycznych i mikrobiologicznych metod ich uszlachetniania. Największy postęp nastąpił w zakresie stosowania metod separacji magnetycznej. Dzięki wdrożeniu do praktyki przemysłowej nowoczesnych urządzeń, m.in. nadprzewodzących separatorów wysokogradientowych oraz separatorów o wysokiej intensywności pola magnetycznego, takich jak separatory rolkowe wyposażone w magnesy stałe z udziałem pierwiastków ziem rzadkich (RER), możliwe jest

obecnie skuteczne usuwanie zanieczyszczeń nawet bardzo drobnoziarnistych, o zróżnicowanej podatności magnetycznej, a co za tym idzie otrzymanie koncentratów o odpowiedniej czystości z kopaliny o niskiej jakości, w tym materiałów uznawanych dotychczas za odpadowe. Separacja magnetyczna stanowi również alternatywę dla energochłonnych i zagrażających środowisku metod chemicznych, zwłaszcza powszechnie do niedawna stosowanej flotacji. Rosnące zainteresowanie budzą w ostatnich latach biologiczne metody uszlachetniania niskojakościowych kopaliny skalnych, zwłaszcza ilastych. Umożliwiają one usunięcie najdrobniejszych zanieczyszczeń nieorganicznych (głównie żelazistych), jak i organicznych (związków węgla), które dotychczas dyskwalifikowały te kopaliny z zastosowań ceramicznych.

Nowoczesne metody pozyskiwania piasków kwarcowych dla przemysłu szklarskiego

Głównym kryterium oceny przydatności piasku kwarcowego dla przemysłu szklarskiego jest zawartość SiO_2 (min. 95-99,5%) oraz składników niepożądanych, zwłaszcza tlenków barwiących (w zależności od klasy piasku maks. 0,006-1,0% Fe_2O_3 i maks. 0,02-0,2% TiO_2), a także udział Al_2O_3 (maks. 0,15-3,5%). Związki żelaza stanowią jedno z najbardziej uciążliwych zanieczyszczeń piasków kwarcowych. Ich obecność powoduje niepożądane żółtawo-zielonkawe zabarwienie szkła, którego neutralizacja wymaga zastosowania związków odbarwiających. Jednak w przypadku wyrobów barwy miodowej podwyższony udział tego tlenku jest korzystny. Niewielka domieszka TiO_2 w piasku (rzędu 0,3%) powoduje również trudną do zamaskowania żółtą barwę. Kluczowe znaczenie ma nie tylko określona zawartość wymienionych składników, ale jej utrzymanie na stałym poziomie: wahania udziału Fe_2O_3 powodują niejednorodne zabarwienie szkła, a zbyt duża jego ilość – nadmierną kruchość, natomiast konsekwencją zmian zawartości Al_2O_3 są wahania lepkości i gęstości stopu, co przy obecnym tempie masowej produkcji opakowań szklanych jest niedopuszczalne. Groźnym z punktu widzenia techniki wytopu szkła zanieczyszczeniem piasków szklarskich są minerały ciężkie (o gęstości przekraczającej $3,0 \text{ g/cm}^3$) i ogniotrwałe, których ilość nie może przekraczać kilku ziaren na 1 kilogram piasku lub nie powinno być ich wcale.

Obok składu chemicznego istotne znaczenie dla przydatności piasku kwarcowego do produkcji szkła ma jego uziarnienie. Dla większości zastosowań wielkość ziaren powinna mieścić się w przedziale od 0,1 do 0,5 mm (ostatnio preferuje się 0,1-0,4 mm), choć wiadomo, że producenci szkieł borokrzemowych czy włókien szklanych stosują piaski drobniejsze, o uziarnieniu $<0,1 \text{ mm}$ ($<75 \mu\text{m}$ lub nawet $<45 \mu\text{m}$).

Podstawowe techniki pozyskiwania piasków kwarcowych o pożądanym parametrach to: płukanie (szlamowanie), samoocieranie, wzbogacanie grawitacyjne oraz separacja magnetyczna lub elektrostatyczna. W ograniczonym zakresie stosowana jest również flotacja i inne chemiczne sposoby usuwania zanieczyszczeń. Te ostatnie ze względu na wysokie koszty i zagrożenie środowiska są wypierane przez separację grawitacyjną i magnetyczną. Podstawowymi metodami uzyskiwania odpowiedniego uziarnienia (zwykle 0,1-0,5 mm) są natomiast: przesiewanie (głównie w celu usunięcia nadziarna $>0,5 \text{ mm}$) oraz klasyfikacja hydrauliczna w hydrocyklonach lub pionowych klasyfikatorach grawitacyjnych (w celu uzyskania

klas ziarnowych $<0,5 \text{ mm}$ i usunięcia szlamu $<0,1 \text{ mm}$).

Płukanie pozwala na usunięcie z piasków kwarcowych substancji ilastej i pylastej wraz z zanieczyszczeniami znajdującymi się w klasie $<0,1 \text{ mm}$, zwłaszcza żelaza (nawet o 50–70%) [2]. Najwyższą skuteczność oczyszczania nadawy z cząstek ilastych i innych drobnych zanieczyszczeń uzyskuje się przy użyciu hydrocyklonów. Zwykle w pojedynczym cyklu pracy tych urządzeń możliwe jest usunięcie 80–90% szlamu.

Usuwanie żelaza tworzącego otoczki na ziarnach kwarcu może być prowadzone metodą mechanicznego ocierania, zwaną też samoocieraniem, przy użyciu tzw. „atrytorów” (od ang. *attrition* – ścieranie). Efektywność tego procesu zależy od gęstości zawiesiny (optymalnie $>1300 \text{ g/l}$), w której zawartość cząstek stałych powinna mieścić się w przedziale 72–75% [2, 3]. Gwarantuje to jej swobodny ruch w zbiorniku oraz wystarczający kontakt ziaren. Podobną do atrytora funkcję może pełnić młyn kompaktowy typu Hicom australijskiej firmy Ludowici, należący do najnowszych zdobyczy techniki rozdrabniania i mielenia kopaliny różnego typu [4]. Wysoka sprawność tego młyna wynika ze specyfiki ruchu obrotowego komory mielenia, który przypomina ruch wahadła, kreślącego w przestrzeni kształt stożka wokół pionowej osi. Nadawa uderza gwałtownie o ściany młyna, doznając przyspieszenia, którego wartość przewyższa wielokrotnie siłę grawitacji. Wydajność oczyszczania ziaren kwarcu z otoczek zanieczyszczeń może wynosić do 15 Mg/h . Urządzenie to może również znaleźć zastosowanie do kruszenia grudek czy bryłek silnie scementowanych ziaren piasku, które pozostają po cyklu rozdrabniania w tradycyjnym młynie, np. kulowym.

Żelazo chemicznie związane z powierzchnią ziaren kwarcu może być usunięte jedynie metodami chemicznymi [5]. Ze względu na wysokie koszty odczynników, takich jak H_2SO_4 , HCl , HF i HNO_3 , oraz zagrożenie środowiska metody te znajdują ograniczone zastosowanie.

Sposobem oczyszczania powierzchni ziaren kwarcu z ultradrobnych zanieczyszczeń żelazistych i żelazonośnych minerałów ilastych może być ługowanie bakteryjne. Przeprowadzone badania [6] wykazały, że przy użyciu szczepów bakterii *Bacillus cereus* i *Bacillus megaterium* możliwe jest usunięcie około 60% żelaza zawartego w kopalinie. Istotnym mankamentem tej metody jest długi czas jej trwania (rzędu kilku miesięcy). Próby usunięcia powłoczek żelazistych i żelazonośnych zanieczyszczeń ilastych występujących na powierzchni i w szczelinach ziaren piasku kwarcowego prowadzono także przy użyciu ultradźwięków [7, 8]. Metoda ta wykorzystuje zjawisko kawitacji, w którym wytworzeniu fali ultradźwiękowej w zbiorniku zawierającym zawiesinę piasku towarzyszy powstanie ogromnej liczby mikropęcherzyków. Drgania UV powodują ich pękanie, co pociąga za sobą gwałtowną zmianę ciśnienia i oderwanie powłoczek zanieczyszczeń żelazistych od powierzchni ziaren kwarcu.

Minerały ciężkie występujące w piasku kwarcowym w formie samodzielnych ziaren są obecnie najczęściej wydzielane przy pomocy klasyfikatorów spiralnych. Kombinacja sił działających na ziarna nadawy w tych urządzeniach (siły ciężkości, tarcia i siły odśrodkowej) powoduje, że ziarna kwarcu (o gęstości $2,65 \text{ g/cm}^3$) i minerałów ciężkich (w większości $\geq 4 \text{ g/cm}^3$) poruszają się z różną prędkością, co prowadzi do ich rozdzielenia. Jedno- lub dwuetapowa klasyfikacja pozwala na usunięcie ponad 80% ziaren minerałów ciężkich [9]. Znaczną poprawę skuteczności wydzielania z piasku zwłaszcza grubych ziaren minerałów ciężkich i ogniotrwałych o zbliżonej do

kwarcu gęstości właściwej można uzyskać stosując klasyfikatory spiralne w kombinacji z separatorem magnetycznym lub nowoczesnymi klasyfikatorami grawitacyjnymi pionowymi, np. *hydrosizerami*. Te ostatnie łączą w sobie cechy przesiewaczy i separatorów. Rozdział w nich następuje według kryterium gęstości oraz wielkości ziaren we wznoszącym się jednorodnym strumieniu wody [3].

Oczyszczenie piasku z cząstek zanieczyszczeń wykazujących właściwości magnetyczne oraz ziaren zawierających wrostki minerałów żelaza jest obecnie najczęściej prowadzone za pomocą separacji magnetycznej. Metoda ta w ciągu ostatnich 15 lat zyskała rangę podstawowej i najskuteczniejszej techniki usuwania z piasku zanieczyszczeń barwiących wykazujących właściwości magnetyczne. Również usuwanie drobin o niskiej podatności magnetycznej stało się możliwe dzięki wdrożeniu do praktyki przemysłowej separatorów wysokogradientowych i nadprzewodzących o wysokiej intensywności pola magnetycznego [10]. Najnowocześniejszym i najbardziej efektywnym z separatorów o wysokiej intensywności pola magnetycznego (nominalnie 1,3 T) stosowanych do usuwania z piasku ziaren słabo magnetycznych na sucho jest separator rolkowy RER (*Rare Earth Roll Separator*). Składa się on z głowicy (rolki) wyposażonej w magnesy stałe z udziałem pierwiastków ziem rzadkich (obecnie głównie Nd-Fe-B) i ultracienkiej taśmy, którą transportowana jest nadawa. Cząstki magnetyczne są przyciągane w polu wokół głowicy, a pozostałe opadają na dno urządzenia.

W przypadku zaistnienia potrzeby wydzielenia z piasku ziaren skaleni stosuje się metodę separacji elektrostatycznej. Wykorzystuje ona różnicę właściwości powierzchniowych minerałów w stanie suchym w podwyższonej temperaturze (100–120°C), w której zachodzi tzw. efekt tryboelektryczny [11]. Polega on na uzyskiwaniu przeciwnych ładunków elektrycznych przez ziarna różnych minerałów na skutek wzajemnego ocierania. Odmienne naładowane ziarna skaleni i kwarcu gromadzą się przy właściwych elektrodach separatora. Zaletą tej metody jest prostota oraz niezależność parametrów uzyskiwanych produktów od warunków prowadzenia procesu. Wymaga ona jednak wysokich nakładów inwestycyjnych i wykwalifikowanej obsługi.

Pożądane uziarnienie piasku kwarcowego można uzyskać przy użyciu przesiewaczy wibracyjnych typu Stack Sizer firmy Derrick. Przesiewacze te, należące do najbardziej innowacyjnych wśród urządzeń do klasyfikacji na mokro, przyczyniły się do znacznej poprawy skuteczności zarówno przesiewania, jak i dalszych etapów wzbogacania różnych kopalin w wielu zakładach produkcyjnych na świecie. Ich wydajność sięga 250 t/h na jeden pokład, co ma związek z dużą powierzchnią czynną i wytrzymałością sit poliuretanowych, których trwałość jest 20-krotnie wyższa niż klasycznych sit plecionych z drutu [1]. Inne ich zalety to: możliwość klasyfikacji ziaren drobnych i bardzo drobnych (od 75 μm), a co się z tym wiąże usunięcia większości zanieczyszczeń drobnodziarnistych, bardzo małe zapotrzebowanie mocy <3,7 kW oraz niskie koszty eksploatacji i konserwacji.

Nowoczesne metody pozyskiwania kaolinu i ilów ceramicznych

O przemysłowej przydatności kopalin kaolinowych decyduje zasobność w kaolinit, sposób jego skryształizowania

(pojedyncze płytki lub agregaty), wielkość ziaren oraz uzysk klasy <20 μm w procesie szlamowania (min. 12% dla ubogich i >35% – dla bogatych kopalin kaolinowych), zawartość tlenków barwiących (Fe_2O_3 , FeO, TiO_2 , MnO i in.), udział innych minerałów ilastych, a także właściwości fizyczne, np. białość po wypaleniu, ogniotrwałość. Głównym zadaniem przeróbki i wzbogacania kopalin kaolinowych jest zatem oddzielenie kaolinitu od ziaren kwarcu i miki, usunięcie niepożądanych związków barwiących, a także uzyskanie odpowiedniego uziarnienia. W tym celu prowadzi się: rozdrabnianie i uśrednianie, rozmywanie, klasyfikację ziarnową, separację magnetyczną, flotację, zagęszczanie, filtrację i suszenie produktów klasyfikacji.

Wstępne rozdrabnianie i uśrednianie wydobytej kopaliny często odbywa się w wyrobisku. Do najnowszych zdobyczy zaawansowanych technik rozdrabniania kopalin różnego typu (w tym ilastych), umożliwiających rozbicie trudnych do rozkruszenia bryłek lub agregatów, a także materiałów lepkich, w celu uzyskania bardzo drobnego uziarnienia (poniżej 10 μm), należy uniwersalny młyn kompaktowy Hicom, którego właściwości opisano w rozdziale 1. Klasyfikacja ziarnowa jest zwykle prowadzona w hydrocyklonach, w których wykorzystywane jest działanie siły odśrodkowej. Są one stosowane jako urządzenia klasyfikująco-zagęszczające, umożliwiając odzysk blisko 100% części stałych. Uzyskanie pożądanego rozdziału strumienia nadawy zapewnia dobór hydrocyklonu o odpowiedniej średnicy części cylindrycznej. W ostatnich latach, w związku ze wzrostem zapotrzebowania na gatunki kaolinu o bardzo drobnym uziarnieniu (głównie papiernicze), opracowano hydrocyklony kompaktowe (mikrocyklony) o średnicach min. 10 i 12 mm (np. modele Microspin firmy Axsia Mozley) [12, 13]. Zainstalowanie takiego hydrocyklonu w ostatniej fazie cyklu technologicznego (odmulania) pozwala na uzyskanie znacznie lepszego uzysku ziaren <2 μm i zredukowanie strat kaolinitu.

Obecnie, w jedną z najpowszechniej stosowanych operacji uszlachetniania kaolinu jest separacja magnetyczna przy użyciu niejednorodnych pól magnetycznych o wysokim gradiencie HGMS (ang. *High Gradient Magnetic Separation*). Pozwala ona na usunięcie zarówno cząstek minerałów wykazujących właściwości magnetyczne, jak i najdrobniejszych zanieczyszczeń barwiących o właściwościach paramagnetycznych. Najbardziej zaawansowane technologicznie separatory są wyposażone w uzwojenie nadprzewodnikowe. Generują one silniejsze pole magnetyczne niż separatory HGMS, dzięki czemu możliwe jest uzyskanie produktów o pożądanym parametrach z kopalin o pośledniej jakości.

Przez ponad 50 lat główną metodą usuwania najdrobniejszych zanieczyszczeń barwiących (zwłaszcza Fe) z kopalin kaolinowych była flotacja. Ze względu na ograniczoną flotowalność cząsteczek kaolinitu o najmniejszych rozmiarach oraz ich dużą powierzchnię właściwą konieczne było stosowanie znacznych ilości odczynników flotacyjnych, co stanowiło istotne ograniczenie kosztowe i środowiskowe rozwoju tej metody. Przełomem w historii wzbogacania kopalin drobnodziarnistych było odkrycie właściwości substancji chelatujących (chelatów), które dzięki zdolności chemisorpcji, tj. tworzenia silnych wiązań chemicznych z kationami znajdującymi się na powierzchni ziaren minerałów Ti-Fe, mogą pełnić rolę ich zbieraczy/kolektorów [14].

Zagęszczanie zawiesin kaolinowych jest prowadzone m.in. w zagęszczaczach promieniowych (Dorra), osadnikach strumieniowych typu Passavant lub wirówkach zagęszczających.

Zawiesina o podwyższonej zawartości fazy stałej (do około 20%), jest poddawana filtracji, zwykle przy użyciu tradycyjnych obrotowych bębnowych filtrów próżniowych lub wysokociśnieniowych komorowych pras filtracyjnych. Najnowszą alternatywą dla energochłonnych filtrów obrotowych i innych konwencjonalnych urządzeń odwadniających są całkowicie zautomatyzowane filtry ciśnieniowe wyposażone w membrany pneumatyczne firmy Outotec (dawny Larox Corp.). Charakteryzują się one minimalnym zużyciem energii, które wynosi zaledwie 5% energii koniecznej do usunięcia 1 m³ wody metodą suszenia termicznego [15]. Wilgotność otrzymanego placka filtracyjnego jest niższa niż uzyskiwana przy użyciu bębnowych filtrów próżniowych, czy klasycznych pras komorowych, natomiast odsączona woda ma większą klarowność, co daje wymierne korzyści (niższe koszty suszenia kaolinu oraz oczyszczania ścieków pofiltracyjnych).

W ostatnich latach wzmożło się zainteresowanie biologicznymi metodami uszlachetniania kopalin ilastych. Wykorzystują one produkty metabolizmu drobnoustrojów (bakterii i grzybów) do ługowania zanieczyszczeń, co wymaga mniejszego wkładu energii w porównaniu z wysokotemperaturowymi metodami uszlachetniania chemicznego, a zatem jest mniej kosztowne [16]. Dotychczas, zabiegi mikrobiologicznego uszlachetniania kopalin ilastych koncentrowały się głównie na usuwaniu nieorganicznych substancji barwiących (m.in. zaadsorbowanych na powierzchni minerałów ilastych drobnoziarnistych wodorotlenków i uwodnionych tlenków żelaza) oraz modyfikacji składu mineralnego surowców za pomocą produkowanych przez mikroorganizmy kwasów organicznych [1]. W ostatnich latach zwrócono uwagę na możliwości wykorzystania drobnoustrojów do degradacji zanieczyszczeń organicznych (związków węgla) występujących w ilach ceramicznych. Obecność substancji organicznej wpływa bowiem negatywnie na właściwości wyrobów ceramicznych, wywołując szare zabarwienie oraz uniemożliwiając redukcyjne wybielenie surowców ilastych, co sprzyja tworzeniu się czarnych rdzeni, podwyższeniu porowatości i skurczliwości, a także deformacji tych wyrobów. Nowatorskie rozwiązanie zaproponowali uczeni krakowscy [1], którzy wykazali możliwość wykorzystania metod mikrobiologicznych do degradacji związków węgla zanieczyszczających ily. Uzyskane wyniki przybliżają opracowanie technologii uszlachetniania kopalin ilastych o podwyższonej zawartości substancji organicznej i związków żelaza, które dotychczas uznawano za nieprzydatne w produkcji wyrobów ceramicznych.

Nowoczesne metody pozyskiwania surowców skaleniowych

Przydatność surowców skaleniowych w przemyśle ceramicznym i szklarskim jest oceniana na podstawie sumarycznej zawartości alkaliów ($K_2O + Na_2O$), modułu alkaliczności ($K_2O : Na_2O$), udziału Al_2O_3 oraz zawartości tlenków barwiących, tj.: Fe_2O_3 , TiO_2 , MnO i in. W większości zastosowań wymagane są surowce o jak najniższym udziale tlenków barwiących, sumie alkaliów >8% i module alkaliczności około 1, choć w przemyśle porcelanowym stosuje się surowce o module alkaliczności min. 2 lub min. 5 (odpowiednio dla porcelany stołowej i elektrotechnicznej).

Główne operacje wzbogacania kopalin skaleniowych to: rozdrabnianie połączone z klasyfikacją ziarnową; przemylanie, szlamowanie i odmulanie w celu obniżenia udziału minerałów ilastych i zanieczyszczeń drobnoziarnistych;

separacja magnetyczna, bądź – rzadziej – wzbogacanie na stołach koncentracyjnych, mechaniczne ocieranie ziaren, obróbka chemiczna itp., prowadzące do usunięcia mik i innych minerałów zawierających żelazo i tytan; a także – w ograniczonym zakresie – flotacja.

Podobnie jak w przypadku innych surowców ceramicznych i szklarskich, jednym z najważniejszych celów procesu wzbogacania surowców skaleniowych jest obniżenie udziału tlenków barwiących, zwłaszcza związków żelaza, co w pewnym stopniu można osiągnąć na drodze przeróbki mechanicznej połączonej z klasyfikacją ziarnową. Z reguły im drobniejsze są ziarna zanieczyszczeń, tym trudniej je usunąć. Wysoką skuteczność tej operacji, a także wydzielania pożądaných klas ziarnowych, gwarantują m.in. najnowszej generacji wibracyjne przesiewacze pokładowe typu Stack Sizer firmy Derrick Corp.

Produkty skaleniowe o najwyższej czystości uzyskuje się na drodze separacji magnetycznej oraz flotacji minerałów zawierających Fe i Ti. Separacja magnetyczna, przebiegająca zwykle kilkustopniowo w separatorach o różnej intensywności pola (zaczynając od niskiej, a kończąc na wysokiej), pozwala na usunięcie zanieczyszczeń żelazistych wykazujących właściwości magnetyczne. W klasycznych układach technologicznych prowadzono ją na sucho w końcowym etapie procesu wzbogacania kopalin skaleniowych, natomiast podstawową metodą usuwania większości zanieczyszczeń stanowiła flotacja. W najnowszych rozwiązaniach w celu oczyszczania suchej nadawy o drobnym uziarnieniu (zwykle 20–45 μm), wymagany np. w produkcji wyrobów porcelanowych, wykorzystywane są wibracyjne filtry magnetyczne (*Dry Vibrating Magnetic Filter*). Ziarna klasy >80 μm są natomiast usuwane przy użyciu separatorów rolkowych wyposażonych w magnesy stałe z udziałem pierwiastków ziem rzadkich RER (*Rare Earth Roll*) [17]. Separatory rolkowe to najpopularniejsze spośród separatorów o wysokiej intensywności pola magnetycznego. Są one stosowane do oczyszczania kopalin skaleniowych z zanieczyszczeń o zróżnicowanej podatności magnetycznej (również słabo magnetycznych ziaren ilmenitu, muskowitu, granatów).

Względy środowiskowe i ekonomiczne powodują stopniowe ograniczanie stosowania chemicznych metod wzbogacania kopalin skaleniowych. W konsekwencji flotacja, prowadzona w celu rozdzielenia skaleni od kwarcu, a także usunięcia minerałów stanowiących składniki niepożądane, jest zastępowana przez separację magnetyczną na mokro, w której wzbogacany materiał ma postać szlamu. Umożliwia ona wydzielenie nawet najdrobniejszych zanieczyszczeń (1–10 μm). Metoda ta stanowi bezpieczniejszą ekologicznie i efektywniejszą kosztowo alternatywę dla flotacji, która wymaga m.in. zastosowania reagentów o agresywnym charakterze chemicznym, takich jak: H_2SO_4 , HF, czy toksyczne sole niektórych amin alifatycznych [1]. Inną, znaną od połowy lat czterdziestych ubiegłego wieku, choć niezbyt popularną, fizyczną metodą rozdzielania skaleni od kwarcu jest wspomniana w rozdziale 1 separacja tryboelektryczna [11].

W ostatnich latach duże zainteresowanie budzi możliwość oczyszczania kopalin, również skaleniowych, z najdrobniejszych zanieczyszczeń żelazistych na drodze biolugowania. Skuteczność tej metody potwierdziły m.in. badania wykonane w skali laboratoryjnej na próbkach leukogranitu i granitów słowackich przy użyciu bakterii ze szczepu *Bacillus* [18]. Wydzielane przez bakterie metabolity, zwłaszcza kwasy

organiczne takie jak kwas szczawiowy, powodują zniszczenie struktury krystalicznej minerałów krzemianowych i uwolnienie wtrąceń żelazistych. Metody te znajdują jednak ograniczone zastosowanie w praktyce przemysłowej.

Interesującym, choć nie stosowanym na szerszą skalę, sposobem oczyszczania kopalin skałeniowych z minerałów Fe-nośnych jest metoda selektywnej flokulacji za pomocą skrobi [19]. Wymaga ona znacznego rozdrobnienia materiału ($<20\ \mu\text{m}$) oraz odpowiedniego pH (10–12). W takich warunkach drobiny (flokuly) zanieczyszczeń barwiących z zaadsorbowaną na ich powierzchni skrobią ulegają sedymentacji, a okruchy skałenia pozostają w zawiesinie. Metoda ta może być skuteczna w odniesieniu do kopalin, w stosunku do których inne metody usuwania zanieczyszczeń żelazistych nie zdają egzaminu.

Istotną rolę w procesie pozyskiwania surowców skałeniowych ma zapewnienie odpowiedniej jakości urobku poddanego przeróbce. Aspekt ten stanowił przedmiot badań prowadzonych w ramach realizacji zadania 4 projektu „Strategie i scenariusze technologiczne zagospodarowania i wykorzystania surowców skalnych”. Ich celem była identyfikacja składu mineralnego (ze szczególnym uwzględnieniem nośników zanieczyszczeń barwiących) leukogranitów i granitów w złożach Pagórki Wschodnie, Pagórki Zachodnie, Stary Łom i Strzeblów I w obszarach przewidzianych do eksploatacji. Przeprowadzone badania wykazały, że głównymi nośnikami żelaza są: pobiotytowy chloryt i biotyt, jasne miki (serycyt, muskowit), granaty, rutyl, oraz minerały ciężkie [20]. Uzyskano również informacje na temat obecności i sposobu występowania innych pierwiastków barwiących, takich jak: Ti, Mn, REE (Ce, Pr, Nd), U i Th, których obecność stwierdzono m.in. w granatach, rutylu, monacycie i ksenotymie. Ich podwyższona zawartość stanowi przyczynę zróżnicowania parametrów barwy kopaliny po wypaleniu. Ze względu na zmienność kopaliny w złożu kluczowe znaczenie dla zapewnienia stałości i powtarzalności parametrów uzyskiwanych produktów skałeniowo-kwarcowych będzie miało monitorowanie udziału niepożądanych faz mineralnych w urobku.

Nowoczesne metody pozyskiwania gipsów i anhydrytów

Gipsy i anhydryty w formie surowej są stosowane w przemyśle cementowym jako regulator czasu wiązania. Gips prażony wykorzystuje się jako budowlany materiał wiążący (spoiwo) oraz do produkcji m.in. płyt gipsowych i gipsowo-kartonowych. Na drodze przeróbki mechanicznej uzyskuje się wypełniacze gipsowe stosowane w przemyśle cementowym, papierniczym oraz farb i lakierów. Anhydryt natomiast użytkowany jest głównie w postaci surowej, kawałkowej – do produkcji cementu, bądź po zmieleniu – do wylewek samopoziomujących, mączek wypełniaczowych itp. [1].

Największy postęp technologiczny nastąpił w zakresie metod i urządzeń do termicznej obróbki gipsu naturalnego lub syntetycznego (będącego produktem odsiarczania spalin w elektrowniach węglowych metodą moką wapienną). Zapewnienie właściwego i stabilnego udziału określonych faz oraz homogenizacja produktu końcowego decydują o jakości wytworzonego materiału wiążącego. Osiągnięciu tego celu służą młyny mieląco-prażące, piece obrotowe, prażarki fluidalne, w których materiał pozostaje w bezpośrednim kontakcie z gorącymi gazami, oraz urządzenia przeponowe, tj.

prażarki kotłowe i kalcynatory, w których materiał ogrzewany jest pośrednio. Najwyższą wydajnością, maksymalnie rzędu 1000 Mg na dobę, cechują się piece obrotowe i kalcynatory. Odrębną grupę stanowią autoklawy, w których otrzymywane jest spoiwo gipsowe o wysokiej wytrzymałości do zastosowań specjalnych [1].

W zależności od typu urządzenia, w którym ma być prowadzone prażenie (kalcynacja) gipsu, wymagane jest odpowiednie przygotowanie surowca. W przypadku pieców obrotowych i młynów mieląco-suszących nadawę stanowi kamień gipsowy o uziarnieniu $<50\ (30)\ \text{mm}$ [21]. W młynie mieląco-suszącym następuje równoległe suszenie i rozdrabnianie tego materiału, a także – w zależności od rozwiązania technologicznego – jego częściowa lub całkowita kalcynacja. Piece obrotowe natomiast służą przede wszystkim do kalcynacji materiału, a otrzymany produkt powinien być domielony, np. w młynie udarowym. Inne urządzenia do kalcynacji gipsu – szczególnie kalcynatory, prażarki kotłowe i prażarki fluidalne – wymagają nadawy o znacznie drobniejszym uziarnieniu, tj. $<2\ \text{mm}$ (a najczęściej $<0,2$ lub $<0,15\ \text{mm}$) i wilgotności $<1\%$. Rozdrabnianie prowadzi się najczęściej w młynach walcowych, a klasyfikację ziarnową – w cyklonach powietrznych. W podobny sposób otrzymywana jest także mączka anhydrytowa o uziarnieniu $<0,1\ (0,2)\ \text{mm}$, będąca surowcem stosowanym głównie do wylewek samopoziomujących.

Schemat technologiczny produkcji gipsu prażonego (spoiw gipsowych) może składać się z następujących etapów: 1. mielenia, a następnie kalcynacji (kalcynatory, prażarki kotłowe i prażarki fluidalne), 2. kalcynacji, a następnie domielania (piec obrotowy), lub 3. równoległego mielenia i kalcynacji (młyn mieląco-suszący). Względny ekonomiczny powodują, że coraz częściej stosowane są młyny mieląco-suszące [22], a także ogrzewane młyny udarowe, w których następuje jednoczesne suszenie, mielenie i kalcynacja.

Nowoczesne metody pozyskiwania mączek wapiennych i dolomitowych

Mączki wapienne i dolomitowe są otrzymywane poprzez zmielenie kamienia wapiennego lub dolomitowego do postaci proszkowej. Mielenie jest prowadzone w atmosferze gorącego powietrza, które jednocześnie suszy produkt. Mączki te są stosowane m.in. jako wypełniacze w produkcji wyrobów chemii budowlanej oraz jako składnik zestawu surowcowego do wytwarzania szkła. Wymagania stawiane mączkom wapiennym dotyczą głównie uziarnienia i składu chemicznego (min. 90–98% CaCO_3 , maks. 0,1–0,4% Fe_2O_3). Dla mączek drobnoziarnistych udział ziaren $>0,15\ \text{mm}$ nie może przekraczać 15%, a $>0,075\ \text{mm}$ – 30%, natomiast mączki gruboziarniste powinny być pozbawione ziaren $>2,0\ \text{mm}$, zaś ziarna $>0,1\ \text{mm}$ mogą stanowić nie więcej niż 60%. Jakość mączek dolomitowych oceniana jest na podstawie zawartości Fe_2O_3 (maks. 0,2–6,5%), Mg (od 19–23% do 13–23%) i $\text{MgCO}_3 + \text{CaCO}_3$ (min. 80–97%), oraz uziarnienia (klasy od $<0,04$ do $<0,5\ \text{mm}$) i wilgotności (maks. 1–2%).

Procesy rozdrabniania i mielenia są najistotniejszym i jednocześnie najbardziej energochłonnym etapem produkcji omawianych mączek. Z tego względu dąży się do zmniejszenia ilości stadiów mielenia w młynach kulowych lub ich całkowitego wyeliminowania ze względu na niską sprawność tych urządzeń (do 10%), na rzecz głębokiego rozdrabniania

w nowoczesnych kruszarkach o sprawności sięgającej 90%. W praktyce przemysłowej główny nacisk kładzie się na modernizację układów mieląco-klasyfikujących [23].

Do najbardziej zaawansowanych technologicznie urządzeń rozdrabniających o dużych możliwościach technologicznych należą wysokociśnieniowe prasy walcowe (*High Pressure Grinding Roll – HPGR*), w których ciśnienie wywierane na warstwę materiału przekracza 200 MPa. Są one współczesną odmianą kruszarek walcowych. Wysokociśnieniowe prasy walcowe stosowane do rozdrabniania wapienia (a także innych twardszych surowców) całkowicie wyeliminowały z układów technologicznych młyny kulowe, dając oszczędności energii nawet do 50% [24]. Produkt rozdrabniania stanowią sprasowane agregaty ziaren mające postać płatków. Do zalet tych pras, poza niskim zużyciem energii (rzędu 0,8–3 kWh/Mg materiału), należą: niskie koszty eksploatacji urządzeń, możliwość mielenia selektywnego, wykorzystanie zjawiska mikropeknięć podnoszącego efektywność mielenia i obniżającego energochłonność, możliwość uzyskania produktów o różnym uziarnieniu z relatywnie wysokim udziałem klasy 0,1 mm (mającej kluczowe znaczenie w produkcji mączek), możliwość mielenia nadawy o naturalnej wilgotności (nawet do 10%) i na mokro, niski stopień pylenia oraz mała emisja hałasu i wibracji.

Najnowocześniejszymi urządzeniami mielącymi są młyny susząco-mielące (walcowo-misowe MPS i misowo-rolkowe), w których zachodzi równoczesne mielenie i suszenie kamienia. Rozdrabnianie materiału następuje w wyniku naprężeń ściskających i ścinających w łożu mielącym [25]. Młyny MPS bywają dodatkowo wyposażone w układ przenośników ślimakowych do odbierania nadziarna z separatora, dzięki czemu obok drobnej mączki uzyskuje się suchy produkt 0,1–1 mm. Młyny misowo-rolkowe charakteryzują się znacznie mniejszym zużyciem energii niż młyny kulowe, a także większą efektywnością pozyskiwania klasy <0,1 mm w porównaniu z wysokociśnieniowymi prasami walcowymi. Te ostatnie natomiast wykazują przewagę w zakresie ograniczania udziału ziaren >8,0 mm. Osiągany stopień rozdrobnienia w młynach jest znacznie wyższy, ale wyższe jest także jednostkowe zużycie energii.

Rozwiązaniem konkurencyjnym w stosunku do młynów kulowych, pozwalającym na uzyskanie ultra drobnego uziarnienia (aczkolwiek nie wymaganego w zastosowaniach ceramicznych i szklarskich) jest walcarka wahadłowa (*Pendulum Roller Mill*). W składzie ziarnowym uzyskiwanych mączek 97% stanowi klasa <10 µm, a 50% – <3 µm [26]. Urządzenie to pozwala na równoczesne prowadzenie procesu rozdrabniania i

klasyfikacji, co przynosi znaczne oszczędności energii. Umożliwia ponadto otrzymanie bardzo wąskich klas ziarnowych, dzięki czemu jest wykorzystywane do produkcji mielonego węgla wapnia (GCC – *Ground Calcium Carbonate*). Na korzyść walcarek wahadłowych przemawiają: niskie koszty instalacji, niższe w stosunku do młynów kulowych zużycie energii, zwłaszcza w procesie produkcji mączek bardzo drobno mielonych, oraz niższe koszty eksploatacyjne.

Podsumowanie

Artykuł przedstawia najnowocześniejsze i najbardziej innowacyjne rozwiązania w zakresie przeróbki i wzbogacania wybranych kopalin ceramicznych i szklarskich, które znalazły zastosowanie w praktyce światowej, bądź stwarzają realną perspektywę implementacji. Za potrzebą przeprowadzenia takiej analizy przemawiało: wysokie zapotrzebowanie krajowego przemysłu ceramicznego i szklarskiego na surowce mineralne najwyższej czystości oraz poszukiwanie możliwości ich pozyskiwania przy zastosowaniu najnowszych, efektywnych, bezpiecznych dla środowiska i energooszczędnych rozwiązań technologicznych. Do czynników, które odegrały kluczową rolę w ewolucji technologii pozyskiwania surowców ceramicznych i szklarskich, należy zaliczyć: kurczenie się istniejącej bazy zasobowej kopalin najwyższej czystości oraz zainteresowanie materiałami dotychczas uznawanymi za nieprzydatne bądź odpadowe, wzrost kosztów paliw, energii i materiałów niezbędnych do wytwarzania surowców mineralnych, rosnąca konkurencja cenowa wśród ich wytwórców, a także wciąż zaostrzane normy środowiskowe. Splot tych uwarunkowań spowodował odwrót od chemicznych metod wzbogacania kopalin stanowiących źródło surowców ceramicznych (zwłaszcza flotacji) i szybki rozwój fizycznych metod ich uszlachetniania, przede wszystkim separacji magnetycznej (piaski szklarskie, surowce kaolinowe i skaleniowe), a także ogromny postęp w zakresie technik rozdrabniania i mielenia (mączki wapienne i dolomitowe, gipsy i anhydryty) oraz metod obróbki termicznej (surowce gipsowe). Znaczne perspektywy rozwoju stwarzają rozwiązania dotychczas mniej rozpowszechnione, zwłaszcza ługowanie mikrobiologiczne oraz m. in. separacja tryboelektrostatyczna, selektywna flokulacja i uszlachetnianie za pomocą ultradźwięków, które pozwalają na usuwanie z surowców ceramicznych zarówno zanieczyszczeń nieorganicznych, jak i organicznych.

Praca powstała w ramach projektu pt. „Strategie i scenariusze technologiczne zagospodarowania i wykorzystania złóż surowców skalnych” (Nr POIG.01.0301-00-001/09), będącego częścią Programu Innowacyjna Gospodarka na lata 2007-2013; Priorytet 1 – Badania i rozwój nowoczesnych technologii; Zadanie 4; Etap 4.4. – Innowacyjne technologie wydobywania i przeróbki surowców ceramicznych i szklarskich.

Literatura

- [1] [Lewicka E., red.] - Burkowicz A., Galos K., Kaszycki P., Lewicka E., Supel P., Szlugaj J., Wyszomirski P., Zajdel-Kaleta A., *Innowacyjne technologie pozyskiwania najważniejszych surowców ceramicznych i szklarskich*, Wyd. IGSMiE PAN Kraków, Studia – Rozprawy – Monografie 177, 2012
- [2] Sadowski J., Seeing clearly. *Silica processing system*, *Industrial Minerals*, February 2006
- [3] Rubarth W., *Silica sand: going against the grain*, *Industrial Minerals*, June 2012
- [4] Lewicka E., *Innowacyjne technologie produkcji surowców kaolinowych*, Przegląd Górniczy 3/2012
- [5] Fawell S., Apoussidis E., *Magnetic attraction*, *Industrial Minerals*, May 2005
- [6] Štyriaková I., Štyriak I., Malachovský P., Večera Z., Koloušek D., *Bacterial clay release and iron dissolution during the quality improvement of quartz sands*, *Hydrometallurgy* 89, 2007
- [7] Zhao H.L., Wang D.X., Cai Y.X., Zhang F.C., *Removal of iron from silica sand by surface clearing using power ultrasound*, *Minerals Engineering* 20, 2007
- [8] Farmer A.D., Collings A.F., Jameson G.J., *The application of power ultrasound to the clearing of silica and heavy mineral sands*, *Ultrasonic Sonochemistry* 7, 2000
- [9] Dobbins M., *Outokumpu spiral technology*, *Industrial Minerals*, March 2005
- [10] Sherrell I., Dobbins M., *Magnetic separation: building the attraction*, *Industrial Minerals*, December 2010
- [11] Sadowski J., Sherrell I., Dobbins M., *Quartz & feldspar separation: a dry alternative*, *Industrial Minerals*, December 2008
- [12] Golyk V., Kaniut P., Huber S., *Processing supplement 2010. Kaolin processing. Hydrocyclons: from simulation to application*, *Industrial Minerals*, December 2010
- [13] Crossley P., *Degrees of separation*, *Industrial Minerals*, February 2004
- [14] Mathur S., *Kaolin flotation*, *Journal of Colloid and Interface Science* 256, 153–158
- [15] Schraden K., *Under pressure. Larox offers dewatering solutions for kaolin*, *Industrial Minerals*, March 2006
- [16] Hosseini M.R., Pazouki M., Ranjbar M., Habibian M., *Bioleaching of iron from highly contaminated kaolin clay by Aspergillus Niger*, *Applied Clay Science* 37, 2007
- [17] Fears P., *Magnetic separation: dry developments*, *Industrial Minerals*, June 2010
- [18] Štyriaková I., Štyriak I., Malachovský P., Lovás M., *Biological, chemical and electromagnetic treatment of three types of feldspar raw materials*, *Minerals Engineering* 19, Elsevier 2006
- [19] Dogu I., Arol A.I., *Separation of dark-colored minerals from feldspar by selective flocculation using starch*, *Powder Technology* 139, Elsevier 2004
- [20] Lewicka E., *Barwa po wypaleniu a skład mineralny kopalin skaleniowych z rejonu Sobótki*. *Gospodarka Surowcami Mineralnymi/Mineral Resources Management* 29/1. Wyd. IGSMiE PAN, Kraków, 2013
- [21] Brosig A., *Calcining Technologies for Gypsum*, *World Cement* 8, 2007
- [22] Reichardt Y., Sander E., *Calcining of Gypsum*, *Global Gypsum* 5, 2006
- [23] Gawenda T., Saramak D., *Wysokociśnieniowe prasy walcowe*, *Magazyn Autostrady* 11, 2010
- [24] Saramak D., Naziemiec Z., *Efekty rozdrabniania w kruszarkach i prasach walcowych*, *Prace Naukowe Instytutu Górniczego Politechniki Wrocławskiej, Studia i Materiały* 39, 2011
- [25] Reichardt Y., *Mielenie kamienia wapiennego i wapna palonego w młynach misowo-rolkowych MPS*, *Cement Wapno Beton* 3, 2005
- [26] Galk J., *Swings in ultra-fine GCC grinding*, *Industrial Minerals*, December 2008