

EWA LEWICKA*, ZOFIA OCIEPA**, PIOTR WYSZOMIRSKI***

Możliwości wzbogacania kopaliny skaleniowo-kwarcowej ze Sławniowic koło Nysy w świetle dotychczasowych badań

Słowa kluczowe

Kopalina skaleniowo-kwarcowa ze Sławniowic, wzbogacanie, możliwości wykorzystania

Streszczenie

Celem pracy było zbadanie możliwości wzbogacania częściowo zwietrzałego leukogranitu, występującego jako kopalina towarzysząca w kamieniołomie wapieni krystalicznych w Sławniowicach, oraz wskazanie asortymentu wyrobów ceramicznych, do których wytwarzania mógłby być on przydatny po zabiegach uszlachetniania, tj. po odmulaniu, separacji magnetycznej i flotacji. W następstwie dwustopniowej separacji magnetycznej materiału odmulonego zawartość tlenków barwiących ($\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$) została obniżona z 0,54 do 0,23%. Zastosowanie flotacji pozwoliło na uzyskanie koncentratu skaleniowego o podwyższonym do niemal 11% udziale alkaliów, przy module alkaliczności około 1,1 oraz zawartości około 0,2% Fe_2O_3 i 0,045% TiO_2 . Produkt ten, zgodnie z normą BN-83/6714-01, można zakwalifikować jako mączkę skaleniowo-kwarcową odmiany I gatunku 1. Mimo uzyskania wysokiego udziału alkaliów, wykorzystanie badanego surowca w produkcji np. wyrobów ceramiki sanitarnej w procesie wypalania szybkościowego lub ceramiki szlachetnej jest mało prawdopodobne, przede wszystkim ze względu na zbyt wysoki udział tlenków barwiących, a także znaczne koszty związane z uzyskaniem z badanej kopaliny surowca skaleniowego odpowiedniej jakości. Na podstawie dotychczas przeprowadzonych badań należy stwierdzić, że najlepszym i najbardziej efektywnym kierunkiem wykorzystania omawianej kopaliny mogłaby być produkcja płytek ceramicznych, już po prostym przygotowaniu spełnia ona bowiem wymagania stawiane przez ten przemysł surowcom skaleniowym.

* Mgr. inż., Instytut Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią PAN, Kraków.

** Dr inż., Wydział Górnictwa i Geoinżynierii AGH, Kraków.

*** Dr hab. inż., prof. AGH, Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki AGH, Kraków.

Recenzował prof. dr hab. inż. Eugeniusz Mokrzycki

Wprowadzenie

Krajowy przemysł ceramiczny w ostatniej dekadzie wykazuje dynamiczny rozwój i związane z tym wysokie zapotrzebowanie na surowce skaleniowe (Lewicka 2006). Jest ono związane z rozwojem produkcji płytek ceramicznych, zwłaszcza typu *gres porcellanato*, w których składzie udział surowca skaleniowego sięga 40–50%, podczas gdy w tradycyjnych masach kamionkowych wynosi on 27–32% (Cavalcante i in. 2004). Konsekwencją wzrostu produkcji płytek *gres porcellanato* jest wzmożony napływ surowców skaleniowych z importu, a także poszukiwania ich nowych źródeł w Polsce. Jednym z takich źródeł może być bogaty w alkalia, częściowo zwietrzały leukogranit odsłaniający się w ścianie czynnego kamieniołomu wapieni krystalicznych w Sławniowicach k. Nysy na Dolnym Śląsku. Według wstępnych ocen, bazujących na elektrooporowych badaniach geofizycznych wykonanych przez użytkownika złoża – firmę Marmur ze Sławniowic – zasoby tej kopaliny w obecnie eksploatowanym wyrobisku nr 1 sięgają około 150 tysięcy ton. Ponadto, wystąpienia skały o zbliżonym charakterze obserwuje się w innych odsłonięciach na obszarze złoża, co pozwala szacować łączne jej zasoby na około 300 tysięcy ton. Badania tej kopaliny, dotychczas wykonane w ramach realizowanej pracy doktorskiej mgr inż. Ewy Lewickiej potwierdziły, że po prostym przygotowaniu, tj. rozdrobnieniu i homogenizacji, spełnia ona wymagania stawiane surowcom skaleniowym do produkcji płytek *gres porcellanato* (Lewicka i in. 2006).

Celem niniejszej pracy było zbadanie możliwości wzbogacania kopaliny skaleniowo-kwarcowej ze Sławniowic, zwłaszcza pod kątem obniżenia udziału tlenków barwiących, oraz wskazanie asortymentu wyrobów ceramicznych, do których wytwarzania mogłaby być ona przydatna po zabiegach uszlachetniania, tj. po separacji magnetycznej i flotacji, w powiązaniu z aktualnymi wymaganiami przemysłu ceramicznego.

TABELA 1

Zalecane parametry surowców skaleniowych i skaleniowcowych wykorzystywanych do przygotowania mas do produkcji wyrobów ceramicznych (wg danych producentów)

TABLE 1

Parameters of feldspar and feldspathoid raw materials recommended to the preparation of various ceramic bodies (according to producers' information)

Udział [%]	Płytki ceramiczne		Ceramika szlachetna	Ceramika sanitarna wypalana	
	kamionkowe	<i>gres porcellanato</i>		tradycyjnie	szybkościowo*
K ₂ O + Na ₂ O	6,0–8,0	6,0–8,5	>8,5	>7,5	>10
K ₂ O/Na ₂ O	ok. 1	<1	>2	ok. 1	<1
Fe ₂ O ₃ + TiO ₂	maks. 2,0	maks. 0,8	<0,1–0,2	<0,6	<0,1
Al ₂ O ₃	12,0–15,0	18,0–20,0	<19	13–18	23–24

* Odnosi się do surowca skaleniowcowego, tj. syenitu nefelinowego stosowanego m.in. w technologii wypalania szybkościowego.

Jakość surowców skaleniowych stosowanych w przemyśle ceramicznym jest oceniana na podstawie sumarycznej zawartości alkaliów ($K_2O + Na_2O$), modułu alkaliczności K_2O/Na_2O i zawartości tlenków barwiących (głównie Fe_2O_3 i TiO_2). W technologiach ceramicznych, w których wypalanie prowadzi się metodą szybkościową, stosowane są surowce o przewadze skalenia sodowego z uwagi na możliwość obniżenia temperatury i skrócenie czasu wypalania. W produkcji wyrobów sanitarnych istotne znaczenie ma również uziarnienie oraz udział kwarcu. W przeciwieństwie do tego, w produkcji cienkościennej porcelany stołowej o wysokiej białości i porcelany elektrotechnicznej, oprócz dużego udziału alkaliów i małej zawartości tlenków barwiących, wymagany jest jak najwyższy moduł alkaliczności (tab. 1).

1. Metodyka i wyniki dotychczasowych badań

Stanowiąca przedmiot zainteresowania kopalina została zbadana pod kątem składu fazowego i chemicznego oraz właściwości termicznych w warunkach laboratoryjnych. Badaniom poddano zarówno próbki punktowe, jak i materiał pobrany w kilku miejscach odsłonięcia w łącznej ilości około 50 kg, z którego przygotowano próbkę uśrednioną. Została ona użyta do przeprowadzenia próby szybkościowego wypalania kształtek wykonanych z mas z różnym udziałem badanego surowca w warunkach przemysłowych, a także laboratoryjnych badań nad jego wzbogacaniem, których wyniki zostaną przedstawione w niniejszej publikacji (patrz rozdz. 2).

Analiza chemiczna próbek kopaliny została wykonana w Activation Laboratories Ltd. – ACTLABS (Kanada) przy zastosowaniu metody XRF (pierwiastki główne) oraz metod INAA i ICP-AES (pierwiastki podrzędne i śladowe). Analizę fazową przeprowadzono przy użyciu mikroskopii w świetle przechodzącym, scanningowej mikroskopii elektronowej i rentgenografii. Analizę SEM/EDS wykonano przy użyciu mikroskopu scanningowego z emisją polową HITACHI S-4700 produkcji japońskiej z systemem mikroanalizy EDS NORAN Vantage. Analizę rentgenograficzną przeprowadzono metodą proszkową DSH przy użyciu dyfraktometru rentgenowskiego Philips APD X'Pert PW 3020 produkcji holenderskiej z monokrystalicznym monochromatorem grafitowym.

Wyniki analizy chemicznej próbek punktowych (o numerach od 903 do 918) wykazały niejednorodność badanej kopaliny pod względem zawartości alkaliów, wartości modułu alkaliczności i udziału tlenków barwiących (tab. 2; Lewicka, Wyszomirski 2005). Skład chemiczny próbki uśrednionej (nr 931) wskazuje, że jest to kopalina skaleniowo-kwarcowa z nieznaczną przewagą skalenia sodowego nad potasowym (moduł alkaliczności poniżej 1) i dość dużym udziałem alkaliów (ok. 6,5%), przy stosunkowo niewielkiej zawartości tlenków barwiących Fe_2O_3 i TiO_2 (0,55%). Jest to materiał w pewnym stopniu zwietrzały, na co wskazuje m.in. podwyższona strata prażenia, spowodowana głównie obecnością minerałów ilastych i mik.

TABELA 2

Analiza chemiczna próbek kopaliny skaleniowo-kwarcowej ze Sławniowice [% mas.]

TABLE 2

Chemical composition of feldspar-quartz raw material from Sławniowice [wt %]

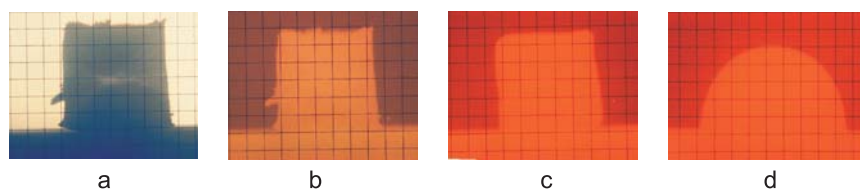
Składnik	903*	904*	905*	909*	912*	918*	931**
SiO ₂	69,40	70,52	70,33	66,03	72,63	77,70	71,95
Al ₂ O ₃	14,89	17,60	14,89	16,40	14,32	12,55	15,09
Fe ₂ O ₃	1,66	0,85	0,57	2,50	1,17	0,32	0,47
TiO ₂	0,08	0,02	0,04	0,35	0,10	0,03	0,08
CaO	0,90	1,19	0,87	1,45	1,11	0,82	1,84
MgO	0,35	0,32	0,33	1,46	0,28	0,08	0,50
MnO	<0,01	0,01	0,01	0,02	0,01	<0,01	<0,01
K ₂ O	6,08	1,01	8,40	0,94	4,57	4,64	2,94
Na ₂ O	1,23	1,70	2,01	2,04	3,02	2,49	3,52
P ₂ O ₅	0,25	0,11	0,10	0,14	0,07	0,06	0,12
Strata prażenia	4,55	6,55	2,14	8,27	2,49	1,24	3,34
K ₂ O + Na ₂ O	7,31	2,71	10,41	2,98	7,59	7,13	6,46
K ₂ O/Na ₂ O	4,94	0,59	4,18	0,46	1,51	1,86	0,84

* Próbką punktowa.

** Próbką uśrednioną przygotowaną z materiału pobranego w kilku miejscach odsłonięcia.

Porównując skład chemiczny próbki uśrednionej z wymaganiami stawianymi w tym zakresie surowcom skaleniowym przez producentów płytek ceramicznych, również typu *gres porcellanato* (tab. 1 i 2), należy zauważyć, że kopalina ta już w stanie surowym, choć po odpowiednim przygotowaniu (rozdrobnieniu i homogenizacji), wymagania te spełnia (Lewicka i in. 2006). Wiąże się to przede wszystkim z dostatecznie dużym udziałem alkaliów, który – według kryteriów ustalanych zwykle indywidualnie przez użytkowników na podstawie praktyki produkcyjnej – powinien przekraczać 6%, zawartością tlenków barwiących poniżej 0,8% i modułem alkaliczności wynoszącym około 1.

Badania cech termicznych kopaliny przeprowadzone przy użyciu mikroskopu wysoko-temperaturowego firmy Leitz (Wetzland) pozwoliły na wyznaczenie charakterystycznych dla niej wielkości, tj. temperatury początku spiekania – 1140°C, początku mięknięcia – 1250°C, oraz topnienia – 1350°C. Próbkę do badań w formie pastylki o średnicy 3 mm i wysokości 3 mm ogrzewano w zakresie temperatur od 20 do 1420°C z szybkością około 10°C/min, prowadząc obserwacje i fotograficzną rejestrację zmian konturów próbki zachodzących wraz ze wzrostem temperatury (rys. 1). Wyniki badań wykazały, że zarówno temperatura mięknięcia, jak i temperatura topnienia próbki są o około 50°C niższe od temperatur zalecanych w normie branżowej BN-83/6714-01 dla mączek skaleniowo-kwarcowych odmiany I gatunku 1 (odpowiednio 1300±20°C i 1400±20°C), a interwał mięk-

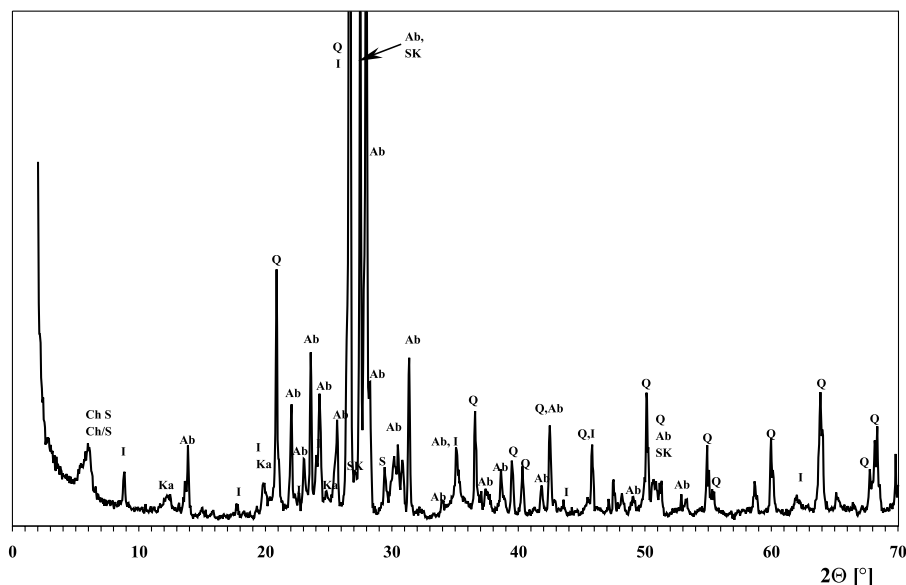


Rys. 1. Badania cech termicznych surowca ze Sławniowic metodą mikroskopii wysokotemperaturowej
 a – początek pomiaru (20°C); b – początek spiekania (1140°C); c – początek mięknięcia (1250°C);
 d – topnienie (1350°C)

Fig. 1. Thermal behaviour of the raw material from Sławniowice examined by high temperature microscopy
 a – start of measurement (20°C); b – start of sintering (1140°C); c – start of softening (1250°C);
 d – hemisphere melting point (1350°C)

nięcia odpowiada wymaganiom tej normy i wynosi 100°C. Próbkę po wypaleniu wykazywała barwę jasnoszarą, powierzchnię lekko błyszczącą, nieprzezroczystą, pozbawioną muszki i wytopień.

Analiza rentgenograficzna próbki uśrednionej wykazała przewagę plagioklazów typu albitu nad skaleniami potasowymi reprezentowanymi głównie przez mikroklin, a także duży udział minerałów ilastych z grupy smektytu, illitu, kaolinitu, chlorytu i minerałów mieszanopakietowych typu chloryt/smektyt, których obecność świadczy o zaawansowaniu procesów wietrzenia chemicznego badanej skały (rys. 2).



Rys. 2. Dyfraktogram rentgenowski próbki uśrednionej (931) skały skaleniowo-kwarcowej ze Sławniowic
 Ab – albit, Ch – chloryt, Ch/S – minerał mieszanopakietowy chloryt/smektyt, I – illit, Ka – kaolinit,
 S – smektyt, SK – skałen potasowy, Q – kwarc

Fig. 2. X-ray pattern of average sample (931) of feldspar-quartz rock from Sławniowice
 Ab – albite, Ch – chlorite, Ch/S – mixed-layered chlorite/smectite, I – illite, Ka – kaolinite, S – smectite,
 SK – K-feldspar, Q – quartz

Przeprowadzone w warunkach przemysłowych próby szybkościowego wypalania kształtek wykonanych z mas z udziałem różnych ilości surowca ze Sławniowic dały dobre rezultaty. Skład masy podstawowej modyfikowano wprowadzając w miejsce standardowo stosowanych surowców skaleniowych coraz większą ilość badanego materiału (do maks. 55%). Tak przygotowane masy wypalano w temperaturze 1230°C przez 50 min. Wyniki oznaczeń parametrów technologicznych próbek po wypaleniu w zakresie właściwości najczęściej badanych w praktyce przemysłowej, tj. nasiąkliwości wodnej, wytrzymałości na zginanie oraz odporności na płamienie, nie odbiegały od wymagań ustalonych obowiązującą normą PN-EN 14411:2005 dla płytek *gres porcellanato*. Według tej normy nasiąkliwość nie może przekraczać 0,5%, wytrzymałość na zginanie powinna wynosić co najmniej 35 MPa, a odporność na płamienie – odpowiadać minimum 3 klasie. Wszystkie wypalone próbki spełniały powyższe kryteria, choć najlepsze wyniki uzyskano dla mas, w których udział badanego surowca wynosił od 10 do 30% mas. (tab. 3).

TABELA 3

Podstawowe parametry technologiczne płytek *gres porcellanato* wykonanych z mas ceramicznych o różnym udziale surowca skaleniowego ze Sławniowic (Lewicka i in. 2006)

TABLE 3

Basic technological properties of *gres porcellanato* tiles produced from the bodies of various content of raw material from Sławniowice (Lewicka et al. 2006)

Parametr	Udział surowca ze Sławniowic w masach próbnych [% mas.]					
	0	10	20	30	40	55
Nasiąkliwość wodna [%]	0,05	0,03	0,04	0,03	0,04	0,04
Wytrzymałość na zginanie [MPa]	37,1	36,7	39,3	37,2	36,8	37,9
Odporność na płamienie	4	4	4	4	3	3
Strata prażenia [%]	3,48	3,83	3,87	4,07	4,05	4,62
Skurczliwość całkowita [%]	6,9	6,9	7,1	7,3	7,3	6,6
Twardość wypalanej płytki w skali Mohsa	6	7	7	7	6,5	6

2. Wyniki wzbogacania kopaliny skaleniowo-kwarcowej ze Sławniowic

Wykonane badania technologiczne i przedstawione w tej części pracy ich wyniki miały na celu wstępną ocenę możliwości wykorzystania badanego surowca do produkcji koncentratów skaleniowych, które swą jakością odpowiadałyby wymaganiom stawianym mączkom

skaleniowo-kwarcowym do produkcji wyrobów o wyższych parametrach aniżeli płytki ceramiczne.

Przeznaczona do badań próbka (nr 931) stanowiła materiał o uziarnieniu poniżej 50 mm, w którym udział ziaren o wielkości ponad 2,5 mm wynosił około 65%. W tabeli 2 przedstawiono wyniki analizy chemicznej kopaliny w stanie surowym. Badana próbka zawierała średnio około 2,94% K_2O , 3,52% Na_2O i około 0,47% Fe_2O_3 . Zawartości analizowanych składników, wyliczone jako średnia z badań technologicznych (tab. 4, poz. „nadawa surowa”), wyniosły około 3,69% K_2O , 3,66% Na_2O i 0,51% Fe_2O_3 .

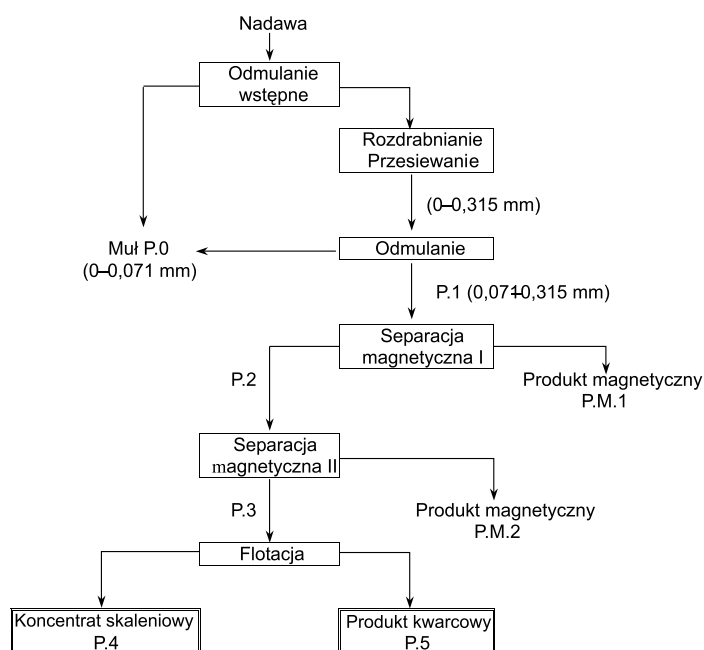
Rysunek 3 przedstawia ideowy schemat wykonania doświadczeń. Wyniki badań zestawiono w tabeli 4, a w tabeli 5 dodatkowo podano wyniki rozszerzonej analizy chemicznej uzyskanych produktów.

Zgodnie z przedstawionym schematem, w celu usunięcia ziaren bardzo drobnych (poniżej 0,071 mm), stanowiących głównie produkty wietrzenia kopaliny, próbkę przeznaczoną do badań poddano dwustopniowemu odmulaniu:

- pierwsze wstępne – wykonane dla próbki surowej,
- drugie – po rozdrobnieniu surowca do uziarnienia poniżej 0,315 mm.

W wyniku odmulania uzyskano muł o uziarnieniu 0–0,071 mm, o sumarycznym wychodzie około 17,73%, zawierający około 2,98% K_2O , 3,68% Na_2O i 0,98% Fe_2O_3 .

Odmulony produkt o uziarnieniu 0,071–0,315 mm poddano dwustopniowej separacji magnetycznej. Wzbogacanie magnetyczne wykonano w separatorze dyskowym typu



Rys. 3. Schemat ideowy wzbogacania kopaliny skaleniowo-kwarcowej ze Sławniowic

Fig. 3. Schematic diagram of the beneficiation of the feldspar-quartz raw material from Sławniowice

TABELA 4

Wyniki badań nad wzbogacaniem kopaliny skaleniowo-kwarcowej ze Sławniowic

TABELA 4

Results of beneficiation tests of feldspar-quartz rock from Sławniowice

Lp.	Rodzaj czynności	Produkt	Wychód γ [%]	Zawartość [%]			Suma alkaliów [%]	Moduł alkaliczności M	Uzysk [%]		
				K ₂ O	Na ₂ O	Fe ₂ O ₃			K ₂ O	Na ₂ O	Fe ₂ O ₃
		Nadawa surowa	100,00	3,691 2,942	3,661 3,522	0,511 0,472	7,351 6,462	1,008 ¹ 0,835 ²	100,00	100,00	100,00
I.	Odmulanie	P.0 Muł (<0,071mm) P.1 (≥0,071 mm)	17,73 82,27	2,98 3,54	3,68 3,43	0,98 0,45	6,66 6,97	0,810 1,032	14,31 85,69	17,82 82,18	33,87 66,13
II.	Separacja magnetyczna I	P.M.1 Produkt magnetyczny P.2 Produkt niemagnetyczny	2,52 79,75	1,96 3,59	2,16 3,47	8,05 0,21	4,12 7,06	0,907 1,035	1,34 84,35	1,49 80,69	39,54 26,59
III.	Separacja magnetyczna II	P.M.2 Produkt magnetyczny P.3 Produkt niemagnetyczny	0,45 79,30	2,09 3,59	2,27 3,48	5,19 0,20	4,36 6,87	0,921 1,032	0,25 84,10	0,28 80,41	4,55 22,04
IV.	Flotacja	P.4 Koncentrat skaleniowy P.5 Produkt kwarcowy	43,69 35,61	5,70 1,73	5,15 1,95	0,21 0,06	10,85 3,68	1,107 0,887	67,42 16,68	61,45 18,96	17,88 4,16

¹ Wyniki stanowiące średnią z badań nad wzbogacaniem.² Wyniki analizy chemicznej nadawy surowej.

TABELA 5

Analiza chemiczna próbek kopaliny skaleniowo-kwarcowej ze Sławniowic po wzbogaceniu [% mas.]

TABLE 5

Chemical analysis of samples of the feldspar-quartz raw material from Sławniowice after beneficiation [wt %]

Składnik	Symbol próbki*							
	P.0	P.1	P.M.1	P.2	P.M.2	P.3	P.4	P.5
SiO ₂	65,25	76,42	52,55	77,20	56,36	77,19	66,26	88,56
Al ₂ O ₃	20,41	12,59	16,30	12,43	16,92	12,40	18,60	6,28
Fe ₂ O ₃	0,98	0,45	8,05	0,21	5,19	0,20	0,21	0,06
TiO ₂	0,097	0,070	1,075	0,033	0,727	0,031	0,045	0,012
CaO	1,96	1,39	1,82	1,40	1,80	1,40	1,72	0,87
MgO	1,37	0,63	7,48	0,43	7,17	0,38	0,40	0,17
MnO	0,02	<0,01	0,07	<0,01	0,05	<0,01	<0,01	<0,01
K ₂ O	2,98	3,54	1,96	3,59	2,09	3,59	5,7	1,73
Na ₂ O	3,68	3,43	2,16	3,47	2,27	3,48	5,15	1,95
P ₂ O ₅	0,13	0,14	0,23	0,14	0,22	0,14	0,17	0,13
Strata prażenia	5,75	1,78	8,52	1,50	7,81	1,52	1,55	0,70
K ₂ O/Na ₂ O	0,81	1,03	0,91	1,03	0,92	1,03	1,11	0,89

* Patrz rys. 3.

Ullrich o natężeniu prądu magnesującego około 2 A. W wyniku wzbogacania uzyskano produkty magnetyczne (P.M.1 i P.M.2 – rys. 3, tab. 4, poz. II i III) o sumarycznym wychodzie około 2,97%. Produkt ten zawierał średnio około 1,98% K₂O, 2,18% Na₂O i 7,62% Fe₂O₃.

Produkt niemagnetyczny (oznaczony symbolem P.3, rys. 3, tab. 4) był nadawą do flotacji skaleni. Produkt ten, o wychodzie około 79,3%, zawierał około 3,59% K₂O, 3,48% Na₂O i 0,20% Fe₂O₃.

Flotację skaleni wykonano w laboratoryjnym, mechanicznym flotowniku typu Denver, o pojemności komory flotacyjnej około 3 dm³. Zawartość części stałych w 1 dm³ mętów flotacyjnych wynosiła około 300 g. Do flotacji użyto:

- kwasu fluorowodorowego (HF) spełniającego funkcję regulatora pH mętów flotacyjnych (pH flotacji wynosiło ok. 2,6–2,7), depresora kwarcu i aktywatora skaleni,
- zbieracza – chlorowodoru dodecyloaminy (C₁₂H₂₅NH₃Cl) technicznie czystego, podawanego do flotacji w ilości około 600 g/Mg nadawy.

Celem flotacji było uzyskanie rozdziału skaleni od kwarcu. W wyniku flotacji, z nadawy zawierającej około 3,59% K_2O i 3,48% Na_2O , uzyskano:

- koncentrat skaleniowy o wychodzie (liczonym w stosunku do nadawy surowej) około 43,69%, zawierający około 5,70% K_2O , 5,15% Na_2O i 0,21% Fe_2O_3 ,
- produkt kwarcowy, o wychodzie około 35,61%, zawierający 1,73% K_2O , 1,95% Na_2O , 0,06% Fe_2O_3 i 88,56% SiO_2 .

Oceniając uzyskane wyniki doświadczeń brano pod uwagę wymagania, stawiane surowcom skaleniowym dla potrzeb przemysłu ceramicznego i szklarskiego, określone w normie branżowej BN-83/6714-01 „Grys i mączka skaleniowa i skaleniowo-kwarcowa” (tab. 6). Zgodnie z normą, pod względem zawartości alkaliów (suma $K_2O + Na_2O = ok. 7\%$) badany materiał w stanie surowym odpowiadał mączce skaleniowo-kwarcowej odmiany I gatunku 3.

Przedstawione wyniki badań wskazują, że w procesie uszlachetniania możliwe jest uzyskanie produktów w istotny sposób zróżnicowanych pod względem zawartości analizowanych składników. Jakość tych produktów zależy od przyjętego zespołu czynności przerobczych. Wykonanie tylko odmulania pozwoliłoby na obniżenie zawartości Fe_2O_3 z 0,51% (w produkcie surowym) do 0,45% w produkcie po odmulaniu (tab. 4). Pozostałe wskaźniki praktycznie pozostają niezmienione. Po wprowadzeniu separacji magnetycznej można uzyskać dalsze obniżenie zawartości Fe_2O_3 do około 0,2%.

TABELA 6

Skład chemiczny grysu i mączki skaleniowo-kwarcowej odmiany I według normy BN-83/6714-01

TABLE 6

Chemical composition of the feldspar-quartz grit and flour of variety I acc. to BN-83/6714-01
Polish standard

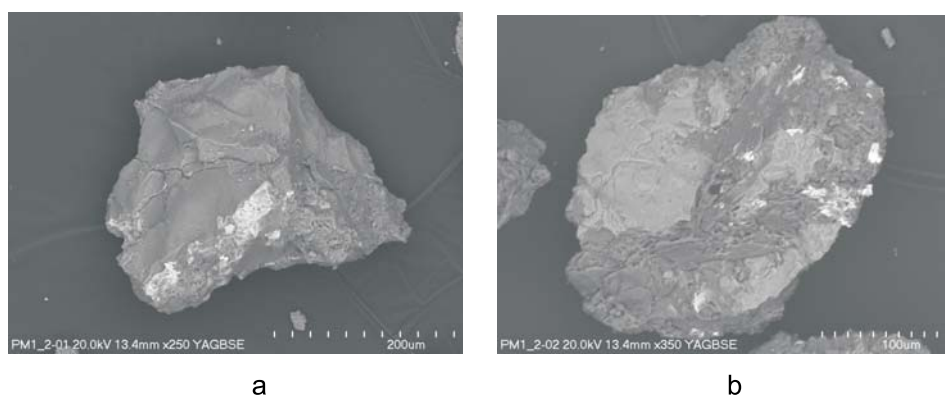
Składnik [%]	Odmiana I			
	Gat. 1a	Gat. 1b	Gat. 2	Gat. 3
Fe_2O_3 , maks.	0,2	0,2	0,4	0,8
K_2O/Na_2O ¹ , min.	0,67	1,0	0,67	0,67
Na_2O , min.	3,0	3,0	3,0	3,0
K_2O , min.	4,0	4,0	3,5	3,0
SiO_2 , maks.	77,0	77,0	78,0	78,0
Al_2O_3 , min.	12,0	12,0	12,0	12,0
TiO_2 , maks.	0,05	0,02	0,05	0,05
CaO , maks.	0,5	1,5	0,5	0,5
MgO , maks.	0,5	0,5	0,5	0,5
Strata prażenia w temperaturze 1000°C, maks.	1,0	1,0	1,0	1,0

¹ Moduł alkaliczności – wartość niemianowana.

Podwyższenie zawartości alkaliów możliwe jest po przeprowadzeniu flotacji skaleni. Uzyskane w wyniku tego procesu koncentraty skaleniowe, o wychodzie około 44% w stosunku do nadawy surowej, zawierały około 10,9% alkaliów i 0,2% Fe_2O_3 . Produkt ten swą jakością generalnie odpowiada wymaganiom stawianym mączce skaleniowo-kwarcowej odmiany I gatunku 1 (mimo wyższych niż dopuszczone w normie zawartości CaO i TiO_2 oraz straty prażenia) (tab. 6).

3. Omówienie wyników analizy produktów wzbogacania

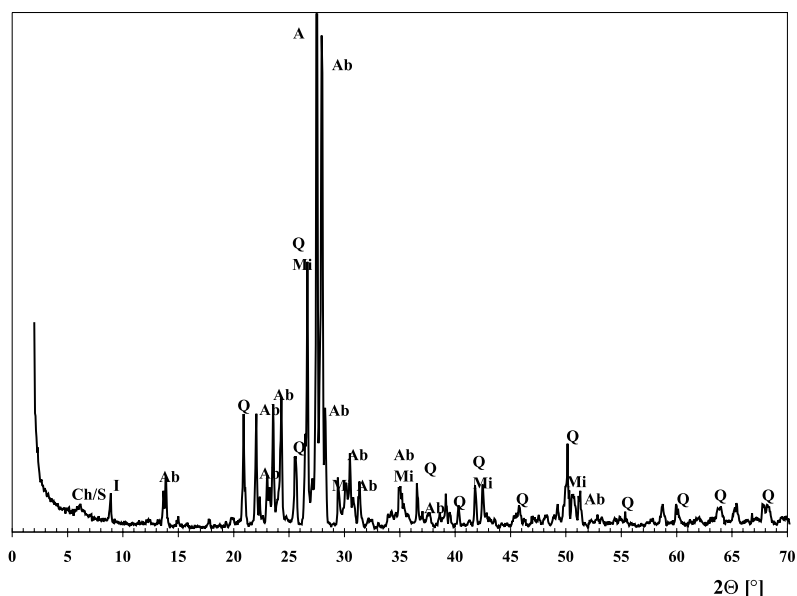
Wyniki przeprowadzonych badań pozwalają na stwierdzenie, że skała skaleniowo-kwarcowa ze Sławniowic stosunkowo łatwo poddaje się wzbogacaniu. W następstwie dwustopniowej separacji magnetycznej materiału odmulonego udział tlenków barwiących ($\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$) został w nim obniżony z 0,54% do 0,23%, przy czym zdecydowana większość minerałów femicznych została usunięta w I stopniu separacji (tab. 4 i 5, rys. 3). W procesie wzbogacania magnetycznego zostały również częściowo usunięte minerały glinokrzemianowe, w tym miki (typu biotyту) i skalenie, tworzące zrosty z minerałami wykazującymi właściwości magnetyczne. Badania magnetycznych produktów separacji przeprowadzone metodą mikroskopii scanningowej SEM z mikroanalizą rentgenowską EDS, a także przy zastosowaniu dyfraktometrii rentgenowskiej potwierdziły tę sugestię. We frakcji magnetycznej znalazły się produkty wietrzenia chemicznego skały, zwłaszcza minerały ilaste (chloryty, smektyty, miki, minerały mieszanopakietowe typu chloryt/smektyt, illit) oraz minerały grupy serpentynu, a także m.in. apatyt, cyrkon i fosforany pierwiastków ziem rzadkich REE zbliżone do monacytu lub ksenotyту, występujące jako wrostki w ziarnach kwarcu i w różnym stopniu przeobrażonych skaleni (rys. 4).



Rys. 4. Frakcja magnetyczna wydzielona z kopaliny ze Sławniowic; a – ziarno kwarcu z wrostkami minerałów żelazistych; b – przerosty ilasto-apatytowe z minerałami REE (jasne fragmenty). SEM

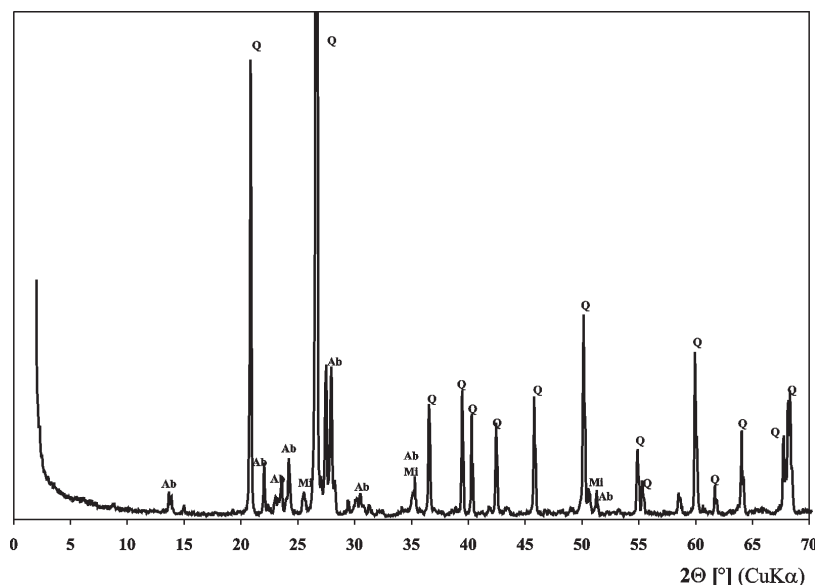
Fig. 4. Magnetic fraction separated from the raw material from Sławniowice;
 a – quartz grain with inclusions of ferruginous minerals;
 b – intergrowths of clay minerals and apatite with REE minerals (light fragments). SEM

W wyniku flotacyjnego rozdziału skaleni od kwarcu uzyskano koncentrat skaleniowy o podwyższonym do niemal 11% udziale alkaliów. Operacja ta nie dała jednak wyraźnej poprawy modułu alkaliczności, który zwiększył się z 1,032 w produkcie po odmulaniu do zaledwie 1,107 po flotacji. Wynika to z charakteru i składu mineralnego badanej kopaliny, którą stanowi częściowo zwietrzały leukogranit zawierający silnie przeobrażone, spertytyzowane skalenie alkaliczne, czasem tworzące przerosty z kwarcem i biotytem, oraz znaczne ilości plagioklazów (Lewicka i in. 2006). Jak wykazały wcześniejsze prace, prowadzone w celu zbadania możliwości otrzymania wysokojakościowych koncentratów skaleniowych z niektórych krajowych kopalni (Ociepa 1991, 1994; Ociepa i in. 1992), uzyskanie produktów o module alkaliczności >2 lub wyższym z kopalni zawierających skalenie o wysokim stopniu pertytyzacji jest niemożliwe, nawet przy zastosowaniu flotacji selektywnej. Analiza rentgenograficzna skaleniowego koncentratu flotacyjnego wykazała obecność pewnych ilości kwarcu oraz drobnoziarnistych produktów rozkładu chemicznego skaleni (chloryty, smektyty, illit), których nie udało się całkowicie usunąć w kolejnych etapach wzbogacania (rys. 5). Na dyfraktogramie rentgenowskim produktu kwarcowego zidentyfikowano natomiast plagioklasy typu albitu i skalenie potasowe, co dowodzi niepełnej skuteczności rozdziału kwarcu od skaleni w przyjętych warunkach flotacji (rys. 6).



Rys. 5. Dyfraktogram rentgenowski koncentratu skaleniowego uzyskanego w wyniku flotacji kopaliny skaleniowo-kwarcowej ze Sławniowic (próbka P.4): Ab – plagioklaz typu albitu, Ch/S – minerały mieszanopakietowe chloryt/smektyt, I – illit, Mi – skaień potasowy typu mikroklinu, Q – kwarc

Fig. 5. X-ray pattern of feldspar concentrate obtained by flotation of the feldspar-quartz rock from Sławniowice (sample P.4): Ab – plagioclase of albite type, Ch/S – mixed-layered chlorite/smectite, I – illite, Mi – K-feldspar of microcline type, Q – quartz



Rys. 6. Dyfraktogram rentgenowski produktu kwarcowego uzyskanego w wyniku flotacji kopaliny skaleniowo-kwarcowej ze Sławniowic (próbka P.5):

Ab – plagioklaz typu albitu, Mi – skaień potasowy typu mikroklinu, Q – kwarc

Fig. 6. X-ray pattern of quartz product obtained by flotation of the feldspar-quartz rock from Sławniowice (sample P.5): Ab – plagioclase of albite type, Mi – K-feldspar of microcline type, Q – quartz

Podsumowanie

Przedmiotem badań była zwietrzelina leukogranitowa ze Sławniowic, zawierająca około 7% alkaliów i 0,5% Fe_2O_3 , w której podstawowymi składnikami, obok kwarcu, są skalenie sodowo-potasowe z dużym udziałem plagioklazów.

Badania technologiczne wykazały, że w przyjętym procesie przeróbki z surowca tego możliwe jest uzyskanie produktów skaleniowych o podwyższonej jakości. Parametry jakościowo-ilościowe uzyskiwanych produktów zależą od zespołu czynności przerobczych, jakim surowiec został poddany. Po odmuleniu materiału i separacji magnetycznej uzyskano produkt o wychodzie około 79%, zawierający około 0,2% Fe_2O_3 i 0,031% TiO_2 oraz 6,87% alkaliów. Wprowadzenie flotacji pozwoliło na otrzymanie mączki skaleniowo-kwarcowej, o wychodzie około 44%, zawierającej około 11% alkaliów, przy module alkaliczności około 1,1 oraz zawartości około 0,2% Fe_2O_3 i 0,045% TiO_2 . Produkt ten, zgodnie z normą BN-83/6714-01, można zakwalifikować jako mączkę skaleniowo-kwarcową odmiany I gatunku 1. Mimo uzyskania zadowalająco wysokiego udziału alkaliów, wykorzystanie badanego surowca w produkcji wyrobów ceramiki sanitarnej w procesie wypalania szybko-

ciowego lub ceramiki szlachetnej jest mało prawdopodobne, przede wszystkim ze względu na zbyt wysoki udział tlenków barwiących, nawet po separacji magnetycznej.

Z ekonomicznego punktu widzenia, biorąc pod uwagę stosunkowo małą zasobność złoża i wysokie koszty związane z przygotowaniem surowca do wzbogacania, należy przyjąć, że wzbogacanie flotacyjne nie będzie stosowane. W świetle dotychczasowych badań najlepszym i najbardziej efektywnym kierunkiem wykorzystania badanej kopaliny wydaje się być produkcja płytek ceramicznych, już po prostym przygotowaniu spełnia ona bowiem wymagania stawiane przez ten przemysł surowcom skaleniowym. Możliwe byłoby również jej zastosowanie do produkcji wyrobów ceramiki sanitarnej w małych zakładach stosujących tradycyjne technologie wypalania, pod warunkiem potwierdzenia rentowności pozyskiwania z badanego leukogranitu surowca skaleniowego o odpowiedniej jakości i stałym składzie.

Praca została wykonana w ramach badań statutowych Instytutu Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią PAN w Krakowie (nr 41/07) oraz Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie (nr 11.11.100.238 i nr 11.11.160.112)

LITERATURA

- Cavalcante P.M.T., Dondi M., Ercolani G., Guarini G., Melandri C., Raimondo M., Rocha e Almendra E., 2004 – The influence of microstructure on the performance of white porcelain stoneware. *Ceramics International* (30), 953–963. Elsevier Ltd.
- Lewicka E., Podgębniak T., Rogowska M., Wyszomirski P., 2006 – Surowiec skaleniowy ze Sławniowic do produkcji płytek gres porcellanato. *Ceramika/Ceramics* 96, 329–335.
- Lewicka E., Wyszomirski P., 2005 – Czy istnieją możliwości powiększenia bazy zasobowej surowców skaleniowych w Polsce? *Gosp. Sur. Min.* 21, z. spec. 1, 135–148.
- Ociepa Z., 1994 – Ocena porównawcza odpadów granitowych jako surowców do produkcji koncentratów skaleniowych. *Gosp. Sur. Min.* 10, z. 3, 399–413.
- Ociepa Z., 1991 – Określenie warunków otrzymywania wysokojakościowych koncentratów skaleniowych z granitu „Karpniki”. *Gosp. Sur. Min.* 7, z. 3, 867–885.
- Ociepa Z., Ślósarczyk A., Dzierżak A., 1992 – Ocena przydatności skaleni z granitu Karpniki na potrzeby ceramiki szlachetnej. *Gosp. Sur. Min.* 8, z. 2, 239–252.

EWA LEWICKA, ZOFIA OCIEPA, PIOTR WYSZOMIRSKI

POSSIBILITIES OF BENEFICIATION OF THE FELDSPAR-QUARTZ ROCK FROM SŁAWNIOWICE NEAR NYSA IN THE LIGHT OF SO-FAR RESEARCH

Key words

Feldspar-quartz mineral from Sławniowice, beneficiation, possible applications

Abstract

The subject of the research was partly weathered leucogranite occurring as an accompanying rock in the marble quarry of Sławniowice. The paper presents the results of the raw material processing through magnetic separation and froth flotation, as well as possible branches of ceramics, in which the products of beneficiation could be utilized. After desliming and two-stage magnetic separation the content of colouring oxides ($\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$) was reduced from 0,54% to 0,23%. In a further process, in which feldspars and quartz were separated by froth flotation, the content of alkalis in flotation concentrate increased to almost 11%, with alkalis ratio ca. 1,1, while the content of Fe_2O_3 and TiO_2 were lowered to ca. 0,2% and 0,045%, respectively. According to the Polish standard BN-83/6714-01, the obtained feldspar concentrate could be classified as feldspar-quartz flour of variety I grade 1. Despite high content of alkalis, the utilization of examined raw material in the production of sanitary ware by the fast firing method or manufacturing of china is doubtful due to high content of colouring oxides as well as significant costs of the rock processing to obtain product of suitable quality. In the light of research previously carried on, the best and the most effective way of utilisation of the feldspar-quartz rock from Sławniowice is the production of ceramic tiles, as the raw material parameters – even after simple grinding and homogenization – are adequate to the tile industry standards.