

IWONA KOSK*

**Kompleksowe zagospodarowanie odpadowych surowców
chalcedonitowych z osadników kopalni Inowłódz
w ochronie środowiska
oraz w przemyśle materiałów budowlanych**

Wprowadzenie

Głównym założeniem artykułu jest omówienie wyników badań nad nowymi kierunkami zastosowania odpadowych, drobnych frakcji chalcedonitów z osadników w technologiach przemysłowych. Podstawowym kierunkiem wykorzystania chalcedonitu ze złoża Teofilów w Inowłodzu są aplikacje związane z ochroną środowiska, ze szczególnym uwzględnieniem oczyszczania wody pitnej oraz ścieków. Produkcja ściśle wyselekcjonowanych frakcji kruszyw filtracyjnych, częściowo wykorzystywanych także w ogrodnictwie, jest najlepszym kierunkiem zagospodarowania tego unikatowego w kraju surowca (Min. Środ. 2004) Pomysłodawcą tego kierunku wykorzystania chalcedonitu i autorem patentu na „Materiał filtracyjny” jest OMMB (dawniej IMMB) w Krakowie, obecnie należący do warszawskiego Instytutu Szkła, Ceramiki, Materiałów Ogniotrwałych i Budowlanych (Opis patentowy nr 166564, 1995). Właściwości filtracyjne chalcedonitu były przedmiotem badań IMMB w modelowej stacji pospiesznych filtrów kontaktowych, oczyszczających wodę pitną, gdzie początkowo wprowadzano chalcedonit zamiast antracytu, który stanowił próbkę porównawczą w przeprowadzonych uprzednio badaniach sorpcyjnych. W filtrach pospiesznych oczyszczających wodę pitną najczęściej stosuje się kilkucentymetrową warstwę węgla antracytowego lub innego rodzaju węgla aktywnego. W procesach filtracji używa się

* Dr inż., Instytut Szkła, Ceramiki, Materiałów Ogniotrwałych i Budowlanych w Warszawie, Oddział Mineralnych Materiałów Budowlanych w Krakowie, Kraków; e-mail: ikosk@immb.com.pl

różnych odmian filtrów węglowych produkowanych z naturalnych węgla kamiennych lub brunatnych oraz antracytów. Są one w specjalny sposób aktywowane, głównie w celu rozwinięcia ich powierzchni sorpcyjnej. Wadą tych produktów jest pylistość, która utrudnia utrzymanie warstwy węglowej w filtrze podczas płukania (Kosk, Pabis, Tchórzewska 1991; Kosk, Ratajczak 2000; Kosk 2003, 2008).

Odpadowe frakcje chalcedonitowe zgromadzone w osadnikach są zwyczajowo nazywane piaskami chalcedonitowymi, choć są to w istocie frakcje rozdrobnione w procesach przeróbki chalcedonitu do wymiarów ziarn ≤ 2 mm. W ubiegłych latach przeprowadzono próby ich wykorzystywania w różnych technologiach przemysłowych, m.in. do produkcji materiałów ogniotrwałych, ceramicznych oraz syntetycznego wollastonitu (Drożdż 1970; Chmielecki 1986; Opis patentowy 133244, 1986; Puff, Dziubak, Jehn-Olszewski 1997; Sałaciński, Puff 2003). „Teofilów” jest jedynym złożem chalcedonitów o znaczących zasobach eksploatowanym w Polsce. W ubiegłych latach w Inowłodzu wytwarzano głównie płukane, niskiej jakości kruszywa drogowe na podbudowy dróg lokalnych (Raport Końcowy 1997; Projekt celowy nr 7 7668 C/1969). W OMMB stwierdzono, że odpady przerobcze charakteryzuje wysoka zawartość SiO_2 , mała ilość zanieczyszczeń, a w składzie mineralnym dominuje chalcedon (tab. 1–2). Szacuje się, że obecnie w osadnikach kopalni zgromadzono ponad 1,2 mln m^3 odpadów chalcedonitowych i ilość ich wzrasta systematycznie.

Opracowanie receptury tworzywa z chalcedonitu podjęto, aby uzyskać materiał o właściwościach zbliżonych do naturalnego perlitu. W oparciu o wyniki badań laboratoryjnych i prób w skali półtechnicznej opracowano recepturę tworzywa perlitopodobnego z chalcedonitu i uzyskano patent pt: „Tworzywo perlitowe”, nr PL 346448 na (Kosk 2000). Przeprowadzono też próbę produkcyjną uzyskania tworzywa perlitopodobnego w skali technicznej, w zakładzie doświadczalnym IMMB. Wykonano badania sorpcyjne otrzymanego materiału w porównaniu m.in. z węglem antracytowym powszechnie stosowanym w procesach filtracji. Całkowita objętość porów – V_c ma kluczowe znaczenie w procesach filtracji. Okazało się, że tworzywo wytworzone według receptury IMMB ma znacznie większą, prawie sześciokrotnie większą, całkowitą objętość porów ($V_c = 0,064 \text{ cm}^3/\text{g}$) w porównaniu z węglem antracytowym ($V_c = 0,011 \text{ cm}^3/\text{g}$). Przeprowadzono również prace nad wykorzystaniem odpadowych frakcji chalcedonitowych z osadników w recepturze tworzywa. Do wytworzenia doświadczalnej partii tak zmodyfikowanego tworzywa wytypowano jeden z nowo opracowanych zestawów surowcowych, który po zgranulowaniu i wysuszeniu wypalono w małym piecu obrotowym. Wykonano badania właściwości fizycznych wytworzonego materiału, m.in. oznaczono gęstość pozorną oraz sumaryczną ilość porów (tab. 4, 5, 7). Parametry te pozwoliły na przeprowadzenie charakterystyki podstawowych właściwości tworzywa oraz wstępne określenie jego przydatności jako materiału filtracyjnego. Skład chemiczny zmodyfikowanego tworzywa jest porównywalny ze składem chemicznym naturalnych perlitów (tab. 3, 6). Perlity są skałami wulkanicznymi, które nie występują w Polsce. Są dobrym materiałem filtracyjnym i izolacyjnym.

Przedmiotem badań prezentowanych w niniejszym artykule były głównie drobnoziarniste frakcje, powstające w wyniku procesów przeróbki surowca z kopalni Inowłódz (Raport Końcowy 1997; Projekt celowy nr 7 7668 C/1969; Kosk, Ratajczak 2000; Kosk 2005, 2007). Przedstawiono też możliwość wykorzystania piaskowej frakcji odpadów chalcedonitowych z osadników w kopalni Inowłódz w przemyśle materiałów budowlanych, zwłaszcza w przemyśle cementowym jako surowca krzemonośnego do korekcji zestawu surowcowego do produkcji klinkieru portlandzkiego (Garbacik 2005a i b; Kosk 2005, 2007). Duże rozdrobnienie frakcji z osadników, przewaga chalcedonu w składzie mineralnym oraz wysoka zawartość SiO_2 stwarzały przesłankę, że materiał ten będzie przydatny jako dodatek pucolanowy do cementów (Garbacik 2005a).

1. Charakterystyka mineralogiczno-chemiczna odpadowych frakcji chalcedonitowych zgromadzonych w osadniku kopalni Inowłódz

Oznaczono skład mineralny i chemiczny prób materiału zgromadzonego w jednym z osadników odpadów przerobczych w Inowłodzu (Kosk 2005, 2007). Wyniki tych badań przedstawiono w tabelach 1 i 2. Porównanie składu chemicznego i właściwości przykładowych substancji pomocniczych stosowanych w procesach filtracji z właściwościami odpadów chalcedonitowych i chalcedonitem ze złoża przedstawiono w tabeli 3.

TABELA 1

Skład mineralny odpadowych frakcji chalcedonitowych z osadnika kopalni Inowłódz

TABLE 1

Mineral composition of chalcedonite waste fractions from mine Inowłódz clarifiers

Składniki mineralne (na podstawie ilościowej analizy mikroskopowej)	Odpadowe frakcje chalcedonitowe z osadnika /numer próbki [% obj.]			
	1	3	8	9
Suma minerałów autigenicznych: – chalcedon (kryptokrystaliczny, mikrokrystaliczny) – kwarc autigeniczny	87,1	88,6	81,6	86,0
Kwarc terygeniczny	12,6	11,3	14,6	3,6
Suma minerałów grupy SiO_2	99,7	99,9	96,2	89,6
Skalenie	0,3	–	1,7	1,0
Miki	–	+	+	0,9
Minerały ciężkie	–	+	0,1	+
Okrucy skał ilastych	–	–	2,0	8,5

+ – składnik występuje w ilości poniżej 0,1% obj.

– – składnika nie stwierdzono.

TABELA 2

Skład chemiczny odpadowych frakcji chalcedonitowych z osadnika kopalni Inowłódz

TABLE 2

Chemical composition of chalcedonite waste fractions from mine Inowłódz clarifiers

Numer próbki odpadowej frakcji chalcedonitowej z osadnika	Zawartość składnika [% wag.]							
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O + K ₂ O	str. praż.	wilgotność [%]*
1	95,77	1,47	0,21	0,44	0,10	0,33	1,60	1,60
3	93,38	2,54	0,75	1,63	0,17	0,62	1,88	22,01
8	84,11	6,74	3,11	1,38	0,35	1,02	3,12	31,42
9	77,82	11,63	2,2	1,09	0,53	1,38	4,83	29,75

* Wilgotność oznaczona w temperaturze 105°C.

TABELA 3

Porównanie składu chemicznego i właściwości chalcedonitów ze złoża Teofilów oraz niektórych naturalnych tzw. substancji pomocniczych używanych w procesach filtracji, tj. perlitu, diatomitu

TABLE 3

Comparison of chemical composition and physical properties chalcedonite from deposit Teofilów with natural auxiliary filtering substances like perlite and diatomite

Właściwości/ surowiec	Diatomit naturalny*	Perlit naturalny*	Chalcedonit
Barwa	jasnoszara	biała	jasnoszara, niebieskawa
SiO ₂ [%]	85,10–85,80	74,70	94,35–95,60
Al ₂ O ₃ [%]	3,80	13,20	1,56–2,70
Fe ₂ O ₃ [%]	1,20–1,50	0,67	0,36–0,25
TiO ₂ [%]	0,20	0,10	–
CaO [%]	0,50–0,60	0,83	1,20–0,90
MgO [%]	0,60	0,03	0,33–0,06
Na ₂ O + K ₂ O [%]	1,00 –1,10	9,48	0,22–0,27
Domieszki rozpuszczalne w H ₂ O [%]	0,15–0,40	0,15–0,45	–
Woda związana [%]	4,00	–	–
Strata prażenia [%]	3,00–3,60	1,0	1,47–1,88
Powierzchnia właściwa [m ² /g]	12–40	–	3,16–3,43
pH ekstraktu wodnego	6,00–8,00	6,20–8,00	–

* Właściwości surowców podane w specyfikacji handlowej produktu.

Należy zaznaczyć, że standardowo wykonane dyfraktogramy rentgenowskie chalcedonitów nie wykazują obecności chalcedonu w próbkach, lecz wyłącznie kwarc. Aby rentgenograficznie zidentyfikować bezpostaciowe i skrytokrystaliczne formy krzemionki, niezbędne jest wyliczenie wskaźników określających stopień uporządkowania struktury minerałów grupy SiO₂. Metodę obliczania tego wskaźnika opracowali K.J.Murata i M.B.II Norman w 1976 roku. Zdaniem tych autorów o obecności chalcedonu w analizowanych utworach świadczy wartość wskaźnika mniejsza od 6. W ubiegłych latach wykonano ponad 100 rentgenogramów próbek chalcedonitów w zakresie kątowym $2\theta = 66-71^\circ$, pobranych ze złoża Teofilów i odpadów z osadników w Inowłodzu (Kosk, Pabis, Tchórzewska 1991, 1995; Kosk 2005, 2007, 2008). W pomiarach jako wzorca użyto kwarcu brazylijskiego, a następnie wyliczono indeks CI, tj. rentgenograficzny wskaźnik stopnia wykrystalizowania minerałów grupy SiO₂. We wszystkich próbkach chalcedonitów i odpadów wartość tego wskaźnika wahała się od 1,0 do 4,8. Na podstawie wartości CI można stwierdzić, że zarówno w chalcedonitach ze złoża jak i we frakcjach odpadowych z osadników przeważa chalcedon, któremu towarzyszą inne formy krzemionki autigenicznej.

2. Analiza wyników badań fizyczno-chemicznych tworzywa perlitopodobnego

Badania fizyczne tworzywa perlitopodobnego wytworzonego zgodnie z recepturą określoną w patencie IMMB wykonano zgodnie z wymaganiami obowiązujących norm. Wyniki badań fizycznych podstawowych frakcji granul tworzywa z partii doświadczalnej: 2–5 mm, 5–8 mm, 8–10 mm podano w tabelach 4–5 (Kosk 2000, 2004; Kosk, Sarnecki 2004).

Skład chemiczny tworzywa perlitopodobnego przedstawiono w tabeli 6. Tworzywo zawiera więcej SiO₂ oraz mniej alkaliów i Al₂O₃ niż naturalny perlit ekspandowany. Większe ilości alkaliów w zestawie surowcowym mogłyby powodować zakłócenia w procesie wypalania, tj. klejenie się materiału do wymurówki, co groziłoby zniszczeniem wykładziny pieca.

TABELA 4

Oznaczenia gęstości frakcji tworzywa perlitopodobnego

TABLE 4

Designation of mass density in perlite-like material fractions

Frakcja granul tworzywa [mm]	Gęstość objętościowa ziarn w tworzywie [g/cm ³]	Gęstość objętościowa ziarn nasyconych wodą w tworzywie [g/cm ³]	Gęstość nasypowa w stanie luźnym [g/cm ³]	Gęstość właściwa [g/cm ³]
2–5	1,58	1,87	0,981	śr. 2,31
5–8	1,64	1,83	0,962	
8–10	1,61	1,79	0,966	

TABELA 5

Właściwości fizyczne frakcji tworzywa perlitopodobnego

TABLE 5

Physical properties in fractions of perlite-like material

Frakcja granul tworzywa [mm]	Porowatość całkowita [%]	Nasiąkliwość [%] (wartości średnie)	Jamistość* w stanie luźnym [%]	Wskaźnik jamistości** w stanie luźnym	Odporność na miażdżenie [kG/cm ²]
2-5	31,6	20,3	37,9	0,524	50,2
5-8	29,0	20,2	41,3	0,454	46,6
8-10	30,3	18,7	40,0	0,460	40,6

* Jamistość – jest to gęstość nasypowa w stanie luźnym podzielona przez gęstość objętościową ziarn w tworzywie.

** Wskaźnik jamistości = $1 - [\text{gęstość nasypowa/s (czyli gęstość pozorna kruszywa powierzchniowo suchego)} \times \text{gęstość wody}]$ (Neville 2000).

TABELA 6

Porównanie składu chemicznego dwóch partii tworzywa perlitopodobnego oraz naturalnego diatomitu i perlitu – ekspandowanych

TABLE 6

Comparison of chemical compositions of two parts of perlite-like material, also natural diatomite and perlite – expanded

Składnik [%wag.]	Tworzywo perlitopodobne I*	Tworzywo perlitopodobne II**	Diatomit prażony		Perlit ekspandowany***
			bez dodatków	z topnikiem	
SiO ₂	78,9	78,87	91,00	89,10–89,60	72,60–74,84
Al ₂ O ₃	6,87	9,59	4,10	4,00	13,37–13,64
Fe ₂ O ₃	2,42	3,86	1,30–1,60	1,50–1,60	0,54–0,97
CaO	–	0,83	0,20	0,20	0,45–0,97
MgO	1,64	0,78	0,50–0,60	0,500–00,60	0,20–0,26
Na ₂ O + K ₂ O	3,97	3,01	1,0–1,1	3,3–3,7	7,72–8,14
MnO	0,67	0,025	0,60	0,60	n.o.
TiO ₂	–	0,50	0,40–0,50	0,20	0,02–0,05
SO ₃	nb.	0,16	nb.	nb.	nb.
Strata prażenia	5,29	3,07	0,40–0,50	0,20	2,00–5,00

* Tworzywo perlitowe I wytworzone w IMMB w skali laboratoryjnej i półtechnicznej (z chalcedonitu ze złoża) pod koniec lat dziewięćdziesiątych.

** Tworzywo perlitowe II wytworzone w IMMB w skali laboratoryjnej i półtechnicznej (z odpadowych frakcji chalcedonitowych z osadnika).

*** Perlit ekspandowany ze złoża Aragats (Armenia). Armeński perlit w stanie surowym charakteryzują: gęstość właściwa około 2,3 g/cm³, nasiąkliwość wahająca się od 3 do 10% oraz porowatość od 8 do 36%.

nb. – nie badano.

2.1. Wyniki badań porozymetrycznych próbek tworzywa z partii wytworzonej w skali półtechnicznej

Badania całkowitej objętości porów próbek tworzywa perlitopodobnego wykonano na porozymetrze rtęciowym Mercury Pressure Porosimeter 200 Series. Zmierzono objętość rtęci która penetruje pory próbki (Kosk, Ratajczak 2000). Zależność ta, przedstawiona w formie wykresu, jest pochodną ciśnienia rtęci. Pomiar charakteryzowały następujące parametry: powierzchnia oddziaływania ciśnienia rtęci = 0,0048 N/cm², kąt zwilżania $\theta = 140^\circ$ odpowiada promieniowi $R = 75\ 000 \text{ \AA}/P$. Pory większe od 75 000 Å (tj. 7500 nm) muszą być zmierzone innymi metodami. Zależność pomiędzy wielkością porów a ciśnieniem słupa rtęci wyraża następujące równanie

$$pr = 2\delta \cos \theta$$

gdzie:

- r – promień porów,
- δ – ciśnienie rtęci,
- θ – kąt zwilżania,
- p – ciśnienie przyłożone.

Do badań na porozymetrze rtęciowym pobrano po jednej lub dwie uśrednione próbki z każdej klasy ziarnowej wytworzonego tworzywa. W tabeli 7 przedstawiono wyniki pomiarów ich całkowitej objętości porów.

Stwierdzono, że rozkłady wielkości porów w próbkach tworzywa perlitowego są dość zbliżone we wszystkich klasach ziarnowych. Na rysunkach 1 i 2 przedstawiono przykładowo rozkłady całkowitej wielkości porów oraz różniczkowego rozkładu wielkości porów w próbce A2 (2–5 mm).

Tabela 8 zawiera porównanie wyników oznaczeń całkowitej objętości porów wykonanych dla próbek: węgla (antracytowego i aktywnego), tworzywa perlitowego, kruszywa chalcedonitowego o uziarnieniu 2–3 mm oraz próbek tworzywa wytworzonego w warunkach laboratoryjnych i przemysłowych.

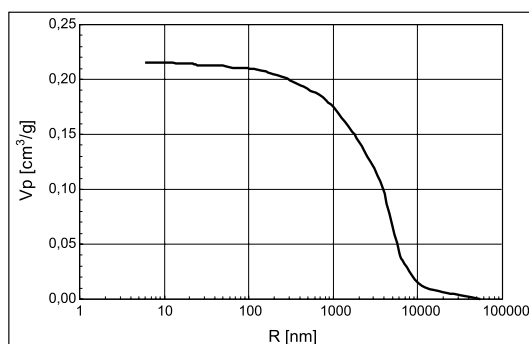
TABELA 7

Całkowita objętość porów w próbkach tworzywa perlitopodobnego II, reprezentujących różne klasy ziarnowe

TABLE 7

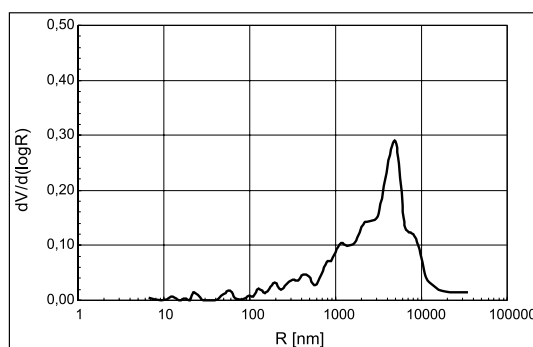
Total pore volume in samples of perlite-like material II representing different fractions

Oznaczenie próbki tworzywa (przedział uziarnienia w mm)	Całkowita objętość porów w próbce V_c [cm ³ /g]
Próbka A1, A2 (2–5 mm)	0,2042; 0,2156
Próbka B1, B2 (5–8 mm)	0,1850; 0,1957
Próbka C1, C2 (8–10 mm)	0,1957; 0,1955



Rys. 1. Rozkład wielkości porów w próbce A2 (2–5 mm) – $V_c = 0,2156$

Fig. 1. Distribution of pore size in sample A2 (2–5 mm) – $V_c = 0,2156$



Rys. 2. Różniczkowy rozkład wielkości porów A2 (2–5 mm)

Fig. 2. Differential distribution of pore size in sample A 1 (2–5 mm)

Analizując wyniki przedstawione w tabelach 7 i 8 oraz na rysunkach 1–2 można zauważyć, że:

- większość średnic porów w próbkach tworzywa perlitowego mieści się w przedziale od 1000 do 10 000 nm. Takie średnice porów są charakterystyczne dla adsorbentów makroporowatych;
- w tworzywie perlitowym uzyskanym w skali przemysłowej, całkowita objętość porów (oznaczona w funkcji ich promienia) jest większa niż w próbkach laboratoryjnych, z uwagi na inne warunki przeprowadzenia procesu wypalania. Cyrkulacja gazów w piecu pozwoliła na bardziej efektywny przebieg reakcji i zwiększenie porowatości materiału;
- węgiel antracytowy, stosowany przemysłowo jako adsorbent w procesach filtracji wody pitnej, ma znacznie mniejsze wartości całkowitej objętości porów w próbce, natomiast w węglach aktywnych całkowita objętość porów V_c jest znacznie większa. Wartość V_c jest uzależniona od rodzaju węgla oraz metody otrzymywania węgla aktywnego. Stosowane w procesach filtracji węgle aktywne są na ogół bardzo roz-

TABELA 8

Porównanie całkowitej objętości porów w próbkach porównawczych sorbentów węglowych z objętościami porów w próbkach tworzywa perlitowego

TABLE 8

Comparison total pore volume in comparative samples of coal adsorbents with pore volume in perlite-like material

Opis próbki	Całkowita objętość porów w próbce V_c [cm ³ /g]
Węgiel antracytowy stosowany w przemysłowych filtrach wody pitnej – próba porównawcza	0,0110
Węgla aktywne (z węgla kamiennego)*	0,6000–1,1230
Kruszywo chalcedonitowe o uziarnieniu 2–3 mm	0,0410
Tworzywo perlitowe z chalcedonitu I** – pierwsza próbka laboratoryjna	0,0640
Tworzywo perlitowe II*** z odpadowych frakcji chalcedonitowych – próbki laboratoryjne	0,1815–0,1853; 0,1946
Tworzywo perlitowe II*** z odpadowych frakcji chalcedonitowych – próbki przemysłowe	od 0,1850 do 0,2156 (zależnie od frakcji granul tworzywa)

* Całkowita objętość porów jest zależna od uziarnienia sorbentu, rodzaju węgla oraz metody otrzymywania węgla aktywnego.

** Tworzywo perlitopodobne I wytworzone w IMMB w skali laboratoryjnej i półtechnicznej (z chalcedonitu ze złoża) pod koniec lat dziewięćdziesiątych.

*** Tworzywo perlitopodobne II wytworzone w IMMB w skali laboratoryjnej i półtechnicznej (z odpadowych frakcji chalcedonitowych z osadnika).

drobnione (pyliste) i w związku z tym wykazują bardzo dużą powierzchnię właściwą BET. Tworzywo perlitowe nie ma tak silnie rozwiniętej powierzchni właściwej, ale powinno posiadać zdolność (tak jak chalcedonit) usuwania mikroorganizmów z wody przepuszczanej przez filtr chalcedonitowy.

3. Wykorzystanie odpadowych frakcji chalcedonitowych z osadników w przemyśle cementowym

W pierwszej fazie prac związanych z oceną możliwości zagospodarowania odpadowych frakcji chalcedonitowych w przemyśle materiałów budowlanych opróbowano osadnik nr 2 w kopalni Inowłódz (Garbacik 2005a, b; Kosk 2005). Pobrano 10 próbek jednostkowych materiału z różnych partii osadnika. Skład mineralny i chemiczny niektórych z nich podano w tabelach 1 i 2. Do dalszych badań, tj. tzw. zdolności do klinkieryzacji, wytypowano dwie próbki 1 i 9. Próbka 1 zawierała najwięcej SiO₂, natomiast próbkę 9 charakteryzował duży (jak na warunki złoża Teofilów) udział minerałów ilastych i wysoka zawartość Al₂O₃. Skład ziarnowy próbek podano w tabeli 9. Należy podkreślić, że różnice w składzie chemicznym

TABELA 9

Uziarnienie próbek odpadowych frakcji chalcedonitowych z osadnika nr 2

TABLE 9

Samples grain – size distribution of chalcedonite waste fractions from mine clarifier no 2

Symbol próbki chalcedonitu z osadnika	Pozostałość na sicie [% wag.]			Zawartość ziarn drobnych poniżej 45 µm [%]
	45 µm	90 µm	200 µm	
1	92,7	78,6	34,6	7,3
9	3,0	2,3	0,1	97,0

i fazowym pobranych próbek odpadowych frakcji chalcedonitowych są związane z granulacją materiału. Najgrubsza frakcja ziarnowa stanowi tzw. czysty piasek chalcedonitowy, natomiast próbki zailone są drobnoziarniste (tab. 9). Rozdrobnienie materiału jest bardzo ważne w świetle reaktywności surowca w procesie spiekania. Udział grubych ziarn surowca pogarsza reaktywność, a duża miąższość materiału poprawia spiekalność (Garbacik 2005).

Badano możliwości wykorzystania odpadowych frakcji chalcedonitowych w przemyśle cementowym jako surowca krzemonośnego do korekcji zestawu surowcowego do produkcji klinkieru portlandzkiego. Do badań technologicznych używano próbek 1, 9 (tab. 1) zmieszanych do granulacji 20, 45 i 125 µm. Oceniono zdolności do klinkieryzacji trzech zestawów surowcowych dla różnych rodzajów surowca krzemonośnego (Garbacik 2005b).

3.1. Składniki zestawów surowcowych do badań

Do przygotowania zestawów wykorzystano podstawowe surowce stosowane w cementowni do produkcji klinkieru. Skład chemiczny surowców wykorzystanych jako składniki zestawów surowcowych do produkcji klinkieru podano w tabeli 10.

W tabeli 11 wymieniono zestawy surowcowe do produkcji klinkieru poddane badaniom zdolności do klinkieryzacji.

Badania zestawów do produkcji klinkieru uwzględniały:

- zastosowanie odpadowego piasku chalcedonitowego o dużej zawartości SiO_2 (powyżej 95% wag.) jako dodatku korygującego zawartość krzemionki oraz
- zastosowanie odpadowego piasku chalcedonitowego o dużej zawartości Al_2O_3 (tj. ponad 11% wag.) w minerałach ilastych jako składnika glinokrzemianowego zastępującego żużel i/lub antropogeniczny surowiec ilasty z Bełchatowa.

Wszystkie zestawy surowcowe do produkcji klinkieru przygotowane do badań miały ten sam skład chemiczny (tab. 2). Obliczenia udziału poszczególnych składników w zestawach surowcowych wykonano zakładając wartości modułów wymienione niżej oraz absorpcję popiołu ze spalania węgla równą 2,00%.

- moduł nasycenia wapnem LSF – 96,5,
- moduł krzemianowy MK – 2,55,
- moduł glinowy MG – 1,95.

TABELA 10

Skład chemiczny surowców wykorzystanych do zestawów

TABLE 10

Chemical composition of raw materials used for make raw material sets

Rodzaj surowca	Skład chemiczny [% wag.]					
	SiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	str. praż.
Surowce podstawowe						
Wapień = surowiec wysoki*	5,55	49,69	0,80	1,95	0,80	39,97
Żużel wielkopiecowy granulowany = surowiec niski glinokrzemianowy	38,38	43,10	7,27	8,23	1,52	0,98
Pył żelazonośny = surowiec korygujący żelazonośny	7,40	8,06	1,84	2,80	74,94	3,45
Popiół krzemionkowy V**	51,6	4,11	2,21	28,06	8,42	1,51
Alternatywne surowce glinokrzemianowe i krzemonośne						
Surowiec ilasty Bełchatów	69,95	1,35	1,81	16,00	4,19	6,51
Piasek chalcedonitowy 9***	77,82	1,09	0,53	11,71	2,20	4,93
Piasek chalcedonitowy 1***	95,77	0,44	0,10	1,60	0,21	1,60
Piasek budowlany	97,00	0,00	0,60	1,70	0,59	0,17

* Mianem *surowiec wysoki* określa się wapień o zawartości CaO > 48% wag.

** V oznacza rodzaj dodatku w cemencie, tj. popiół lotny.

*** Określenie to oznacza drobną frakcję odpadową chalcedonitową z osadnika.

TABELA 11

Składniki zestawów surowcowych do produkcji klinkieru

TABLE 11

Components for raw material sets for clinker manufacturing

Symbol zestawu	Składniki zestawu
1	Wapień, żużel wielkopiecowy granulowany (jako surowiec glinokrzemianowy) pył żelazonośny
2	Wapień, surowiec ilasty Bełchatów (jako surowiec glinokrzemianowy), piasek zwykły* (do korekcji MK), pył żelazonośny
3	Wapień, piasek chalcedonitowy 9 ¹ , popiół krzemionkowy V ² , pył żelazonośny
3A	Wapień, piasek chalcedonitowy 1 ³ , popiół krzemionkowy V, pył żelazonośny

* Piasek budowlany – np. z nadkładu, rzeczny lub pochodzenia glacialnego.

¹ Frakcja odpadowa chalcedonitowa o dużym udziale Al₂O₃ i minerałów ilastych.² V oznacza rodzaj dodatku w cemencie, tj. popiół lotny.³ Frakcja odpadowa chalcedonitowa o wysokiej zawartości SiO₂ i niewielkim udziale minerałów ilastych.

3.2. Omówienie wyników badań zestawów surowcowych

Zdolność do klinkieryzacji zestawów surowcowych, w tym z odpadami chalcedonitowymi z osadnika, oceniano na podstawie wskaźników wyznaczonych metodami Musikasa i Fundala. Metoda Musikasa polega na oznaczeniu zawartości wolnego tlenku wapniowego w procesach prażenia zestawu surowcowego, w temperaturach od 1000 do 1450 °C (Blais, Musikas, Triedrez 1971).

W metodzie Fundala miarą reaktywności zestawu surowcowego jest zawartość wolnego wapna w zestawie, po wygrzewaniu w temperaturze 1400°C przez 30 minut, obliczona według wzoru podanego niżej.

Pierwsza z metod łączy zdolność do klinkieryzacji zmielonego zestawu surowcowego tzw. mąki surowcowej z wartościami LSF i modułu krzemianowego MK zestawu. Drugim ważnym czynnikiem jest zawartość ziarn grubych w zestawie: kalcytu, kwarcu i żużla.

Spiekalność według Musikasa oblicza się według wzoru:

$$S = \frac{600}{C_0 + 2C_1 + 2C_2 + 3C_3 + 4C_4 + 4C_5 + 2C_6}$$

gdzie:

$C_0, C_1, C_2, C_3, C_4, C_5, C_6$ – zawartość wolnego CaO w próbkach prażonych odpowiednio w temperaturze 1000, 1100, 1200, 1300, 1350, 1400 i 1450°C przez 20 min.

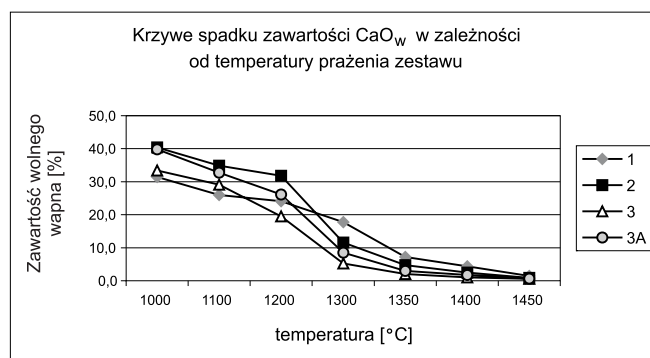
W metodzie Fundala reaktywność zestawu surowcowego jest wyrażona zawartością wolnego wapna, w zestawie po wygrzewaniu w temperaturze 1400°C przez 30 minut i oblicza się ją według wzoru (Fundal 1989):

$$C_{1400^\circ\text{C}}^{30\text{ min}} = 0,33 (LSF + 5,1 MK - 107) + 0,93 Q_{44} + 0,56C_{125} + 0,2A_q + 0,33 \text{ żużel}_{63}$$

gdzie:

- Q_{44} – zawartość ziarn kwarcu o uziarnieniu powyżej 44 μm w mące surowcowej,
- A_q – różnica pomiędzy całkowitą zawartością grubych ziarn w części nierozpuszczalnej w kwasie a zawartością grubych ziarn kwarcu większych od 44 μm,
- C_{125} – zawartość grubych ziarn kalcytu powyżej 125 μm w mące surowcowej,
- żużel_{63} – zawartość ziarn żużla większych od 63 μm.

Wyższa wartość współczynnika S oznacza lepszą spiekalność zestawu. Zmianę zawartości CaO_w w badanych zestawach surowcowych przedstawia rysunek 3. W tabeli 12 zestawiono wyniki oznaczeń wiązania wolnego wapna niezwiązanego w procesie klinkieryzacji



Rys. 3. Krzywe spadku zawartości CaO_w w procesie klinkeryzacji mąki surowcowej określone metodą Musikasa (CaO_w – CaO nie związane w klinkierze po prażeniu)

Fig. 3. Decrease curve of free lime contents in clinkering process of raw material flour by Musikas method

TABELA 12

Wiązanie wapna w procesie klinkeryzacji mąki surowcowej według Musikasa

TABLE 12

Free lime setting in clinkering process raw material flour by Musikas

Zestaw surowcowy	Temperatura prażenia [°C]							Wskaźnik Musikasa S	Reaktywność mąki surowcowej
	1000	1100	1200	1300	1350	1400	1450		
	Zawartość wolnego wapna – CaO_w * [% wag.]								
1	31,47	25,99	24,06	17,78	7,18	4,37	1,47	2,56	słaba
2	40,39	34,87	31,84	11,59	4,74	2,47	0,87	2,51	słaba
3	33,4	29,09	19,47	5,25	2,04	0,99	0,59	3,74	bardzo dobra
3A	39,8	32,78	26,12	8,55	3,01	1,77	0,63	2,94	umiarkowana

* CaO_w – tlenek wapna nie związany w klinkierze po prażeniu.

zestawów surowcowych oraz obliczony wskaźnik Musikasa. Reaktywność według Musikasa dotyczy następujących przedziałów wartości S: $> 4,2$ = doskonała; $3,7-4,2$ = bardzo dobra; $2,7-3,2$ = umiarkowana; $2,3-2,7$ = słaba oraz $< 2,3$ = bardzo słaba.

Wskaźniki spiekalności zestawów surowcowych określone według Fundala, podano w tabeli 13.

Stwierdzono poprawę spiekalności zestawu zawierającego odpadowe frakcje chalcodonitowe z osadnika, w porównaniu z zestawami surowcowymi do produkcji klinkieru z udziałem żużla i antropogenicznego surowca ilastego „Bełchatów”. Może to być związane z obniżeniem zużycia ciepła niezbędnego do przeprowadzenia procesu klinkeryzacji i wytworzonego klinkieru portlandzkiego przy zużyciu zaledwie 250–300 J/kg klinkieru.

Wskaźnik spiekalności zestawów surowcowych Fundala

Fundal index of sinterability raw material sets

Zestaw surowcowy	Zawartość składnika w zestawie surowcowym [% mas.]				Wskaźnik spiekalności Fundala $C_{1400^{\circ}\text{C}}^{30\text{ min}}$
	C_{125}	Q_{45}	A_q	żużel ₆₃	
1	2,48	1,08	0,196	12,61	7,42
2	2,93	4,12	1,24	brak	6,55
3	2,49	1,73	0,28	brak	2,89
3A	2,46	3,31	0,96	brak	5,48

W tabeli 14 porównano wskaźniki Musikasa i Fundala dla badanych zestawów surowcowych do produkcji klinkieru z różnym udziałem alternatywnych surowców glinokrzemianowych i krzemonośnych.

Podsumowanie i wnioski

Odpadowe frakcje chalcedonitów zgromadzone w osadnikach kopalni Inowłódz są wartościowym surowcem antropogenicznym, o dużej zawartości minerałów grupy SiO_2 , wahającej się od 89,6 do 99,7% obj. Głównym minerałem zidentyfikowanym w badaniach mikroskopowych jest chalcedon, któremu towarzyszy kwarc autigeniczny, co jest bardzo korzystną cechą tego surowca z punktu widzenia technologii cementu. Wykorzystanie frakcji chalcedonitowych z osadnika do produkcji tworzywa perlitowego i w przemyśle materiałów budowlanych pozwoli na odzyskanie materiału z osadników, a tym samym bardziej racjonalne wykorzystanie unikatowego surowca – chalcedonitu.

Z punktu widzenia ochrony środowiska niepowiększanie powierzchni terenu degradowanego działalnością zakładu przerobczego kopalni Inowłódz jest bardzo istotne. Opróżnianie istniejących osadników pozwoli na ich ponowne napełnianie.

Stwierdzone i potwierdzone doświadczalnie w stacjach filtrów wody szczególne właściwości sorpcyjne chalcedonitów wykorzystywanych jako podstawowe wypełnienie filtra (a nie tylko jako warstwy, w miejsce węgla antracytowego) powinny być zachowane w tworzywie perlitowym. Tworzywo to w formie granul, wyprodukowane w OMMB, w porównaniu z węglem antracytowym stosowanym w przemysłowych filtrach wody pitnej, charakteryzuje znacznie większa całkowita objętość porów. Jest ona jednym z mierników zdolności filtracyjnej materiału. Pełną ocenę przydatności uzyskanego tworzywa perlitowego jako materiału filtracyjnego do oczyszczania wody pitnej i ścieków, jak również jego przydatności jako tzw. pomocy filtracyjnej, będzie można podać po wykonaniu całej serii długoterminowych badań np. w modelowych filtrach wody pitnej.

TABELA 14

Porównanie wskaźników Musikasa i Fundala obliczonych dla badanych zestawów surowcowych do produkcji klinkieru z wykorzystaniem surowców alternatywnych

TABLE 14

Comparison Musikas and Fundal indexes computing for testing raw material sets for clinker manufacturing with alternative raw materials

Zestaw surowcowy (z surowcem alternatywnym)	Wskaźnik Musikasa S	Reaktywność mąki surowcowej	Wskaźnik spiekalności Fundala	Uwagi
1 (z żużłem wielkopieczowym granulowanym)	2,56	słaba	7,42	Żużel jako surowiec glinokrzemianowy
2 (z surowcem ilastym Bełchatów i kwarcowym piaskiem pospolitej jakości*)	2,51	słaba	6,55	Surowiec ilasty Bełchatów jako surowiec glinokrzemianowy; mała zdolność do klinkieryzacji związana z grubymi ziarnami kwarcu wprowadzonymi z piaskiem. Piasek kwarcowy koryguje moduł krzemianowy w klinkierze
3 (z piaskiem chalcedonitowym 9*1 i popiołem V*2)	3,74	bardzo dobra	2,89	Piasek chalcedonitowy 9 jako surowiec glinokrzemianowy; współczynniki spiekalności są bardzo korzystne. Bardzo dobrą zdolność do klinkieryzacji tej mąki z piaskiem chalcedonitowym zapewnia surowiec bogaty w Al_2O_3 o drobnym uziarnieniu, w którym 97% ziarn ma wymiar mniejszy od 45 μm
3A z piaskiem chalcedonitowym 1*3 i popiołem V*2)	2,94	umiarkowana	5,48	Piasek chalcedonitowy o większym ziarnie, ubogi w Al_2O_3 , może być surowcem podwyższającym MK. Bardzo mały udział grubych, niereaktywnych ziarn wpływa na bardzo dobrą zdolność do klinkieryzacji mąki surowcowej z tym dodatkiem. Spiekalność mąki jest korzystniejsza niż spiekalność z dodatkiem zwykłego piasku

* Piasek budowlany, np. z nadkładu, rzeczny lub pochodzenia glacialnego.

*1 Frakcja odpadowa chalcedonitowa o dużym udziale Al_2O_3 i minerałów ilastych.

*2 V oznacza rodzaj dodatku w cemencie, tj. popiół lotny.

*3 Frakcja odpadowa chalcedonitowa o wysokiej zawartości SiO_2 i niedużym udziale minerałów ilastych.

Drobne frakcje chalcedonitowe z osadnika w Inowłodzu mogą być podstawowym surowcem glinokrzemianowym do zestawu surowcowego do produkcji klinkieru cementowego, jeżeli zawartość Al_2O_3 w odpadowym piasku chalcedonitowym przekracza 11,5%.

Odpady chalcedonitowe o zawartości $SiO_2 > 95\%$, charakteryzujące się grubszym uziarnieniem i małą zawartością Al_2O_3 mogą być surowcem zwiększającym tzw. moduł

krzemianowy (MK) w klinkierze. Potwierdzono też korzystniejszą spiekalność mąki surowcowej z takim dodatkiem w porównaniu do mąki surowcowej ze zwykłym piaskiem budowlanym.

LITERATURA

- Blais R., Musikas N., Tiedrez H., 1971 – Nouvelle Méthode de détermination cinétique de l'aptitude á la cussion d'un cru de cimenterie. Rev. Mater. Constr. No. 674–675, p. 287–295.
- Biuletyn Urzędu Patentowego nr 14/354/1957 – Masa ceramiczna zwłaszcza do produkcji płytek okładzinowych; Warszawa 1987.
- Chmielecki W., 1986 – Wykorzystanie odpadów chalcedonitowych do produkcji płytek okładzinowych. Materiały Budowlane t. 15, nr 6.
- Drożdż M., 1970 – Wyroby krzemionkowe wysokiej jakości wytwarzane z nowych surowców krajowych. Praca doktorska AGH.
- Fundał E., 1989 – The burnability of cement raw mixes. World Cement Technology 7–8, p. 195–204.
- Garbacik A., 2005a – Badanie spiekalności 9 surowców. Praca IMMB Kraków.
- Garbacik A., 2005b – Określenie przydatności chalcedonitu „Mikrosil” jako surowca krzemonośnego do produkcji klinkieru portlandzkiego w Cementowni „Rudniki” Praca IMMB Kraków.
- Kosk I., Pabis J., Tchórzewska D., 1991 – Analiza własności surowcowej chalcedonitu w oparciu o jego skład petrograficzny i chemiczny celem wykorzystania w różnych technologiach produkcji. Praca IMMB Kraków.
- Kosk I., Pabis J., Tchórzewska D., 1995 – Ocena jakościowo-ilościowa poszczególnych odmian surowców krzemionkowych występujących w złożu „Teofilów” i produktów jego przeróbki – Punkt I-1 Projektu celowego nr 7 7668 C/ 1969, IMMB Kraków.
- Kosk I., Pabis J., Tchórzewska D., 1997 – Rozpoznanie możliwości wykorzystania chalcedonitu jako dodatku surowca krzemonośnego do produkcji cementu. Praca IMMB Kraków.
- Kosk I., Ratajczak T., 2000 – Kompleksowe wykorzystanie chalcedonitów z Teofilowa szansą ograniczenia szkodliwego oddziaływania ich eksploatacji i przeróbki na środowisko naturalne. Mat. X Konferencji pt. Dekada w gospodarce surowcami mineralnymi i jej oblicze u progu XXI wieku. Mąchoćce-Ameliówka 14–16.11.2000, s. 113–131.
- Kosk I., 2000 – Tworzywo perlitowe. Patent RP 346448.
- Kosk I., 2002 – Niekonwencjonalne technologie przetwarzania i nowe zastosowania niektórych surowców mineralnych. Gospodarka Surowcami Mineralnymi t. 18, z. 1, s. 5–24.
- Kosk I., 2003 – Ocena zdolności filtracyjnej chalcedonitu ze złoża „Teofilów” w porównaniu z właściwościami innych sorbentów stosowanych w oczyszczaniu wody pitnej oraz w procesach filtracji w przemyśle chemicznym. Praca IMMB.
- Kosk I., Sarnecki J., 2004 – Nowy materiał filtracyjny – chalcedonit ze złoża „Teofilów” w Inowłodzu. Forum Eksploatatora, kwartalnik nr 1.
- Kosk I., 2004 – Opracowanie zmodyfikowanej receptury tworzywa perlitowego z wykorzystaniem frakcji odpadowych chalcedonitów – Część I i II. Praca IMMB.
- Kosk I., 2005 – Kompleksowe zagospodarowanie surowców chalcedonitowych ze złoża „Inowłódz” w przemyśle materiałów budowlanych. Praca statutowa IMMB 2005.
- Kosk I., 2007 – Identyfikacja składu mineralnego i wstępna ocena przydatności odpadów chalcedonitowych. Praca IMMB 2007.
- Kosk I., 2008 – Wpływ zróżnicowania chalcedonitów ze złoża „Teofilów” nad Pilicą na ich walory surowcowe. Rozprawa doktorska, Uniwersytet Śląski.
- Ministerstwo Środowiska, 2004 – Priorytetowe kierunki badań geologicznych dla ochrony środowiska z uwzględnieniem prac zamawianych przez Ministra Środowiska na lata 2004–2010; Opracowanie Ministerstwa Środowiska Warszawa 01.2004 .

- Murata K.J., Norman M.B.II., 1976 – An index of crystallinity for quartz. Amer. Jour. Sci. 276, 1120–1130.
- Neville A.M., 2000 – Właściwości betonu; Polski Cement Sp.ż.o.o wyd. IV.
- Opis patentowy 133244 – Sposób wytwarzania ceramicznego tworzywa krzemianowego; Warszawa 1986.
- Opis patentowy 166564 – Materiał filtracyjny – Warszawa 1995.
- Pawłowski S., 1957 – Przydatność krajowych surowców krzemionkowych dla przemysłu materiałów ogniotrwałych. Przegląd Geologiczny nr 9.
- Pawłowski S., Tokarski Z., 1959 – Wyroby krzemionkowe ze skały chalcedonitowej z okolic Tomaszowa Mazowieckiego. Materiały ogniotrwałe R 11.
- Penkala B., 1984 – Stosowanie kruszyw naturalnych w budownictwie. Przegląd Geologiczny nr 10.
- Puff Z., Dziubak C., Jehn-Olszewski R., 1997 – Zastosowanie mułku chalcedonitowego do wytwarzania ceramiki budowlanej; Prace Komisji Nauk Ceramicznych Ceramika nr 54 Polski Biuletyn Ceramiczny nr 16, s. 325–330.
- Raport Końcowy (1997) Projekt celowy nr 7 7668 C/ 1969 Kompleksowe zagospodarowanie i racjonalne wykorzystanie surowca ze złoża „Teofilów” ze szczególnym uwzględnieniem ochrony środowiska. IMMB Kraków.
- Ratajczak T., Wyszomirski P., 1991 – Charakterystyka mineralogiczno-surowcowa chalcedonitów spongiolitowych z Teofilowa n. Pilicą. Gospodarka Surowcami Mineralnymi t. 7, z. 1.
- Sałaciński R., Puff Z., 2003 – Technologia otrzymywania syntetycznego wollastonitu z kopalni towarzyszących i odpadowych ze złóż regionu piotrkowskiego. Górnictwo Odkrywkowe nr 6, s. 30–34.
- Tchórzewska D., Nieć M., Pabis J., Kosk I., 2001 – Nowe zastosowanie chalcedonitu jako sorbentu w procesie oczyszczania wód. Przegląd Geologiczny vol. 49, s. 303–306.

**KOMPLEKSOWE ZAGOSPODAROWANIE ODPADOWYCH FRAKCJI CHALCEDONITOWYCH
Z OSADNIKÓW KOPALNI INOWŁÓDZ W OCHRONIE ŚRODOWISKA
ORAZ W PRZEMYŚLE MATERIAŁÓW BUDOWLANYCH**

Słowa kluczowe

Odpadowe frakcje chalcedonitowe, osadniki, tworzywo perlitopodobne, filtracja, ochrona środowiska, przemysł cementowy, alternatywne surowce krzemionośne i glinokrzemianowe

Streszczenie

Odpadowe frakcje chalcedonitowe powstają podczas przeróbki chalcedonitów ze złoża Teofilów (z okolic Tomaszowa Mazowieckiego) na kruszywa filtracyjne do oczyszczania wody. W ostatnich latach opracowano kierunki ich wykorzystania w różnych technologiach. Skład chemiczny i właściwości tworzywa perlitopodobnego wytworzonego w Oddziale Mineralnych Materiałów Budowlanych w Krakowie (Instytutu Szkła, Ceramiki, Materiałów Ogniotrwałych i Budowlanych) oraz naturalnego perlitu (wykorzystywanego w przemyśle) są zbliżone. Naturalny perlit jest dobrym materiałem izolacyjnym i filtracyjnym. Złoża naturalnych perlitów w Polsce nie występują.

Odpadowe frakcje chalcedonitowe z osadników w Inowłodzu można wykorzystać jako alternatywne krzemonośne lub glinokrzemianowe surowce w przemyśle materiałów budowlanych. Ich parametry technologiczne są lepsze niż alternatywnie testowanych antropogenicznych surowców ilastych i zwykłych piasków budowlanych.

**COMPLEX MANAGEMENT OF CHALCEDONITE WASTE FRACTIONS FROM INOWŁÓDZ MINE CLARIFIERS
IN ENVIRONMENT PREVENTION AND IN BUILDING MATERIALS INDUSTRY**

Key words

Clarifiers, chalcedonite waste fractions, clarifiers, perlite-like material, filtration, environment prevention, building materials industry, alternative siliceous and aluminosilicate raw materials

Abstract

The chalcedonite wastes were made during production of chalcedonite flushing crushed stones for water purification from Teofilów deposit (from neighbourhood Tomaszów Mazowiecki). Last years the directions of new application the chalcedonite waste fractions in the various technologies have been elaborated. The chemical and physical properties of perlite-like material manufacturing in Mineral Building Branch in Krakow (of Institute Glass, Ceramics, Refractory and Construction Materials) and natural perlite (using in industry) were similar. Natural perlite is good material for filtration and insulating processes. In Poland natural perlite deposits doesn't occur.

Chalcedonite waste fractions from clarifiers in Inowłódz like alternative siliceous and aluminosilicate raw materials for building materials industry might be applied. Theirs technological parameters for clinker manufacturing were better than alternatively testing anthropogenic clays and common building sands.