

IWONA KOSK\*

## Niekonwencjonalne technologie przetwarzania i nowe zastosowania niektórych surowców mineralnych

### Słowa kluczowe

Surowce naturalne, dolomity, magnezyty, chalcodonity, niekonwencjonalne technologie przetwarzania

### Streszczenie

W artykule przedstawiono niektóre spośród polskich surowców mineralnych i nowo opracowane technologie ich przetwarzania na produkty mogące znaleźć zastosowanie w różnych gałęziach przemysłu. Surowcami takimi są m.in.: świętokrzyskie dolomity, magnezyty z Dolnego Śląska i chalcodonity z okolic Tomaszowa Mazowieckiego. Wymienione surowce są wykorzystywane wyłącznie w stanie surowym, a jedyna przeróbka polega na kruszeniu ich dla przemysłu kruszyw (dolomity, chalcodonity) bądź na kruszeniu i mieleniu do produkcji nawozów rolniczych (dolomity, magnezyty).

Świętokrzyskie dolomity dewońskie są użytkowane dotąd wyłącznie do produkcji kruszyw drogowych i nawozów rolniczych. Po wstępnym rozpoznaniu jakości tych surowców z dwóch złóż Radkowiec i Laskowa, oceniono iż nadają się one do produkcji mączek szklarskich. Przeprowadzono próby wytopu szkła z nowych zestawów surowcowych, w których jednym ze składników był dolomit dewoński. Wyprodukowano kilka rodzajów szkła: opakowaniowe, okienne oraz bezbarwne płaskie.

W Polsce magnezyty są surowcami unikatowymi. Na Dolnym Śląsku występują w kilku złożach tworząc żyły wśród serpentynitów. Udokumentowano tu 6 złóż dla przemysłu materiałów ogniotrwałych, ale ich jakość nie spełnia wymagań norm tego przemysłu. Obecnie jedynym eksploatowanym jest złożo magnezytów Braszowice. Istniejąca infrastruktura zakładu „Grochów”, będącego gestorem tego surowca, a także zapotrzebowanie rynku, pozwala wyłącznie na produkcję wicloskładnikowych nawozów dla rolnictwa. W IMMB z magnezytów wytworzono na drodze obróbki termicznej aktywny tlenek magnezu. Testy przemysłowe w przemyśle gumowym, kablowym i materiałów ściernych z wykorzystaniem polskiego tlenku magnezu do produkcji kauczków chloroprenowych wypadły pozytywnie. Jest on także jednym ze składników służących do utylizacji odpadów biologicznych — poprzez wytwarzanie naturalnego nawozu fosfoamomagnezji (w dużych gospodarstwach hodowlanych). Fosfoamomagnezja jest suchym nawozem łatwym do transportu i dozowania do gleby. W ochronie środowiska tlenek magnezu może być

\* Mgr inż., Instytut Mineralnych Materiałów Budowlanych, Oddział w Krakowie.

również stosowany w procesach filtracji wody i oczyszczaniu ścieków przemysłowych, jak również w innych gałęziach przemysłu.

Zbadano także przydatność chalcedonitów z Tcofilowa do wytwarzania krystalobalitu. Krystalobalit — otrzymywany syntetycznie — jest używany m.in. w gipsowych mieszankach jubilerskich. Jak dotąd głównym kierunkiem zastosowania chalcedonitów (surowca krzemionkowego z okolic Tomaszowa Mazowieckiego) jest produkcja płukanych kruszyw łamanych dla drogownictwa. W ostatnich latach w Zakładzie Geologii i Górnictwa Instytutu Mineralnych Materiałów Budowlanych opracowano nowe kierunki jego wykorzystania w różnych technologiach. Należą do nich m.in.: ochrona środowiska — oczyszczanie wody pitnej, jako dodatku krzemonośnego do produkcji cementu itp.

## 1. Dolomity

Dotychczas w zakładach przeróbczych dolomitów z regionu kieleckiego produkowane są wyłącznie kruszywa drogowe i budowlane. IMMB w Krakowie we współpracy ze specjalistami z Instytutu Szkła i Ceramiki w Krakowie podjął badania w kierunku określenia możliwości zastosowania świętokrzyskich dolomitów dewońskich ze złóż Radkowiec-Podwole i Laskowa do produkcji niektórych gatunków szkła (Kosk, Pabis 1990; Kosk, Naziemiec 1991). Prace te zakończyły się uzyskaniem przez IMMB patentu na surowcowy zestaw szklarski (Opis patentowy 166237).

### 1.1. Nowy sposób wykorzystania dolomitów w przemyśle szklarskim

Surowcowe zestawy szklarskie wymagają na ogół stosowania bardzo wysokiej jakości składników, a szczególnie nacisk kładzie się na bardzo niską w nich zawartość tlenków żelaza (Kosk, Pabis 1990, Kosk, Naziemiec 1991; Opis patentowy 166237).

Wymagania te dotyczą głównie piasków kwarcowych, mączek wapiennych i dolomitowych. Dlatego do tych celów używa się wyłącznie prekambryjskich białych dolomitów (marmurów) z Ołdrzychowic lub też surowców importowanych.

W technologii produkcji szkieł: okiennego, opakowaniowego i bezbarwnego szkła płaskiego, podstawowymi składnikami używanymi do sporządzania zestawów surowcowych do ich wytopu są: piasek kwarcowy, węglan sodu, biały marmur dolomitowy oraz hutniczy lub techniczny tlenek glinu (Kosk, Naziemiec 1991).

Z marmurów, po odpowiedniej przeróbce, są produkowane dolomitowe mączki szklarskie w granulacji 63  $\mu\text{m}$ . Mączki te zawierają od 0,145 do 0,250%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  oraz od 0,15 do 0,38%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Wyniki oznaczeń  $\text{Al}_2\text{O}_3$  w dewońskich dolomitach z Laskowej wskazały, że zawierają one czterokrotnie więcej tego składnika niż marmury. Glin w tych dolomitach związany jest w formie naturalnej — glinokrzemianów. Po przeanalizowaniu składu chemicznego próbek dolomitów dewońskich opracowano receptury tzw. surowcowych zestawów szklarskich. W oparciu o nie, w skali półtechnicznej wytworzono kilka rodzajów szkła — okienne, opakowaniowe, bezbarwne płaskie. Rezultaty tych prób wykazały, że glinokrzemiany mają lepsze własności w procesie topienia szkła i posiadają większą zdolność ujednorodniania szkła. Jednocześnie polepszają lub zachowują dotychczasowe parametry techniczno-eksploatacyjne wytapianej masy szklanej (Kosk, Naziemiec 1991).

Na podstawie badań laboratoryjnych oraz prób wytopu szkła ustalono, że dodawanie do zestawu szklarskiego dolomitów dewońskich, w miejsce białych marmurów, pozwala na ograniczenie (bądź wyeliminowanie) dodatku innego składnika — hutniczego lub technicznego tlenku glinu. Używany w zestawach szklarskich tlenek glinu jest importowanym i drogim składnikiem. Jego udział w zestawie szklarskim powoduje podwyższenie temperatury topienia masy szklanej — co wiąże się ze zwiększonym wydatkiem energii potrzebnej do jej stopienia. Natomiast tlenek glinu w formie naturalnej — glinokrzemianów, wprowadzony do zestawu szklarskiego powoduje m.in. obniżenie temperatury topienia masy szklanej. W niektórych rodzajach szkła — opakowaniowym i bezbarwnym płaskim — zawartość glinu pochodzącego z glinokrzemianów (wchodzących w skład mineralny dewońskich dolomitów) całkowicie pokrywa zapotrzebowanie zestawu szklarskiego na ten składnik.

Poniżej, w tabelach 1 i 2 zestawiono przykłady składu tzw. mączek surowcowych do wytopu poszczególnych rodzajów szkła. Podano tradycyjny ich skład, oraz zmieniony poprzez wprowadzenie dolomitów dewońskich. Procentowe składy wagowe składników mączek surowcowych przeznaczone są do wytopienia 100 kg masy szkła (Opis patentowy 166237).

TABELA I

Zawartość głównych składników w zestawie surowcowym do wytopu szkła okiennego i opakowaniowego oraz wpływ zawartości dewońskich dolomitów na parametry techniczne wytopu szkła (w % wag./100 kg masy szkła)

TABLE I

Contents of the major components in raw material composition for manufacturing window and packing glass and the influence of using Devonian dolomites for technical parameters of melting glass (in % weight/100 kg glass mass)

Składnik	Szkło okienne		Szkło opakowaniowe	
	I*	II*	I*	II*
Piaszcz kwarcowy IV kl.	60,09	58,60	54,53	54,35
Węglan sodu	21,30	20,89	18,22	18,21
Biały marmur dolomitowy	16,73	—	3,92	—
Dolomit dewoński	—	19,04	—	4,24
Sulfat	0,96	0,94	—	—
Hutniczy tlenek glinu	0,92	0,53	—	—
Wapień	—	—	8,89	8,79
Anhydryt	—	—	14,42	14,42
Zmiana temperatury i warunków wytopu masy		obniżenie temperatury o 30°C		całkowicie zapotrzebowanie masy w $Al_2O_3$ pochodzi z dolomitów, obniżenie temperatury topienia masy o 21°C

I\* — tradycyjnie stosowany zestaw surowcowy do wytopu szkła; II\* — zestaw z dolomitami dewońskimi.



TABELA 2

Zawartość głównych składników mączki surowcowej do wytopienia bezbarwnego szkła płaskiego oraz wpływ zawartości dewońskich dolomitów na parametry techniczne wytopu szkła (w % wag./100 kg masy szkła)

TABLE 2

Contents of the major component raw material composition for manufacturing colourless flat glass and the influence of using Devonian dolomites for technical parameters of melting glass (in % weight/100 kg glass mass)

Składnik	I a	I b	II a*	II b*
Piasck V kl.	55,67	55,02	55,01	54,40
Żużel wielkopiecowy	8,50	8,40	8,37	8,28
Techniczny tlenek glinu	0,20	0,20	—	—
Biały marmur dolomitowy	12,09	11,44	—	—
Dolomit dewoński	—	—	13,33	12,62
Węglan sodu	20,72	22,01	20,51	21,80
Siarczan sodu	2,80	—	2,80	—
Siarczan wapnia	—	2,92	—	2,92
Zmiana warunków i temperatury topienia masy szklanej			całkowite zapotrzebowanie masy w $Al_2O_3$ pochodzi z dolomitów, obniżenie temperatury topienia masy o $32^\circ C$	

Ia — tradycyjny zestaw surowcowy z dodatkiem siarczanu sodu; Ib — tradycyjny zestaw surowcowy z dodatkiem siarczanu wapnia; IIa\*, IIb\* — zestawy surowcowe z dolomitami dewońskimi.

## 2. Magnezyty

Nowy sposób wykorzystania magnezytów ze złoża Braszowice został opracowany w wyniku kontynuacji prac przeprowadzonych w ubiegłych latach wspólnie z ich właścicielem — Zakładem Magnezytowym „Grochów” (Jakubowska-Kosk 1990, 1990a; Kosk, Pabis 1994).

W złożu Braszowice eksploatacja magnezytów (występujących w formie żył pośród serpentynitów) prowadzona jest w kopalni odkrywkowej na dziewięciu poziomach. Oddzielony z urobku serpentynitowego magnezyt zostaje pokruszony i przemielony. Magnezyt jest sprzedawany odbiorcom w postaci surowej i jest również głównym składnikiem produktów o nazwie ROLMAG 30,35,40 (wymienione liczby oznaczają procentowy udział magnezytu w mieszance nawozowej).

Przeprowadzono próby technologiczne przeróbki termicznej magnezytu w Zakładzie Doświadczalnym IMMB w celu określenia możliwości podjęcia produkcji tlenków magnezu o różnych parametrach (tj. zawartości MgO, stracie prażenia, liczbie jodowej itp.) w zależności od



wymagań stawianych temu produktowi przez różnych odbiorców. Przed przystąpieniem do realizacji tematu rozesłano oferty do zakładów z następujących branż: gumowej, kablowej, materiałów ściernych oraz do producentów wyrobów termoplastycznych. Ofertę otrzymały też Zakłady Górniczo-Hutnicze „Bolesław” w Bukownie (gdzie MgO może znaleźć zastosowanie w technologii oczyszczania ścieków przemysłowych). W ofertach określono parametry wyprodukowanego w poprzednich latach tlenku magnezu i podano informację, że obecnie w IMMB będzie uruchomiona specjalna linia technologiczna do tych celów (Kosk 1999, 1999a).

Technologiczne próby wypałów surowca w celu uzyskania produktu — tlenku magnezu przeprowadzono na różnych granulacjach białego magnezytu z Grochowa. Próbki uzyskanego produktu zostały przekazane do badań potencjalnym przyszłym kontrahentom. W większości przypadków ocena jakości wyprodukowanego w IMMB tlenku była pozytywna. W IMMB opracowano założenia technologiczne produkcji tlenku magnezu. Rozwiązania te posłużyły do opracowania patentu pt. „Sposób wytwarzania aktywnego tlenku magnezu”, który został zarejestrowany pod nr P 333552 (Kosk 1999).

W krajach zachodnich w przemyśle gumowym i kablowym stosuje się tlenki magnezu otrzymywane z Morza Martwego (izraelskie typu RA-150, RA-70, RA-40) lub produkowane z wody morskiej.

Magnezyt stanowi dużą pozycję w imporcie surowców skalnych do Polski — w 1998 roku zaimportowaliśmy łącznie 98,4 tys. tego surowca (w tym magnezyty i magnezje kalcynowane, magnezyty prażone i topione). Tak zwane magnezje (tj. tlenki Mg do stosowania w wymienionych wyżej przemysłach) stanowiły około 1/4 tego importu. W krajowym przemyśle gumowym i kablowym spośród importowanych do Polski syntetycznych tlenków magnezu najczęściej używane są izraelskie (m.in. RA-150, RA-70, RA-40), angielskie (z firmy Britmag), amerykańskie (z firmy Martin Marietta) oraz niemieckie (z firmy Lohman & Voss) itp.

Tlenki magnezu stosowane w przemyśle materiałów ściernych (do produkcji narzędzi ściernych spojonych) są także importowane m.in. z Austrii.

W oparciu o wyniki badań, we współpracy z ówczesnym gestorem złoża Braszowice opracowano wniosek do Projektu Celowego pt.: „Budowa linii produkcyjnej i uruchomienie antyimportowej produkcji aktywnego tlenku magnezu dla potrzeb ochrony środowiska oraz innych zastosowań na bazie surowców z unikalnego złoża magnezytów Braszowice. Prace badawczo-rozwojowe obejmowały: „Opracowanie koncepcji modernizacji zakładu przerobczego magnezytów, technologii wypału i dalszego przetwarzania magnezytów w celu otrzymania aktywnego tlenku magnezu wysokiej jakości”.

W artykule przedstawiono w zarysie również inne możliwości wykorzystania tlenku magnezu, m.in. ochronie środowiska i nowej technologii produkcji nawozów dla rolnictwa (zwłaszcza z przeznaczeniem na eksport do krajów Unii Europejskiej, gdzie są one powszechnie stosowane) (Kosk 2000).

## 2.1. Podstawy technologii produkcji aktywnego tlenku magnezu

W ubiegłych latach wstępne badania przeprowadzono na próbach tlenków magnezu otrzymanych w wyniku wypału magnezytu na instalacjach przemysłowych w Szklarach i w Ja-

roszowie. Uzyskane produkty zostały poddane atestacji Instytutu Przemysłu Gumowego (IPGum) „Stomil” w Piastowie i uzyskały akceptację tej jednostki (przeprowadzono badania aplikacyjne polskiego tlenku w porównaniu z izraelskim tlenkiem RA-150). IPGum ocenił m.in. stopień dyspersji tlenku w kauczuku oraz przeprowadził badania porównawcze aktywności polskiego tlenku m.in. w mieszankach kauczuków chloroprenowych Neopren W i Neopren GRT. Wyniki tych badań okazały się pozytywne (Kosk, Pabis, Tchórzewska 1992; Kosk, Pabis, 1994).

Polski tlenek charakteryzował się niższą zawartością MgO i niższą liczbą jodową niż powszechnie stosowane tlenki (tab. 3).

TABELA 3

Zestawienie własności tlenków magnezu badanych w IPGum

TABLE 3

Breakdown of the property magnesium oxides made by IPGum

Własność oznaczana	Własności tlenków Mg w skali *	Wyniki uzyskane w IPGum (1991)	
		MgO krajowy **	RA-150
Zawartość MgO [%]	min. 90	76,2	94,12
Gęstość nasypowa [g/l]	310	470,0	488,1
Liczba jodowa [mg/g]	min. 100	44,5	101,2
Powierzchnia właściwa [m <sup>2</sup> /g]	min. 100	43,7	—

\* Dane z prospektów firmy angielskiej Stetley i amerykańskiej Merck & Co, dotyczące aktywnych tlenków Mg przeznaczonych do mieszank kauczuku chloroprenowego.

\*\* MgO dostarczony do badań w IPGum był zmieszany do granulacji 63 µm.

Dla porównania — do procesu wytwarzania mieszank gumowych, których podstawowym składnikiem są kauczuki chloroprenowe typu Neopren GRT lub Neopren W dodano izraelskiego tlenku RA-150 (próbna 1) oraz tlenku otrzymanego z magnezytu (próbna 2).

Skład mieszank porównawczych przedstawiał się następująco:

Składniki (cz. wag.):	Próba 1	Próba 2
Neopren W	100,00	100,00
Stearyna techniczna	0,50	0,50
MgO — RA-150	4,00	—
MgO wg IMMB	—	4,00
Sadza Sapex 20	30,00	30,00
ZnO	5,00	5,00
Vulkacit NPV/C*	0,50	0,50

\* Etylenotiomocznik.

Badanie stopnia dyspersji tlenków magnezowych w kauczuku wykonano według metody firmy Bayer, w której podstawowym urządzeniem jest walcarka z regulacją ogrzewania. Własności otrzymanych mieszanek gumowych oznaczono zgodnie z obowiązującymi normami w temperaturze 100 i 121°C za pomocą aparatu Monney'a. Przebieg wulkanizacji badano za pomocą reometru Monsanto w temperaturze 160°C, przy częstotliwości 1,7 Hz i kącie oscylacji  $\pm 3$ . Aktywność tlenku magnezu (wytworzonego z magnezytu) i tlenku RA-150 oceniono na podstawie kinetyki wulkanizacji i wyników badań własności wulkanizatów, otrzymanych w różnych czasach wulkanizacji na mieszkankach standardowych z kauczuku chloroprenowego według ISO-2175. Wszystkie badania wykonano zgodnie z obowiązującymi normami. Tlenek RA-150 jest produktem otrzymanym z wody morskiej Morza Martwego.

Zestawienie wyników badań podstawowych parametrów charakteryzujących mieszanke gumową Neopren W z różnymi tlenkami magnezu przedstawia tabela 4. Jak z niej wynika — według opinii IPGum — badane własności mieszanek na bazie kauczuku chloroprenowego

TABELA 4

Zestawienie wyników badań mieszanek gumowych z dodatkiem różnych tlenków

TABLE 4

Breakdown of the results of laboratory research on rubber blends with different kinds of magnesium oxides

Charakterystyczne parametry	Mieszanki Neopren W	
	próba 1 (z MgO RA-150)	próba 2 (z MgO wg IMMB)
Zawartość MgO [%]	94,12	76,2
Stopień dyspersji	1,5	1,5
Lepkość wg Mooney'a w 100°C, ML1+1	63	66
Czas podwulkanizacji w 121°C		
— $t_0$ [min]	6,6	7,9
— $t_{10}$ [min]	6,6	7,9
Charakterystyka przebiegu wulkanizacji w 160°C (reometr Monsanto):		
— lepkość początkowa [dNm]	5,7	5,7
— czas podwulkanizowania [min]	1,1	1,2
— optimum wulkanizacji [min]	17,7	19,7
— wskaźnik szybkości wulkanizacji V [ $\text{min}^{-1}$ ]	6	5,4
Własności wulkanizatów mieszanek kauczuku Neopren W (temp. wulkaniz. 160°C):		
— wytrzymałość na rozciąganie (w czasie 30 min [MPa])	17,0	18,8
— wydłużenie względne przy zerwaniu (w czasie 30 min [%])	352	380
— wydłużenie trwałe (w czasie 30 min [%])	8	4
— twardość (w czasie 30 min [ $^{\circ}\text{Sh}$ ])	67	67



Neopren W z polskim tlenkiem magnezu (wyprodukowanym z magnezytu) są bardzo zbliżone do własności mieszanek, w których używano tlenku RA-150 produkcji izraelskiej.

W wyniku szeregu badań — tutaj przedstawionych jedynie w zarysie — IPGum stwierdził, że nie istnieje prosta korelacja pomiędzy własnościami fizykochemicznymi tlenku magnezowego (w tym zawartością MgO), a jego aktywnością w mieszkankach z kauczuku chloroprenowego. W mieszkankach i wyrobach gumowych polski tlenek spełniał swoje zadania równie dobrze jak inne importowane tlenki Mg.

W następnym okresie, biorąc pod uwagę zainteresowanie potencjalnych przyszłych odbiorców w Zakładzie Doświadczalnym IMMB, przygotowano informacyjne partie tlenku magnezu w granulacji 45  $\mu\text{m}$ , o różnych stratach prażenia i zawartości MgO. W partiach wyprodukowanych w skali przemysłowej otrzymano produkt o znacznie lepszych parametrach niż tlenki otrzymane w poprzednich próbach (tab. 3) (Kosk 1999, 2000). Do przemysłowych prób technologicznych używano białych magnezytów w granulacjach 2—5 mm oraz 15 mm.

W trakcie badań sukcesywnie zmieniano parametry pracy pieca mające wpływ na jakość otrzymywanego produktu. Wyniki badań chemicznych (po przemiale) prób wytworzonego tlenku na poszczególnych etapach próby przemysłowej zestawiono w tabeli 5.

Próby o takim składzie chemicznym zostały wysłane do potencjalnych kontrahentów, przy czym zakłady produkujące materiały ściernie otrzymały próbki z partii II, natomiast pozostałe —

TABELA 5

Parametry chemiczne aktywnych tlenków Mg uzyskane z krajowego surowca

TABLE 5

Chemical parameters of active magnesium oxides manufacturing from home-made raw material

Nr partii (nr próby)	I (II/3)	II (II/4)	III (I/5)
Parametry chemiczne [%]			
Strata praż.	6,20	6,6	5,9
MgO	81,03	82,38	78,11
CaO	6,02	4,76	8,26
SiO <sub>2</sub>	1,87	1,67	4,81
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,58	0,43	0,31
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,29	3,48	2,27
K <sub>2</sub> O	0,02	0,01	0,01
Na <sub>2</sub> O	0,05	0,04	0,08
Pb	< 0,001	< 0,001	< 0,001
Liczba jodowa* mg I <sub>2</sub> /100g próbki	89,2	82,8	76,1
mg I <sub>2</sub> /g MgO	110	100,51	97,43

\* Liczbę jodową oznaczono według metody Hanusa adaptowanej do badań MgO (norma PN-87/C-04288 — Tłuszcz techniczne oraz norma PN-87/C-04281 — Produkty chemiczne organiczne, Metody badań, Oznaczanie liczby jodowej).

z partii I (ze względu na wartość liczby jodowej, która powinna być odpowiednio wysoka i jest ważnym parametrem kwalifikującym tlenek dla przemysłów gumowego i kablowego) (Kosk 1999, 1999a; 1999 — zgłoszenie P 333552).

## 2.2. Przykłady możliwości stosowania polskiego tlenku magnezu w ochronie środowiska

Pierwsze próby dotyczące możliwości uzyskania technicznego tlenku magnezu z polskich surowców w celu stosowania go jako jednego z podstawowych reagentów w produkcji nowego naturalnego nawozu — fosfoamomagnezji, rozpoczęto w Zakładzie Geologii i Górnictwa IMMB w latach dziewięćdziesiątych (Kosk, Pabis, Tchórzewska 1992; Kosk, Pabis 1994).

Prace te zostały zainspirowane przez firmę zajmującą się utylizacją odpadów biologicznych w gospodarstwach hodowlanych. Rozważano wówczas przydatność nie tylko złóż magnezytów, ale również dolomitów (Jakubowska-Kosk 1990, 1990a). W wyniku doświadczeń okazało się, że najlepszy tlenek z naturalnego surowca można uzyskać z magnezytów eksploatowanych w kopalni „Braszowice”. Tlenek miał być stosowany w technologii chemicznego oczyszczania płynnej gnojowicy, w celu otrzymania suchego nawozu — fosfoamomagnezji.

W ówczesnych warunkach, w wyniku prażenia magnezytu otrzymano aktywny tlenek magnezu o zawartości MgO około 71%. Pomimo stosunkowo niskiej zawartości MgO w tlenku dostarczonym przez IMMB (w stosunku do wymagań stawianych przez wspomnianą firmę), przebieg reakcji chemicznych w zastosowanej technologii utylizacji odpadów biologicznych był odpowiedni — co sprawdzono doświadczalnie w skali półtechnicznej. Nie było jednak możliwości zapewnienia regularnych dostaw tego składnika do zakładów hodowlanych, z uwagi na brak producenta tlenku magnezu na skalę przemysłową.

Obecnie, po wykonanych z powodzeniem próbach przemysłowych i opracowaniu technologii wytwarzania aktywnego tlenku magnezu, celowe wydaje się podjęcie na nowo tego zagadnienia. Otrzymany produkt charakteryzował się znacznie wyższą zawartością aktywnego MgO wahającą się od 81,03 do 82,38% oraz odpowiednią przy tym stratą prażenia (która jest jednym ze wskaźników reaktywności MgO). Zakład Geologii i Górnictwa IMMB posiada również założenia technologiczne i techniczne do prowadzenia produkcji fosfoamomagnezji — na skalę przemysłową (Kosk 1999, 1999a — zgłoszenie P 333552).

## 2.3. Zalety i podstawowe założenia ochrony środowiska przy stosowaniu tlenku magnezu w rolnictwie

Fosfoamomagnezja — uzyskiwana w wyniku oczyszczania płynnych ścieków biologicznych z udziałem aktywnego MgO — jest nawozem zdecydowanie konkurencyjnym w porównaniu z produktami wytwarzanymi przez zakłady nawozów sztucznych. Technologia jej produkcji znana jest pod nazwą metoda NPMG (Kosk 2000).

W procesie utylizacji, tj. chemicznego oczyszczania gnojowicy, aktywny tlenek magnezu spełnia rolę jednego z reagentów. Po zmieszaniu reagentów z gnojowicą następuje proces krystalizacji osadu w postaci fosfoamomagnezji —  $MgNH_4PO_4$ , która jest ekologicznym

nawozem naturalnym. Utylizacja gnojowicy jest istotna zwłaszcza w dużych gospodarstwach hodowlanych. Surowa gnojowica nie może być wylewana bezpośrednio na użytki rolne, ponieważ zawiera toksyczne stężenia  $N-NH_4 \geq 1000 \text{ mg/dcm}^3$  i  $PO_4$  rzędu  $300 \text{ mg/dcm}^3$ . Takie stężenia wymienionych związków występują w gnojowicy surowej poddanej jedynie mechanicznemu oczyszczeniu w osadniku lub na sitach.

Metoda NPMG umożliwia zmniejszenie stężenia  $N-NH_4$  do  $100 \text{ mg/dcm}^3$  i  $PO_4$  do  $20 \text{ mg/dcm}^3$ . W kolejnych etapach procesu utylizacji gnojowicy tą metodą następuje rozdzielanie oczyszczonych frakcji — na nietoksyczną (którą można wylewać na pola) i osad, który wymaga osuszenia.

Otrzymany suchy osad jest wysokiej jakości nawozem naturalnym, który jest łatwy do magazynowania, transportu i dozowania.

Przeprowadzone próby utylizacji gnojowicy metodą NPMG (wykonane zarówno w skali laboratoryjnej, jak i półtechnicznej w małym gospodarstwie hodowlanym w Cichawie) z zastosowaniem tlenku magnezu dostarczonego przez IMMB zakończyły się pozytywnie. Metoda ta jest szczególnie korzystna w przypadku dużych farm hodowlanych. Decyduje o tym fakt, iż nawóz może być produkowany bezpośrednio u hodowców, a wytwarzanie go przyczynia się do ochrony środowiska naturalnego.

Ze względu na suchą postać nawozu jest produktem łatwiejszym do dozowania, transportu i magazynowania. Nawóz ten jest znany i stosowany w rolnictwie Unii Europejskiej. W związku z tym istnieje również możliwość wdrożenia tego rozwiązania w krajowych, przemysłowych gospodarstwach hodowlanych i ewentualne podjęcie eksportu tego nawozu do krajów Unii. W poprzednich latach sprawdzono doświadczalnie (na podstawie wskaźników zużycia reagentów), że np. dla 17 obiektów hodowlanych o produkcji gnojowicy w ilości  $800 \text{ m}^3/\text{dobę}$ , konieczne jest dostarczenie około 3800 ton/rok aktywnego tlenku magnezu — zawierającego co najmniej 50% MgO (Kosk 2000).

Otrzymane wyniki potwierdziły celowość stosowania aktywnego tlenku magnezu w utylizacji gnojowicy, co w konsekwencji przyczynia się do ochrony gleb oraz powierzchniowych zbiorników i cieków wodnych.

### 3. Chalcedonity

Chalcedonity są osadowymi skałami krzemionkowymi wieku jurajskiego tworzącymi na ogół niewielkie wystąpienia. Znane są z okolic Tomaszowa Mazowieckiego nad Pilicą. Ich złoża udokumentowano w miejscowościach: Lubocz, Gapinin, Dęborzyczka oraz Inowódz. Są surowcami niezbyt rozpowszechnionymi w przyrodzie. Ich wydobywanie pochodzi z jednego aktualnie czynnego złoża Teofilów (Kosk, Pabis, Tchórzewska 1990, 1991, 1995, 1995a; Ratajczak, Wyszomirski 1991).

Do początku lat dziewięćdziesiątych chalcedonity z Teofilowa były wykorzystywane wyłącznie do produkcji kruszywa. Stanowiło to jeden z mniej ekonomicznie uzasadnionych kierunków ich zagospodarowania, ponieważ są to kruszywa o zbyt niskiej wytrzymałości np. dla drogownictwa. Coraz wyraźniejsza stawała się jednak potrzeba wykazania możliwości bardziej ekonomicznego ich wykorzystywania w innych technologiach. Inspi-



rację czerpano m.in. z wyników badań przeprowadzonych w skali laboratoryjnej zarówno mineralogiczno-chemicznych, jak i technologicznych. Były one realizowane przy współpracy z Wydziałem Geologii Geofizyki i Ochrony Środowiska AGH (Kosk, Pabis, Tchórzewska 1991; Ratajczak, Wyszomirski 1991). Pozytywne rezultaty prac IMMB stały się podstawą do złożenia wniosku, a następnie i zrealizowania projektu celowego, dofinansowanego przez KBN, dotyczącego „Kompleksowego zagospodarowania i racjonalnego wykorzystania surowca ze złoża Teofilów ze szczególnym uwzględnieniem ochrony środowiska” (Kosk, Pabis, Tchórzewska 1995, 1995a; Kosk, Naziemiec i in. 1997; Naziemiec, Kosk, Pabis 1995; Naziemiec 1996). W ramach projektu opracowano nowe kierunki wykorzystania chalcedonitów, m.in. do filtracji wody, posypek papowych, wypełniaczy, chemii gospodarczej i jako dodatku krzemonośnego w produkcji cementu (Kosk, Pabis, Tchórzewska 1990; Naziemiec, Kosk, Pabis 1995; Naziemiec 1996; Raport końcowy 1997). Dodatkowych informacji o chalcedonitach — w ramach tzw. badań podstawowych — dostarczyły również badania przeprowadzone w ramach pracy doktorskiej I. Kosk. Efekty uzyskane w trakcie realizacji wszystkich badań przyczyniły się do poszerzenia wiedzy na temat chalcedonitów zalegających w Teofilowie. Dokonano tego zarówno w warstwie poznawczej, jak i przede wszystkim wskazując nowe, bardziej racjonalne kierunki ich wykorzystywania.

### 3.1. Mineralogia i petrografia chalcedonitów

#### 3.1.1. Skład mineralny chalcedonitów z Teofilowa w świetle najnowszych badań

Pierwsze dokładniejsze studia nad składem mineralnym chalcedonitów z Teofilowa zostały przeprowadzone przez A. Morawieckiego (Morawiecki 1956). Po niemal 35 latach zostały uzupełnione przez T. Ratajczaka i in. (Ratajczak, Wyszomirski 1991; Ratajczak 1995) oraz A. Gawła i wsp. (Gawęł, Ratajczak, Wyszomirski 1995). Skład mineralny chalcedonitów i utworów je przewarstwiających został też w szerokim zakresie przebadany w ramach pracy doktorskiej I. Kosk. Dopiero w wymienionych pracach badawczych stwierdzono, iż w całej serii dominującym minerałem jest chalcedon, i to zarówno w ławicach chalcedonitu, jak i w luźnych utworach przewarstwiających, które dotąd opisywano jako ility, gliny, mułki, piaski. Wszystkie te badania wykazały, że w Teofilowie zalegają dwie główne odmiany litologiczne chalcedonitów: niebieskawa — zwięzła, i szara — porowata. Obydwie są zbudowane głównie z włóknistych i mikrokryształicznych odmian chalcedonu. Z innych autigenicznych minerałów krzemionkowych stwierdzono obecność niewielkich ilości kwarcu, a sporadycznie opalu. Spotyka się ponadto kwarc terygeniczny. Minerale ilaste — kaolinit i illit, występują w zmiennych, na ogół śladowych ilościach. Obecny jest także goetyt, rzadziej piryt czy minerały Mn. W kilku punktach kopalni na ścianach eksploatacyjnych zauważono również odmianę zabarwioną czerwonawo.

Również analiza składu mineralnego odpadów z osadników, gdzie gromadzone są wszelkie zanieczyszczenia i drobne frakcje chalcedonitu poniżej 2 mm dowiodła, iż dominuje tu także chalcedon, a zawartość minerałów ilastych jest niewielka (Kosk, Pabis, Tchórzewska 1995; Kosk, Naziemiec, Pabis i in. 1997).

Podstawowe badania wykonane na dużej liczbie próbek pobranych z poziomów eksploatacyjnych dostarczyły nowych informacji o surowcu oraz umożliwiły wyznaczenie optymalnych kierunków eksploatacji dla pozyskania chalcedonitu dla nowych zastosowań.

### 3.1.2. Charakterystyka minerałów krzemionkowych budujących skały chalcedonitowe

Chalcedon był poprzednio klasyfikowany jako krzemionka bezpostaciowa — obecnie według obowiązującej systematyki jest uważany za skrytokrystaliczną odmianę kwarcu (Bolewski, Manecki 1993).

Rzadko występujący w stanie naturalnym w przyrodzie cristobalit tworzy dwie odmiany fazowe —  $\alpha$ -cristobalit i  $\beta$ -cristobalit. Wysokotemperaturowy  $\alpha$ -cristobalit krystalizuje w układzie regularnym. Jest stabilny w temperaturze powyżej 1470°C. Obie odmiany nie tworzą samodzielnych złóż.

Chalcedonity to surowiec mineralny, którego skład chemiczny i fazowy, a także własności fizyczne stwarzają perspektywy różnorodnego i wielostronnego wykorzystania. Zagadnienia te są stymulowane głównie ilością oraz charakterem obecnych w nich minerałów z grupy SiO<sub>2</sub>, a także typem i rodzajem transformacji fazowych zachodzących w ich obrębie pod wpływem oddziaływania wysokich temperatur.

Podstawę identyfikacji i klasyfikacji składu mineralnego chalcedonitów z Teofilowa stanowiły obserwacje mikroskopowe. Z ich rezultatów wynika, że podstawową masę badanych utworów stanowią minerały grupy SiO<sub>2</sub>. Większość z nich zgodnie z kryteriami mikroskopowymi można określić jako chalcedon. Na podstawie przesłanek systematycznych wynikających z uziarnienia, tzn. wielkości ziarn, składnik ten różnicuje się na dwie zasadnicze odmiany: kryptokrystaliczną i mikrokryystaliczną (Kosk, Pabis, Tchórzewska 1995; Kosk, Naziemiec i in. 1997; Ratajczak, Wyszomirski 1991). Ich wzajemne rozmieszczenie w masie skalnej nie jest równomierne. W poszczególnych fragmentach chalcedonitów przeważa na ogół druga z wymienionych (I. Kosk — praca doktorska).

### 3.2. Zarys technologii termicznego przetwarzania chalcedonitów

Badania w celu zastosowania chalcedonitów w produkcji materiałów ogniotrwałych mają długą historię, począwszy od lat czterdziestych.

Przemysł Materiałów Ogniotrwałych badał ten surowiec w szerokim zakresie, poczynając od prac mających na celu udokumentowanie bazy surowcowej, poprzez szeroko zakrojone próby technologiczne zarówno w skali laboratoryjnej, jak i próby przemysłowe (Drożdż 1970).

Problemem praktycznego wykorzystania chalcedonitów jako pierwszy zajmował się S.Z. Różycki (Różycki 1939). Wykazał ich przydatność m.in. do produkcji wysoko ogniotrwałej cegły dynasowej (jest to krzemionkowy wyrób ogniotrwały). Stosowano ją jako materiał wykładzinowy w piecach hutniczych (martenowskich i koksowych) oraz szklarskich. W 1947 roku sprecyzował możliwości wykorzystania chalcedonitów, które nazywał „krzemieniami”, a które w przemyśle materiałów ogniotrwałych określano się jako tzw. kwarcyty bezpostaciowe. Zwrócił uwagę na fakt, że skały te nadają się także do produkcji niektórych wyrobów szamotowych. W takim charakterze używane były w fabryce Klepackiego w Ćmielowie (Różycki 1939).



S. Pawłowski opierając się na wynikach badań technologicznych uważał, że „skała chalcedonowa” podczas wypalania ulega szybkim przemianom i kruszy się (Pawłowski 1957). Wykazał on, że przed wypaleniem, ciężar właściwy surowca wynosi  $2,58 \text{ G/cm}^3$ , a porowatość względna 7%, natomiast po wypaleniu w  $1460^\circ\text{C}$  wartości te zmieniają się: ciężar właściwy —  $2,33 \text{ G/cm}^3$ , porowatość względna — 10%. Autor ten uważał, że surowiec ten można stosować do produkcji wyrobów krzemionkowych, ale w bardzo ograniczonej ilości, tj. poniżej 20% wag. całości masy krzemionkowej. S. Pawłowski i Z. Tokarski — na podstawie wyników badań technologicznych — stwierdzili, że wyroby krzemionkowe tego rodzaju surowca można wypalać przy temperaturach o  $100^\circ\text{C}$  niższych niż np. wyroby z kwarcytów (czas wypalania jest znacznie krótszy, ale mimo tego wyroby posiadają wystarczająco niską masę), a uzyskana struktura cristobalitowa zapewnia wyrobom wysoką ogniotrwałość pod obciążeniem (Pawłowski, Tokarski 1959). Opracowali w skali przemysłowej założenia technologiczne do podjęcia produkcji wyrobów ogniotrwałych z chalcedonitów. Wyprodukowane według tych założeń kształtki zostały wykorzystane w budowie kompletnego sklepienia pieca martenowskiego. Wyniki tego eksperymentu były bardzo dobre — sklepienie wykazało niski stopień zużycia kształtek (0,52 mm na jeden wytop stali), taki jak w przypadku stosowania wyrobów ogniotrwałych najwyższej jakości. M. Drożdż również przytacza wyniki eksperymentalnych badań wykonanych z zastosowaniem chalcedonitów (Drożdż 1970). Badania te dotyczyły zróżnicowanych frakcji ziarnowych surowca z dodatkiem mączki kwarcowej oraz mineralizatorów (mleka wapiennego i mielonej zendry — FeO). Z powstałych w ten sposób mas krzemionkowych wypalano kształtki. Charakteryzowała je niska gęstość, zbyt duża porowatość, ale także korzystnie wysoka wytrzymałość na ściskanie.

J. Pokusa przeprowadziła badania kinetyki przemian polimorficznych minerałów grupy  $\text{SiO}_2$  m.in. pochodzących z chalcedonitów z Lubocy (Pokusa 1971). Autorka stwierdziła, że surowiec wypalony w temperaturze  $1300^\circ\text{C}$  ulega powolnej przemianie w cristobalit. Następowła ona w temperaturze  $1400^\circ\text{C}$  w rezultacie wygrzewania przez 2 do 4 godzin. Wyniki tych badań potwierdzili i uzupełnili T. Ratajczak i P. Wyszomirski (Ratajczak, Wyszomirski 1991). Autorzy wykazali, że po wyprażeniu materiału dominującym jego składnikiem fazowym jest krystobalit. Charakteryzuje się on dużymi zmianami objętości w funkcji temperatury. Chalcedonity, zdaniem autorów, są cennym surowcem ogniotrwałym — ich ogniotrwałość zwykła wynosi 177 sP. Wymagają jednak opracowania odpowiedniej technologii zapewniającej wyższy stopień trydymityzacji.

W wyniku wielu badań okazało się jednak, iż chalcedonit, interesujący ze względu na wielkość zasobów i warunki eksploatacji, jest trudny w stosowaniu w technologii materiałów ogniotrwałych. Właściwości tego surowca znacznie odbiegają od tych, którymi charakteryzowały się dotychczas stosowane — np. kwarcyty. Chalcedonit wymaga wzbogacania oraz stosowania mineralizatorów w procesie wypalania.

Wyniki tych badań zainspirowały autorkę do podjęcia doświadczeń, których celem było otrzymanie krystobalitu z chalcedonitu.



### 3.3. Zarys technologii wytwarzania krystobalitu

#### 3.3.1 Dotychczasowy sposób wytwarzania krystobalitu

Krystobalit wytwarza się z mączki kwarcowej. Mączkę tę otrzymuje się poprzez bardzo drobne zmielenie czystych faz krystalicznych krzemionki, tj. kryształu górskiego lub kwarcu żyłowego. Następnie stapia się ją w temperaturze  $>1470^{\circ}\text{C}$  przez okres 8—10 godzin. W wyniku tego procesu powstaje nowa faza krystaliczna — wysokotemperaturowy krystobalit tzw.  $\alpha$ -krystobalit. Temperatura przemiany polimorficznej kwarcu w krystobalit zmienia się w zależności od ilości podstawień izomorficznych pierwiastków domieszkowych w jego strukturze (Bolewski, Manecki 1993; Pokusa 1971). Im wyższa jest temperatura stapiania mączki (korzystnie w zakresie  $1600$ — $1750^{\circ}\text{C}$ ) tym większe i lepiej wykształcone (z punktu widzenia krystalografii) są otrzymane kryształy krystobalitu.

Proces topienia zmielonego kryształu górskiego w celu jego przemiany w krystobalit prowadzony jest w temperaturze  $>1750^{\circ}\text{C}$ . W zależności od ilości zanieczyszczeń zawartych w takiej mączce — otrzymuje się „stop krzemianowy”, w którym 33—66% wagowych stanowią kryształy kwarcu, a 34—62% wagowych kryształy krystobalitu. W przypadku mączki z czystego kwarcu żyłowego można uzyskać „stop krzemianowy” o 100-procentowej zawartości kryształów krystobalitu.

#### 3.3.2. Nowy sposób wytwarzania krystobalitu

Jednym z kryteriów oceny przydatności chalcedonitów w przemyśle materiałów ogniotrwałych jest ich struktura i skład mineralny oraz chemiczny. Z tymi parametrami wiążą się ich własności termiczne. Decydują one o szybkości przemian polimorficznych minerałów z grupy  $\text{SiO}_2$ , zachodzących w trakcie ogrzewania. Jest to jeden z czynników oceniających taką przydatność surowców. Drugim kryterium jest ich gęstość po wypaleniu w ciągu jednej godziny w temperaturze  $1460^{\circ}\text{C}$ . Wartość ta jest znacznie większa dla kwarcu aniżeli dla trydymitu czy krystobalitu. Spośród trwałych, krystalicznych polimorficznych odmian fazowych  $\text{SiO}_2$  — trydymit w najmniejszym stopniu zmienia swoją objętość, a przez to i gęstość (Pokusa 1971; Ratajczak, Wyszomirski 1991).

Chalcedonity z Teofilowa odznaczają się dużą szybkością przemian termicznych. Powoduje to problemy technologiczne utrudniające i ograniczające produkcję z nich materiałów ogniotrwałych. Wartości gęstości po ich wypaleniu w temperaturze  $1460^{\circ}\text{C}$  wykazują, że uzyskane tworzywo zawiera mieszaninę trydymitu i krystobalitu. Badania fazowe, głównie rentgenograficzne, wskazują na dominację w nich krystobalitu. Faza ta charakteryzuje się gorszymi, niepożądanymi zmianami objętości w funkcji temperatury. Opracowanie technologii stosowania chalcedonitów do produkcji krzemionkowych materiałów ogniotrwałych jest trudnym zagadnieniem.

Właściwości chalcedonitu, niekorzystne z technologicznego punktu widzenia dla otrzymywania wyrobów ogniotrwałych, mogą być zaletą w przypadku uzyskiwania z niego krystobalitu.

Surowcem wyjściowym do nowego sposobu otrzymywania krystobalitu jest rozdrobniony i oczyszczony chalcedonit (Kosk 1999). Na podstawie wyników doświadczeń określono, iż

TABELA 6

Parametry fizyczne charakteryzujące procesy przemiany postaci krystalicznej kwarcu i chalcedonitu, tj. wytwarzania  $\alpha$ -cristobalitu znanego w przemyśle pod nazwą kryształalit

TABLE 6

Physical parameters characterising the changes of crystal habits of quartz and chalcedonite — manufacturing  $\alpha$ -cristobalite, known in the industry like cristobalite

Parametr charakteryzujący przemianę	Odmiana kwarcu		Chalcedonit
	Kryształ górski	Kwarc żyłowy	
Skład chemiczny naturalnego, wyjściowego surowca	>98% SiO <sub>2</sub>	>98% SiO <sub>2</sub>	>94% SiO <sub>2</sub>
Postać naturalnego surowca poddanego obróbce termicznej	mączka o granulacji 63 lub 45 $\mu$ m	mączka o granulacji 63 lub 45 $\mu$ m	kruszywo o granulacji 1—3 mm
Temperatura stapienia surowca wyjściowego	>1470°C (korzystnie 1600—1750°C)	>1750°C	korzystnie 1200—1350°C (povolna przemiana — od 900 do 1300°C)
Uzyskany skład „stopu krzemianowego”*	33—66% wag. kryształów kwarcu oraz 34—62% wag. kryształów $\alpha$ -cristobalitu	100% wag. kryształów $\alpha$ -cristobalitu	100% wag. kryształów $\alpha$ -cristobalitu
Czas przebiegu procesu stapienia niezbędny do otrzymania nowej fazy krystalicznej — $\alpha$ -cristobalitu	w zależności od ilości zanieczyszczeń w surowcu wyjściowym 8—10 godzin	w zależności od ilości zanieczyszczeń w surowcu wyjściowym >8 godzin	2—4 godzin
Zmiana warunków otrzymywania nowej fazy mineralnej — kryształów $\alpha$ -cristobalitu			niższa temperatura niezbędna do otrzymania „stopu krzemianowego”, znacznie krótszy czas przebiegu procesu przemiany stopu w $\alpha$ -cristobalit

\* „Stop krzemianowy” powstaje w wyniku stopienia naturalnego kwarcu i zniszczenia jego pierwotnej budowy krystalicznej. Po uzyskaniu stopu, pod wpływem dalszego ogrzewania krystalizują nowe minerały — np. takie jak wysokotemperaturowa odmiana kryształalitu —  $\alpha$ -cristobalit.

najlepiej do tego celu nadaje się niebieskawa odmiana zbitego chalcedonitu o porowatości poniżej 20%. Odmiana ta powinna zawierać: >93,7% wag. SiO<sub>2</sub>, 0,5 — 1,85% wag. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0,15—0,8% wag. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0,14—0,11% wag. TiO<sub>2</sub> oraz 0,08—0,43% wag. sumy Na<sub>2</sub>O + K<sub>2</sub>O (alkaliów). Niewielka zawartość tlenków glinu, tytanu, żelaza oraz CaO i MgO wpływa korzystnie na przebieg całego procesu, powodując powstanie stopów o niższej temperaturze topliwości niż temperatura stopu czystego kwarcu (Kosk — Zgłoszenie patentowe 1999).

W przypadku stosowania czystej grubej mączki chalcedonitowej (o granulacji 1—3 mm) proces przemiany chalcedonu, który jest podstawową fazą mineralną występującą w chalcedonitach (i obecnego również w niewielkich ilościach kwarcu) w krystobalit rozpoczyna się już w temperaturze 900°C (Pokusa 1971). Najpełniej i najkorzystniej przebiega ona w zakresie temperatur od 1200 do 1300°C. Całkowite jego zakończenie (całkowita przemiana w krystobalit) następuje po 2—4 godzinach przebywania materiału w piecu i w temperaturze nie wyższej niż 1350°C. Istotnym elementem opisanego procesu wytwarzania nowej fazy krystalicznej jest chłodzenie pieca i opuszczającego piec krystobalitu. Chłodzenie pieca należy prowadzić powoli. Szczególnie ostrożnie należy schładzać krystobalit — od temperatury 350°C do 100—150°C, aby nie zmienić jego struktury krystalicznej (Kosk — Zgłoszenie patentowe 1999).

### Podsumowanie i wnioski

Z opisanych wyżej kierunków badań surowców oraz w oparciu o uzyskane wyniki można wysnuć ogólny wniosek, że przedstawione nowe technologie przetwarzania mineralnych surowców, takich jak dolomity, magnezyty czy chalcedonity — opracowane w Zakładzie Geologii i Górnictwa IMMB — w znacznym stopniu przyczyniają się do rozwoju wiedzy na temat nowego ich wykorzystywania.

#### 1. Dolomity

Jak wynika z przedstawionych wyników badań i prób w skali półtechnicznej — stosowanie mączek szklarskich z dolomitów dewońskich posiada wiele zalet. Do głównych z nich należą:

- większa dostępność (z racji położenia bazy surowcowej w centrum Polski) i znacznie niższa cena surowca,
- obniżenie kosztów wytopienia masy szklanej poprzez (patrz tab. 1 i 2):
  - zmniejszenie jednostkowego zużycia energii — przez obniżenie temperatury wytopu:
    - a) szkła okiennego — o 30°C,
    - b) szkła opakowaniowego — o 21°C,
    - c) bezbarwnego szkła płaskiego — o 32°C,
  - przez zmniejszenie (w szkłe okiennym) bądź całkowite wyeliminowanie dodatku technicznego lub hutniczego tlenku glinu (w szkłe opakowaniowym i bezbarwnym płaskim),
  - lepsze ujednorodnianie masy szklanej przy wprowadzaniu glinu w postaci łatwotopliwych, naturalnych glinokrzemianów.

#### 2. Magnezyty

- Przedstawione w artykule nowe kierunki zastosowania surowca magnezytowego (w zupełnie odmiennych technologiach niż ta, dla której zostało udokumentowane złożo Braszowice) stanowi dobry przykład, że w niektórych przypadkach inne wykorzystanie surowca jest znacznie korzystniejsze m.in. z ekonomicznego punktu widzenia. W przemyśle materiałów ogniotrwałych odchodzi się od stosowania naturalnych surowców na rzecz produktów syntetycznych.



- Surowce unikatowe, takie jak dolnośląskie magnezyty powinny być chronione dla innych technologii — choćby takich, jakie przedstawiono w artykule. Nawozy rolnicze można natomiast produkować z równym powodzeniem z surowców bardziej rozpowszechnionych w przyrodzie, np. z dolomitów.
- Produkcja i stosowanie aktywnego tlenku magnezu może się przyczynić do ochrony środowiska naturalnego. Utylizacja płynnej gnojowicy i wytwarzanie na jej bazie suchego nawozu w konsekwencji przyczyni się do ochrony gleb oraz powierzchniowych zbiorników i cieków wodnych.
- Dzięki magnezytom można ułatwić utylizację ścieków przemysłowych poprzez wytrącenie z roztworu wodnego najbardziej szkodliwych związków, które wówczas są łatwiejsze do usunięcia (tlenek Mg posiada m.in. zdolność wiązania metali ciężkich) oraz ich odkwaszanie.
- Wykorzystanie magnezytów ograniczy import syntetycznych, bardzo drogich tlenków magnezu dla niektórych gałęzi przemysłu. Obecnie trudno określić docelową wielkość produkcji tlenku magnezu dla wszystkich nowo opracowanych kierunków jego wykorzystania. Kontrahenci którzy podali wstępnie swoje zapotrzebowanie na tlenek mogą zmodyfikować te ilości ze względu na parametry oferowanego im tlenku. Przy mniejszej zawartości MgO w polskim tlenku (niż w importowanych) prawdopodobnie będą potrzebowali większych jego ilości niż deklarowane wstępnie.
- Ze względu na osiągnięte wyniki oraz dodatkowe możliwości wykorzystania polskiego tlenku magnezu przedstawione w poprzednim rozdziale — wydaje się wskazane kontynuowanie tematu, mającego na celu wdrożenie metody NPMG (produkcji fosfoamomagnezji) w oparciu o aktywny tlenek magnezu produkowany na bazie magnezytów z Grochowa. Pozytywne wyniki badań laboratoryjnych oraz prób przemysłowych wskazują na celowość wdrożenia tego rozwiązania w przemysłowych gospodarstwach hodowlanych i ewentualne podjęcie eksportu otrzymanego w wyniku oczyszczania gnojowicy nawozu do krajów Unii. Z uwagi na przewidywaną wówczas znacznie większą skalę produkcji aktywnego tlenku magnezu — do kilku tysięcy ton rocznie — niezbędne jest pozyskanie dodatkowych środków finansowych (np. z KBN w ramach projektu celowego) i wybudowanie nowej instalacji do tych celów. Efektem kontynuacji w IMMB prac nad stosowaniem tlenku Mg w ochronie środowiska będzie zwiększenie kręgu potencjalnych odbiorców tlenku Mg (poza przemysłem gumowym, kablowym, materiałów ściernych) — o odbiorców, którzy zastosują u siebie technologię NPMG.

### 3. Chalcedonity

Nowy sposób wykorzystania chalcedonitów do wytwarzania deficytowego i drogiego kryształitu posiada liczne zalety.

- Chalcedonit jest krajowym i bardziej rozpowszechnionym w przyrodzie surowcem niż kwarc żyłowy i kryształ górski, jest również znacznie tańszy od wymienionych surowców.
- Koszty rozdrobnienia i wzbogacania chalcedonitu są niższe ze względu na niższą energochłonność procesu, kwarc stosowany w produkcji kryształitu powinien być rozdrobniony do frakcji 0,088 mm, chalcedonit natomiast do frakcji 1—3 mm.

— Chalcedonit ulega przemianom w krystalalit w znacznie niższych temperaturach i po krótszym okresie obróbki termicznej niż kwarc. Wytwarzanie tej nowej fazy krystalicznej z chalcedonitu związane jest z dużymi oszczędnościami energii — krótszy czas pracy pieca oraz niższa temperatura konieczna do jego uzyskania:

- chalcedonit → krystalalit: 900—1350°C; czas przemiany 2—4 godzin,
- kwarc → krystalalit: >1470°C (kwarc żyłowy) oraz 1600 do >1750°C (kryształ górski); czas przemiany 8—10 godzin.

Biorąc to wszystko pod uwagę, w przypadku zastosowania nowego surowca i innej technologii można uzyskać tańszy produkt — krystalalit — przez obniżenie składowych ogólnego kosztu jego wytworzenia. W wyniku wyższego stopnia przeróbki wyjściowego surowca (chalcedonitu) można uzyskać znacznie wyższe zyski ze sprzedaży nowego produktu (krystalalitu).

#### LITERATURA

- Bolewski A., Manecki A., 1993 — Mineralogia szczegółowa. Wyd. PAE, Warszawa.
- Drożdż M., 1970 — Wyroby krzemionkowe wysokiej jakości wytwarzane z nowych surowców Krajowych. Praca doktorska, AGH.
- Gawęł A., Ratajczak T., Wyszomirski P., 1995 — Wykorzystanie wybranych metod analizy fazowej do oceny surowcowej chalcedonitu z Teofilowa (Niecka Tomaszowska) — Mat. Konf. Nauk., 28—30.09.1995, Krynica.
- Jakubowska-Kosk I., 1990 — Surowcowe znaczenie magnezytów z Dolnego Śląska oraz ich przydatność w innych technologiach niż dotychczas stosowane, Cement-Wapno-Gips nr 9.
- Jakubowska-Kosk I., 1990a — Analiza krajowej bazy surowcowej dla potrzeb produkcji tlenku magnezu oraz wstępna ocena przydatności tych surowców — Ekspertyza 1990.
- Kompleksowe zagospodarowanie i racjonalne wykorzystanie surowca ze złoża „Teofilów” ze szczególnym uwzględnieniem ochrony środowiska — Raport Końcowy — 1997 — Projekt celowy nr 7 7668 C/ 1969. Praca IMMB Oddz. Kraków.
- Kosk I., Pabis J., Tchórzewska D., 1990 — Wstępne opracowanie nowego kierunku wykorzystania surowca wysokokrzemianowego ze złoża „Teofilów”. Praca IMMB Oddz. Kraków.
- Kosk I., Pabis J., 1990 — Opracowanie koncepcji uruchomienia w cementowni „Nowiny” produkcji nowych wyrobów na bazie wysokojakościowych dolomitów. Opracowanie IMMB Oddz. Kraków.
- Kosk I., Nazimiec Z., 1991 — Poprawa efektywności wykorzystania istniejącego układu technologicznego w Zakładzie „Grochów” i podjęcia produkcji mączek dolomitowych dla przemysłu szklarskiego. Praca IMMB Oddz. 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 Oddz. Kraków.
- Kosk I., Pabis J., Tchórzewska D., 1992 — Racjonalizacja gospodarki surowcowej dla przemysłu mineralnych materiałów budowlanych ze szczególnym uwzględnieniem przyszłościowych baz surowcowych, ich ochrony oraz przeciwdziałanie degradacji terenów działalnością górnictwem. Praca IMMB Oddz. Kraków.
- Kosk I., Pabis J., 1994 — Propozycje racjonalizacji wykorzystania magnezytów z Grochowa. Konf. pt.: Metodyka rozpoznawania i dokumentowania złóż kopalin stałych, Jarnóltówek, XI 1994, 134—139.
- Kosk I., Pabis J., Tchórzewska D., 1995 — Racjonalizacja wykorzystywania unikalnych złóż surowcowych — I. Propozycje nowych zastosowań chalcedonitu. CWG nr 2.
- 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 Projekt celowy nr 7 7668 C/ 1969. Praca IMMB Oddz. Kraków.

- Kosk I., Naziemiec Z., Pabis J., et. al., 1997 — Rozpoznanie możliwości wykorzystania chalcedonitów jako dodatku surowca krzemonośnego do produkcji cementu w cementowni „Małogoszcz”. Praca IMMB Oddz. Kraków.
- Kosk I., 1999 — Badania laboratoryjne i technologiczne nad nowym wykorzystaniem surowca magnezytowego ze złoża „Grochów,„. Praca IMMB Oddz. Kraków.
- Kosk I., 1999 — Opracowanie wytycznych technicznych i technologicznych do produkcji aktywnego tlenku magnezu na bazie magnezytów dolnośląskich oraz zastosowanie tlenku magnezu w przemyśle kablowym i materiałów ściernych. Praca IMMB Oddz. Kraków.
- Kosk I., 1999 — Prace badawczo-wdrożeniowe nad wykorzystaniem dolomitów dewońskich w przemyśle szklarskim. Praca IMMB Oddz. Kraków.
- Kosk I., 1999 — Sposób otrzymywania aktywnego tlenku magnezu. Zgłoszenie patentowe nr P 333552.
- Kosk I., 1999 — Sposób wytwarzania krystalitu. Zgłoszenie patentowe nr P 336462.
- Kosk I., 2000 — Wdrożenie aktywnego tlenku magnezu do produkcji nawozu — fosfoamomagnezji w przemysłowych gospodarstwach hodowlanych. Praca IMMB Oddz. Kraków.
- Mora wiecki A., 1956 — O chalcedonicie spongiolitytowym znad Pilicy. Arch. Mineral. vol. IX.
- Materiał filtracyjny — Opis patentowy 166564, Warszawa.
- Naziemiec Z, Kosk I., Pabis J., 1995 — Opracowanie kryteriów jakościowych dla różnych zastosowań — Punkt I. 2 Projekt celowy Nr 7 7668 C/ 1969. Praca IMMB Oddz. Kraków.
- Naziemiec Z., 1996 — Próby 1/2 techniczne wytworzenia drobno-ziarnistych wypełniaczy w 2—3 asortymentach oraz materiałów ściernych, filtracyjnych i środków czystości — Punkt IV. 3 Projekt celowy nr 7 7668 C/1969. Praca IMMB Oddz. Kraków.
- Pawłowski S., 1957 — Przydatność krajowych surowców krzemionkowych dla przemysłu materiałów ogniotrwałych. Przegl. Geol. 9.
- Pawłowski S., Tokarski Z., 1959 — Wyroby krzemionkowe ze skały chalcedonitowej z okolic Tomaszowa Mazowieckiego. Mat. Ogniotrw. R. 11.
- Pokusa J., 1971 — Najnowsze wyniki badań nad odmianami krzemionki oraz zachowanie się polskich surowców krzemionkowych po wypaleniu ich w wysokiej temperaturze. PAN Oddz. Kraków, Prace Komisji Ceramicznej, Ceramika 15.
- Ratajczak T., Wyszomirski P., 1991 — Charakterystyka mineralogiczno-surowcowa chalcedonitów spongiolitytowych z Tcofilowa nad Pilicą. Gosp. Sur. Mincr. t. 7, z. 1, Kraków.
- Ratajczak T., 1995 (red) — Ustalenie składu mineralnego różnych odmian chalcedonitów z Tcofilowa na podstawie badań fazowych. — Archiwum Wyd. Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska AGH.
- Różycki S.Z., 1939 — Badania geologiczne i roboty poszukiawcze w 1938 w strefie występowania jury na północnym i wschodnim obniżeniu G. Świętokrzyskich. Biul. PIG nr 15.
- Surowcowy zestaw szklarski — Opis patentowy 166237, Warszawa.

IWONA KOSK

UNCONVENTIONAL PRODUCTION ENGINEERING'S PROCESSING AND THE NEW APPLICATIONS OF MINERAL RAW MATERIALS

Key words

Raw materials; dolomites; magnesites; chalcedonites; unconventional production engineering's processing

Abstract

This report has been presented the directions of new application the some from natural raw materials and new engineering's processing of them for products may be using in the various kinds of industry.

Holy Cross Devonian dolomites, magnesites from Lower Silesia and chalcedonites belongs to them.



Above — mentioned raw materials are utilised exclusively in raw state and single recast — crushing that materials for manufacturing crushed stone (dolomites, chalcodonites), crushing and milling for production agricultural manure flours (dolomites, magnesites)

Holy Cross dolomites were using only for production of the crushed stones for roads and fine flours for agriculture needs. Dolomites from deposits Radkowice and Laskowa are presented. After the preconditioning recognition of quality of Devonian dolomites from the deposits Radkowice and Laskowa, it has been estimated that this raw material is allowed to manufacturing the fine flours for glass industry. The tests of manufacturing some kinds of the glasses from the new raw material compositions (in which one of the raw materials was Devonian dolomite) it have been made. Glass-wards: packing glass, window glass, and colourless flat glass it has been produced.

The magnesites in Poland are unique raw material. In Lower Silesia region, a few deposits have the veins structure associated with serpentinite massifs only. In this region 6 deposits were documented for the refractory industry, but the quality of magnesites from them no complies with requirements of this industry. Only one the Braszowice deposit is exploited. That deposit belongs to Magnesite Plant "Grochow". Actually the existing infrastructure and demand of the market permits for manufacturing only the magnesites for agricultural needs. In this report the directions of new application of magnesites — for manufacturing the active magnesium oxide for rubber and cable industry (where he is the component in blends with chloroprene rubber) are presented. The apprenticeship industrial tests of Polish active magnesium oxide — has been made with the good results. That product may be using also in abrasive materials industry, in water filtration and industrial sewage treatment processes. Active magnesium oxide also utilises the biological wastes (liquid manure) — in these processing is the agent for manufacturing the natural fertilizer — phosphor ammonium magnesia (from liquid manure) in big stock-farms. Phosphor ammonium magnesia is dry fertilizer easy for transport and dose in the soils.

The new application of the chalcodonites for manufacturing crystobalite has been examined. The synthetic crystobalite in the gypsum jewellery blends has been using. As yet the principal direction of using chalcodonites (from neighbourhood Tomaszow Mazowiecki) is production of flushing crushed stones for roads. Last years in the Geology and Mining Establishment of Institute for Building and Mineral Raw Material the directions of new application the chalcodonites in the various technologies have been elaborated. Among others the environment protection — the water purification and silica addition for cement belongs to them.