

SUROWCE I RECYKLING

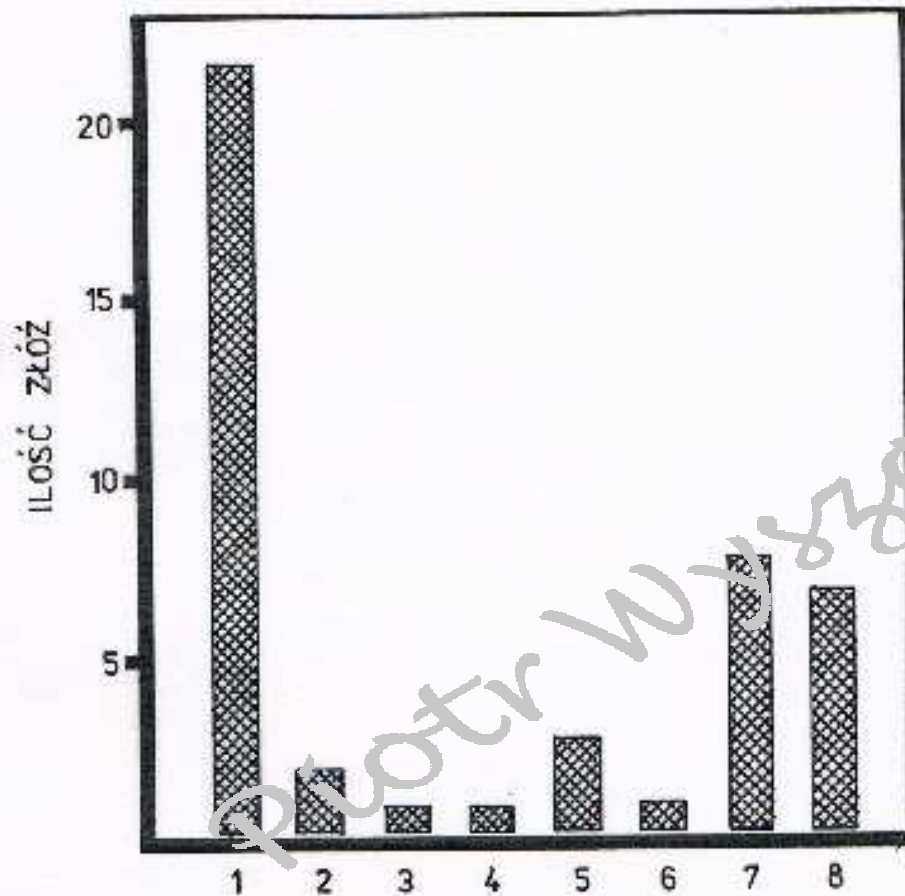
Wykład 11

Kaoliny

- W sensie petrograficznym są to skały bogate w kaolinit, które powstały w wyniku wietrzenia skał zasobnych w minerały glinokrzemianowe (skalanie, miki). Wyróżnia się kaoliny pierwotne (rezydualne) i wtórne (osadowe).
- Kaolin w ujęciu przemysłowym (kaolin szlamowany, kaolin pławiony, kaolin wzbogacony, kaolin flotowany) to koncentrat kaolinitowy uzyskiwany w procesach przeróbki i uszlachetniania kopaliny kaolinowej, stanowiący produkt handlowy o parametrach określonych normami lub atestem producenta. Surowiec ten jest otrzymywany nie tylko z kaolinów pierwotnych lub wtórnych, lecz także z innych kopalin ilastych, np. z piaskowców kaolinitowych.

O przemysłowej wartości kaolinów przede wszystkim decydują:

- zasobność w kaolinit, jego budowa wewnętrzna i wielkość ziaren,
- zawartość tlenków barwiących (głównie tlenki żelaza i tytanu),
- zawartość innych minerałów ilastych (w tym względzie szczególnie wrażliwy jest przemysł porcelanowy),
- właściwości fizyczne (np. białość pod wypaleniu, ogniotrwałość).



Częstość występowania różnych skał macierzystych kaolinów w Europie:

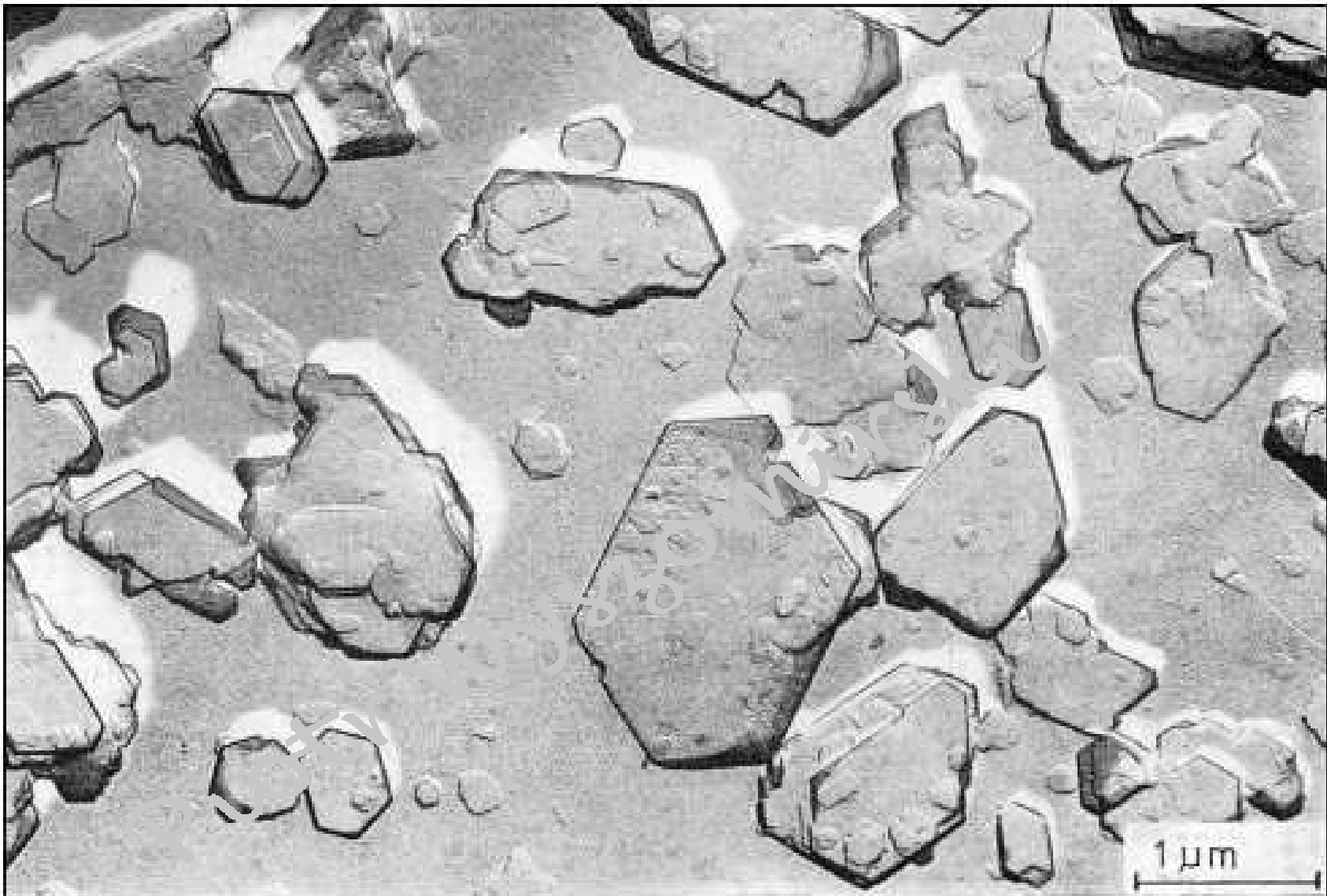
1 – granity, 2 – dioryty,
 3 – syenity, 4 – pegmatyty,
 5 – porfiry kwarcowe, 6 –
 melafiry, 7 – łupki krystaliczne (głównie ortognejsy),
 8 – skały osadowe (głównie arkozy i szarogłazy (Kužvart, Konta 1968).



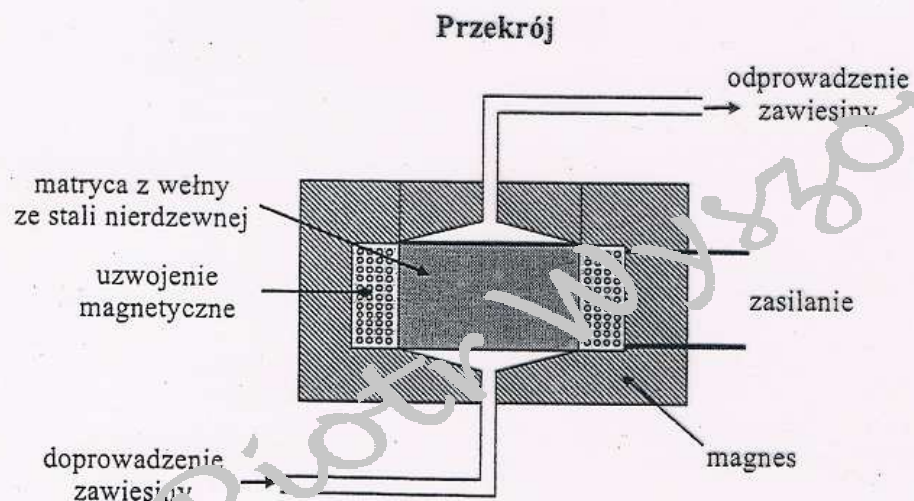
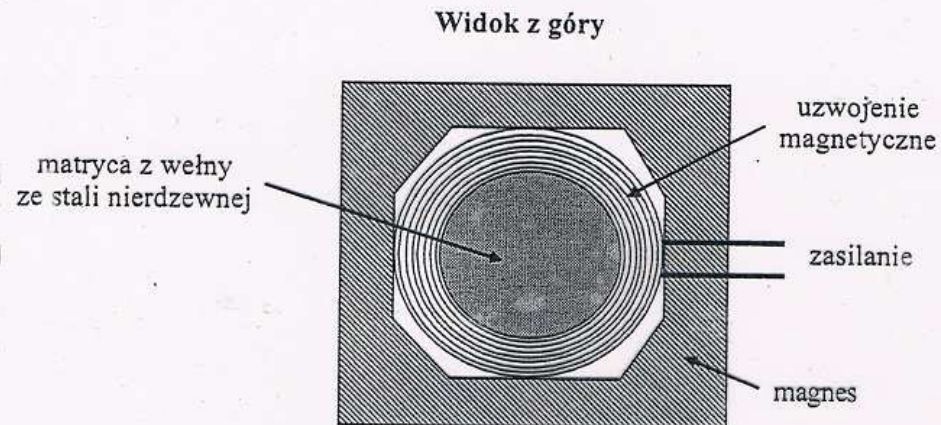
Występowanie kaolinów ma Dolnym Śląsku



KSM „Surmin-Kaolin”. Kopalnia piaskowca kaolinitowego Maria III w Nowogrodźcu (Dolny Śląsk). Stan z 2005 r.



Piaskowiec kaolinitowy ze złoży Maria III. Ziarna kaolinitu Tc często o pseudoheksagonalnym zarysie. Mikrofotografia – TEM



Wysokogradientowy separator magnetyczny HGMS (Wills 1985).

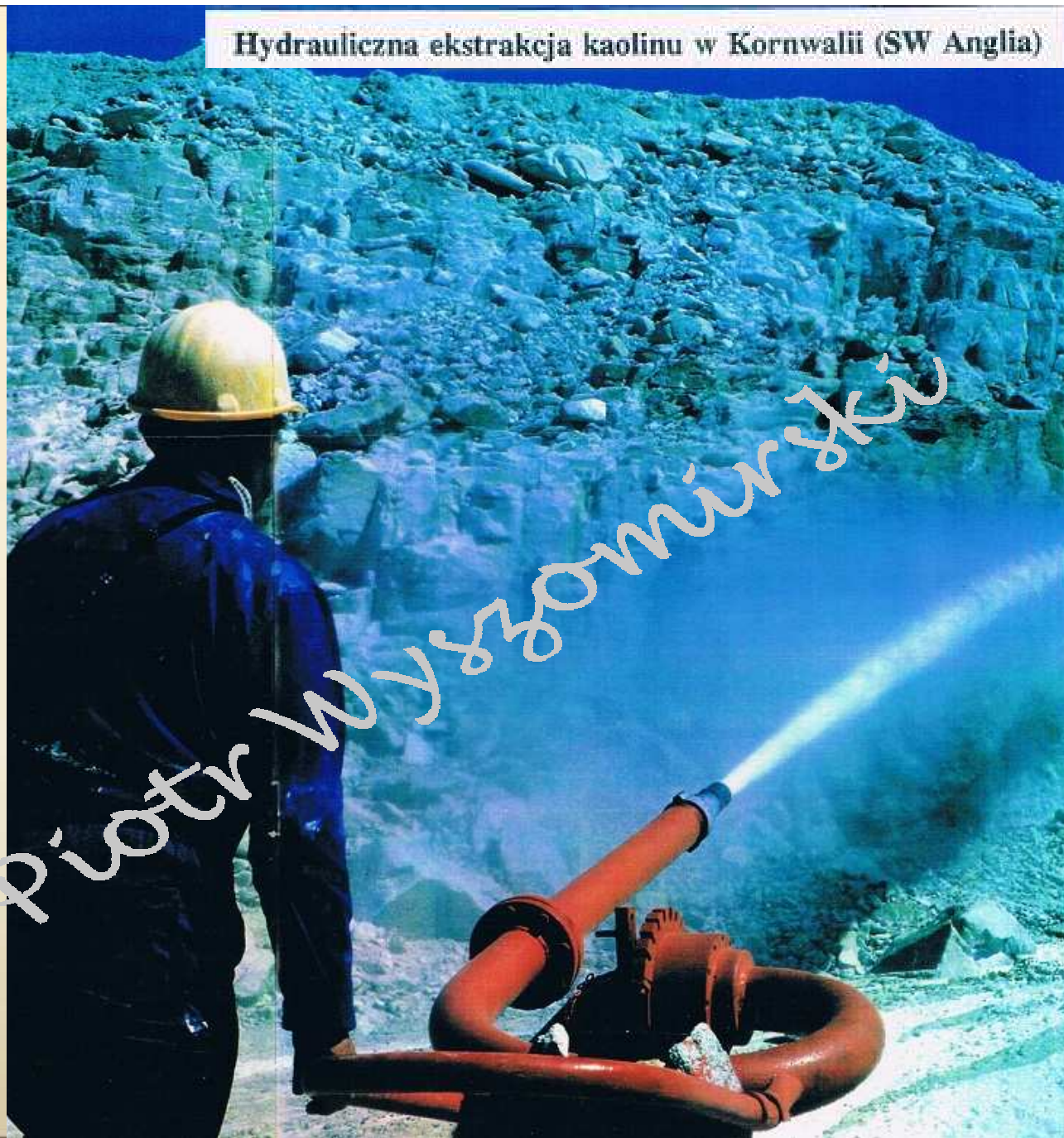
Jedną z metod uzłachetniania kaolinów surowych jest ich wzbogacanie magnetyczne.



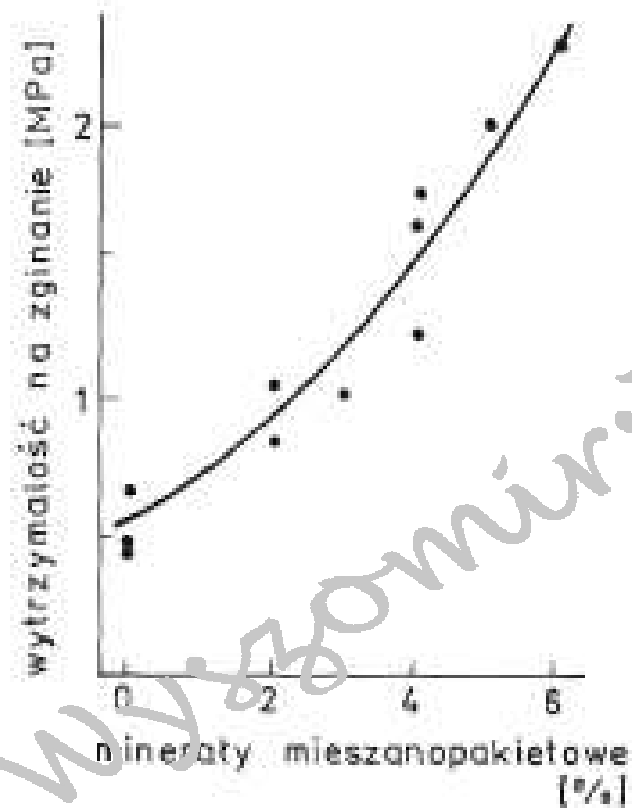
**Odkrywkowa kopalnia kaolinu *Gröpendorf* w rejonie Kemmlitz
(Saksonia, Niemcy)**

Autor: prof. dr hab. inż. Piotr Wyszomirski

Hydrauliczna ekstrakcja kaolinu w Kornwalii (SW Anglia)

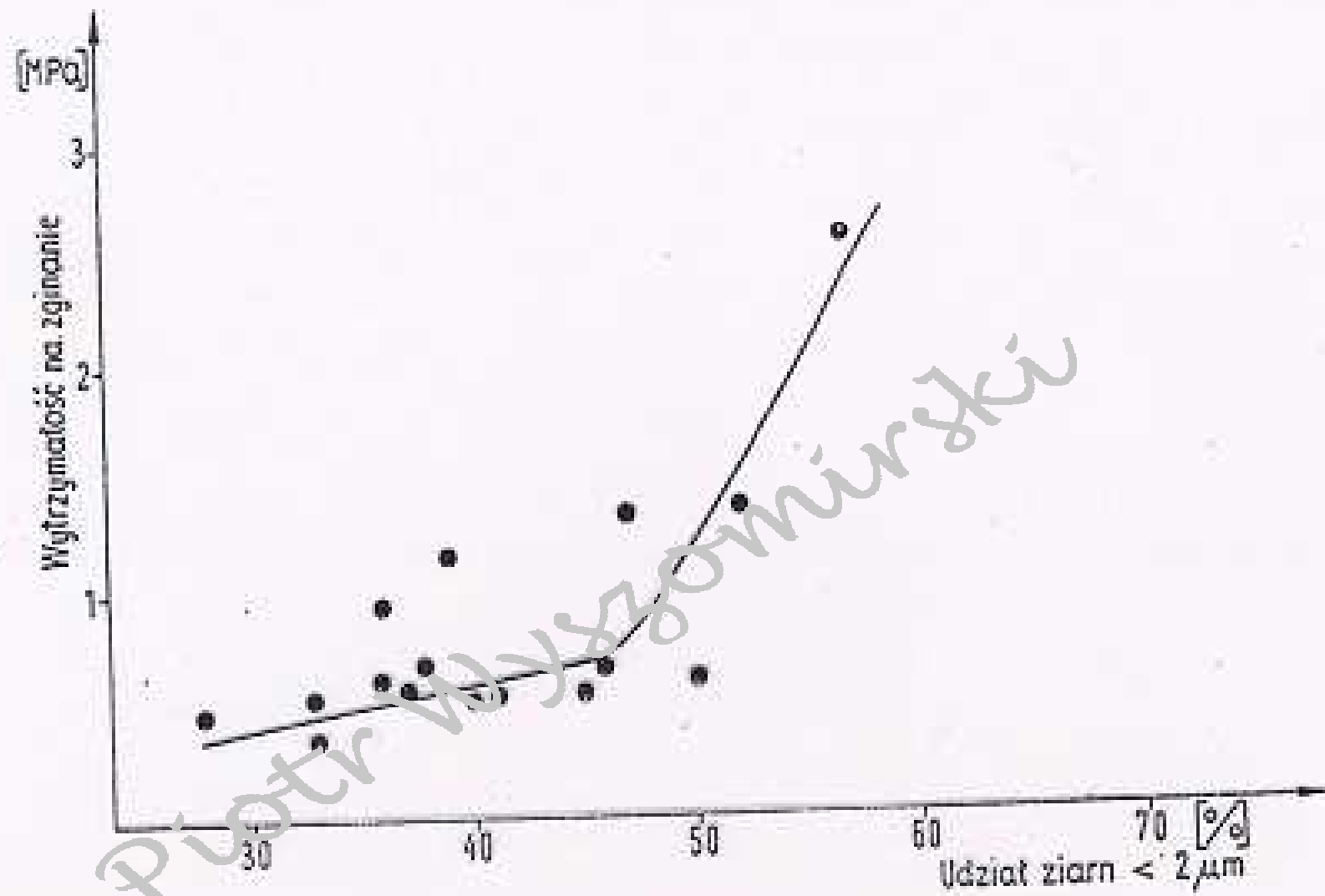


Piotr Wyszomirski



Wytrzymałość na zginanie surowców kaolinowych w zależności od udziału mineralów
łaskawych o strukturze mieszanopakietowej

Źródło: Jasmund, Lagaly 1993



Zależność wytrzymałości na zginanie różnych gatunków kaolinów szlamowanych produkowanych przez firmę China Clay Co (Wielka Brytania) od zawartości frakcji $< 2 \mu\text{m}$

**Zakład przeróbki piasków kwarcowych
eksploatowanych w kopalni odkrywkowej
Grudzeń Las k. Tomaszowa Mazowieckiego**



Autor: prof. dr hab. inż. Piotr Wyszomirski

Parametry jakościowe kaolinów szlamowanych dla przemysłu ceramicznego produkowanych przez
KSM Surmin-Kaolin i KPK Grudzeń-Las

| Parametr | KSM Surmin-Kaolin | | | | KPK Grudzeń-Las |
|---|-------------------|------|------|------|--------------------|
| | KOC | FKW | KOS | KSP | Grudzeń-Las |
| Skład chemiczny: | | | | | |
| Al ₂ O ₃ [%, min.] | 34,3 | 33,7 | 33,3 | 22,4 | 28,4 |
| Fe ₂ O ₃ [%, maks.] | 0,51 | 0,52 | 0,35 | 0,29 | 1,25 |
| TiO ₂ [%, maks.] | 0,51 | 0,50 | 0,36 | 0,33 | 0,67 |
| Uziarnienie: | | | | | |
| Zawartość ziaren >45 μm [%, maks.] | 0,3 | 0,5 | 0,2 | 9,2 | 5,0* |
| Zawartość ziaren <2 μm [%, min.] | 61 | 62 | 63 | 39 | n.o. |
| Wytrzymałość na zginanie [MPa, min.] | 0,7 | 3,1 | 0,8 | n.o. | 1,4 |
| Białość po wypaleniu w 1230°C [%] | 88 | 83 | 90 | 89 | barwa białokremowa |

* > 63 μm, n.o. – nie oznaczono

Kaoliny są też wykorzystywane po ich prażeniu, zarówno nisko-, jak i wysokotemperaturowym.

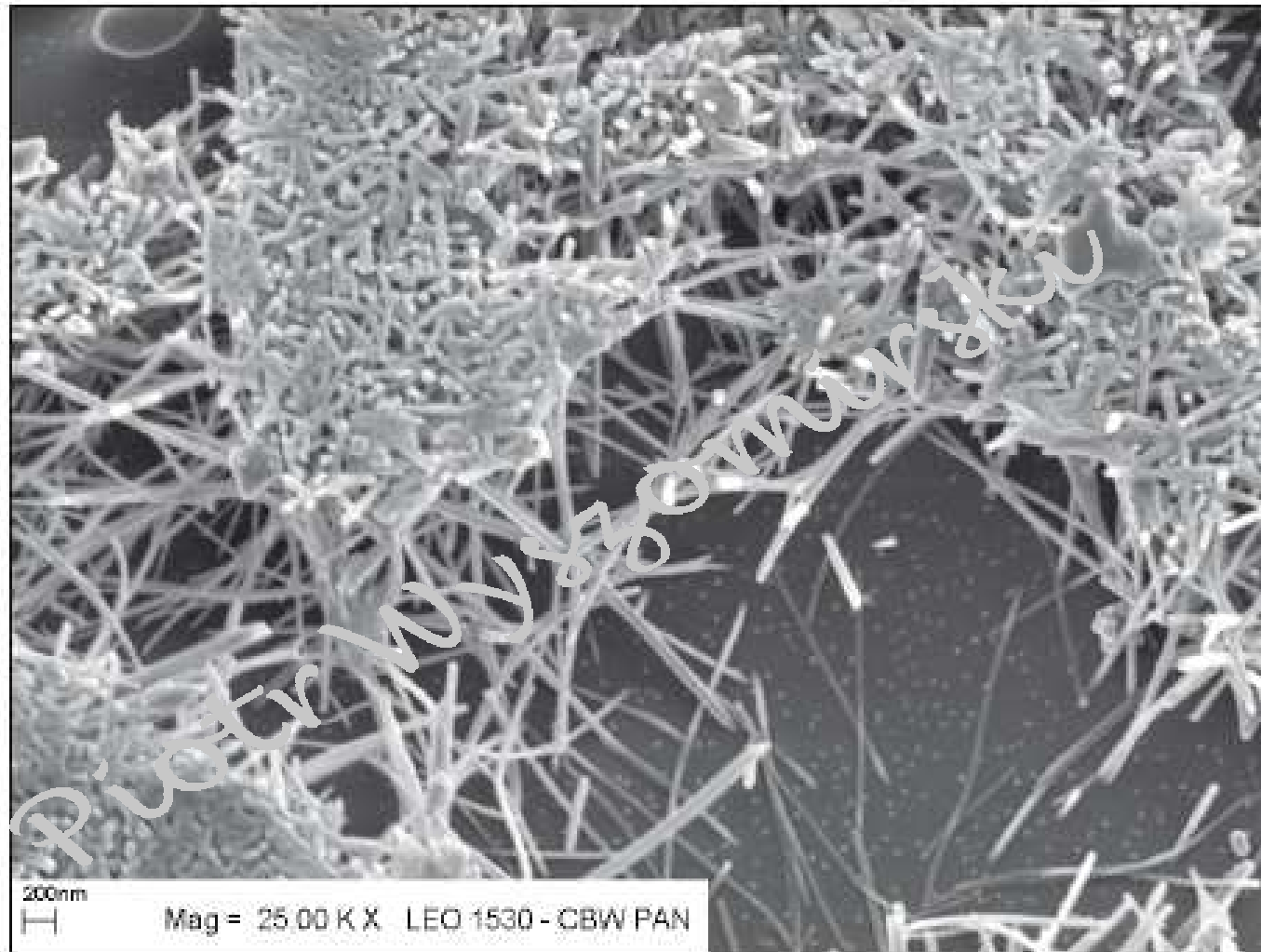
Metakaolin:

surowiec o charakterze pucolanowym, którego głównym składnikiem fazowym jest metakaolinit powstały w wyniku częściowego rozpadu struktury kaolinitu w temperaturze powyżej 500°C.

Metakaolinit:

powstaje w wyniku dehydroksylacji kaolinitu; zbudowany jest z warstwy krzemotlenowej o innej aniżeli w kaolinicie symetrii oraz z warstwy glinotlenowodorotlenowej, w której koordynacja jonów glinowych uległa całkowitemu lub częściowemu przejściu z oktaedrycznej na tetraedryczną.

Prażenie wysokotemperaturowe w temperaturze znacznie przekraczającej 1000°C prowadzi do powstania mullitu kosztem kaolinitu.



Mullit igielkowy krystalizujący ze stopu skaleninowego w płytce ceramicznej gres porcellanato. Mikrofotografia – SEM. Preparat trawiony roztworem HF przez 2,5 min.

Autor: prof. dr hab. inż. Piotr Wyszomirski

Główne kierunki wykorzystania kaolinów

- przemysł ceramiczny,
- przemysł szklarski,
- produkcja białego cementu,
- przemysł papierniczy,
- przemysł gumowy,
- produkcja tworzyw sztucznych,
- przemysł farb i lakierów,
- przemysł farmaceutyczny,
- produkcja kosmetyków.

Krajowa baza surowców kaolinowych jest niewystarczająca.

- **Kaoliny szlamowane są sprowadzane z Niemiec (głównie Saksonia, także Bawaria) i Republiki Czeskiej, oraz – w mniejszej ilości – z Wielkiej Brytanii i Hiszpanii.**
- **Kaoliny surowe są importowane z Ukrainy.**

Surowcami ilastymi o pośrednim charakterze kaolinitowo-illitowym są:

- Iły ogniotrwałe**
- Iły białowypalające się**
- Iły kamionkowe**

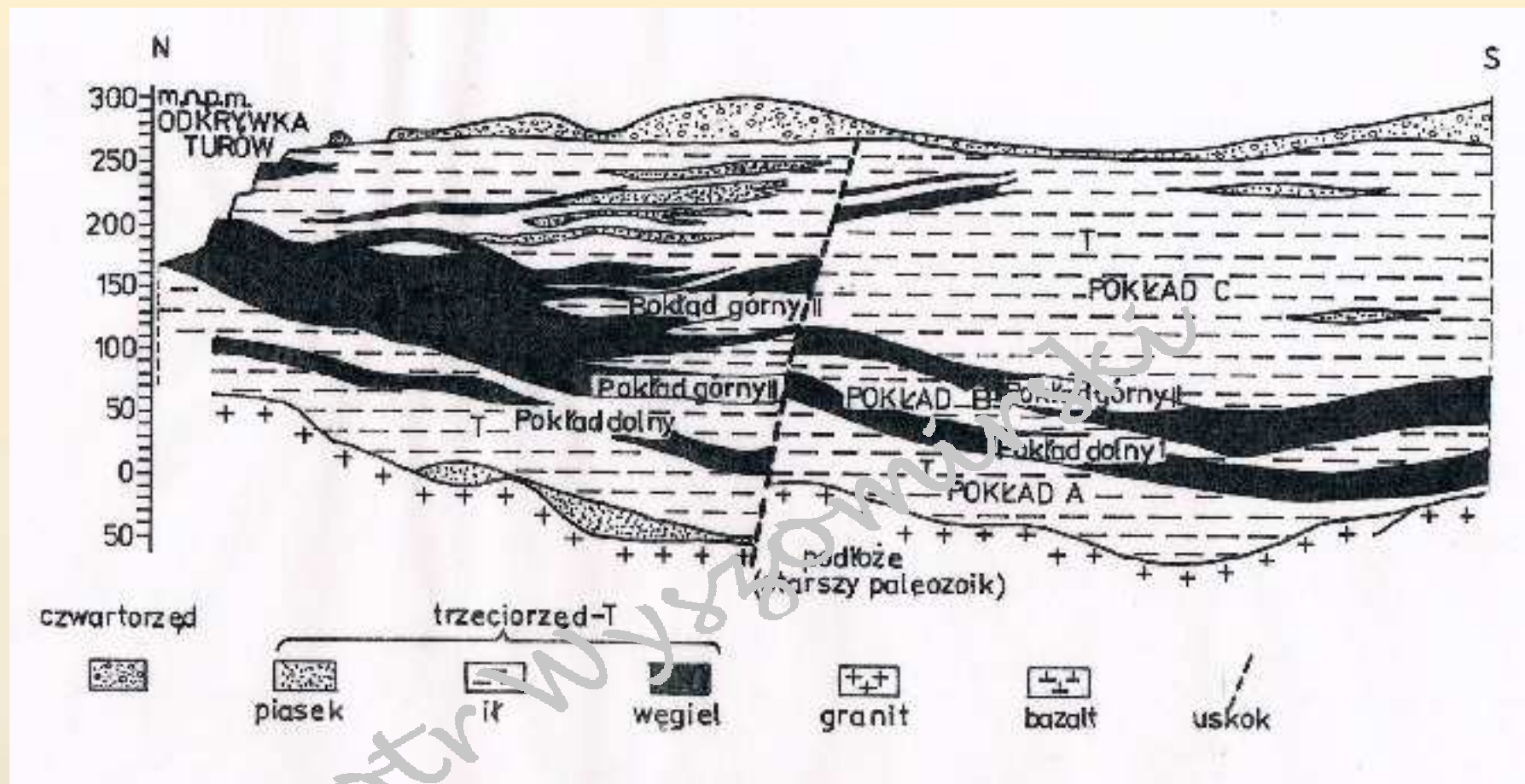
Charakterystyka surowcowa łu ogniotrwałego G-1 ze złoża w Jaroszowie k/Strzegomia (Dolny Śląsk)

| Parametr | Zawartość |
|---|-----------|
| Skład chemiczny (w % wag.) | |
| SiO ₂ | 48,82 |
| Al ₂ O ₃ | 34,96 |
| Fe ₂ O ₃ | 1,65 |
| TiO ₂ | 1,26 |
| CaO | 0,22 |
| MgO | 0,22 |
| K ₂ O | 1,78 |
| Na ₂ O | 0,10 |
| Strata prażenia w 1000°C | 10,99 |
| Wilgotność, % | 22,5 |
| Pozostałość na sicie 0,04 mm, % | 0,69 |
| Plastyczność wg Pfefferkorna | 32,3 |
| Skurczliwość suszenia, % | 5,8 |
| Wytrzymałość na zginanie po wysuszeniu, MPa | 2,5 |
| Skurczliwość całkowita po wypaleniu w 1200°C, % | 17,9 |
| Nasiąkliwość po wypaleniu w 1200°C, % | 1,9 |
| Barwa po wypaleniu w 1200°C | beżowa |

Iły białe wypalające się to iły, których białość po wypaleniu w 1300°C wynosi co najmniej 50%, a w 1200°C – co najmniej 60%. Są one stosowane do produkcji wyrobów o białym czerepie (porcelit), fajans, niektóre płytki ceramiczne np. *gres porcellanato*).

| Parametr | Granulat | |
|--|----------|----------|
| | TC1/W | TC1/WB |
| Skład chemiczny (w % wag.) | | |
| SiO ₂ | 62,7 | 60,9 |
| Al ₂ O ₃ | 25,5±0,5 | 26,0±0,5 |
| Fe ₂ O ₃ | 0,65 | 0,63 |
| TiO ₂ | 0,50 | 0,52 |
| CaO | 0,25 | 0,30 |
| MgO | 0,22 | 0,20 |
| K ₂ O | 1,00 | 1,06 |
| Na ₂ O | 0,15 | 0,1 |
| Strata prażenia w 1000°C | 9,00 | 9,5 |
| Wilgotność, % | 16±2 | 14±2 |
| Pozostałość na sicie 0,06 mm, % | 10±1 | 8±2 |
| pH zawiesiny wodnej | 6,5±0,5 | 6,5±0,5 |
| Woda zarobowa, % | 22 | 21 |
| Statyczny wskaźnik lepkości | 6±2 | 6±2 |
| Skurczliwość suszenia, % | 3 | 3 |
| Wytrzymałość na zginanie po wysuszeniu, MPa | 2±0,2 | 2±0,2 |
| Skurczliwość całkowita po wypaleniu w 1250°C, % | 7±1 | 7±0,5 |
| Nasiąkliwość po wypaleniu w 1250°C, % | 12±1 | 12±1 |
| Białość po wypaleniu w 1250°C, % | 80±1 | 81±1 |

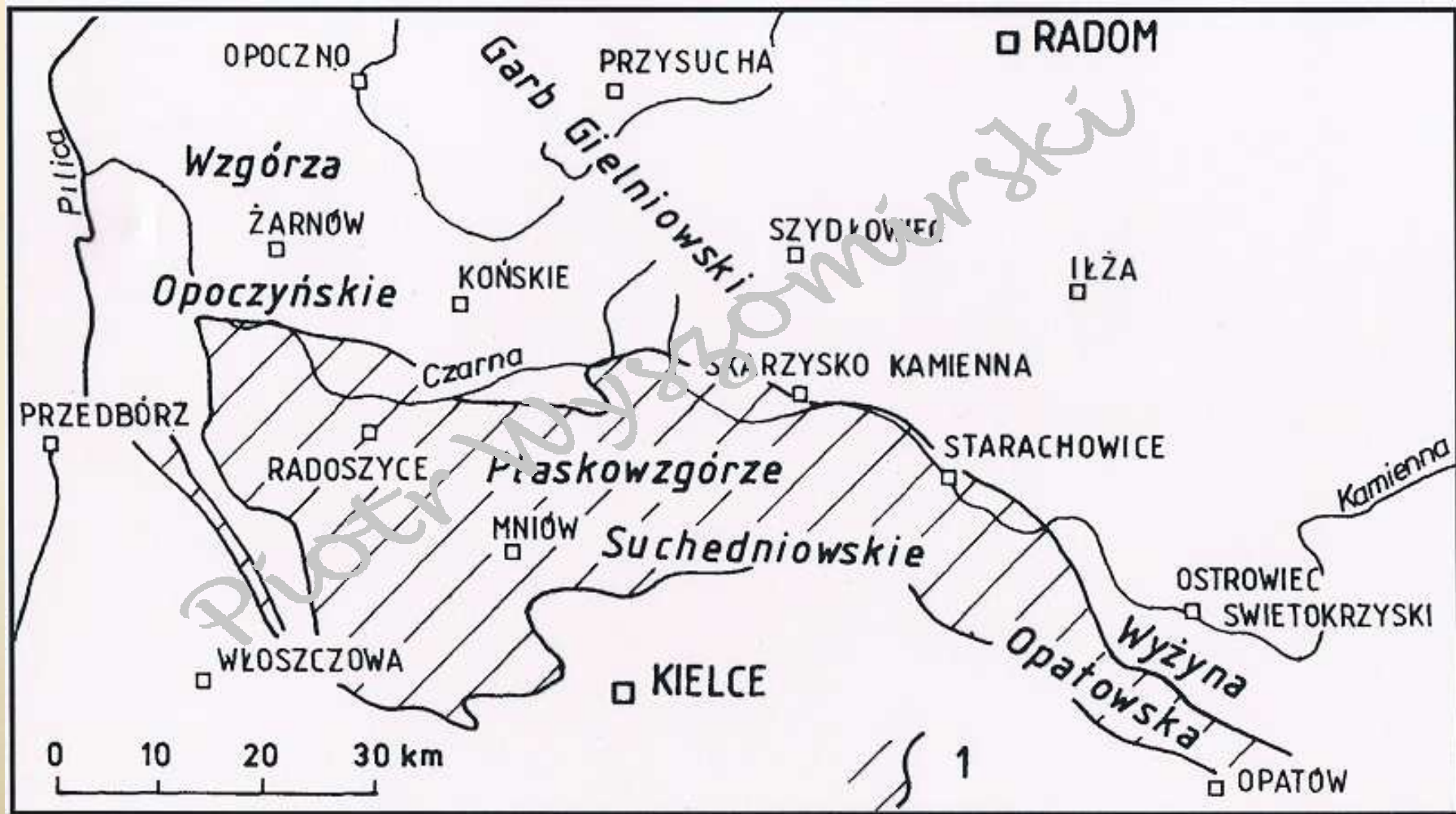
Charakterystyka krajowych białowypalających się surowców ilastych produkcji KSM SURMIN-KAOLIN



**Przekrój geologiczny złoża „Turów” w Turosszowie
(Dolny Śląsk).**

Iły kamionkowe to surowce ilaste dobrze spiekające się w zakresie 1000-1300°C, dające po wypaleniu wyroby ceramiczne o czerepie spieczonym, odznaczającym się małą nasiąkliwością (po wypaleniu w 1300°C – co najwyżej 4%), dużą odpornością na działania mechaniczne i oddziaływania czynników chemicznych.

Jednymi z najważniejszych surowców ilastych do produkcji wyrobów kamionkowych są czerwone łyły ceramiczne występujące na północnym obrzeżeniu Gór Świętokrzyskich



Tradycyjnym surowcem do produkcji wysoko jakościowych wyrobów kamionkowych są ility ceramiczne ze złoża Zebrzydowa

Zebrzydowa

