



Krzysztof GALOS\*, Marcin KURLONEK\*\*, Barbara GIERCZAK\*\*\*

### ***Charakterystyka mineralogiczno-technologiczna surowców kaolinowych pochodzących z płukania piasków kwarcowych w zakładach Osiecznica i Grudzeń Las***

Streszczenie: Przedmiotem badań przedstawionych w pracy były cztery gatunki surowców kaolinowych, otrzymywane w wyniku płukania piasków szklarskich, w tym dwa gatunki pochodzące z zakładów Grudzeń Las i Syski firmy Grudzeń Las Sp. z o.o., oraz dwa gatunki pochodzące z firmy KSM Surmin-Kaolin S.A. (KSP – surowy, KOS – wzbogacony) z płukania piasków szklarskich w zakładzie Osiecznica. Surowce te poddano badaniom w zakresie składu fazowego, ziarnowego i chemicznego, a także określono ich podstawowe parametry technologiczne.

Dwoma głównymi składnikami badanych surowców kaolinowych są kaolinit i kwarc, choć ich proporcje są zmienne. Zawartość kaolinitu jest najwyższa dla surowca KOS – około 90%, a najniższa dla gatunku KSP – około 45%. Znajduje to potwierdzenie w najwyższej plastyczności surowca KOS (wytrzymałość na zginanie po wysuszeniu około 1,8 MPa), a najniższej dla surowca KSP (około 0,7 MPa), który wykazuje podwyższoną zawartość kwarcu. Przepuszczalną obecność illitu na poziomie kilku procent odnotowano tylko dla surowca Syski. Zdecydowanie najgrubszym uziarnieniem charakteryzuje się kaolin w gatunku KSP, dla którego mediana przekracza 9  $\mu\text{m}$ , podczas gdy dla pozostałych surowców mieści się ona w przedziale 1,2–2,0  $\mu\text{m}$ . Stopień uporządkowania struktury wewnętrznej kaolinitów we wszystkich badanych surowcach jest dość wysoki, a udział innych minerałów ilastych znikomy, z czym wiąże się słaba spiekalność badanych surowców (nasiąkliwość po wypaleniu rzędu 17–26%). Udział  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  i  $\text{TiO}_2$  jest zdecydowanie najniższy w surowcach otrzymanych z materiału z kopalni Osiecznica – KSP i KOS, w których nie przekracza on 0,4%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  i 0,4%  $\text{TiO}_2$ , natomiast dla gatunków z niecki tomaszowskiej zawartość  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  wynosi około 1,4%, a  $\text{TiO}_2$  około 0,5–0,6%. Znajduje to odzwierciedlenie w poziomie białości tych surowców po wypaleniu, która dla gatunków KSP i KOS sięga 88%, a dla gatunków Grudzeń Las i Syski nie przekracza 60%.

Skład mineralny, chemiczny i ziarnowy oraz parametry technologiczne badanych kaolinów Grudzeń Las, Syski oraz KSP pozwalają na stwierdzenie, że są to surowce ilaste przydatne do produkcji ceramiki technicznej, w szczególności do produkcji płytek w technologii szybkiego wypalania. Lepsze parametry jakościowe kaolinu KOS: wyższa plastyczność (wytrzymałość na zginanie po wysuszeniu >1,8 MPa) oraz wysoka białość po

\* Dr hab. inż., Instytut Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią PAN, Kraków; AGH Akademia Górniczo-Hutnicza, Kraków; e-mail: kgalos@min-pan.krakow.pl

\*\* Mgr inż., KSM Surmin-Kaolin S.A., Nowogrodziec

\*\*\* Mgr inż., Opoczno I Sp. z o.o., Opoczno

wypaleniu (około 88%) sprawiają, że surowiec ten może być z powodzeniem stosowany także jako jeden z komponentów ilastych do produkcji porcelany szlachetnej i elektrotechnicznej.

Słowa kluczowe: kaoliny, skład fazowy, parametry technologiczne

### ***Mineralogical and technological characteristics of kaolins from quartz sand washing in Osiecznica and Grudzeń Las plants***

**Abstract:** This paper presents the results of a study of four kaolin grades obtained in the process of glass sand washing, including two grades from the Grudzeń Las and Syski plants of the company Grudzeń Las Sp. z o.o., and two grades from the company KSM Surmin-Kaolin S.A. (KSP – raw, KOS – beneficiated) using material from glass sand washing at the Osiecznica mine. The study investigated the phase composition, grain size composition, and chemical composition, as well as the basic technological parameters of these kaolins.

Two basic components of the studied kaolins are kaolinite and quartz, but their proportions are variable. Kaolinite content is the highest in the case of KOS kaolin (approx. 90%), while the lowest is found in KSP kaolin (approx. 45%). Kaolinite content is related to the highest plasticity of KOS kaolin (bending strength after drying of approx. 1.8 MPa), and the lowest plasticity of KSP kaolin (approx. 0.7 MPa), which shows a greater content of quartz. The probable occurrence of illite (a few percent) is reported only for kaolin from the Syski plant. KSP is of the coarse-grained variety (grain size median >9 μm), while the other investigated kaolins have a grain size median in the range of 1.2–2.0 μm. Kaolinites in all studied kaolins represent quite well-ordered varieties while the share of other clay minerals is negligible, so all kaolins show weak sinterability (water absorption after firing in the range of 17–26%). Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and TiO<sub>2</sub> content is distinctly lower in the case of kaolins from Surmin-Kaolin (Osiecznica) – KSP and KOS, i.e. below 0.4% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and 0.4% TiO<sub>2</sub>. For Grudzeń Las and Syski kaolin, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content is much higher – approx. 1.4% – while TiO<sub>2</sub> content is about 0.5–0.6%. As a consequence, the whiteness of KSP and KOS amounts to around 88%, while the whiteness of Grudzeń Las and Syski kaolins is under 60%.

Phase composition, grain size composition, chemical composition, and technological parameters of investigated Grudzeń Las, Syski, and KSP kaolins lead to the conclusion that these grades are suitable for the production of ceramic tiles, especially *gres porcellanato*. KOS kaolin exhibits better quality parameters, especially higher plasticity (bending strength after drying of approx. 1.8 MPa) and high whiteness after firing (approx. 88%). Therefore, this kaolin can also be used as one of the clayey components for table chinaware and electro-porcelain.

Key words: kaolins, phase composition, technological parameters

### ***Wprowadzenie***

Surowce kaolinowe są produkowane w Polsce od dziesiątków lat w zakładzie firmy KSM Surmin-Kaolin S.A. w Nowogrodźcu na bazie piaskowca o spoiwie kaolinitowym eksploatowanego ze złoża Maria III. Urobek z kopalni jest kierowany na płuczkę, a następnie na sito wibracyjne w celu usunięcia klasy gruboziarnistej. W dalszej kolejności materiał jest poddawany wielostopniowej klasyfikacji w hydrocyklonach, a otrzymany materiał o uziarnieniu poniżej 15 μm jest poddawany zagęszczaniu, a następnie – w zależności od potrzeb – także m.in. separacji magnetycznej, wybielaniu, mieszanemu z plastyfikatorami, dezintegracji i innych. W efekcie w zakładzie otrzymywanych jest kilkanaście gatunków kaolinów w postaci placków filtracyjnych, granulatu lub mączki, które znajdują zastosowanie m.in. w przemyśle ceramicznym (płytki, ceramika sanitarna i inne), papierniczym, polimerów, gumowym, farbiarskim i in. (Lewicka, red. 2012; Marczewski, Wolska 2003).

Od kilkunastu lat surowce kaolinowe są także pozyskiwane z materiału ilastego otrzymanego w wyniku płukania piasków szklarskich w zakładach firm KiZPPS Osiecznica Sp. z o.o., Grudzeń Las Sp. z o.o. oraz TKSM Biała Góra Sp. z o.o.

W wyniku rozkruszenia piaskowca o spoiwie kaolinitowym ze złoża Osiecznica II, a następnie rozmywania i płukania tego materiału, otrzymywana jest ubocznie zawiesina wodno-kaolinowa, która jest transportowana do zakładu KSM Surmin-Kaolin w Nowogrodźcu, a tam poddawana wyłącznie zagęszczaniu (np. gatunek KSP) lub też kolejnym etapom wzbogacania, analogicznie jak materiał pochodzący ze złoża Maria III (np. gatunek KOS). W ostatnim czasie produkcja surowców kaolinowych w KSM Surmin-Kaolin na bazie materiału z kopalni Osiecznica wynosiła 30–40 tys. Mg/r., przy łącznej podaży wszystkich surowców kaolinowych tej firmy w przedziale 70–80 tys. Mg/r. (Lewicka 2012).

W obydwu zakładach produkcji piasków kwarcowych firmy Grudzeń Las Sp. z o.o. (Grudzeń Las i Syski) surowiec kaolinowy pozyskiwany jest ubocznie w procesie wzbogacania piasków kwarcowych odpowiednio ze złóż Grudzeń Las i Piaskownica Zajączków Wschód, na etapie płukania klasy ziarnowej <0,5 mm. Szlam kaolinowy jest wytrącany z zawiesiny wodno-kaolinowej za pomocą flokulantów, a następnie kierowany na prasy filtracyjne. Produkt handlowy stanowią placki filtracyjne o wilgotności 20–25%. W ostatnich latach uboczna produkcja surowca kaolinowego w tym przedsiębiorstwie sięgała 40–50 tys. Mg/r. (Lewicka 2012).

W TKSM Biała Góra Sp. z o.o. kaolin odzyskiwany jest z surowca odpadowego po płukaniu piasków kwarcowych ze złóż Biała Góra I i II Wschód oraz Unewel-Zachód, w podobny sposób jak w zakładach Grudzeń Las Sp. z o.o. Wielkość tej ubocznej produkcji ostatnio kształtowała się na poziomie 20–30 tys. Mg/r., przy wyraźnej redukcji do zaledwie 14 tys. ton w 2010 r. (Lewicka 2012).

Udział surowca kaolinowego pozyskiwanego jako produkt uboczny w wyniku płukania piasków szklarskich w wymienionych wyżej trzech firmach w drugiej połowie lat dziewięćdziesiątych ubiegłego wieku nie przekraczał 40%, natomiast w ostatnich latach znacznie wzrósł, od 2006 r. przekraczając 70%. Łączna produkcja surowców kaolinowych z tych źródeł kształtowała się w ostatnich kilku latach w przedziale 92–112 tys. t/r. Głównym kierunkiem zastosowań tego rodzaju surowców kaolinowych jest produkcja płytek ceramicznych (Minerals Yearbook... 2012).

Przedmiotem badań, których wyniki przedstawiono w niniejszej pracy, były cztery gatunki surowców kaolinowych, pozyskiwane jako produkty uboczne w wyniku płukania piasków kwarcowych. Dwa spośród nich to surowce otrzymywane w zakładach zlokalizowanych w niecce tomaszowskiej, a należących do Grudzeń Las Sp. z o.o.:

- surowiec kaolinowy Grudzeń Las,
- surowiec kaolinowy Syski,

a dwa pozostałe to produkty z płukania piasków szklarskich w zakładzie Osiecznica oraz dalszej przeróbki zawiesiny wodno-kaolinowej w KSM Surmin-Kaolin S.A.:

- surowiec kaolinowy KSP – pozyskiwany dzięki zagęszczaniu zawiesiny,
- surowiec kaolinowy KOS – otrzymywany w wyniku procesów wzbogacania (hydroklasyfikacja, separacja magnetyczna), a następnie zagęszczania.

Próbki wymienionych surowców zostały pobrane z bieżącej produkcji na początku 2012 roku. Poddano je badaniom w zakresie składu fazowego (rentgenografia XRD, analiza

termiczna DTA/TG/EGA, spektroskopia w podczerwieni MIR), składu ziarnowego oraz składu chemicznego w zakresie pierwiastków głównych. Określono także ich podstawowe parametry technologiczne.

## **1. Stosowane metody badań**

Analizę składu chemicznego w zakresie pierwiastków głównych wykonano metodą plazmowej emisji spektroskopii atomowej (ICP – AES), na urządzeniu Bruker Tiger S8.

Badania rentgenograficzne metodą proszkową DSH wykonano stosując dyfraktometr rentgenowski X'Pert Pro firmy Panalytical przy użyciu monochromatyzowanego promieniowania  $\text{CuK}\alpha$ . Analizę termiczną (analizy DTA i TG) wykonano w aparacie firmy TA Instruments model SDT 2960 sprzężonym z kwadrupolowym analizatorem gazowym (analiza EGA) ThermoStar GSD300 firmy Balzers. Używano powietrza syntetycznego, a rejestrację prowadzono w przedziale temperatur 20–1100°C przy szybkości ogrzewania 10°C/min. Badania spektroskopowe w zakresie środkowej podczerwieni (MIR, 400–4000  $\text{cm}^{-1}$ ) przeprowadzono na spektrofotometrze fourierowskim Bio-Rad FTS 60V z zastosowaniem techniki transmisyjnej.

Analiza składu ziarnowego została wykonana dwustopniowo. Pierwszy etap obejmował oddzielenie ziaren o wielkości powyżej 45  $\mu\text{m}$  poprzez analizę sitową na mokro. W drugim etapie wykonano analizę sedymentacyjną uziarnienia poniżej 45  $\mu\text{m}$ , którą przeprowadzono za pomocą analizatora Sedigraph 5100.

Skurczliwość suszenia, wypalania i skurczliwość całkowitą oznaczono dla kwadratowych płytek o wymiarach 50 × 50 mm w stanie surowym. Uformowano je z uprzednio przygotowanej masy plastycznej. Próbkę suszono na powietrzu do zaniku plastycznych właściwości masy, a następnie umieszczono w suszarce w temperaturze 105–110°C i suszono przez kilka godzin do stałej masy, po czym oznaczono skurczliwość suszenia. Następnie próbkę wypalono w ciągu 42 minut w piecu szybkościowym firmy Nabertherm model LS 12/13, przy czym maksymalna temperatura wypalania wynosiła 1250°C dla surowców Grudzeń Las i Syski oraz 1230°C dla surowców KSP i KOS. Wytrzymałość na zginanie po wysuszeniu oznaczono na uniwersalnej maszynie wytrzymałościowej dla próbek formowanych w formie beleczek 10 × 20 × 300 mm metodą odlewania i suszonych w temperaturze 110°C. Nasiąkliwość po wypaleniu oznaczono dla płytek, dla których oznaczono skurczliwość wypalania. Nasycenie próbek przeprowadzono przez gotowanie w wodzie przez dwie godziny. Białość po wypaleniu oznaczono za pomocą spektrofotometru firmy X-Rite model SP62. Wynik oznaczenia uzyskano w skali CIE  $L^*a^*b^*$ . Wskaźnik białości wyliczono według równania Stensby'ego (1967):  $W = L + 3a - 3b$ .

## **2. Skład chemiczny badanych surowców**

Zawartość kluczowego składnika chemicznego w badanych surowcach, tj.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , jest bardzo zróżnicowana (tab. 1). Kształtuje się w przedziale od niespełna 17% dla gatunku KSP do niemal 31% dla gatunku KOS. Dla badanych gatunków z niecki tomaszowskiej, tj. Grudzeń Las i Syski, udział tego składnika jest zbliżony – około 25% mas. (tab. 1).

TABELA 1. Skład chemiczny badanych surowców kaolinowych [% mas.]

TABLE 1. Chemical composition of investigated kaolins [wt. %]

Surowiec	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	Strata prażenia
Grudzeń Las	63,40	24,80	1,41	0,14	0,09	0,04	0,65	0,62	8,74
Syski	63,10	25,50	1,42	0,12	0,09	0,04	0,32	0,48	8,61
KSP	76,45	16,81	0,21	0,05	0,05	0,02	0,19	0,22	6,00
KOS	56,78	30,91	0,36	0,11	0,09	0,02	0,41	0,32	11,00

Niewątpliwie świadczy to o znaczącym, choć dość zróżnicowanym udziale minerałów ilastych w badanych surowcach.

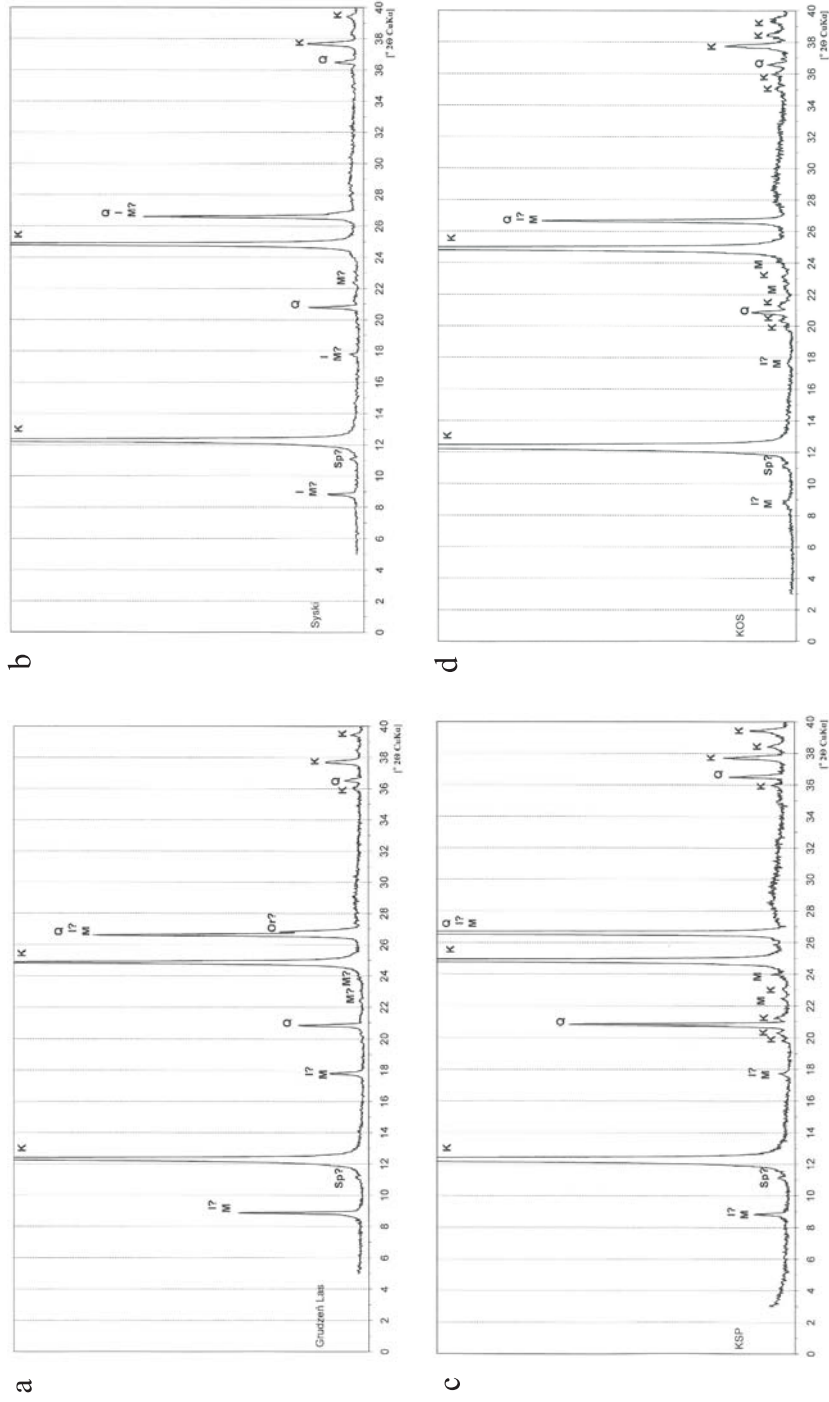
Bardzo istotny w przypadku tych surowców jest udział tlenków barwiących, tj. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i TiO<sub>2</sub>. Jest on niski w surowcach otrzymanych z materiału z kopalni Osiecznica (poniżej 0,4% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i 0,4% TiO<sub>2</sub> w przypadku gatunku KOS, a tylko nieco powyżej 0,2% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i 0,2% TiO<sub>2</sub> w gatunku KSP). Dla gatunków Grudzeń Las i Syski zawartość Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> jest znacznie wyższa i wynosi około 1,4%, a zawartość TiO<sub>2</sub> mieści się w przedziale 0,5–0,6% (tab. 1).

Zwraca uwagę stosunkowo duże zróżnicowanie zawartości K<sub>2</sub>O, świadczące głównie o obecności illitu i/lub muskowitu. Zawartość tego składnika jest szczególnie wysoka w przypadku surowca Grudzeń Las (tab. 1). Zawartość MgO i CaO w badanych gatunkach jest bardzo niska, co przemawia za co najwyżej śladową obecnością smektytów. Potencjalna obecność minerałów tej grupy w badanych surowcach nie została potwierdzona metodami badań składu fazowego.

### 3. Skład mineralny badanych surowców

Badania rentgenograficzne badanych surowców kaolinowych wykazały obecność w każdym z nich dwóch składników głównych: kaolinitu i kwarcu. Zmienne są jednak proporcje ich zawartości. Najwyższy udział kaolinitu stwierdzono w surowcach KOS i Grudzeń Las. We wszystkich badanych surowcach stwierdzono dodatkowo obecność niewielkich ilości muskowitu i – być może – illitu. Możliwa jest obecność niewielkich ilości ortoklazu w surowcu Grudzeń Las. W przypadku wszystkich badanych surowców możliwa jest obecność śladowych ilości minerałów grupy serpentynu (rys. 1).

Badania termiczne pozwoliły na potwierdzenie, że wszystkie badane surowce kaolinowe wykazują zmienne proporcje zawartości dwóch głównych składników – kaolinitu i kwarcu. Dla żadnego z badanych surowców nie stwierdzono silnego efektu endotermicznego dehydratacji illitu w temperaturze około 100°C, ale wyraźny ubytek masy na krzywej TG sugeruje obecność illitu w surowcu Syski. Dla wszystkich badanych surowców zanotowano mocny efekt endotermiczny dehydroksylacji kaolinitu z maksimum w przedziale 510–530°C oraz w różnym stopniu zaznaczający się efekt egzotermiczny w przedziale temperatur 980–1000°C, charakterystyczny dla kaolinitu i związany z syntezą fazy mullitopodobnej (rys. 2).



Rys. 1. Rentgenogramy surowców kaolinowych: a – Grudzeń Las, b – Syski, c – KSP, d – KOS

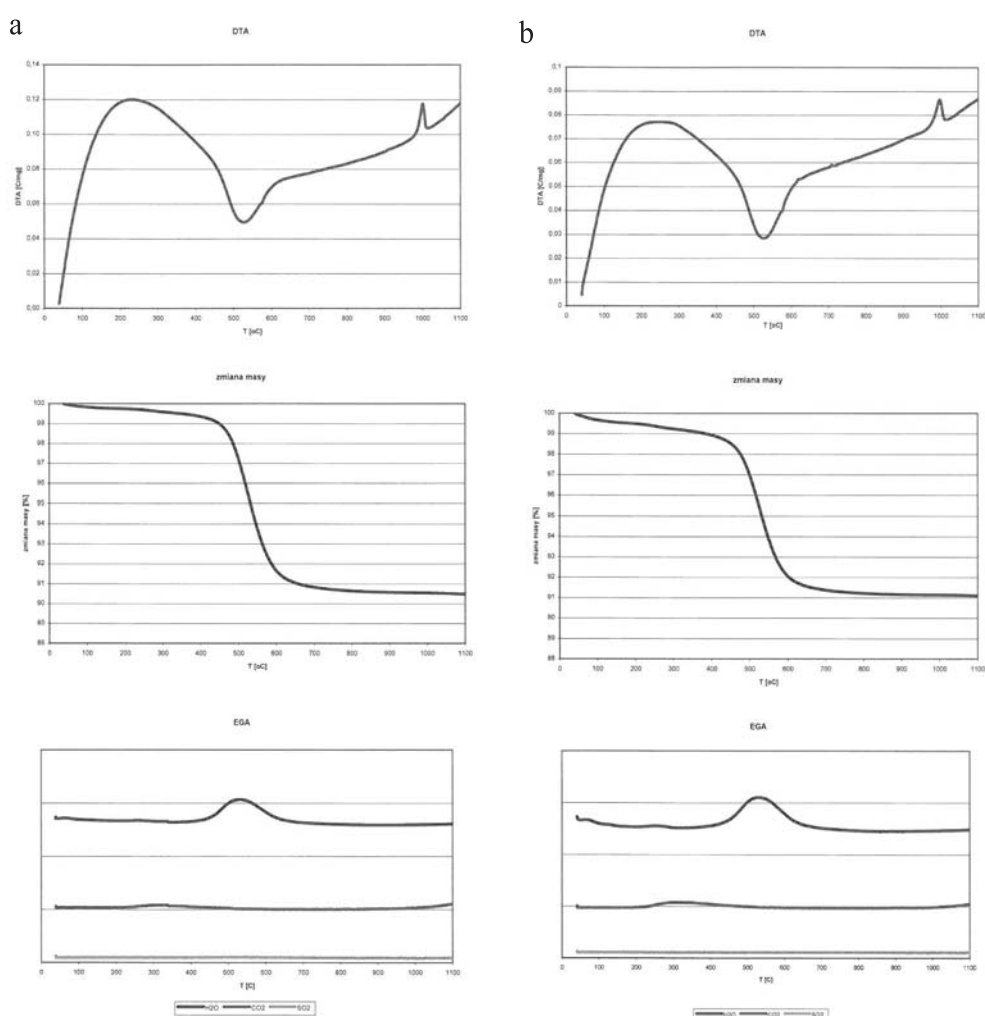
I – illit, K – kaolinit, M – muskowit, Or – ortoklaz, Q – kwarc, Sp – serpentyn

Fig. 1. X-ray patterns of kaolin: a – Grudzeń Las, b – Syski, c – KSP, d – KOS

I – illite, K – kaolinite, M – muscovite, Or – orthoclase, Q – quartz, Sp – serpentine

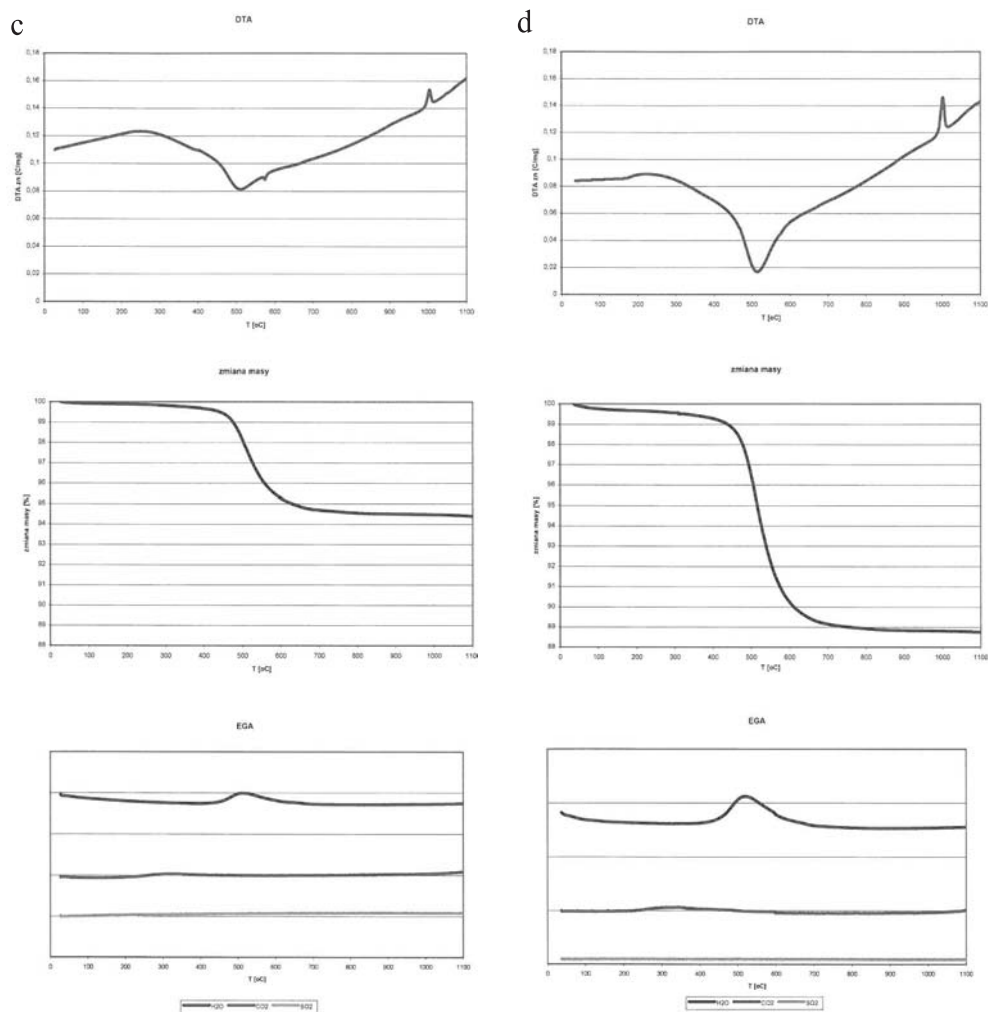
Pomiędzy poszczególnymi badanymi surowcami występują istotne różnice co do intensywności efektu dehydroksylacji kaolinitu. Ubytek masy związany z tym procesem mieści się w przedziale od 5,4% dla gatunku KSP do 11,0% dla gatunku KOS. W przypadku gatunku Syski stwierdzono ubytek masy w temperaturze około 100°C rzędu około 0,4%, związany zapewne z efektem dehydratacji illitu, choć efektu tego nie zaobserwowano na krzywej DTA (tab. 2).

Obecność kwarcu w badanych surowcach sygnalizuje się w badaniach termicznych bardzo słabym, niemal niedostrzegalnym efektem endotermicznym związanym z przemianą polimorficzną kwarcu w temperaturze 573°C. Efekt ten jest wyraźny tylko w przypadku gatunku KSP (rys. 2c).



Rys. 2. Analiza termiczna DTA i TG oraz EGA produktów gazowych wydzielanych przez próbkę surowca kaolinowego: a – Grudzeń Las, b – Syski

Fig. 2. DTA/TG/EGA analysis of kaolins: a – Grudzeń Las, b – Syski



Rys. 2. Analiza termiczna DTA i TG oraz EGA produktów gazowych wydzielanych przez próbkę surowca kaolinowego: c – KSP, d – KOS

Fig. 2. DTA/TG/EGA analysis of kaolins: c – KSP, d – KOS

Przedział temperaturowy i intensywność przebiegu procesu dehydroksylacji kaolinitu są potwierdzone przeprowadzoną równoległą analizą EGA, a dokładniej rzecz ujmując – widmem emisji  $H_2O$ . Przeprowadzona analiza EGA pozwoliła również na obserwację ewentualnej obecności substancji organicznej w badanych surowcach. Analiza kształtu widma emisji  $CO_2$  w powiązaniu z kształtem krzywej DTA w zakresie temperatur 200–400°C pozwala wnioskować, że substancja organiczna jest obecna przede wszystkim w surowcach Grudzeń Las i Syski, gdzie jednak nie przekracza 0,4% mas. W przypadku surowców KOS i KSP obecność substancji organicznej jest co najwyżej śladowa (rys. 2).



TABELA 2. Zestawienie ubytków masy związanych z dehydratacją i dehydroksylacją minerałów ilastych wraz z oszacowaniem zawartości tych minerałów w badanych surowcach kaolinowych [%]

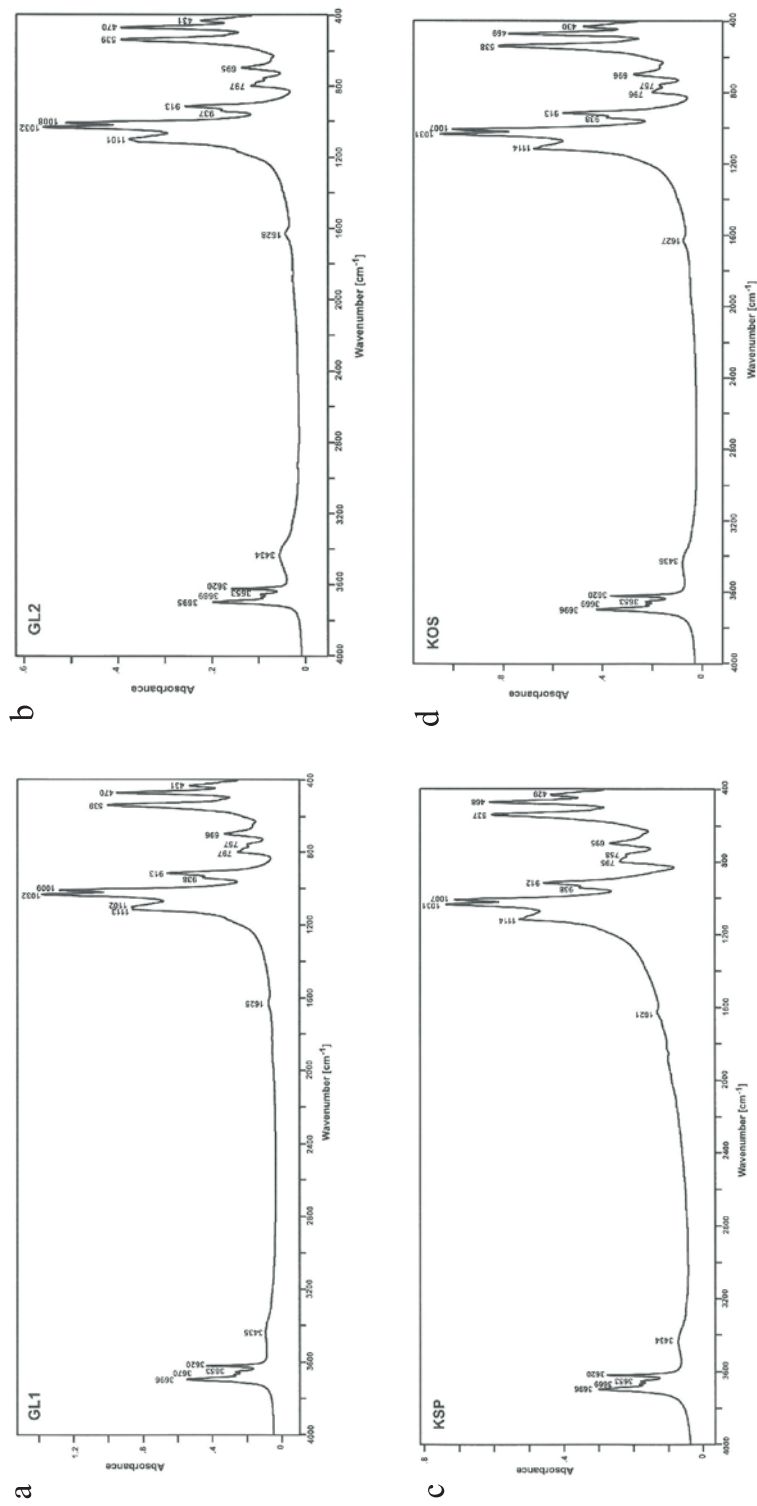
TABLE 2. Weight losses related to dehydration and dehydroxylation of clay minerals with estimation of their content in investigated kaolins [%]

Surowiec	Ubytek masy związany		Szacunkowa zawartość	
	dehydratacją illitu	dehydroksylacją kaolinitu (i illitu)	kaolinitu	illitu
Grudzeń Las	–	9,1	76	–
Syski	0,4	7,8	62	8
KSP	–	5,4	45	–
KOS	–	11,0	91	–

Prowadzona równolegle analiza DTA i TG, w powiązaniu z wynikami badań rentgenograficznych, pozwalają na przybliżone określenie zawartości najważniejszych składników mineralnych w tych surowcach (Wyszomirski, Galos 2007; Kościółko, Wyrwicki, red. 1996). Udział illitu odnotowano tylko dla surowca Syski. Zawartość kaolinitu jest najwyższa dla surowca KOS (około 90%), wysoka dla surowca Grudzeń Las, przeciętna dla surowca Syski, zdecydowanie najniższa (około 45%) dla gatunku KSP (tab. 2). W tym ostatnim przypadku ma to związek ze znacznie wyższym udziałem kwarcu.

Badania spektroskopowe w zakresie środkowej podczerwieni (MIR) potwierdziły bardzo duże podobieństwo badanych surowców w zakresie obecności i rodzaju składników mineralnych. Interpretacja widm środkowej podczerwieni w zakresie obecności krzemianów warstwowych dotyczyła głównie widm pochodzących od drgań rozciągających grup OH w zakresie 3750–3400  $\text{cm}^{-1}$ , drgań zginających Me-OH w rejonie 950–600  $\text{cm}^{-1}$  oraz drgań rozciągających Si-O w przedziale 1200–700  $\text{cm}^{-1}$ . Najbardziej istotne są widma związane z drganiami rozciągającymi wiązanie O-H. W przypadku kaolinitu zawsze widoczne jest pasmo przy około 3620  $\text{cm}^{-1}$  pochodzące od wewnętrznych grup hydroksylowych leżących między warstwą tetraedryczną a oktaedryczną, a także ostre pasmo około 3700  $\text{cm}^{-1}$  związane z symetrycznymi drganiami rozciągającymi grup hydroksylowych leżących na powierzchni warstwy oktaedrycznej. Pozostałe dwa słabe pasma około 3653  $\text{cm}^{-1}$  i 3669  $\text{cm}^{-1}$  związane są z symetrycznymi drganiami rozciągającymi grup hydroksylowych leżących na powierzchni warstwy oktaedrycznej. Możliwe jest jednak występowanie tylko jednego z tych pasm, rozciągniętego pasma około 3653  $\text{cm}^{-1}$ , co jest charakterystyczne dla kaolinitów o bardzo niskim stopniu uporządkowania struktury wewnętrznej (Madejova 2003). Praktycznie we wszystkich badanych surowcach mamy do czynienia z sytuacją pośrednią: obydwa wymienione pasma są widoczne, ale sygnalizują się bardzo słabo, co świadczy o przeciętnym stopniu uporządkowania struktury wewnętrznej kaolinitu (rys. 3).

Krzemiany dioktaedryczne typu 2:1 grupy muskowitu i illitu wykazują mocne pasmo około 3635  $\text{cm}^{-1}$  związane z drganiami grup OH. Na wykresach widm badanych surowców nie są one widoczne, ale może to mieć związek z występowaniem czterech pasm kaolinitu w przedziale 3700–3620  $\text{cm}^{-1}$ . Z drugiej strony typowa dla illitu obecność jonu hydrodniowego powinna być związana głównie z dwoma mocnymi pasmami przy 2445 i 3400  $\text{cm}^{-1}$  (Madejova 2003). To drugie jest wyraźnie najmocniejsze dla surowca Syski (ale pokrywa się



Rys. 3. Widmo w zakresie środkowej podczeczwieni 4000–400 cm<sup>-1</sup> dla surowca kaolinowego: a – Grudzeń Las, b – Syski, c – KSP, d – KOS

Fig. 3. MIR spectra in the ranges 4000–400 cm<sup>-1</sup> for kaolins: a – Grudzeń Las, b – Syski, c – KSP, d – KOS

z możliwym pasmem zaadsorbowanej wody), natomiast obecności pierwszego nie stwierdzono w widmie żadnego z badanych surowców.

Obecność kwarcu została potwierdzona w badaniach spektroskopowych praktycznie we wszystkich surowcach, widoczne są jednak wyraźne różnice udziału tego składnika, wyrażające się różnicami w intensywności poszczególnych pasm charakterystycznych dla kwarcu, tj. około 1164, 800 i 780  $\text{cm}^{-1}$ . Pasma około 1164  $\text{cm}^{-1}$  zaznacza się bardzo słabo powodując asymetryczny kształt widma kaolinitu około 1114  $\text{cm}^{-1}$ . Pasma około 800  $\text{cm}^{-1}$  i słabe, powodujące asymetrię tego pasma pasmo 780  $\text{cm}^{-1}$ , są najlepiej widoczne w przypadku surowca KSP, a najslabiej dla surowców Grudzeń Las i KOS (rys. 3).

#### 4. Skład ziarnowy badanych surowców

Spośród badanych surowców kaolinowych zdecydowanie najgrubszym uziarnieniem charakteryzuje się kaolin KSP, dla którego mediana uziarnienia przekracza 9  $\mu\text{m}$ . Ma to niewątpliwie związek z najwyższym udziałem kwarcu w składzie mineralnym tego surowca. Mediana pozostałych surowców generalnie mieści się w przedziale 1,2–2,0  $\mu\text{m}$ , przy czym wyraźnie najniższa jest ona dla gatunku Syski. Także udział frakcji ilastej <2  $\mu\text{m}$  dla tego gatunku jest najwyższy, rzędu 58%, podczas gdy dla dwóch gatunków mieści się w przedziale 50–54%, a dla gatunku KSP nie przekracza 28% (tab. 3).

TABELA 3. Skład ziarnowy badanych surowców kaolinowych

TABLE 3. Grain size distribution of investigated kaolins

Wyszczególnienie	Grudzeń Las	Syski	KSP	KOS
Mediana [ $\mu\text{m}$ ]	2,01	1,26	9,27	1,58
Frakcja ilasta <2 $\mu\text{m}$ [%]	49,9	57,7	27,8	54,2
Frakcja mułkowa 45–2 $\mu\text{m}$ [%]	45,6	36,8	49,4	44,5
Frakcja piaszczysta >45 $\mu\text{m}$ [%]	4,5	5,5	22,8	1,3
Frakcja 10–5 $\mu\text{m}$ [%]	9,3	6,8	10,7	14,3
Frakcja 5–1 $\mu\text{m}$ [%]	27,4	23,4	20,3	19,6
<45 $\mu\text{m}$ [%]	95,5	94,5	77,2	98,7
<35 $\mu\text{m}$ [%]	93,2	92,0	75,8	98,7
<25 $\mu\text{m}$ [%]	86,2	86,6	69,6	98,7
<20 $\mu\text{m}$ [%]	82,8	83,8	65,0	97,8
<15 $\mu\text{m}$ [%]	78,7	80,3	58,6	96,3
<10 $\mu\text{m}$ [%]	73,5	75,4	51,2	91,2
<8 $\mu\text{m}$ [%]	70,6	73,1	47,7	87,0
<5 $\mu\text{m}$ [%]	64,2	68,6	40,5	76,9
<2 $\mu\text{m}$ [%]	49,9	57,7	27,8	54,2
<1 $\mu\text{m}$ [%]	36,8	45,2	20,2	41,3

Z drugiej strony zwraca uwagę wysoki udział klasy piaszczystej  $>45 \mu\text{m}$  dla gatunku KSP – niemal 23%, podczas gdy dla gatunków Grudzeń Las i Syski jest on umiarkowany rzędu 4–6%, a zdecydowanie najniższy dla gatunku KOS (poddanego procesowi hydroklasyfikacji). Zwraca uwagę wyraźnie niższy udział klasy  $10\text{--}5 \mu\text{m}$  i wyższy klasy  $5\text{--}1 \mu\text{m}$  dla gatunków z niecki tomaszowskiej – Grudzeń Las i Syski – co świadczyłoby o nieco mniejszych rozmiarach ziaren kaolinitu i (zapewne) nieco niższym stopniu uporządkowania jego struktury wewnętrznej. Odmiennie w tym względzie prezentują się gatunki otrzymane z materiału z zakładu Osiecznica – KSP i KOS, co świadczyłoby o wyższym udziale większych ziaren kaolinitu (tab. 3).

### 5. Podstawowe ceramiczne parametry technologiczne badanych surowców

Analizowane surowce wykazują dość zróżnicowane wartości skurczliwości suszenia, co w tym przypadku wynika przede wszystkim z różnych proporcji dwóch głównych składników: kaolinitu i kwarcu. Duży udział ziaren kwarcu ma również swoje odzwierciedlenie w niskiej wartości wytrzymałości na zginanie po wysuszeniu kaolinu KSP (tab. 4). Należy jednak zwrócić uwagę, że wytrzymałość na zginanie po wysuszeniu jest niska także dla surowców Grudzeń Las i Syski (około 0,8 MPa), a przeciętna dla kaolinu KOS (1,8 MPa), co zapewne jest związane z bardzo wysokim udziałem kaolinitu w tym ostatnim, a z drugiej strony dość wysokim stopniem uporządkowania struktury krystalicznej kaolinitów we wszystkich badanych gatunkach. Wysokie wartości skurczliwości wypalania dla gatunków Grudzeń Las, Syski i KOS wynikają ze znacznie wyższego

TABELA 4. Podstawowe parametry technologiczne badanych surowców kaolinowych

TABLE 4. Basic technological parameters of studied kaolins

Parametr	Grudzeń Las <sup>1</sup>	Syski <sup>1</sup>	KSP <sup>2</sup>	KOS <sup>2</sup>
Skurczliwość suszenia [%]	3,6	3,8	1,9	2,6
Skurczliwość wypalania [%]	5,0	5,8	1,5	6,9
Skurczliwość całkowita [%]	8,0	8,2	3,4	9,5
Wytrzymałość na zginanie po wysuszeniu [MPa]	0,86	0,82	0,70	1,83
Nasiąkliwość po wypaleniu [%]	17,4	19,0	25,8	19,4
Białość po wypaleniu:				
<i>L</i> [%]	88,00	87,45	96,40	97,10
<i>a</i>	1,70	2,14	0,40	-0,19
<i>b</i>	11,40	12,42	2,97	2,94
<i>W</i> [%]	58,89	56,60	88,67	87,79

<sup>1</sup> Wypalanie w temperaturze 1250°C

<sup>2</sup> Wypalanie w temperaturze 1230°C

udziału kaolinitu w tych surowcach w stosunku do surowca KSP. Wszystkie badane kaoliny słabo się spiekają, o czym świadczą wartości nasiąkliwości po wypaleniu w przedziale 17,4–25,8%, przy czym także w tym przypadku najgorszą wartość tego parametru zanotowano dla gatunku KSP.

Zdecydowanie różne są parametry białości analizowanych surowców kaolinowych z KSM Surmin-Kaolin i Grudzeń Las, co ma niewątpliwie związek z udziałem  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  i  $\text{TiO}_2$  w tych surowcach. Jasność  $L$  surowców Grudzeń Las i Syski po wypaleniu w  $1250^\circ\text{C}$  jest wysoka (87–88%), ale dodatnia wartość parametru  $a$ , a zwłaszcza silnie dodatnia wartość parametru  $b$  powoduje, że wyliczona białość  $W$  po wypaleniu w  $1250^\circ\text{C}$  jest dla tych surowców niska: 57–59% (tab. 4). Zupełnie odmiennie te parametry prezentują się w przypadku surowców KSP i KOS. Dzięki bardzo wysokiej jasności  $L$  (ponad 96%) oraz niskim wartościom parametrów  $a$  i  $b$  białość  $W$  po wypaleniu w  $1230^\circ\text{C}$  jest dla tych surowców bardzo wysoka, rzędu 88% (tab. 4).

### **Podsumowanie**

Przedmiotem badań były cztery gatunki surowców kaolinowych, otrzymywane w wyniku płukania piasków szklarskich, w tym dwa gatunki pozyskiwane w KSM Surmin-Kaolin na bazie zawiesiny wodno-kaolinowej z kopalni Osiecznica, oraz dwa gatunki pozyskiwane ubocznie w kopalniach piasków kwarcowych firmy Grudzeń Las.

Dwoma głównymi składnikami badanych surowców kaolinowych są kaolinit i kwarc, choć ich proporcje są zmienne. Zawartość kaolinitu jest najwyższa dla surowca KOS – około 90%, wysoka dla surowca Grudzeń Las, przeciętna dla surowca Syski, najniższa dla gatunku KSP – około 45%. Znajduje to potwierdzenie w najwyższej plastyczności surowca KOS (wytrzymałość na zginanie po wysuszeniu około 1,8 MPa), a najniższej dla surowca KSP (około 0,7 MPa). W tym ostatnim przypadku ma to związek ze znaczną zawartością kwarcu, który tylko częściowo został oddzielony na wcześniejszych etapach klasyfikacji. Przepuszczalną obecność illitu na poziomie kilku procent odnotowano tylko dla surowca Syski. We wszystkich badanych surowcach stwierdzono dodatkowo niewielkie ilości muskowitu. W surowcu Grudzeń Las występują prawdopodobnie śladowe ilości ortoklazu. Udział substancji organicznej stwierdzono we wszystkich badanych surowcach, przy czym zdecydowanie więcej w surowcach Grudzeń Las i Syski – do 0,4% mas.

Spśród badanych surowców kaolinowych zdecydowanie najgrubszym uziarnieniem charakteryzuje się kaolin KSP, dla którego mediana przekracza  $9\ \mu\text{m}$ . Mediana pozostałych surowców mieści się w przedziale  $1,2\text{--}2,0\ \mu\text{m}$ , przy czym wyraźnie najniższa jest ona dla gatunku Syski. Zwraca uwagę wysoki udział frakcji piaszczystej  $>45\ \mu\text{m}$  dla gatunku KSP związany z podwyższonym udziałem ziaren kwarcu. Wyższy udział klasy  $5\text{--}1\ \mu\text{m}$  dla surowców z niecki tomaszowskiej – Grudzeń Las i Syski – może świadczyć o niższej średniej wielkości ziaren kaolinitu i przypuszczalnie nieco niższym stopniu uporządkowania jego struktury wewnętrznej niż dla gatunków otrzymanych z materiału z zakładu Osiecznica – KSP i KOS. Tym niemniej stopień uporządkowania struktury wewnętrznej kaolinitów we wszystkich badanych surowcach jest dość wysoki, a udział innych minerałów ilastych znikomy, z czym wiąże się także i słaba spiekalność badanych surowców (nasiąkliwość po wypaleniu rzędu 17–26%).

Udział  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  i  $\text{TiO}_2$  jest zdecydowanie niższy w surowcach otrzymanych z materiału z kopalni Osiecznica – KSP i KOS, w których nie przekracza 0,4%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  i 0,4%  $\text{TiO}_2$ , natomiast dla gatunków z niecki tomaszowskiej zawartość  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  wynosi około 1,4%, a  $\text{TiO}_2$  mieści się w przedziale 0,5–0,6%. Te różnice znajdują swoje odzwierciedlenie w poziomie białości tych surowców po wypaleniu, która dla gatunków KSP i KOS sięga 88%, a dla gatunków Grudzeń Las i Syski nie przekracza 60%.

Skład mineralny, chemiczny i ziarnowy oraz parametry technologiczne badanych kaolinów Grudzeń Las, Syski oraz KSP pozwalają na stwierdzenie, że są to surowce ilaste przydatne do produkcji ceramiki technicznej, w szczególności do produkcji płytek w technologii wypalania szybkościowego, jako uzupełniający komponent ilasty. Wyraźnie odmienne właściwości ma gatunek KOS. Niski poziom tlenków barwiących już w materiale przed wzbogacaniem, a także sam prowadzony proces jego wzbogacania (hydroklastyfikacja, separacja magnetyczna) sprawiają, że surowiec ten ma unikatowe – w grupie wytwarzanych w kraju surowców kaolinowych – właściwości, umożliwiając jego znacznie szersze stosowanie w wielu gałęziach branży ceramicznej. Niska zawartość tlenków barwiących (<0,7%  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$ ), wysoka białość po wypaleniu (około 88%), a z drugiej strony przynajmniej średnia plastyczność (wytrzymałość na zginanie po wysuszeniu >1,8 MPa) sprawiają, że produkt ten może być z powodzeniem stosowany jako jeden z komponentów ilastych nawet do produkcji porcelany szlachetnej i elektrotechnicznej.

Praca powstała w ramach projektu pt. „Strategie i Scenariusze Technologiczne Zagospodarowania i Wykorzystania Złóż Surowców Skalnych” (nr POIG.01.03.01-00-001/09), realizowanego w ramach Programu Operacyjnego Innowacyjna Gospodarka, lata 2007–2013, Priorytet 1, Działanie 1.3, Poddziałanie 1.3.1, Projekty rozwojowe

## *Literatura*

- Kościówko H., Wyrwicki R., red., 1996 – Metodyka badań kopalni ilastych. Państwowy Instytut Geologiczny, Warszawa–Wrocław.
- Lewicka E., red., 2012 – Innowacyjne technologie pozyskiwania najważniejszych surowców ceramicznych i szklarskich. Studia Rozprawy Monografie 177. Wyd. IGSMiE PAN Kraków (w druku).
- Lewicka E., 2012 – Surowce ceramiczne z odpadów – wybrane przykłady. Gór. Odkr. 1–2/2012.
- Madejova J., 2003 – FTIR techniques in clay mineral studies. *Vibrational Spectroscopy*, 31 (2003).
- Marczewski K., Wolska B., 2003 – Przystosowanie produkcji kaolinów do potrzeb odbiorców. *Ceramika/Ceramics* vol. 76, s. 49–56, Kraków.
- Minerals Yearbook of Poland 2010. Wyd. IGSMiE PAN Kraków, 2012 (w druku).
- Stensby P.S., 1967 – Optical Brighteners and Their Evaluation. *Soap and Chemical Specialties*, Vol. 43.
- Wyszomirski P., Galos K., 2007 – Surowce mineralne i chemiczne przemysłu ceramicznego. Uczelniane Wydawnictwa Naukowo-Dydaktyczne AGH Kraków.