

MOŻLIWOŚCI WYKORZYSTANIA GOSPODARCZEGO SUROWCÓW ILASTYCH Z PLIOCENSKICH IŁÓW Z KWB BEŁCHATÓW - POLE SZCZERCÓW

POSSIBILITIES OF COMMERCIAL USES OF PLIOCENE CLAY RAW MATERIALS FROM "SZCZERCÓW FIELD" OF THE BEŁCHATÓW LIGNITE MINE

Ryszard Sałaciński, Arkadiusz Gąsiński – Wydział Geologii, Uniwersytet Warszawski

Trwające obecnie prace zdejmowania nadkładu z Pola „Szczerców” stworzyły unikalną okazję do wykonania dokładnych surowcowych badań jakościowych i technologicznych odsłanianych w odkrywce kopalni ilastych oraz do ocen porównawczych w stosunku do iłów wyróżnionych na obszarze Pola „Bełchatów”. Wykonane analizy uziarnienia, składu mineralnego i chemicznego surowca oraz badania technologiczne mogą pozwolić na ocenę potencjalnego zastosowania badanych kopalni jako surowców ceramicznych, sorbentów mineralnych, surowców do wytwarzania ceramizowanych kompozytów nawozowych, keramzytu lub materiału do budowy izolacyjnych przestłon mineralnych.

The removing of overlying rocks from “Szczerców” lignite deposit creates unique possibility to obtain clay raw materials and to perform precise studies of their quality and technological properties. The performed analysis of particle size, mineral and chemical composition and technological tests can allow to point out potential applications of these clays as a raw materials and compare clays from „Szczerców” to clay material from rocks overlying neighboring “Bełchatów” lignite deposit. The proposed applications of „Szczerców” clays include many fields: traditional ceramic, mineral sorbents, production of ceramic fertilizer composite, production of keramzite and building clay barrier for environmental protection.

Słowa kluczowe: węgiel brunatny, surowce ilaste, jakość, zastosowanie

Key words: brown coal, clay raw materials, quality, application

Podczas prac udostępniających zachodnią część bełchatowskiego złoża węgla brunatnego w obrębie Pola „Szczerców” został odsłonięty wśród utworów nadkładowych pakiet iłów pliocenских o znacznej miąższości i zmiennym składzie mineralnym [1, 2]. We wszystkich dokumentacjach geologicznych złoża bełchatowskiego obecność utworów ilastych była wcześniej wykazywana, ale szczegółowe badania mineralogiczne dotyczyły iłów występujących w obrębie Pola „Bełchatów”. Badania wykonane przez R. Wyrwickiego [3] pozwoliły wyróżnić mu trzy odmiany litologiczne iłów występujące w nadkładzie oraz dwie odmiany występujące poniżej złoża węgla brunatnego. Dotychczasowe dane dokumentacyjne dotyczące iłów występujących na Polu „Szczerców”, uzyskane podczas prac wiertniczych, nie są wystarczające dla przedstawienia charakterystyki mineralogiczno-litologicznej oraz surowcowej tych utworów ze względu na technologię wykonywania wierceń i możliwości pozyskiwania reprezentatywnych próbek geologicznych. Przy bezrzedzeniowym przewiercaniu skał nadkładu, w tym występujących w nich iłów, materiał ten jest rozmywany przez płuczkę i trafia do dołów urobkowych. Realna możliwość pełnego zbadania właściwości występujących tu iłów zaistniała dopiero z chwilą odsłonięcia ich w skarpie wyrobiska udostępniającego.

Uzasadnienie celowości badań surowcowych skał nadkładu

Zgodnie z art. 89. 2. 1. Ustawy – Prawo geologiczne i

górnictwo (PGG) [4] dokumentacja geologiczna złoża kopaliny oprócz określenia rodzaju, ilości i jakości kopaliny głównej ma przedstawić informacje dotyczące kopalni towarzyszących. Aby badany materiał skalny mógł być uznany za kopalinę, oprócz standardowych badań mineralogiczno-petrograficznych, określających jego skład i właściwości litologiczne powinny zostać wykonane badania technologiczne określające jego parametry surowcowe i ewentualną przydatność gospodarczą.

Ponieważ dokumentacyjne roboty wiertnicze nie zapewniają reprezentatywności pozyskanego materiału uzyskanego z utworów luźnych lub spoiстых nadkładu z przyczyn przytoczonych powyżej, a także pobrania jego w ilości niezbędnej do badań technologicznych, zachodzi uzasadniona konieczność opróbowania tych utworów po ich odsłonięciu we wkopie udostępniającym i wykonania odpowiednich badań. Jest to uzupełnienie badań surowcowych rozpoczętych podczas dokumentowania złoża. Wprawdzie zgodnie z art. 83.1. PGG [4] „Jeżeli wymagają tego potrzeby (...) racjonalnej gospodarki złożami kopalni, właściwy organ administracji geologicznej, w drodze decyzji, może nakazać temu, kto uzyskał koncesję na poszukiwanie lub rozpoznawanie złoża kopaliny (...) wykonanie, za wynagrodzeniem, dodatkowych czynności, w szczególności robót, badań, pomiarów lub pobrania dodatkowych próbek”, jednakże zapis ten z obiektywnych przyczyn podanych wyżej nie zawsze jest wykonalny na etapie rozpoznania robotami wiertniczymi. Zapis ten wynika z treści art. 26.3. PGG [4] „Do wniosku, o którym mowa w ust. 1. (o udzielenie koncesji na wydobywanie kopalni ze złóż) dołącza się projekt zagospoda-

rowania złoża, określający wymagania w zakresie racjonalnej gospodarki złożem kopaliny, w szczególności przez kompleksowe i racjonalne wykorzystanie kopaliny głównej i kopaliny towarzyszących (...). W przypadku górnictwa odkrywkowego jako dyskusyjne należy przyjąć ograniczenie zawarte w tym artykule określające, że „Obowiązek ten nie dotyczy koncesji udzielanych przez starostę”.

Zakres i ukierunkowanie technologicznych badań surowcowych

W latach 1960-1963 wraz z prowadzeniem w rejonie Bełchatowa prac rozpoznawczych złoża węgla brunatnego wykonano badania i udokumentowano w jego nadkładzie kopaliny towarzyszące, wśród których znaczną część stanowią kopaliny ilaste. Początkowo zasoby kopaliny ilastych zostały uznane za nieprzydatne, z uwagi na zamarglenie, znaczną zawartość siarczanów i niską mrozoodporność. Wraz z udostępnianiem i eksploatacją złoża węgla brunatnego z Pola „Bełchatów” zdołano jednak wydobyć selektywnie z nadkładu i składować w zwałowiskach ponad 1 mln Mg surowców ilastych. Równocześnie szacowane jest, że w położonym bardziej na zachód Polu „Szczerców” zalega 45 mln m³ ilów przydatnych dla przemysłu ceramicznego i 71 mln m³ ilów użytecznych do produkcji glinoporytu [8, 9]. Wykonane w ostatnich latach badania potwierdziły przydatność ilów z Pola „Szczerców” jedynie do budowy mineralnych przesłon składowisk odpadów, z uwagi na korzystny współczynnik filtracji. Prowadzenie jednakże dalszych badań nad właściwościami skał ilastych z rejonu złoża bełchatowskiego, może wskazać nowe kierunki ich wykorzystania gospodarczego.

Złoże Węgla Brunatnego „Bełchatów” jest bardzo korzystnie zlokalizowane w stosunku do potencjalnych odbiorców surowców ilastych, co znacznie może obniżyć koszty transportu surowca w stanie nieprzetworzonym, jak i ewentualnych produktów, wykonanych na ich bazie na miejscu. Jest zarazem zlokalizowane na obszarze ubogim w kopaliny ilaste, a zwłaszcza w kopaliny najwyższej klasy. Wszystko to sprawia, że kopaliny ilaste występujące i wydobywane w KWB „Bełchatów” mogą być przedmiotem poważnego zainteresowania przemysłowego. Jednak ze względu na ich zróżnicowane właściwości oraz duże zasoby możliwość ich większego zagospodarowania wiąże się z opracowaniem wielokierunkowego przetwórstwa.

Pochodząca z lat dziewięćdziesiątych ubiegłego wieku charakterystyka utworów ilastych występujących w nadkładzie złoża węgla w Polu „Bełchatów” [3] wykazuje zróżnicowane cechy reologiczne i termiczne przygotowanych z nich mas ceramicznych i uzyskanych wypalonych produktów. Główna masa czwartorzędowych osadów zastoiskowych ma cechy surowca niskotopliwego, szybko i silnie spiekającego się oraz topiącego się w niskiej temperaturze. Pstre ily poznańskie reprezentują kopalinę rodzaju illitowo-beidellitowego, niskotopliwą o szerokim wachlarzu zastosowań. Ily typu beidellitowego stanowiącą główną ilastą kopalinę występującą w nadkładzie węgla wykazują niską temperaturę spiekania. Inne ich cechy predysponują je do wykorzystywania jako plastyfikatora - komponenta mas ceramicznych podnoszącego ich plastyczność.

Wykonane obecnie przez autorów badania mineralogiczno-technologiczne utworów ilastych z nadkładu złoża „Szczerców” miały dwa cele: uzyskanie danych charakteryzujących ich skład mineralny oraz określenie tych parametrów

surowcowych, które pozwoliłyby określić ich przydatność gospodarczą w stanie nieprzetworzonym (bez stosowania termicznej obróbki) oraz po zastosowaniu procesu wypalania. Wyniki badań mineralogiczno-geochemicznych pozwoliłyby także określić ich pozycję klasyfikacyjną w nawiązaniu do systematyki mineralogiczno-petrograficznej skał ilastych [5, 6, 7]. Dodatkowo, uzyskanie dokładnych badań jakościowych i surowcowych kopaliny ilastych odsłanianych w odkrywcę „Szczerców” umożliwiłoby dokonanie ocen porównawczych w stosunku do ilów wyróżnionych na obszarze Pola „Bełchatów”. Wykonane analizy uziarnienia, składu mineralnego i chemicznego surowca oraz badania technologiczne mogą pozwolić na ocenę potencjalnego zastosowania badanych kopaliny jako surowców ceramicznych, sorbentów mineralnych, surowców do wytwarzania ceramizowanych kompozytów nawozowych, keramzytu lub materiału do budowy izolacyjnych przesłon mineralnych.

Materiał badawczy pochodził z opróbowania utworów ilastych nadkładu, wykonanego sukcesywnie w miarę głębienia wyrobiska w latach 2006, 2009 i 2011 [2]. Łącznie pobrano 7 dużych prób, w tym 6 z odkrywki i jedną z archiwalnego rdzenia wiertniczego.

Próbki zostały tak dobrane, by reprezentować różne makroskopowo skały ilaste z plioceńskich poziomów ilasto-piaszczystych. Wyniki badań mineralogicznych [1, 2] wykazały, że dominującym składnikiem tych ilów, nazywanymi przez R. Wyrwickiego [3] ily „beidellitowymi” są, zgodnie z klasyfikacją minerałów ilastych, minerały należące do grupy smektytów. Dokładne badania ich składu chemicznego świadczą o tym, że również same te minerały wykazują znaczące zróżnicowanie swojego składu chemicznego. Można przyjąć, że smektyty z tego złoża wykazują skład chemiczny roztworu stałego beidellit-montmorillonit-saponit, przy czym w zdecydowanej większości analiz udział cząsteczki montmorillonitowej jest największy. Inną możliwością jest występowanie krzemianów mieszanopakietowych beidellit/montmorillonit, w tym o regularnym typie interstratyfikacji [10], co jednak nie zostało potwierdzone rentgenodifrakcyjnie.

Możliwości wykorzystania gospodarczego ilów nieprzetworzonych

Ily ze „Szczercowa” jako sorbenty

Skład mineralny badanych utworów obok składu ziarnowego predysponuje je do określonych celów gospodarczego wykorzystania w stanie surowym lub po technologicznym przetworzeniu. Skały ilaste, których głównymi składnikami są minerały z grupy smektytów, charakteryzować się mogą korzystnymi właściwościami fizycznymi [11], w tym katalitycznymi [12]. Dla badanych surowców interesującym zagadnieniem jest także wyjaśnienie możliwości używania naturalnych materiałów bogatych w smektyty jako mineralnych sorbentów różnego rodzaju zanieczyszczeń. W ostatnich latach wiele badań dotyczących surowców ilastych ukierunkowanych jest na ocenę właściwości sorpcyjnych tych materiałów. Większość z tych prac dotyczy samego mechanizmu sorpcji i ilościowego opisu tego procesu. Stosunkowo niewiele prac dotyczy zachowania się poszczególnych faz mineralnych podczas sorbowania metali ciężkich z roztworów.

Właściwości sorpcyjne skał ilastych, których głównymi składnikami są smektyty, kaolinit oraz wodorotlenki żelaza

budzą zainteresowanie, zarówno w aspekcie mineralogiczno-geochemicznym, jak i aplikacyjnym. Skały bogate w minerały z grupy smektytów są badane z pozytywnym skutkiem zarówno pod kątem sorpcji kationów metali ciężkich [13, 14, 15], pierwiastków radioaktywnych [16], jak i substancji organicznych [17]. Iły beidellitowe z pola Szczerców były już badane m. in. pod względem zdolności do sorpcji związków chromu [18].

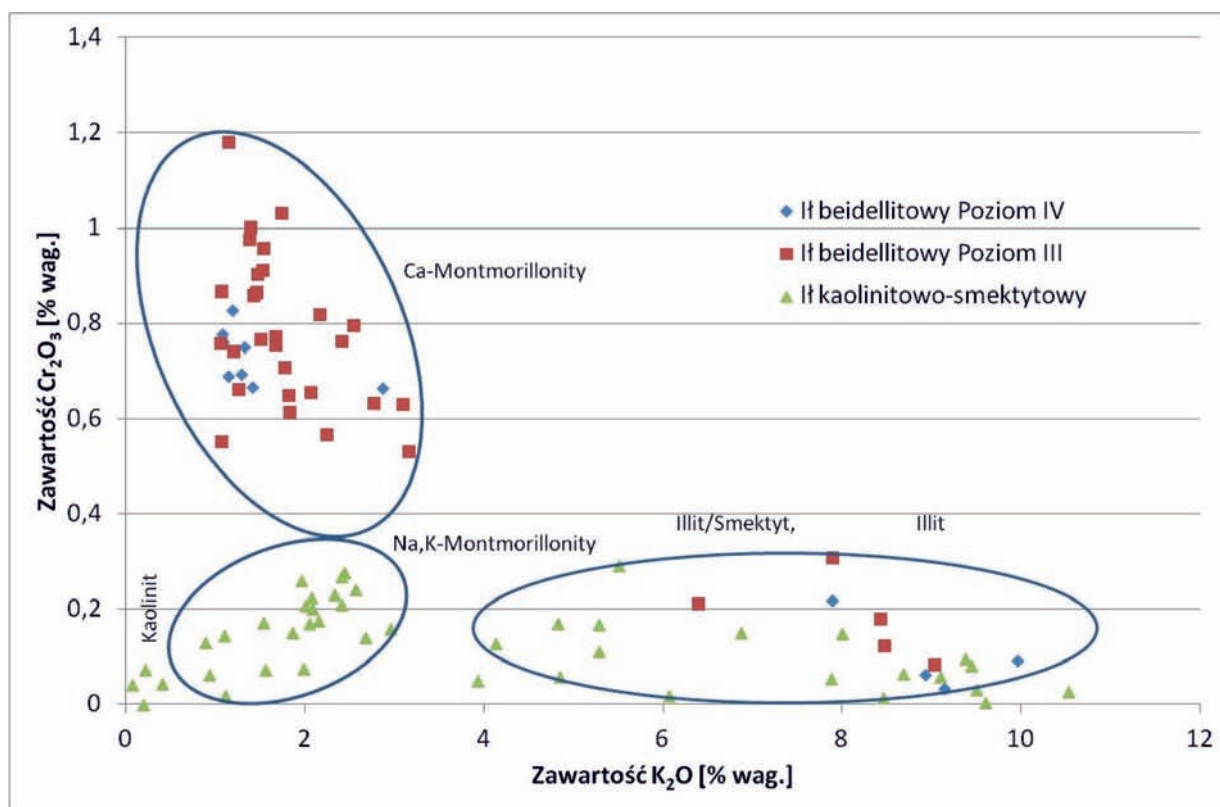
Autorzy na drodze eksperymentalnej przeprowadzili próby sorpcji przez plicieńskie iły z kopalni „Bełchatów” różnych metali ciężkich z roztworu testującego, do którego wprowadzone zostały rozpuszczalne ich związki zawierające kationy metali ciężkich – Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Pb. W wykonanych badaniach eksperymentalnych określono skład chemiczny i fazowy składników mineralnych po sorpcji metali ciężkich. Wyniki tych badań jednoznacznie wskazują, że fazy mineralne, wchodzące w skład kopaliny ilastej różnią się istotnie zdolnościami sorpcyjnymi [19]. Stężenia kationów w roztworach wodnych określono metodą emisyjnej spektrometrii atomowej indukcyjnie wzbudzonej plazmy (ICP-OES) na aparacie Optima 5300 DV firmy Perkin Elmer. Wszystkie badania laboratoryjne zostały wykonane w pracowniach analitycznych Instytutu Geochemii, Mineralogii i Petrologii Wydziału Geologii UW.

Fazy smektytowe wykazują najlepsze właściwości sorpcyjne, podczas gdy kaoliny zaledwie w niewielkim stopniu sorbują metale ciężkie. W grupie smektytów największą sorpcję wykazały te fazy, w których stwierdzono największą zawartość CaO przy niższej zawartości K_2O (rys.1). Kwarc jako faza mineralna w procesie sorpcji nie bierze udziału, w związku z tym jego podwyższona zawartość wpływa na obniżenie zdolności sorpcyjnej całej kopaliny. Z powyższych rozważań wynika, że badając skład mineralny surowców ilastych i skład chemiczny

faz aktywnych sorpcyjnie można wytypować surowce o najkorzystniejszych wartościach sorpcji. Efektywna sorpcja metali ciężkich przez surowce ilaste może być pierwszym krokiem do neutralizacji tych pierwiastków lub ich związków. Kolejnym krokiem do trwałej neutralizacji tych zanieczyszczeń może być ceramizacja surowców sorbujących metale ciężkie z roztworów wodnych. Badania w tym kierunku były już wykonywane w latach 90-tych ubiegłego wieku [20]. Podjęcie tych badań na nowo jest wskazane ze względów proekologicznych.

Skład chemiczny badanych faz pozwala stwierdzić, że smektyty najdrobniejszych frakcji ziarnowych zawierają stosunkowo najwięcej kationów potasowych, zajmujących w przestrzeni międzypakietowej miejsce kationów wapnia. Skład mineralny frakcji ziarnowych może sugerować, że to najdrobniejsza frakcja, zawierająca najwięcej smektytów, może być najlepszym sorbentem kationów pierwiastków ciężkich. Ponieważ jednak kationy potasu są znacznie trudniej wymienne niż międzypakietowe kationy wapnia, najdrobniejsze frakcje ziarnowe mogą mieć nieco gorszą pojemność wymiany jonowej [19].

Wyniki tych badań wskazują, że iły beidellitowo-montmorillonitowe z Pola „Szczerców” mogą być używane jako tani sorbent mineralny do sorpcji kationów metali z roztworów (w praktyce – wód, płynów pot technologicznych i ścieków). Bardzo pomocne w określeniu przydatności danej partii surowca do takich celów jest wykonanie badań uziarnienia, składu mineralnego i chemicznego ziaren surowca. Przeprowadzenie badań rentgenodyfrakcyjnych oraz składu chemicznego w mikroobszarze pozwolić może na szybką i efektywną ocenę zdolności sorpcyjnej danej kopaliny. Duża wielkość sorpcji kopaliny ilastych z nadkładu węgla brunatnego sugeruje również,



Rys. 1 Zdolność do sorpcji jonów Cr^{3+} przez poszczególne minerały ilaste pochodzące z różnych kopaliny ilastych z nadkładu węgla brunatnego z Pola Szczerców.

Fig. 1. Cr^{3+} sorption capacity by different clay minerals from the cover of Szczerców Field brown coal

że kopaliny te mogłyby być po sorpcji poddane również procesowi ceramizacji, w celu jeszcze trwalszego unieruchomienia kationów metali ciężkich. Między innymi w tym kierunku planowane jest prowadzenie dalszych badań nad zastosowaniem kopaliny ilastych rejonu Bełchatowa.

Iły ze „Szczercowa” jako materiał hydroizolacyjny

Iły beidellitowe pochodzące z nadkładu złoża na Polu „Bełchatów” były w poprzednich latach przedmiotem badań i oceny ich przydatności jako materiału do projektowania i budowy mineralnych przesłon izolacyjnych przy tworzeniu składowisk odpadów [21]. Wcześniejsze doświadczenia z projektowania i budowy mineralnych przesłon izolacyjnych doprowadziły do sformułowania wniosku o konieczności wykonywania na każdym obiekcie przesłony mineralnej. Z tego też powodu obszary składowisk, które nie posiadają wystarczająco szczelnej naturalnej bariery geologicznej w podłożu muszą być dodatkowo uszczelnione. Stąd potrzeba wykonywania mineralnych przesłon izolacyjnych, co jest unormowane specjalnym aktem prawnym dotyczącym bezpośrednio budowy składowisk [22]. Rozporządzenie to nakazuje wykonanie izolacji mineralnej na każdym budowanym składowisku, jeśli bariera geologiczna nie spełnia określonych w nim warunków. Główną funkcją przesłon mineralnych jest odizolowanie odpadów od otaczającego je środowiska naturalnego, tak aby zminimalizować wpływ składowiska na wody podziemne i powierzchniowe, gleby, grunty i powietrze.

Na zamówienie Ministra Środowiska zostały opracowane w Instytucie Techniki Budowlanej Zasady oceny przydatności gruntów spoistych Polski do budowy mineralnych barier izolacyjnych [23]. Jest to instrukcja określająca zakres badań i procedury analityczne, które są konieczne dla oceny przydatności badanych gruntów do wymienionego celu. Opracowanie zawiera również waloryzację właściwości hydroizolacyjnych kopaliny ilastych z wybranych złóż Polski. Przedmiotem oceny były iły (pliocen)/grunty ilaste antropogeniczne na zwałowisku. Na podstawie wykonanych badań zostały one określone jako „bardzo przydatne” jako mineralny materiał izolacyjny.

Przydatność ilów ze „Szczercowa” w technologicznych procesach ceramizacji

Technologiczne procesy przeróbki utworów surowców ilastych łączą się głównie ze zmianą ich właściwości w wysokiej temperaturze. W zależności od celu przekształceń termicznych i oczekiwanych parametrów jakościowych uzyskiwanych produktów przedziały i zakres stosowanych temperatur może być różny. W zależności od stosowanego w procesie technologicznym reżimu temperaturowego może nastąpić rozkład i usunięcie niektórych dodatkowych składników (organika, węglany i inne), usunięcie wody i dehydroksylacja minerałów ilastych, odwracalne zmiany strukturalne w temperaturze niskiego biskwitu oraz całkowita, trwała przebudowa faz mineralnych. Ze względu na zróżnicowanie składu mineralnego faz ilastych oraz różnicowanie jakościowe i ilościowe zawartości w ilach innych składników, określenie przydatności różnych surowców ilastych do różnych celów wymaga kompleksowych badań ich właściwości reologicznych oraz korygowanie tych właściwości przez odpowiednie komponenty i właściwe zaprojektowanie procedur procesów technologicznych.

Iły ze „Szczercowa” jako surowiec dla ceramiki budowlanej

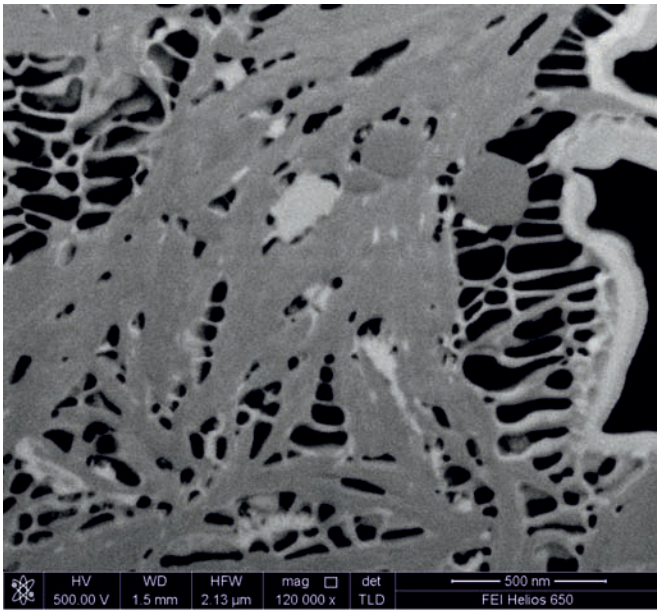
Kopaliny ilaste to główny surowiec dla przemysłu ceramicznego, w szczególności dla wyrobów ceramiki budowlanej. W wykonanych badaniach próbek ilów z nadkładu złoża w Polu „Szczerców” dokonano oceny tych kopaliny pod kątem możliwości ich zastosowania jako surowca ceramicznego. Dotychczasowe publikacje bazowały głównie na materiałach z wierceń, tymczasem po wykonaniu wkopu otworzyła się możliwość pobrania do badań próbek o większej masie umożliwiającej wykonanie badań ceramicznych.

Głównymi fazami mineralnymi w badanych skałach są kwarc, smektyty, kaolinit oraz illit [1, 2]. Ponadto spotykane są względnie znaczne niekiedy ilości kalcytu i skaleni (do kilku % wag.). Wyniki badań dokumentują różnice w składzie mineralnym skał ilastych. W poziomie II i III udokumentowane zostały skały ilaste i ilasto-piaszczyste. Ich głównym składnikiem niezmiennie pozostają minerały z grupy smektytów. Kaolinit jest minerałem występującym w stosunkowo niewielkiej ilości. W skałach ilastych dominuje smektyt – stanowi tam ponad 60 % wag. skały, przy zawartości kwarcu nie przekraczającej 30 % wag. Skały ilasto-piaszczyste charakteryzują się znacznie większym udziałem kwarcu – powyżej 50 % wag., przy znacznie mniejszej zawartości minerałów z grupy smektytów – poniżej 40 % wag. Wyraźnie odmienny jest skład mineralny skał ilastych poziomu IV – leżących niżej od poziomu II i III. Przy zawartości kwarcu około 40 % wag. odwrócone zostają proporcje kaolinitu i smektytu – kaolinit stanowi tu średnio nieco ponad 40 % wag., a smektyt poniżej 20 % wag. Dodatkowo w próbkach skał ilastych z poziomu IV udokumentowano illit (4-8 % wag.) i kalcyt (2-5 % wag.).

Wyniki badań ceramicznych próbek z poziomu II i III oraz kompleksu ilasto-węglowego są bardzo podobne. Żadna z próbek nie dała pozytywnego rezultatu. Formowanie wyrobów było bardzo trudne, z uwagi na zbyt dużą plastyczność masy. Uformowane kostki przeznaczone do badań wytrzymałości na ściskanie, nie przetrwały suszenia nawet w temperaturze pokojowej. Większość z nich popękała na kilka kawałków i uległa deformacjom. Tylko kilka z nich przeznaczono do wypalania, przy czym jednak na powierzchni większości zaobserwowano spękania. Mniejsze kształtki przeznaczone do badań ceramicznych i wytrzymałości na zginanie przetrwały etap suszenia wykazując jednak liczne deformacje. Podsumowując, należy stwierdzić, że badany materiał w stanie surowym nie nadaje się do formowania wyrobów ceramicznych. Powodem tego jest zbyt duża wrażliwość na suszenie. Na rysunku 2 zaprezentowano strukturę surowej masy ceramicznej po zamrożeniu w mikroskopie elektronowym (technika Cryo-SEM). Czarne pola obrazują dużą ilość wody w materiale, co wpływa na zbyt wysoką skurczliwość surowca.

Formowanie wyrobów do badań ceramicznych z ilów z poziomu IV było znacznie łatwiejsze, a uzyskane kształtki miały prawidłowe kształty i wymiary. Próbkę tę nie uległy podczas suszenia spękanom i znacznym deformacjom. Jednakże, choć parametry ceramiczne wydają się być korzystne, próbki te wykazują dużą zawartość węglanów. Skutkuje to powstaniem defektów w wyrobie ceramicznym podczas wypalania.

Ze względu na wysoką zawartość wapnia materiał ten może być wykorzystywany do wapniowania gleb, w miejsce nawozów stosowanych w tego typu zabiegach. Ponadto, posia-



Rys. 2. Obraz Cryo-SEM surowej masy ceramicznej uzyskanej z kopaliny beidellitowej z Pola „Szczerców”

Fig. 2. Cryo-SEM pattern of beidellite raw body from Szczerców Field

dają one właściwości buforowe, które uniemożliwiają zmiany odczynu gleby pod wpływem ługów lub kwasów.

Bardzo wysoka plastyczność badanych iłów uniemożliwia bezpośrednie zastosowanie ich do produkcji ceramiki budowlanej bez dodatków schudzających. Eksperymentalnie wybrano surowce schudzające w postaci mułku chalcedonitowego (odpad z płukania skały chalcedonitowej w kopalni chalcedonitów w Teofilowie) i mączki bazaltowej (pochodzący z Zakładów Ceramiki Budowlanej Rupp, gdzie wykorzystywany jest jako dodatek do masy ceramicznej). Oba surowce powodują zmniejszenie wody zarobowej i znaczne obniżenie wskaźnika plastyczności. Stwierdzono jednak, że próbki badanych iłów bez schudzania, jak i z dodatkiem substancji schudzających wykazują dużą skurczliwość wysychania. Dodatek surowców schudzających powoduje nieznaczne obniżenie tej wartości. Ta sama prawidłowość odnosi się także do wartości skurczliwości wypalania.

W podsumowaniu wykonanych badań należy stwierdzić, że ily ze „Szczercowa” nie spełniają wymagań jakościowych określonych dla surowców ceramiki budowlanej.

Przydatność iłów ze „Szczercowa” do produkcji ceramizowanych kompozytów nawozowych

W Polsce gleby piaszczyste zajmują kilka milionów hektarów i równocześnie coraz bardziej powiększają się obszary, na których gleby zostały zdegradowane wskutek działalności przemysłowej czy przekształceń powierzchni wskutek działalności inwestycyjnej. Istotna jest również sprawa niekorzystnych zmian w środowisku przyrodniczym, a zwłaszcza w hydrosferze, wywołanych przez chemizację gleb i wód gruntowych w wyniku stosowania w nadmiernej ilości łatwo rozpuszczalnych i migrujących składników nawozów sztucznych typu NPK (azot, fosfor, potas), zwłaszcza na glebach lekkich. W takich przypadkach racjonalne jest stosowanie środków, które umożliwiają równoczesne wprowadzanie do gleby składników pokarmowych niezbędnych dla roślin oraz składników mineralnych poprawiających jej strukturę. Umożliwia to technologiczne przetwarzanie niskotopliwych, łatwo spiekają-

cych się niektórych iłów ze „Szczercowa”.

Jest nim koncepcja otrzymywania nawozu o przedłużonym działaniu w postaci ceramizowanych kompozytów mineralnych nazwanych agrospekami [24]. Metoda ich otrzymywania polega na przeprowadzeniu procesu spiekania odpowiednio skomponowanego i zgranulowanego zestawu surowcowego w temperaturze niskiego biskwitu (do 800°C), zależnej od składu wyjściowego. W takich warunkach obróbki termicznej minerały ilaste stanowiące matrycę nośną agrospeków, ulegają odwracalnemu procesowi dehydroksylacji [25]. Nośnikami bio- i mikroelementów w agrospekach są wytypowane kopaliny towarzyszące (kreda jeziorna) oraz mineralne surowce odpadowe o odpowiednim składzie chemicznym i właściwościach technologicznych (pyły dymnicowe ze spalania węgla brunatnego) [26]. Takie kompozyty mineralne, w koloidalnym środowisku kwasów humusowych gleby, ulegają powolnej korozji, związanej z rehydroksylacją pierwotnie zdehydroksylowanych w wyniku procesu technologicznego, minerałów ilastych. Procesy te uwalniają stopniowo zawarte w granulach składniki biologicznie czynne, użyźniając glebę stabilnie i bez ryzyka zbyt szybkiego wymycia przez wody opadowe, co zdarza się w przypadku stosowania nawozów typu NPK. Jednocześnie następuje odbudowa struktury minerałów ilastych i tym samym zwiększenie ich udziału procentowego w grupie składników mineralnych gleby. W przypadku gleb lekkich proces ten jest szczególnie korzystny, gdyż poprzez zmniejszenie parowania i obniżenie filtracji w głębsze strefy górotworu, wpływa na dłuższą retencję wody. Tak więc, taki agrospek może spełniać kilka podstawowych funkcji: powoli rozkładać się w glebie (w okresie kilkuletnim), wzbogacać glebę w biopierwiastki, tonować wartość pH gleb zakwaszonych oraz tworzyć warstwę próchniczą na glebach piaszczystych.

Przedstawiona technologia wykorzystania wymienionych wyżej surowców towarzyszących i odpadowych do produkcji naturalnych nawozów mineralnych i ich zastosowanie w gospodarce rolnej i leśnej pozwala osiągnąć podwójny cel: możliwe byłoby polepszenie stanu gleb i ich rekultywacja oraz nastąpiłoby zmniejszenie arealu ziemi wyłączonej z użytkowania rolnego, a przeznaczonego pod łądy.

Wykonane w poprzednich latach badania eksperymentalne według przedstawionej powyżej technologii, z wykorzystaniem surowców ilastych z sąsiedniego Pola „Bełchatów”, potwierdziły osiągnięcie przyjętych we wstępnych założeniach właściwości użytkowych uzyskanych ceramizowanych kompozytów nawozowych [27]. W wykonanych wówczas badaniach wykorzystano piaszczysty mułek kaolinitowy i kredę jeziorną ze składowiska północnego kopaliny towarzyszących (KWB „Bełchatów”) oraz popiół z elektrowni „Bełchatów” odprowadzany na składowisko „Lubień”. Z wymienionych składników zostały sporządzone cztery mieszaniny o zmiennym składzie ilościowym, które po zgranulowaniu wypalano w temperaturach: 600°C, 700°C, 750°C, 800°C w celu optymalizacji warunków eksperymentu i wytrzymałości mechanicznej produktów po ceramizacji. Uzyskane produkty poddano kilkakrotnemu ługowaniu, a w uzyskanych przesączach zostało określone stężenie wylugowanych kationów Ca^{2+} , Mg^{2+} i K^+ oraz pH (tab. 1, 2).

Wyniki badań wskazują, że sumaryczne ilości jonów wylugowanych przy kolejnych przemyciach stopniowo wzrastają. Pomiary pH wylugowanych przesączy wykazały ich znaczną alkaliczność, a tym samym odkwaszające oddziaływanie na glebę. Jak wspomniano, granulaty, który dostanie się do gleby

ulegnie oddziaływaniu kwasów humusowych, a biopierwiastki będą z niego wymywane wodą deszczową. Należy oczekiwać, że zbliżone właściwości będą wykazywać produkty wykonane na bazie ilów ze „Szczercowa”

Przydatność ilów ze „Szczercowa” do produkcji keramzytu

Rynek kruszyw naturalnych w Polsce charakteryzuje się wyraźnym zróżnicowaniem regionalnym. Regionalizm

Tab.1. Skład chemiczny wylugowanych składników
A - nr ługowania, B - zawartość jonów [mg / l].
Tab. 1. Chemical composition of leached components
A – leaching number, B – ion contents

Kationy	Nr mieszaniny							
	(1)		(2)		(3)		(4)	
	A	B	A	B	A	B	A	B
Ca ²⁺	1	100	1	100	1	00	1	100
	2	120	2	>100	2	>100	2	>100
	3	150	3	>100	3	>100	3	>100
Mg ²⁺	1	200	1	50	1	50	1	100
	2	300	2	75	2	75	2	200
	3	300	3	100	3	100	3	300
K ⁺	1	500	1	200	1	400	1	500
	2	600	2	250	2	500	2	600
	3	700	3	300	3	600	3	700

Tab.2. Wyniki pomiaru pH przesączy
Tab. 2. Results of pH filtrate measurements

Nr ługowania	Nr mieszaniny			
	(1)	(2)	(3)	(4)
1	12,30	12,47	12,51	11,63
2	12,30	12,52	12,52	11,99
3	12,32	12,56	12,52	12,10

zaznacza się zwłaszcza w podaży żwirów, w której dominują wyraźnie regiony Polski południowej – dolnośląskie i opolskie oraz Polski północnej. W nadchodzącej dekadzie można się spodziewać ograniczenia produkcji żwirów wskutek wyczerpywania się zasobów złóż tzw. kruszyw grubych w województwach warmińsko-mazurskim, mazowieckim i zachodniopomorskim. W latach 2000-2009 niski poziom pozyskiwania kruszywa naturalnego ze złóż utrzymywał się w województwach: lubelskim (50 – 70 tys. t), kujawsko-pomorskim, lubuskim, łódzkim i wielkopolskim (po kilkaset tys. t), a w województwie świętokrzyskim pozyskiwanie tego surowca nie istniało.

W ostatnim wymienionym wyżej przypadku, w budownictwie i drogownictwie wykorzystywano kruszywo łamane pochodzące z przeróbki skał zwięzłych, których złoża występują na terenie tego województwa. Na potrzeby inwestycji budowlanych i drogowych (autostrady, drogi szybkiego ruchu) w pozostałych wymienionych województwach niedobór kruszywa z miejscowych złóż musiał być uzupełniany kruszywem, zarówno naturalnym, jak łamanym, pochodzącym z innych części kraju, co znacznie podrażało jego cenę ze względu na koszt transportu masowych ładunków.

Ponieważ na obszarze województw centralnych nie należy spodziewać się zwiększenia zasobów złóż kruszywa naturalnego i tym samym, jego produkcji, a jednocześnie brak jest na tym obszarze wystąpień skał zwięzłych o właściwościach wytrzymałościowych kwalifikujących je do produkcji kruszywa łamanego, zasadne jest szukanie alternatywnych rozwiązań, które pozwoliłyby zmniejszyć deficyt w podaży tych surowców. Takim rozwiązaniem mogłoby być zwiększenie produkcji keramzytu na bazie miejscowych surowców ilastych.

Kopaliny ilaste występują w licznych złożach na omawianym terenie, a w kilku przypadkach są masowo „eksploatowane” przy okazji zdejmowania nadkładu ze złóż kopaliny głównej (np. węgla brunatnego) i odkładane na zwałowiska. Ze względu na dużą zmienność ich parametrów jakościowych, ich wykorzystanie jako surowców ceramicznych jest ograniczone. Te „niechciane” przez ceramikę odmiany mogą być wykorzystane do produkcji keramzytów. Zasadne byłoby opracowanie zróżnicowanych procedur technologicznych dla różnych odmian jakościowych ilów i glin w taki sposób, aby możliwe było zagospodarowanie różnych złóż w różnych częściach kraju. Na opłacalność produkcji keramzytów i w efekcie na koszt zakupu produktu przez odbiorcę będą mieć wpływ cena pozyskania surowca (przy reeksploracji ze zwałowisk – minimalna), koszt transportu surowca z zakładu górniczego do przerobczego (odległość ta powinna być minimalna), optymalizacja procesu technologicznego dostosowanego do właściwości jakościowych surowca oraz koszt transportu od producenta/dystrybutora do odbiorcy.

Literatura

- [1] Sałaciński R., Gąsiński A., 2011 - Charakterystyka mineralogiczna surowców ilastych z plioceńskich ilów z KWB „Bełchatów”. Szkoła i Ceramika, 2, 30 – 37.
- [2] Gąsiński A., Sałaciński R., 2012 - Zróżnicowanie mineralne i ocena ceramicznych właściwości surowcowych wybranych kopaliny ilastych z plioceńskich ilów z nadkładu KWB „Bełchatów”. pole Szczerców.
- [3] Wyrwicki R., 1996 - Kopaliny ilaste w KWB Bełchatów. Węgiel Brunatny, 1, 14,.
- [4] Ustawa z dnia 9 czerwca 2011 r. — Prawo geologiczne i górnicze, Dz.U. 2011. 163. 981.

- [5] Wyrwicka K., Wyrwicki R., 1994 - Waloryzacja złóż kopalin ilastych w Polsce. Państw. Inst. Geol., Warszawa.
- [6] Wyrwicki R., 1992- Klasyfikacja kopalin ilastych ceramiki budowlanej. Przegl. Geol., 6.
- [7] Bolewski A., Budkiewicz M., Wyszomirski P., 1991 – Surowce ceramiczne. Wyd. Geol. 397, Warszawa.
- [8] Jończyk M.W., Skórzak A., 2001 - Złoże węgla brunatnego „Bełchatów” – porównanie występowania kopalin towarzyszących w polu „Bełchatów” i w polu „Szczerców”. *Górnictwo Odkrywkowe*, 2-3.
- [9] Jończyk M.W., Skórzak A., Bednarz A., Borowicz A., Specylak-Skrzypecka J., Ślusarczyk G., 2010 - Kopaliny towarzyszące w kopalni Bełchatów – stan aktualny oraz perspektywy wydobycia i zagospodarowania. *Górnictwo Odkrywkowe*, 2.
- [10] Yamada H., Nakazawa H., 1993 - Isothermal treatment of regularly interstratified montmorillonit-beidellite at hydrothermal condition. *Clays and Clay Minerals*, 41, 6, 726-730.
- [11] Post J., Borer L., 2002 - Physical properties of selected illites, beidellites and mixed-layer illite–beidellites from southwestern Idaho, and their infrared spectra. *Applied Clay Science*, 22, 77– 91.
- [12] Kloprogge J.T., 2006 - Spectroscopic studies of synthetic and natural beidellites: A review. *Applied Clay Science*, 31, 165–179.
- [13] Helios Rybicka E., Jędrzejczyk B., 1995 - Preliminary studies on mobilisation of copper and lead from contaminated soils and readsorption on competing sorbents. *Applied Clay Science*, 10.
- [14] Lin S.H., Juang R.S., 2002 - Heavy metal removal from water by sorption using surfactant-modified montmorillonite. *Journal of Hazardous Materials B92*.
- [15] Egirani D.E., Baker A.R., Andrews J.E., 2005 - Copper and zinc removal from aqueous solution by mixed mineral systems I. Reactivity and removal kinetics. *Journal of Colloid and Interface Science* 291.
- [16] Hyun S.P., Cho Y.H., Hahn P.S., Kim S.J., 2001 - Sorption mechanism of U(VI) on a reference montmorillonite: Binding to the internal and external surfaces. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, Vol. 250, No. 1.
- [17] Rajaković-Ognjanović V., Aleksić G., Rajaković Lj., 2008 - Governing factors for motor oil removal from water with different sorption materials. *Journal of Hazardous Materials*, 154.
- [18] Bajda T., Ratajczak T., 2005- Możliwość wykorzystania bełchatowskich ilów beidellitowych jako sorbentów pierwiastków toksycznych na przykładzie związków chromu. *Górnictwo Odkrywkowe*, XLVII (2).
- [19] Gąsiński A., Sałaciński R., 2011- Właściwości sorpcyjne plioceńskich ilów z KWB „Bełchatów” do neutralizacji kationów metali ciężkich. *Szkło i Ceramika*, 5, 13–18.
- [20] Szamałek K., Speczik S., 1994 - Możliwości zastosowania krajowych surowców ilastych do utylizacji odpadów galwanicznych. *Polski Biuletyn Ceramiczny*, 8.
- [21] Majer E., 2003- Zastosowanie ilów beidellitowych z nadkładu KWB Bełchatów S.A. jako materiału do budowy składowisk odpadów, *Górnictwo Odkrywkowe*, nr 6, str. 56-61.
- [22] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 24 marca 2003 r. - w sprawie szczegółowych wymagań dotyczących lokalizacji, budowy, eksploatacji i zamknięcia, jakim powinny odpowiadać poszczególne typy składowisk odpadów. *Dz. U.* 2003, 61, 549; oraz *Dz. U.* 2001, 22, 251.
- [23] Wysokiński L. (red. nauk.), 2007 - Zasady oceny przydatności gruntów spoistych Polski do budowy mineralnych barier izolacyjnych. *Ministerstwo Środowiska*, 62, Warszawa.
- [24] Lipowska B., Puff Z., Sałaciński R., Witek J., 2010 – Agrospieki – ceramizowane kompozyty nawozowe z mineralnych surowców odpadowych i kopalin towarzyszących. W „*Energia i Środowisko w technologiach materiałów budowlanych, ceramicznych, szklarskich i ogniotrwałych* (red. nauk. J.Duda, K.Szamałek)”. *Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych*, Warszawa – Opole.
- [25] Szymański A., 1997- *Mineralogia techniczna*. Wydawnictwo Naukowe PWN, 459, Warszawa.
- [26] Sałaciński R., Puff Z., 2001 – Możliwości wykorzystania kopalin towarzyszących z KWB Bełchatów dla potrzeb agrotechnicznych i ochrony środowiska. *Górn. Odkr.*, 2-3, 140-151.
- [27] Puff Z., Sałaciński R., 2002 - Technologia otrzymywania mineralnych agrospieków nawozowych z kopalin towarzyszących złóżom węgla brunatnego. *Górn. Odkr.*, 4, 5-12.