

Innowacyjne technologie pozyskiwania najważniejszych surowców ceramicznych i szklarskich

Streszczenie

Niniejsza monografia przedstawia przegląd najnowszych, najbardziej innowacyjnych rozwiązań technologicznych w zakresie pozyskiwania kluczowych surowców ceramicznych i szklarskich, tj. piasków kwarcowych, surowców kaolinowych, ilów ceramicznych, surowców skaleniowych, gipsów i anhydrytów oraz mączek wapiennych i dolomitowych.

Poszczególne rozdziały zawierają charakterystykę wymienionych surowców pod kątem cech decydujących o przydatności przemysłowej oraz wymagań jakościowych im stawianych we współczesnych technologiach przemysłu ceramicznego. Przedstawiają ponadto podstawowe operacje przeróbki i wzbogacania, prowadzące do uzyskania produktów o pożądanych parametrach, z naciskiem na najbardziej zaawansowane, najnowsze zdobycze omawianych technik. W każdym z nich przytoczono również przykłady konkretnych rozwiązań technologicznych w zakresie pozyskiwania omawianych surowców na świecie oraz w praktyce krajowej.

Rozdział pierwszy dotyczy piasków kwarcowych dla przemysłu szklarskiego. Rygorystyczne wymagania odnośnie składu chemicznego i mineralnego oraz uziarnienia piasku powodują konieczność usunięcia tlenków barwiących (Fe_2O_3 , TiO_2 , niekiedy także innych), minerałów ciężkich, minerałów ilastych, oraz podziarna i nadziarna. Najwyższej jakości surowce uzyskuje się w wyniku następujących operacji: mechanicznego ocierania (usuwanie otoczek żelazistych i ilastych) w układach samoocierających (*atrytorach*), separacji w klasyfikatorach spiralnych (usuwanie minerałów ciężkich), przesiewania na przesiewaczach wielopokładowych (Derrick, Rotex) oraz klasyfikacji w hydrocyklonach lub pionowych klasyfikatorach grawitacyjnych (*hydrosizers*), a także separacji magnetycznej. Ta ostatnia to obecnie najbardziej zaawansowana technologicznie metoda oczyszczania piasku z ziaren minerałów żelazistych i innych – wykazujących właściwości magnetyczne. Umożliwiają to zwłaszcza separatory rolkowe wyposażone w magnesy stałe z udziałem pierwiastków ziem rzadkich. W rozdziale zaprezentowano również mniej popularne metody uszlachtowania piasku kwarcowego, m.in. za pomocą ultradźwięków oraz na drodze ługowania bakteryjnego.

W rozdziale drugim omówiono innowacyjne technologie pozyskiwania surowców kaolinowych. Do najbardziej pożądanych cech kaolinu należy m.in. jak największy udział

ziaren $<20 \mu\text{m}$ i kaolinitu, jak najniższa zawartość tlenków barwiących (Fe_2O_3 , FeO , TiO_2 , MnO i in.) oraz wysoka białość po wypaleniu. Odpowiednie uziarnienie uzyskuje się najczęściej w hydrocyklonach, które pełnią rolę urządzeń klasyfikująco-zagęszczających. W związku ze wzrostem zapotrzebowania na gatunki kaolinu o bardzo drobnym uziarnieniu, zwłaszcza ze strony przemysłu papierniczego, opracowano hydrocyklony kompaktowe (mikrocyklony) o średnicach około 10 mm. Rozdrobnienie materiału do uziarnienia poniżej $10 \mu\text{m}$ można osiągnąć przy użyciu uniwersalnego młyna kompaktowego Hicom. Unikatowe właściwości tego młyna wynikają ze specyfiki ruchu obrotowego komory mielenia, który przypomina szybki ruch wahadła stożkowego wokół pionowej osi. Powszechnie stosowaną operacją oczyszczania kaolinu z niepożądanych składników jest wzbogacanie magnetyczne. Fundamentalne znaczenie miało wdrożenie do praktyki przemysłowej separatorów wysokogradentowych HGMS oraz separatorów nadprzewodzących o wysokiej intensywności pola magnetycznego. Umożliwiają one usuwanie zanieczyszczeń nawet o niskiej podatności magnetycznej (paramagnetycznych) i wybitnie drobnym uziarnieniu ($1\text{--}10 \mu\text{m}$), będących nośnikami tlenków barwiących (głównie żelaza) oraz uzyskiwanie koncentratów o pożądanym parametrach nawet z materiałów dotychczas uznawanych za odpadowe.

W rozdziale trzecim skupiono uwagę na możliwościach uszlachetniania ceramicznych surowców ilastych za pomocą metod biotechnologicznych. Polegają one na usuwaniu niepożądanych domieszek przy użyciu mikroorganizmów heterotroficznych. Ługowanie mikrobiologiczne to proces wymagający mniejszego wkładu energii w porównaniu z wysokotemperaturowymi metodami uszlachetniania chemicznego, co oznacza niższe koszty operacyjne. Dotychczas zabiegi biologicznego uszlachetniania surowców ilastych koncentrowały się na usuwaniu żelaza (występującego np. w postaci bardzo drobnoziarnistych wodorotlenków i uwodnionych tlenków zaadsorbowanych na minerałach ilastych), a także na poprawie ich właściwości użytkowych. W rozdziale przedstawiono wyniki nowatorskich prac, w których drobnoustroje zostały wykorzystane do degradacji zanieczyszczeń organicznych; obniżają one bowiem znacznie przydatność przemysłową surowców ilastych. Wdrożenie biotechnologicznych metod uszlachetniania ilów ceramicznych na skalę przemysłową pozwoli na wykorzystanie zasobów kopalni o podwyższonej zawartości substancji organicznej i związków żelaza, których użytkowanie dotychczas było nieopłacalne.

Kolejny, czwarty rozdział koncentruje się na nowoczesnych technikach pozyskiwania surowców skaleniowych. Rosnące w ostatnich kilkunastu latach zapotrzebowanie na te surowce, zwłaszcza ze strony przemysłu ceramicznego i szklarskiego, spowodowało zainteresowanie wykorzystaniem ich źródeł pośledniej jakości, a zarazem poszukiwanie technologii umożliwiających pozyskiwanie z nich surowców o pożądanym parametrach. Wymagania odbiorców, dotyczące przede wszystkim jak najniższego udziału tlenków barwiących (zwłaszcza żelaza), odpowiedniej zawartości aluminy i alkaliów, a także coraz bardziej rygorystyczne normy środowiskowe, stymulowały rozwój fizycznych metod wzbogacania również kopalni skaleniowych. Największy postęp nastąpił w zakresie stosowania metod

separacji magnetycznej. Skuteczne usuwanie zanieczyszczeń nawet bardzo drobnoziarnistych, o zróżnicowanej podatności magnetycznej (również paramagnetycznych), a co za tym idzie otrzymanie koncentratów o odpowiedniej czystości, gwarantuje zastosowanie nowoczesnych urządzeń, m.in. nadprzewodzących separatorów wysokogradentowych oraz separatorów o wysokiej intensywności pola magnetycznego, takich jak separatory rolkowe wyposażone w magnesy stałe z udziałem pierwiastków ziem rzadkich (RER) oraz matrycowe filtry magnetyczne. Separacja magnetyczna stanowi również alternatywę dla energochłonnych i zagrażających środowisku metod chemicznych, a zwłaszcza flotacji. W rozdziale omówiono również mniej rozpowszechnione, ale dające dobre rezultaty techniki uszlachetniania kopalin skaleniowych, takie jak ługowanie biologiczne, separacja tryboelektrostatyczna i selektywna flokulacja.

Rozdział piąty poświęcono technologiom pozyskiwania gipsów i anhydrytów, które w formie surowej są stosowane w przemyśle cementowym jako regulator czasu wiązania. Gips prażony wykorzystuje się jako budowlany materiał wiążący (spoiwo) oraz do produkcji m.in. płyt gipsowych i gipsowo-kartonowych. Innowacyjne rozwiązania dotyczą niemal wyłącznie technologii i urządzeń do termicznej obróbki gipsu naturalnego lub syntetycznego (będącego produktem odsiarczania spalin w elektrowniach węglowych metodą mokrą wapienną). Zapewnienie właściwego i stabilnego udziału określonych faz oraz homogenizacja produktu końcowego decydują o jakości wytworzonego spoiwa. Osiągnięciu tego celu służą młyny mieląco-prażące, piece obrotowe, prażarki fluidalne, w których materiał pozostaje w bezpośrednim kontakcie z gorącymi gazami, oraz urządzenia przeponowe, tj. prażarki kotłowe i kalcynatory, w których materiał ogrzewany jest pośrednio. Te ostatnie są zwykle nieco bardziej kosztowne w eksploatacji, ale pozwalają na uzyskanie bardziej jednorodnego spoiwa o ściśle określonym składzie fazowym i właściwościach wiążących. Odrębną grupę stanowią urządzenia wysokociśnieniowe – autoklawy, w których otrzymywane jest spoiwo gipsowe o wysokiej wytrzymałości do zastosowań specjalnych.

W rozdziale szóstym opisano najbardziej zaawansowane technologicznie sposoby pozyskiwania mączek wapiennych i dolomitowych. Mączki wapienne znajdują zastosowanie m.in. jako wypełniacze w produkcji farb i lakierów, wyrobów chemii budowlanej, szkła, mas bitumicznych dla drogownictwa oraz jako sorbenty w procesach odsiarczania spalin w energetyce. Mączki dolomitowe są natomiast stosowane jako wypełniacze oraz składnik zestawu surowcowego do produkcji szkła. Mączki te są otrzymywane poprzez zmielenie kamienia wapiennego lub dolomitowego do postaci proszkowej. Procesy mielenia są najistotniejszym i jednocześnie najbardziej energochłonnym etapem ich produkcji. Zgodnie z ogólnoswiatową tendencją we współczesnych zakładach przerobczych dąży się do zmniejszenia liczby stadiów mielenia, kładąc nacisk na modernizację układów mieląco-klasyfikujących. Do najnowocześniejszych urządzeń mielących należą młyny susząco-mielące (głównie misowo-rolkowy) oraz wysokociśnieniowe prasy walcowe. Te ostatnie są zwykle stosowane do rozdrabniania twardszych surowców i to nie tylko wapiennych, dając możliwość uzyskania szerokiej gamy produktów o różnym uziarnieniu. Najdrob-

niejsze cząstki mączek wapiennych – GCC (*Ground Calcium Carbonate*) o uziarnieniu 0,5 μm , stosowanych jako wypełniacze w przemyśle polimerów, uzyskuje się w wyniku mielenia zawiesiny węglanu wapnia o zawartości części stałych 72–78%, która jest następnie rozpylana i równocześnie suszona w suszarni rozpyłowej lub suszarni pneumatycznej.

Innovative technologies of manufacturing of the main ceramic and glass-grade raw materials

Summary

The monograph presents the review of the newest and the most innovative technical solutions in the manufacturing of the key ceramic and glass-grade raw materials, i.e. quartz sand, kaolin, ceramic clays, feldspathic raw materials, gypsum and anhydrite, as well as calcium and dolomite flours.

The individual chapters include characteristics of the raw materials in question in terms of features that determine their industrial suitability and quality requirements that should be met in the modern ceramics and the glass-making industry. Basic operations of processing and beneficiation, which lead to obtaining the raw materials of required parameters, with an emphasis on the latest developments and the most advanced, innovative technologies employed in the production of particular raw material, there are also presented. Moreover, the examples of specific technological solutions for purification of the above-mentioned raw materials known from the world and domestic practice are given.

The first chapter concerns quartz sands for the glass-making industry. Stringent requirements referring to chemical and mineral composition as well as sizing of sand involve the removal of undesirable components, i.e. colouring oxides (Fe_2O_3 , TiO_2 , sometimes others), heavy minerals, clayey minerals, and fine and oversize particles. The highest quality raw materials are obtained in course of the following operations: attrition scrubbing (removal of iron bearing and clayey minerals coatings on silica grains), purification on spiral separators (removal of heavy minerals), screening on multi-deck screens (Derrick, Rotex), and desliming conducted with hydrocyclones or density separators (hydrosizers), as well as by magnetic separation. Magnetic separation is currently the most technologically advanced method of quartz sand purification from iron bearing and other ferromagnetic contaminants. This operation most frequently is carried out by permanent rare-earth roll magnetic separators. There were also some less popular methods for quartz sand beneficiation presented, e.g. with the use of ultrasound or by bacterial leaching.

The second chapter discusses the innovative technologies of kaolin manufacturing. The crucial and the most required kaolin features are: high content of $<20 \mu\text{m}$ particles and kaolinite, low content of colouring oxides (Fe_2O_3 , FeO , TiO_2 , MnO etc.), and high brightness after firing. The proper particle size distribution is usually obtained

in hydrocyclones that serve both as thickeners and sizing devices. Due to the increase of demand for extremely fine kaolin grades, especially in the paper-making industry, there were compact microcyclones introduced with diameters about 10 mm. Ultrafine grinding (down to 10 μm or below) could be performed by the use of universal Hicom compact mill. The unique grinding action of the mill is produced by a high speed „nutating motion” of the grinding chamber about a vertical axis (in the manner of a conical pendulum). The purification of kaolin from undesirable components is currently conducted by magnetic separation. The devices of fundamental importance in the magnetic treatment of fine slurries are high-gradient magnetic separators (HGMS) and superconducting high intensity magnetic separators that allow the removal of weakly magnetic particles (paramagnetic) and ultrafine contaminants (1–10 μm) containing colouring oxides (usually iron). Thus it is possible to obtain kaolin concentrate of the required parameters even from materials of poor quality or from wastes.

The third chapter deals with possibilities of beneficiation of ceramic clays by means of biotechnological methods. The principle of these methods is to remove undesirable admixtures by heterotrophic microorganisms. Bacterial leaching is a process that is less energy-consuming than chemical enrichment methods, implicating high operating cost. Hitherto, biological beneficiation of clayey raw materials concentrated on the removal of iron (occurring as fine hydroxides or hydrated oxides adsorbed on clay minerals), as well as on improvement of the clay properties. The chapter presents the results of recent innovative studies, in which microorganisms were used to degrade organic impurities which decrease the market value and suitability of clayey raw materials. The implementation of biotechnological methods of clay beneficiation on the industrial scale will allow the use of resources of clayey rocks contaminated by organic impurities and iron compounds, the utilization of which up to now has been uneconomic.

The subsequent, fourth chapter focuses on modern technologies of feldspathic raw materials manufacturing. The increasing demand for feldspar upon recent several years, especially in the ceramic and glass industries, resulted in interest in its sources of lower quality and search for new processing technologies to obtain products of required quality specifications. The customers’ requirements referring basically to the lowest possible content of impurities (especially iron), adequate percentage of alumina and alkalis, along with increasingly strict environmental standards, stimulated the development of physical methods of feldspar ore treatment. The most spectacular progress was observed in the case of magnetic separation. The implementation into industrial practice of modern equipment such as high gradient superconductive separators and high intensity magnetic separators, e.g. permanent rare earth roll magnetic separators (RER) and matrix magnetic filters, enabled effective removal of very fine contaminants of various magnetic susceptibility (including paramagnetic). Consequently, feldspar concentrates of proper quality could be obtained from poor feldspar ores and materials previously recognized as waste. Magnetic separation could be an alternative for energy-consuming and environmentally unfriendly chemical based methods, such as froth flotation. There are also other beneficiation techniques presented that

are less common but give promising results, such as bioleaching, triboelectrostatic separation and selective flocculation.

The fifth chapter is devoted to technologies of gypsum and anhydrite manufacturing. Raw gypsum and anhydrite are principal raw materials of the cement industry, where they are used as a setting time regulators. The mostly utilized form of gypsum is calcined gypsum that is applied in the production of construction binding materials (binders) as well as plasterboards, wall elements, etc. Innovating solutions refer almost exclusively to technologies and devices for thermal treatment of natural and synthetic gypsum (obtained from flue gas desulphurization in coal-fired power plants by wet lime method). Ensuring the proper and stable phase composition and homogeneity of final product determine the quality of the binders manufactured. This goal is obtained by the use of ball ring roller mills, rotary kilns, flash calciners, in which the material is subjected to hot gases directly, and diaphragm devices, i.e. gypsum kettles and calciners, in which the material is heated indirectly. The latter type of devices is usually more expensive to operate, but more homogeneous binder with a specific phase composition and binding properties could be manufactured. Another group of devices are high-pressure autoclaves, in which high strength gypsum binders for special applications are obtained.

The sixth chapter describes the most advanced technologies of lime and dolomite flours production. Lime flour is utilized as filler in the production of: paint and varnishes, construction chemical products, glass, and bitumen for road construction, and as sorbents in the flue gas desulphurisation in power plants. Dolomite flour also serves as filler as well as a glass-batch component. Both types of flour are obtained by grinding of limestone or dolomite rock to the powder form. The most important and simultaneously the most energy-consuming stages of their manufacturing are grinding operations. Therefore, according to worldwide trend, in the contemporary processing plants there is a tendency to reduce the number of grinding cycles, with an emphasis on grinding and classification units modernization. The most modern grinding devices include drying and grinding mills (basically vertical roller mills) as well as high-pressure grinding rolls. The latter ones are usually utilized for grinding of harder raw materials (not only limestone), so that it is possible to obtain wide range of products of various particle size. The finest particles of both dolomite and ground calcium carbonate GCC ($0.5 \mu\text{m}$), used as fillers in the polymer industry, are manufactured by grinding of suspension of calcium carbonate with solids content of 72–78%, which is then sprayed and simultaneously dried in spray or pneumatic driers.

