ZESZYTY NAUKOWE POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ 1965

Seria: GÓRNICTWO z. 14 Nr kol. 145

TADEUSZ KAPUŚCIŃSKI

WPŁYW STRUKTURY NOWORUDZKICH ŁUPKÓW OGNIOTRWAŁYCH NA ICH WŁASNOŚCI TECHNOLOGICZNE

Streszczenie. W pracy przedstawiono wyniki badań nad strukturą łupków noworudzkich i ich wpływu na własności technologiczne. Z 4 przydzielonych odmian strukturalnych: pelitowo-żelowatej, ziarnistej, porfirowatej i aleurytowej najkorzystniej wypala się łupek o strukturze pelitowo-żelowatej. Odmiany ziarnista i porfirowata wypalają się gorzej, natomiast odmiana łupku kaolinitowo-illitowego wykazuje bardzo niekorzystne własności po wypaleniu.

Stwierdzone różnice pozwoliły na wyciągnięcie wniosku, że dla otrzymania dobrego surowca wskazana jest dokładna selekcja łupku surowego dla wyeliminowania łupku illitowo-kaolinitowego oraz dokładne uśrednianie łupków o strukturach pelityczno-aleurytowo-porfirowatych i psamitycznych.

1. Wstęp

Noworudzki łupek ogniotrwały, podobnie jak inne tego typu surowce, stosowany jest w przemyśle materiałów ogniotrwałych jako materiał schudzający przy produkcji wyrobów szamotowych. Odznacza się on wyjątkowo korzystnymi własnościami fizycznymi, a mianowicie wysoką ogniotrwałością, niską porowatością, małą skurczliwością i stratą prażenia oraz dobrą spiekalnością. Pod względem chemicznym (tabl. 1) charakteryzuje się on znaczną zawartością Al_2O_3 w stosunku do SiO_2. Wskaźnik Al_2O_3/SiO_2 waha się w granicach 0,79-0,99. Ponadto wykazuje on średnio niewielkie ilości topników (Fe_2O_3 w granicach 0,91-3,15%, MgO-0,36-0,77%, CaO-1,01-1,22%, Na_2O-0,12-0,36% i K_2O-0,04-0,74%). Pod względem mineralnym zbudowany jest głównie z kaolinitu obok mniejszych ilości diasporu, syderytu, illitu, skaleni oraz przeważnie zdewitryfikowanego szkliwa wulkanicznego.

Tablica 1

Skład chemiczny łupków ogniotrwałych, występujących w kopalni Nowa Ruda, szyb "Piast" analizował autor

Składniki	Ława III		Ława II		Ława I	
	Zakres zmienności	Średni skład obliczony na podstawie 9 analiz	Zakres zmienności	Średni skład obliczony na podstawie 11 analiz	Zakres zmienności	Średni skład obliczony na podstawie 10 analiz
SiO_2	26,50-38,40	31,96	18,93,43,83	36,89	25,52-43,40	38,76
TiO_2	0,08-0,40	0,16	0,09-0,41	0,18	0,12-0,26	0,16
Al_2O_3	26,44-37,66	31,75	16,93-35,53	30,28	19,76-35,01	30,71
Fe_2O_3	1,35-5,78	3,15	0,53-2,65	0,91	0,46-3,22	1,41
FeO	0,25-7,72	2,14	0,19-4,87	1,15	śl.-14,81	3,10
MgO	0,32-1,32	0,73	0,32-2,39	0,77	0,27-0,72	0,36
CaO	0,96-1,92	1,22	0,74-1,82	1,01	0,90-2,28	1,21
Na_2O	0,08-0,25	0,12	0,06-0,23	0,14	0,09-1,11	0,36
K_2O	0,06-2,97	0,73	0,05-1,98	0,44	śl.-0,06	0,04
$-H_2O$	0,38-0,88	0,74	0,22-0,88	0,68	0,58-0,66	0,63
$+H_2O$	7,21-12,30	10,22	5,95-12,55	10,59	7,21-12,74	10,90
CO_2	śl.-4,64	1,30	0,09-5,24	1,21	śl.-10,70	2,07
C	1,20-30,27	15,67	2,78-50,37	15,60	0,06-16,02	10,16
S u m a		99,89		99,85		99,87

Jakość omawianych łupków, jak wykazują doświadczenia produkcyjne, uległa w ostatnich latach pogorszeniu, co związane jest z wydobywaniem obok wysokogatunkowego surowca również przerostów, wykazujących gorsze własności technologiczne. Stąd też zagadnienie właściwej eksploatacji i przeróbki łupków noworudzkich jest nadal aktualne i ważne.

W wykonanym w Katedrze Mineralogii i Petrografii szerszym opracowaniu złoża łupków ogniotrwałych z kopalni Nowa Ruda (szyb Piast), mającym na celu wyjaśnienie genezy tych utworów [2] stwierdzono, że budowa poszczególnych eksploatowanych ław łupku jest zróżnicowana zarówno pod względem składu mineralogiczno-chemicznego jak i wykształcenia strukturalnego.

Przeprowadzone próbne wypalania punktowych próbek, pobranych z ław łupku ogniotrwałego i oznaczenie ich najważniejszych własności fizycznych pozwoliły na stwierdzenie, że łupki wykazują w profilu pionowym poszczególnych ław znaczne wahania w własnościach technologicznych [3]. Szczególnie duże wahania w własnościach technologicznych występują w próbach, różniących się wykształceniem strukturalnym. Na wpływ struktury łupków ogniotrwałych na ich własności technologiczne zwrócono uwagę w szeregu publikacjach.

S. Pawłowski [5] stwierdza, że sposób rozmieszczenia związków żelaza w łupkach ogniotrwałych, o ile występują w niewielkich ilościach, wpływa na przebieg ich mulityzacji. Autor na podstawie przeprowadzonych doświadczeń dochodzi do wniosku, że równomierne ich rozmieszczenie przyspiesza ten proces, który w tym przypadku przebiega w znacznym zakresie w niższych temperaturach.

K. Chmura [1] badając pokrewne pod względem budowy mineralogiczno-chemicznej w stosunku do łupków noworudzkich łupki ogniotrwałe kopalni "Słupiec", stwierdza wyraźny wpływ struktury na ich porowatość. Przeprowadzenie szerszych badań w zakresie wpływu struktury łupków ogniotrwałych na ich własności technologiczne wydawało się zatem celowe.

2. Cześć doświadczalna

Do badań laboratoryjnych wytypowano 4 charakterystyczne odmiany strukturalne łupku, pobranego w kopalni Nowa Ruda, (szyb Piast, przekop 3, poziom IV, pole węglowe północne).

Próbka 1. Łupek kaolinitowo-illitowy o strukturze aleurytowej

W składzie mineralnym tej odmiany oznaczono mikrokrystaliczny kaolinit i illit oraz sporadycznie muskowit. W masie kaolinitowo-illitowej nieregularnie rozsiane są drobne ziarna kwarcu, syderytu i kalcytu. Substancja węglowa ułożona jest głównie wzdłuż uwarstwienia (fot. 1).

Wypalanie przebiega wzdłuż równolegle do siebie ułożonych warstewek węgla. (fot. 5). Materiał jest silnie porowaty już w temperaturze 1200°C. W wyższych temperaturach ilość por, szczególnie zamkniętych i wytopów żelazistych szybko wzrasta i materiał przyjmuje strukturę gąbczastą (fot. 6). Ilość masy szklistej przeważa nad ilością mullitu, który w postaci drobnych igiełek gromadzi się wzdłuż szczelin i wokół powstałych por.

Próbka 2. Łupek ogniotrwały o strukturze pelitowo - żelowatej, silnie zawęglony

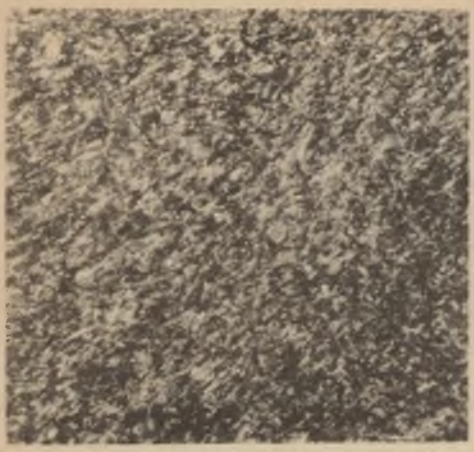
W składzie mineralnym tej odmiany łupku wyróżniono dwa rodzaje substancji, a mianowicie substancję szarą, drobnoziarnistą, zawierającą drobne 2-3 mikronowe ziarna kwarcu i przeobrażone w kaolinit ziarna szkliwa (2) oraz warstewki barwy brunatnej względnie czerwonej, które wykazują lekki pleochroizm i teksturę słojowatą (fot. 2). Warstewki te należałoby uważać jako skrzepnięte żele. Barwa brunatna tych słojowatych fragmentów pochodzi od kwasów humusowych.
Substancja węglowa występuje w tej próbce w formie cieńkich warstewek, układających się równolegle na przemian z substancją niepalną (ogniotrwałą). Węgiel reprezentowany jest przez witrynit. W szczelinach i spękaniach witrynitu stwierdzić można krystalizację syderytu i kalcytu.

Wypalanie podobnie jak w próbce 1 przebiega wzdłuż warstwowo ułożonej substancji węglowej, wzdłuż której już w niższych temperaturach występują rozwarstwienia i spękania łupku.

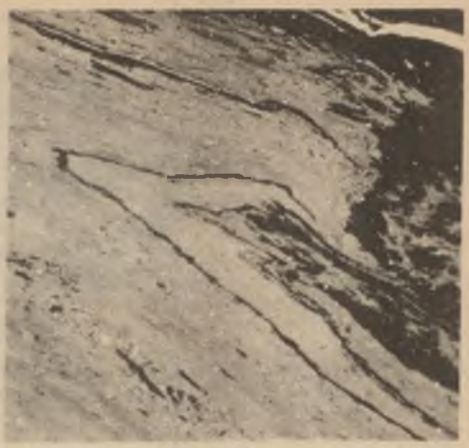
Materiał wypala się dobrze już w niższych temperaturach (1200°C) (fot. 7). Przedstawia on pod mikroskopem masę szklisto-mullitową, przy czym większe ziarna, 15 mikronowe, mullitu skupiają się wzdłuż szczelin i spękań. Jest silnie porowaty, przy czym przeważają pory otwarte nad porami zamkniętymi. W zakresie temperatur 1200-1500°C nie obserwuje się wzrostu porowatości.

Próbka 3. Iłowiec ogniotrwały o strukturze pelitowo-słojowatej przechodzącej w porfirowatą

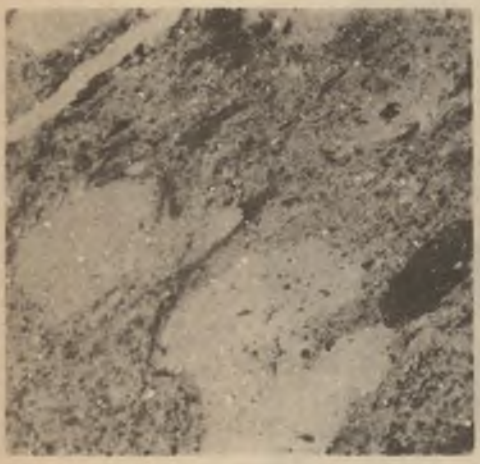
W składzie mineralnym obok drobnych 1-2 mikronowych ziarn kaolinitu i kwarcu charakterystyczna jest obecność większych 0,5-0,6 mm ziarn zdewitryfikowanego szkliwa i pseudomorfoz kaolinitu po bliżej nie dających się określić minerałach (fot. 3). Substancja węglowa występuje w tej próbie w postaci równolegle ułożonych cienkich warstewek lub w formie pojedynczych skupień, gęsto poprzetykanych substancją ilastą.



Fot. 1. Iłowiec illitowo-kaolinitowy o strukturze aleurytowej i teksturze łupkowej. Blaszki illitu ułożone są równoległe do uwarstwienia. Widoczne okrągławe szare ziarna syderyt. 1 nikol. Pow. 60 x

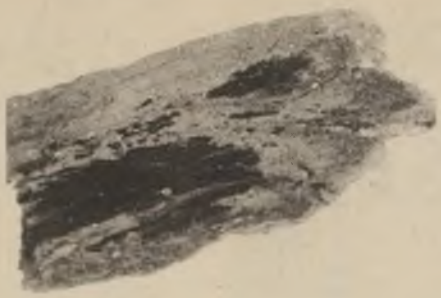


Fot. 2. Iłowiec ogniotrwały o strukturze słojowatej (pelitowo-żelowatej). Wyraźna mikrolaminacja wskazuje na krystalizację z koloidalnego roztworu. Pomiędzy warstwami rozsiany detrytus węglowy, tworzący niekiedy większe skupienia. 1 nikol. Pow. 80 x

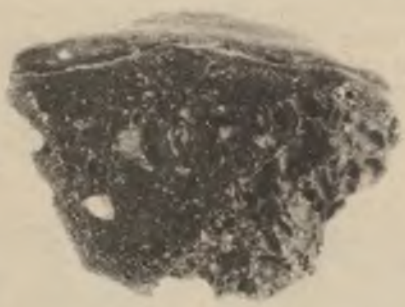


Rys. 3. Iłowiec o strukturze słojowatej, przechodzącej w porfirowatą. 1 nikol. Pow. 120 x

Fot. 4. Iłowiec ogniotrwały o strukturze ziarnistej (psammitowej). Pola jasne - ziarna kaolinitu. Pola czarne - węgiel. 1 nikol. Pow. 80 x

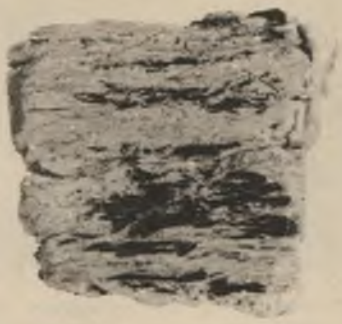


Fot. 5. Łupek illitowo-kaolinitowy wypalony w temperaturze 1200°C. Wypalanie przebiega wzdłuż warstewek węgla. W pewnych częściach (pola ciemnoszare) zeszkliwiony. Pow. 3 x



Fot. 6. Ten sam łupek wypalony w 1500°C. Liczne wytopy żelaziste nadają palonce charakter gąbczasty. Pow. 3 x

Fot. 7. Łupek o strukturze pelitowo-żelowatej wypalony w 1200°C. Materiał dobrze wypalony. Widoczne słabe rozwarstwienia. Pow. 3 x



Fot. 8. Iłowiec ogniotrwały o strukturze porfirowatej,wypalony w temperaturze 1500°C. Widoczne nieregularne systemy spękań oraz niewypalone relikty zawierające zgrafityzowany węgiel. Pow. 3 x

Fot. 9. Grafit o charakterystycznym heksagonalnym zarysie w obrazie mikroskopu elektronowego. Obok okruchy węgla o nieregularnych formach. Pow. 5000 x

Fot. 10. Zdjęcie dyfrakcyjne wyodrębnionego ziarna grafitu.Widoczne charakterystyczne dla grafitu heksagonalne ułożenie węzłów sieciowych. Pow. 150000 x

Fot. 11. Iłowiec ogniotrwały o strukturze ziarnistej wypalony w temperaturze 1200°C. Widoczny charakterystyczny system nieregularnych spękań, wzdłuż których przebiega wypalanie. Liczne relikty niespalonej substancji węglowej. Pow. 3 x

Fot. 12. Ten sam iłowiec wypalony w 1400°C. Wyraźne rozwarstwienie materiału wypalonego. Wysoki stopień wypalenia. Pow. 3 x

Fot. 13. Ten sam iłowiec wypalony w 1500°C. Charakterystyczny rozpad na ostrokrawędziste fragmenty, wykazujące dużą ilość por zamkniętych. Pow. 3 x

Wypalanie przebiega w tej odmianie wzdłuż nieregularnych, najczęściej słojowatych spękań oraz wzdłuż warstwowo ułożonych warstewek węgla.

W niższych temperaturach (1200°C) powstają niewypalone relikty, zawierające niespaloną substancję węglową. Niektóre z tych niewypalonych miejsc zachowują się również w wyższych temperaturach, (fot. 8). Dowodzi to nierównomiernego wypalania się łupku. Partie mikroziarniste i żelowate wypalają się szybciej, partie porfirowate wolniej. Wcześniejsze wypalanie i zeszklenie materiału drobnoziarnistego powoduje obtopienie trudniej wypalającego się materiału, co sprawia, że również w wyższych temperaturach wskutek braku dopływu powietrza te niewypalone resztki pozostają, ponieważ substancja palna przechodzi w grafit.

Na możliwość występowania w noworudzkich łupkach palonych grafitu zwrócił już wcześniej uwagę na podstawie teoretycznych rozważań A. Machalica [4]. Obecność tego minerału potwierdziły bezspornie obserwacje pod mikroskopem elektronowym (fot. 9) oraz dyfrakcyjne zdjęcia wyodrębnionych ziarn grafitu wykonane przy powiększeniu 150000 x, (fot. 10). Mullit gromadzi się przeważnie, podobnie jak w poprzednich próbkach wzdłuż szczelin i spękań. Ilość por otwartych wzrasta ze wzrostem temperatury, co wiązać należy z rozwarstwianiem się materiału. Również nieznacznie wzrasta ilość por zamkniętych, rozsianych nieregularnie w masie mullitowo-szklistej łupku. Ich obecność związana jest z powstaniem fazy płynnej z zawartych w łupku topników (Fe_2O_3, CaO i K_2O) względnie słabo zdewitryfikowanych ziarn szkliwa wulkanicznego.

Próbka 4. Iłowiec ogniotrwały o strukturze psamitycznej ziarnistej

Charakteryzuje się on większą niż próbka 3 ilością zdewitryfikowanego szkliwa i pseudomorfoz po skaleniach i innych bliżej nie dających się określić minerałach (fot. 4). Zaznacza się w niej też występowanie kwarcu. Substancja organiczna podobnie jak w próbce 3 układa się warstwowo lub w postaci pojedynczych skupień.

W temperaturach niższych wypalanie obejmuje równomiernie całą skałę. Przebiega ono głównie wzdłuż warstewek węgla lub nieregularnie przebiegających spękaniach (fot. 11), w których krystalizuje mullit. Porowatość w niższych temperaturach niewielka wzrasta szybko ze wzrostem temperatury. Dotyczy to zarówno por otwartych, których wzrost wynika z silnie zaznaczonego w wyższych temperaturach rozwarstwienia materiału, (fot. 12) jak też por zamkniętych, rozsianych gęsto w materiale a związanych z powstaniem fazy szklistej z łatwo topliwych ziarn szkliwa wulkanicznego.

W temperaturze 1500°C następuje charakterystyczny dla tej odmiany rozpad na ostrokrawędziste fragmenty o dużej porowatości (fot. 13).

Mullityzacja

Jedną z głównych cech łupku ogniotrwałego jest przechodzenie głównego ich składnika - kaolinitu w czasie prażenia w mullit. Dla określenia przebiegu mullityzacji w wydzielonych 4 odmianach przeprowadzono ilościowe oznaczenie tego składnika w łupkach palonych w 4 zakresach temperatur tj. 1200°, 1300°, 1400° i 1500°C.

Tablica 2

Zawartość mullitu
w wydzielonych strukturalnie odmianach łupku ogniotrwałego

Lp.	Odmiana	Zawartość mullitu w % wag			
		1200	1300	1400	1500
1	Łupek kaolinitowo-illitowy o strukturze aleurytowej	15	16	28	17
2	Łupek kaolinitowy o strukturze pelitowo-żelowatej	47	50	53	49
3	Iłowiec kaolinitowy o strukturze pelitowo-słojowatej, przechodzącej w porfirowatą	32	48	48	50
4	Iłowiec kaolinitowy o strukturze ziarnistej	37	43	51	40

Z przedstawionych w tablicy 2 danych wynika, że największe zawartości mullitu w łupku illitowo-kaolinitowym wynoszą 28%, natomiast w wysokoogniotrwałych odmianach wahają się w granicach 48-53%.

Analizując przebieg mullityzacji w zależności od wydzielonych odmian strukturalnych łupku można stwierdzić, że w odmianie pelityczno-żelowatej już w temperaturze 1200°C powstają znaczne ilości mullitu, niewiele zmieniające się w wyższych temperaturach (odmiana 2 - tabl. 2). W odmianie ziarnistej

(odmiana 4 - tabl. 2) natomiast mullityzacja przebiega powoli, osiągając największe wartości dopiero w wyższych temperaturach. Odmiana porfirowata (odm. 3 - tabl. 2) jest pod tym względem pośrednia.

Wnioski

Na podstawie przeprowadzonych badań można wyciągnąć następujące wnioski:

1. Zróżnicowanie strukturalne łupku noworudzkiego ma zasadniczy wpływ na przebieg procesu wypalania szczególnie w zakresie spiekalności i mullityzacji.

2. Najkorzystniej wypala się łupek o strukturze pelitowo-żelowatej, w której następuje największa na mullityzacja i niska porowatość po wypaleniu. Odmiany psamityczna i porfirowata wypalają się gorzej, natomiast odmiana łupku illitowo-kaolinitowego wykazuje bardzo niekorzystne własności po wypaleniu.

3. W celu otrzymania dobrego surowca wskazana jest wstępna selektywna eksploatacja łupku surowego, aby wyeliminować warstwy illitowo-kaolinitowe jako najmniej wartościowe - oraz dokładne uśrednianie łupków o strukturach pelityczno - aleurytowo-porfirowatych.

Eliminowanie warstw kaolinitowo-illitowych w przodku może być jednak dokonywane tylko za wskazaniem geologa, dobrze obznajomionego z budową łupków.

LITERATURA

[1] Chmura K.: Uwagi o znaczeniu karbońskich łupków ogniotrwałych z kopalni "Słupiec" dla przemysłu materiałów ogniotrwałych. Przegląd Geologiczny, 13, 1965.

[2] Kapuściński T.: Budowa mineralogiczno-chemiczna oraz geneza łupków ogniotrwałych z kopalni Nowa Ruda, szyb "Piast". Praca doktorska. Maszynopis. Katedra Mineralogii i Petrografii Politechn. Śląskiej 1965.

[3] Kapuściński T.: Charakterystyka technologiczna noworudzkiego łupku na tle profili litologicznych eksploatowanych ław łupku ogniotrwałego. Zeszyty Naukowe Pol. Śl. Seria Górnictwo z. 12, 1964.

[4] Machalica A.: Uszlachetnianie łupków palonych z Nowej Rudy. Sprawozdanie nr 523 Inst. Mat. Ogniotrw. (Praca nieopublikowana), 1963.

[5] Pawłowski S.: Próby wypalania dolnośląskiego łupku węglowego z zmechanizowanym piecu szybowym. Prace Instytutu Metalurgii Żelaza nr 3, Gliwice, 1962.

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ НОВОРУДСКИХ ОГНЕСТОЙКИХ СЛАНЦЕВ НА ИХ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Р е з ю м е

В работе представлены результаты исследований над структурой новорудских сланцев и их влияние на технологические свойства. Из четырёх выделенных структурных разновидностей лучше всего обжигается сланец с пелитно-гелеобразной структурой. Зернистые и порфировидные разновидности обжигаются хуже, в то время, как каолинитноиллитная разновидность сланца проявляет очень неблагоприятные свойства после обжигания. Обнаруженные разницы позволили сделать следующие выводы: что для получения хорошего сырья рекомендуется точная селекция сырьевого сланца для удаления иллитно-каолинитного сланца, а также точное усреднение сланцев с пелитно-алейритно-профировидными структурами.

INFLUENCE OF THE NOWA RUDA REFRACTORY SHALES STRUCTURE ON THEIR TECHNOLOGICAL PROPERTIES

S u m m a r y

In the paper the results of the Nowa Ruda refractory shales structure investigations and their influence upon the technological properties havo been presented.

From the four separated structural varieties the shale with the colloidal politic structure has been most favourably burnt out.

The granular and porphyritic varieties are much worse burnt out, whereas the kaolinite-illite shale varieties show very unfavourable properties after burning them out.

The proved differences permitted to draw conclusions; that in order to get good raw materials it is necessary to eliminate shales of the illite-kaolinite types and to blond precisely shales with the pelitic-aleurito-porphyrical structure.