



Hałdy pozostałe po wydobywaniu węgla – alternatywne źródło materiałów wsadowych dla przemysłu ceramicznego

Old coal refuse heaps – possible sources of opening materials for the ceramic industry

Jan JELÍNEK¹⁾, Jiří MALIŠ²⁾, Tomáš DANĚK³⁾, Jan THOMAS⁴⁾, Vladimír SLIVKA⁵⁾

¹⁾ Ing., PhD., Institute of Geological Engineering, Faculty of Mining and Geology, VŠB – Technical University of Ostrava; 17. listopadu 15, 708 33, Ostrava – Poruba, Czech Republic; tel.: (+420) 597 325 468, e-mail: jan.jelinek@ vsb.cz

²⁾ Ing., PhD., Institute of Geological Engineering, Faculty of Mining and Geology, VŠB – Technical University of Ostrava; 17. listopadu 15, 708 33, Ostrava – Poruba, Czech Republic; tel.: (+420) 597 324 171, e-mail: jiri.malis@ vsb.cz

³⁾ Ing., PhD., Institute of Geological Engineering, Faculty of Mining and Geology, VŠB – Technical University of Ostrava; 17. listopadu 15, 708 33, Ostrava – Poruba, Czech Republic; tel.: (+420) 597 324 364, e-mail: tomas.danek@ vsb.cz

⁴⁾ Ing., PhD., Institute of Environmental Engineering, Faculty of Mining and Geology, VŠB – Technical University of Ostrava; 17. listopadu 15, 708 33, Ostrava – Poruba, Czech Republic; tel.: (+420) 597 329 391, e-mail: jan.thomas@ vsb.cz

⁵⁾ Prof. Ing., CSc., dr.h.c., Institute of Geological Engineering, Faculty of Mining and Geology, VŠB – Technical University of Ostrava; 17. listopadu 15, 708 33, Ostrava – Poruba, Czech Republic; tel.: (+420) 597 321 244, e-mail: vladimir.slivka@ vsb.cz

RECENZENCI: Doc. Ing. Vladimír ČABLIK, Ph.D.; Dr Zbigniew TAJCHMAN

Streszczenie

Hałdy poeksploatacyjne są integralną częścią krajobrazu, na który wpływ ma przemysł wydobywczy. Budujący je materiał jest niejednorodny. W wielu wypalonych lub palących się hałdach znajdują się skały podobne do porcelanitu. W trakcie endogenicznego pożaru wewnątrz hałdy zachodzą kaustyczne przemiany skały płonnej. Bogata w minerały ilaste skała płonna przekształca się w porcelanit. Warunki cieplne wewnątrz płonących hałd są podobne do warunków produkcji wsadowych materiałów ogniotrwałych i wypełniaczy w piecach rotacyjnych.

Badanie dotyczy oceny skał ilastych, towarzyszących wydobywaniu węgla, będących potencjalnym wtórnym (alternatywnym) źródłem do produkcji wsadowych materiałów ogniotrwałych i wypełniaczy stosowanych w przemyśle ceramicznym. Zmienne pod wpływem ciepła materiały zostały zanalizowane pod względem fazy i składu chemicznego. Zmierzono stopień zmiany kaustycznej glinki kaolinowej oraz zawartość nowo uformowanego materiału w hałdach, określono także warunki termiczne potrzebne do ich powstawania podczas pożaru endogenicznego. W artykule omówiono także możliwą utylizację materiałów będących substytutem materiałów wsadowych rzadko występujących w przemyśle.

Summary

Coal refuse heaps are integral parts of the landscape influenced by mining. Their material is heterogeneous. In many burnt-out or still burning refuse heaps there are altered rocks similar to porcelanites. In the course of endogenic fire inside the heap, caustic metamorphosis of the waste rock occurs. Waste rock rich in clay minerals transforms into porcelanite. The temperature conditions inside burning heaps are very similar to the production conditions of refractory opening materials and extenders in rotary furnaces.

The research focused on the valorization of clayey rocks accompanying coal mining as a potential secondary resource for the production of refractory opening materials and extenders applicable in the ceramic industry. The thermally altered material was examined from the point of phase and chemical composition. The degree of caustic metamorphosis of kaolinitic claystone in the heaps and contents of newly formed materials were observed and temperature conditions of their formation during endogenic fire were determined. The paper also discusses a possible utilization of the interest material as a substitute for scarce industrially produced opening materials.

Słowa kluczowe: porcelanit, hałdy powęglowe, ceramika

Keywords: porcelanites, coal refuse heap, ceramics

Wprowadzenie

Głównym celem badań było zidentyfikowanie możliwych metod utylizacji produktów ubocznych w górnictwie węglowym. Uwagę skoncentrowano na przemysłowej modyfikacji kaustycznie zmodyfikowanej glinki kaolinowej pojawiającej się w wypalonych lub palących się hałdach. Podczas endogenicznego pożaru w hałdach osiągane temperatury powodują przepalenie towarzyszących skał (najczęściej osady

Introduction

The major objective of the research was to identify possible utilization methods for coal mining by-products. Attention was predominantly paid to an industrial utilization of caustically modified kaolinitic claystone occurring on burnt-out or burning coal refuse heaps. The refuse heap material in question forms during endogenic fire in the heaps. The reached temperatures cause overfiring of the accompanying rocks (most frequently clay

gliny) aż do uzyskania formy porcelanitu. Podczas badania odkryto, że warunki termiczne wewnątrz płonących hałd są równoważne z warunkami produkcji materiałów ogniotrwałych i wypełniaczy w produkcji węgla drzewnego i piecach rotacyjnych.

Skały płonne złożone w hałdach mają podobny skład chemiczny do surowców używanych do produkowania materiałów wsadowych, dzięki czemu utworzonych w nich porcelanit można traktować jako potencjalny substytut tych materiałów. Z uwagi na zwiększenie zużycia materiałów ogniotrwałych wzrastają wymagania co do jakości surowców użytych do ich produkcji. Z tego powodu skupiono się na waloryzacji skał ilastych, które zostały kaustycznie przekształcone w wewnątrz aktywnych termicznie hałd powstałych po wydobywaniu węgla. Przedstawiono wniosek dotyczący przetwarzania hałd na potrzeby przemysłu ceramicznego.

Badania wstępne

Materiały złożone na hałdach pochodzą z wydobywania i są różnorodne. Podstawowe typy materiałów znacznie różnią się pod względem wartości fizyko-mechanicznych i składów petrograficznych lub chemicznych. W hałdach są skały, węgiel, substancje o niskiej zawartości węgla, pył węglowy i odpady z czyszczenia urządzeń (Fečko, 2009), żużel, a także gruz i odpady komunalne. W starych hałdach, w towarzystwie szarego iłowca, węgla i krzemianów, występuje spora zawartość składników organicznych (tabela 1). Minerale ilaste i klastyczne kwarcu pojawiają się w ciele skalnym, w wielu miejscach występują także drobne minerały gliniaste. Powszechny jest także pirit. Ulega on szybko erozji, w wyniku której powstają limonity i siarczany, które szybko zostają rozmyte przez deszcz (Spudil, 1998). Skała płonna nie jest mechanicznie sortowana i zawiera wszystkie rozmiary ziaren od ogromnych skał do glinianego pyłu. Dominujące są frakcje kamienne z fragmentami o różnych rozmiarach, od centymetrów do decymetrów. Czynniki erozji powodują dalszą defragmentację (piaskowiec do piasku, warstwowy rozpad aleuropelitów wzdłuż płaszczyzny cięcia).

W połączeniu z procesem utleniania, substancje węglowe łatwo się zapalają. Samozapłon materiału

(sediments) all the way to the porcelanite form. The study discovered that the temperature conditions inside the burning heaps are equivalent to the production conditions of refractory opening materials and extenders in charcoal piles and rotary furnaces.

Thanks to the similar phase and chemical composition of the rocks deposited on the heaps to the raw materials used to produce opening materials, it is possible to regard the final porcelanite as a potential substitute for opening materials vital for the ceramic industry. The consumption of refractory materials is growing and thus there is a rising demand for quality opening materials. Therefore, our attention focused on the valorization of clayey rocks that had been caustically converted inside the bodies of thermally active coal refuse heaps and on the proposal of their processing for the needs of the ceramic industry.

Background research

The materials deposited on the heaps originated during coal mining and are much varied. The basic types of materials have markedly different physical-mechanical properties and petrographic or chemical composition. In the heap bodies there are rocks with included coal, low grade coal substance, coal dust from cleaning cross cuts (Fečko et al., 2009), washery refuse, slag and often also rubble and municipal waste. Especially old heaps contain high percentages of organic mass (Tab. 1). Organic mass is found there along with greyish, crumbling coal claystones and siltites. Clay minerals and clastic quartz prevail in the groundmass and there is eaglestone in places. Accessory pyrite is common, which weathers quite rapidly into limonite and sulphates that are fast washed away with rain usually (Spudil, 1998). The waste rock is not mechanically sorted and it contains boulders to clayey-silty particles. Dominant are stone fractions with fragments of different sizes, from first centimetres to decimetres. Erosion factors cause further fragmentation (disintegration of sandstone into sand, laminated disintegration of aleuropelites along the cleavage plane).

In connection with oxidation processes, the coal substance often ignites easily. Self-ignition of the refuse

Tabela 1

Ilość nagromadzonych materiałów w hałdach, łącznie z oszacowaną ilością węgla

	Tuchlovice	Ronna	Odra	Hermanice
Pojemność hałd odpadowych Refuse heap volume	4,92 mil. m ³	2,10 mil. m ³	3,75 mil. m ³	17 mil. m ³
Substancje węglowe (szacunkowo) Coal substance (estimate)	7%	17%	14-17 %	15,3 %

Table 1

Volumes of deposited material in the observed refuse heaps, including coal substance quantity estimates

w hałdach pojawia się praktycznie na całym świecie. Najbardziej znaczące są procesy samozapłonu w hałdach z kopalni i zakładów przerobczych. Głównym źródłem energii w procesach jest rozkład masy organicznej kopalin, który rozpoczyna się już w czasie wydobywania, a najszybszy jest w zwiertzałym węglu. Większość ciepła powstaje podczas utleniania nienasyconych składników organicznych w składniki o typie próchnicznym kwasowym (Tvrdý, Sejkora, 1999). Proces jest przyspieszony przez inne egzotermiczne reakcje, przede wszystkim przez utlenianie siarczków (piryt i markasyt). Znaczącą rolę odgrywa wilgotność – cząsteczki wody biorą udział w reakcjach pomiędzy tlenem i węglem i przez to przyspieszają utlenianie. Para wodna skrapla się łatwiej niż dwutlenek węgla, który w rezultacie wypierany jest z powierzchni i pozostawia ją do dalszego utlenienia. Jeżeli uwolniona energia nie zostanie usunięta, desorpcja gazu z węgla zachodzi w temperaturze do 160°C. Tlenowce tworzą związki w wyższych temperaturach. Jeżeli temperatura osiąga 300°C następuje spalanie (Tvrdý, Sejkora, 2000). Podczas uwalniania ciepła w trakcie utleniania, energia jest zużywana do nagrzewania intensywnie rozgrzanych, bez dostępu powietrza, sekcji hałdy. W temperaturze ponad 350°C następuje zwęglanie, np. cieplna dekompozycja substancji węglowych. W temperaturach wyższych niż 1000°C następuje zwęglanie wysokotemperaturowe (Tvrdý, Sejkora, 1999). Uwolniony gaz rozprzestrzenia się w hałdzie, a zapłon może nastąpić w strefie aeracji. Głębokość miejsca ogrzewania odpowiada stosunkowi kluczowych, w przypadku samozapłonu węgla, czynników zewnętrznych czyli dostępu do tlenu o odpowiedniej koncentracji i możliwości akumulacji ciepła utleniania. Ogień w hałdach najczęściej pojawia się poniżej warstwy powierzchniowej, na głębokości od 0,2 do 0,5 m, rzadziej na głębokości 5 m (Králík, 1984). Pomimo właściwości termoizolacyjnych skały płonnej, znajdują się tam lokalne centra pożaru z maksymalną temperaturą sięgającą 1000°C, z których ogień rozprzestrzenia się po całej hałdzie.

Efekt cieplny procesu składowania substancji węgla prowadzi do rozgrzania otaczających go skał osadowych, a w konsekwencji do zapłonu. Osady gliny, podczas ogrzewania poniżej temperatury 600°C, niewiele się różnią w strukturze mineralnej od szarych osadów przed przemianą (Králík, 1984). Najbardziej obiecujące zmiany występują w połączeniu minerałów ilastych, kaolinu i illitu. Czerwone zabarwienie osadów poddanych przekształceniu termicznemu jest charakterystyczne i spowodowane przez drobno rozproszony hematyt. Skały osadowe poddane działaniu wysokiej temperatury (900–1200°C) wykazują różnice składu mineralnym, a ich zmiana jest związana z formowaniem się porcelanitu oraz fazą szklistą

heap material occurs practically in all coal districts world-wide. The most prominent are the manifestations in the spoil heaps of underground mine and coal preparation plants. The main energy source of the processes is decomposition of fossil organic mass which starts already during coal extraction and is fastest in unweathered coal. Most heat liberates during oxidation of unsaturated organic compounds into compounds of a humic acid type (Tvrdý, Sejkora, 1999). The process is accelerated by other exothermic reactions, primarily by oxidation of sulphides – pyrite and marcasite. A significant role is played by the humidity – water molecules participate in the reactions between oxygen and coal and thus speed up the oxidation. Water vapour also condenses more easily than carbon dioxide that displaces as a result and leaves the coal substance surface for further oxidation. If the liberated energy is not concurrently removed, gas desorption from coal takes place under the temperatures of up to 160°C. Oxidic complexes form at higher temperatures. If the temperature exceeds 300°C burning occurs (Tvrdý, Sejkora, 2000). While heat liberates during oxidation, energy is consumed in the reducing medium of intensely warmed through heap sections with no access of air. At the temperatures of over 350°C thermal decomposition of the coal substance, takes place. At the temperatures higher than 1000°C high-temperature carbonization occurs in the reducing medium (Tvrdý, Sejkora, 1999). The liberated gas products of coal carbonization rise up through the refuse heap material and their ignition may take place in the aeration zone. The depth of the site of heating corresponds to a balanced ratio of two key external factors for coal substance self-ignition, oxygen access in required concentration and possible accumulation of oxidation heat. Fire in the refuse heaps most frequently originates below the surface layer of landwaste, in the depth from 0.2 to 0.5 m, rarely as deep as 5 m (Králík, 1984). Despite thermally insulating properties of waste rock there are local centres of burning with maximum temperature exceeding 1000°C. From these centres fire penetrates the subsurface layers and thus spreads along the heap body.

The calorific effect of coal substance alteration leads to a considerable heating of the surrounding sedimentary rocks and their gradual natural firing. Clay sediments, during heating of which the temperature of 600°C was not exceeded, are not much different in their mineral composition from grey sediments before alteration (Králík, 1984). The most prominent changes occur in the association of clay minerals, kaolinite and illite. Red colouring of the thermally altered sediments is characteristic and is caused by finely dispersed hematite. Clay-silty rocks exposed to higher temperatures (900–1200°C) show more distinct variations in the mineral composition and their alteration is connected with the formation of

(Králík, 1984). Ogólny charakter i kolor porcelanitu jest różny. Wypalane, w warunkach redukcyjnych, porcelanity są czarne lub szare, wypalane tlenowo są czerwone. Struktura takich skał może być bardzo porowata. Jeżeli w bazie zbudowanej z przepalanej skały płonnej nie występuje czerwono-brązowa masa szklawa porcelity tworzą warstwowe naloty na fazie sypkiej (tzw. spieki porcelitu).

Charakterystyka badanych próbek

Wybór hałd został dokonany spośród najbardziej, zarówno w przeszłości jak i obecnie, znaczących złóż węgla w Republice Czeskiej. Uwagę zwrócono na Czeskie Zagłębie Górnośląskie (region węglowy Ostrava-Karvina), Okręg Węglowy Kladno, Północnoczeskie Zagłębie Węglowe. Lokalizacje zostały przeanalizowane pod względem jakości wydobywanego węgla oraz skał osadowych (nadkładu). Przeanalizowano 67 hałd z czego wybrano 4 najodpowiedniejsze. Kryteriami wyboru były, przede wszystkim, rozwiązywanie konfliktu interesów, łatwość dostępu, „nieregeneracyjne” warunki hałdy oraz endogeniczny ogień występujący współcześnie lub w przeszłości.

Z wybranych hałd (Ronna, Tuchlovice, Hermanice i Odra) pobrano i zanalizowano 47 próbek termicznie zmodyfikowanego materiału. Wybrane próbki zawierają zarówno zmienione w wysokiej temperaturze białe, ochrowe i różowe ilowce uformowane w strukturę, łącznie z wypalaniem ilowcami z częściową dezintegracją, jak również różne składniki przypominające żużel. Większość próbek została przygotowana z drobnego materiału określonego przez Cílek (2004) jako “melanz” jasnoszarego z różowym pokryciem hematytowym. Kolor ziaren, które (w trakcie pierwotnej laminacji) uległy rozpadowi do pyłu jest białoczerwony. Znajdują się tam małe szarobiałe spieki, miejscami ceglasto czerwone z fragmentami porcelany. Kolor drobniejszego materiału zmienia się od czerwonego do zielonego.

Metodyka

Główne metody analityczne określające chemiczny i mineralogiczny skład badanych próbek zmienionego termicznie materiału to proszkowa dyfrakcja rentgenowska oraz fluorescencja rentgenowska. Pomiar rentgenowski został przeprowadzony przy użyciu proszkowego dyfraktometru rentgenowskiego Seifert – FPM (katoda Co 0,179026 nm). Aby określić podstawowy skład próbek przy użyciu dyspersyjnej analizy fluorescencyjnej zastosowano spektrometr (WD XRF), Spectroscan MAKC GVII. To pozwoliło na w pełni automatyczną analizę próbek substancji

porcelanite and vitreous phase (Králík, 1984). The overall character and colour of porcelanite vary. The fired porcelanites in the reducing manner are black or grey; the oxidically fired porcelanites are red. The structure of such rocks may be significantly porous. At running out of reddish-brown vitreous mass on the base of fired porcelanites, irregular cohesive and solid laminar bodies, which are placed on relatively loose material, form in the burnt-out waste rock (the so-called porcelanite sinters).

The character of drawn samples

The choice of coal refuse heaps was directed at more significant coal deposits in the Czech Republic, both contemporary and past. Attention was paid to the Czech part of the Upper Silesian Coal Basin (Ostrava-Karvina Coal District), Kladno Coal District and North Bohemian Brown Coal District. The localities were analyzed in terms of the quality of extracted coal and accessory rocks that had been stripped during extraction along with coal. Out of total 67 examined refuse heaps, four most suitable ones were selected in the end. The criteria of choice were, first of all, resolving all conflicts of interest, an easy access, non-reclaimed conditions of the heap and contemporary or past endogenic fire.

From the selected refuse heaps of Ronna, Tuchlovice, Hermanice and Odra, a total of 47 samples of thermally modified material were drawn and later analyzed. The drawn samples contain both fragments of highly thermally altered white, ochre to pink claystones in the form of a body, including highly fired claystones with fragmental disintegration, as well as fine components of a slaggy to scoriaceous appearance. The majority of samples are made up by fine material labelled by Cílek et al. (2004) as “melange” of light grey to pink colour with a red hematite coat. The colour of fragments which disintegrate along the original lamination into dust is reddish-white. There are tiny sinters. The colour is whitish-grey; in places there are fragments of a porcelain body appearance and brick-red colour. Finer material is reddish to green.

Methods

Major analytical methods determining the chemical and mineralogical composition of the studied samples of thermally altered material were X-ray powder diffraction along with X-ray fluorescence. X-ray measurement records were obtained using an X-ray powder diffractometer Seifert – FPM (Co cathode 0,179026 nm). To determine the elementary composition of the samples by means of a wave dispersive X-ray fluorescence spectrometer (WD XRF), a Spectroscan MAKC GVII spectrometer was used, which permits a fully automated analysis of solid and

Tabela 2
Średni procentowy skład podstawowych związków chemicznych w próbkach pobranych z hałd

Table 2
Mean percentages of basic chemical composition indexes of the interest material from selected refuse heaps

	Al ₂ O ₃	SiO ₂	MgO	P ₂ O ₅	SO ₃	Cl	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃
	[%]										
Tuchlovice	26,12	62,31	0,56	0,06	0,52	0,03	2,02	0,47	0,61	0,03	3,14
Ronna	26,33	56,98	0,91	0,09	1,06	0,03	1,56	1,30	0,58	0,17	5,13
Odra	20,39	60,90	0,95	0,18	0,51	0,04	3,57	0,41	0,78	0,09	6,48
Hermanice	20,58	61,24	1,10	0,21	0,99	0,14	3,64	0,68	0,81	0,08	6,34

Tabela 3
Średni procentowy skład poszczególnych faz wybranych próbek

Table 3
Mean percentages of the individual mineral phases of the interest material from selected refuse heaps

	faza amorficzna amorphous	kwarc quartz	mulit mullite	korderyt cordierite	krystobalit cristobalite	hematyt hematite	muskowit muscovite	inne other
	[%]							
Tuchlovice	41,47	24,36	6,32	1,18	1,72	1,46	12,35	11,9
Ronna	59,28	18,1	3,75	0	0,83	4,81	3,54	9,68
Odra	36,9	25,39	3,56	0	0	3,03	24,38	6,73
Hermanice	22,7	26,83	2,11	1,64	1,84	3,29	33,1	7

stałych, płynów, proszków, cienkich warstw, filtrów i małych składników od Na do U.

Przygotowanie próbki jest ważnym procesem w trakcie laboratoryjnego sprawdzania składu chemicznego oraz mineralnego. Stałe próbki zostały rozdrobnione w kruszarce szczękowej o szczelinie 4 mm. Następnie próbki zostały przesiane. Próbki nie zostały posortowane, a 90% z nich była mniejsza niż 2 mm. Następnie próbki zostały ujednoliconie i zmielone do próby analitycznej. Mielenie zostało przeprowadzone w kriogenicznym młynku do wielkości ziarna poniżej 50 µm.

Zgodnie z analizą składu chemicznego (tabela 2) i mineralnego składu (tabela 3) żadna z próbek nie spełnia warunków określonych dla wykonanych przemysłowo materiałów wsadowych. Średnia zawartość obserwowanej fazy mineralnej (głównie mulit – tabela 3) nie osiąga poziomu wymaganego w przypadku wykonanego w sposób przemysłowy materiału wsadowego (np. mulit 10–30%). Dlatego było niezbędne aby zaproponować procedurę wzbogacającą materiał, która powinna zwiększyć zawartość mulitu.

Eksperyment wzbogacania został przeprowadzony przez wypalanie. Jednym z podstawowych wymagań w przypadku przemysłowej produkcji wypalanej ceramiki powstałej z różnorodnych glinokrzemianów, łącznie z porcelaną o wysokiej wytrzymałości, jest

liquid samples, powders, films, filters and small objects ranging from Na to U.

An important process in the laboratory examination of the chemical composition and mineral phase composition is sample preparation. Solid samples were crushed in a jaw crusher with 4 mm throughs. Next, a sieve analysis was carried out. All the samples were unsorted and 90% of the grains were smaller than 2 mm. Consequently, the samples were homogenized and ground to an analytical fineness. Grinding was conducted in a cryogenic mill to a grain below 50 µm.

According to the analysis of the chemical (Tab. 2) and mineral composition (Tab. 3) none of the samples complies with the conditions laid down on the industrially made opening materials. Mean contents of the observed mineral phases (predominantly mullite - Tab. 3) do not reach levels demanded for industrially made opening materials (e.g. mullite 10–30%). Therefore, it was necessary to propose a procedure for the interest material enrichment which shall increase a proportion of mullite.

The experiment was grounded in the enrichment of the interest material by firing. One of the basic requirements in the industrial production of fired ceramic body of various aluminosilicate compositions, including porcelain of high strength, is an identi-

określenie optymalnych warunków do utworzenia multikryształów. Dlatego ważne było aby zapewnić optymalną temperaturę i czas studzenia materiału poddanego badaniu. Doświadczenie zostało przeprowadzone na dwóch próbkach, które następnie porównano z pozostałymi. Probka Ronna Ro-1 została wybrana z powodu wysokiej zawartości fazy amorficznej, a próbka Odra Od-2 została wybrana z powodu wysokiej zawartości muskovitu.

Identyfikacja najbardziej korzystnej temperatury do spalania próbki jest bardzo trudna. W przypadku tak niejednorodnych próbek niemożliwe jest aby określić, ze stuprocentową pewnością, temperaturę odpowiednią dla wszystkich próbek. Temperatury znane dla niektórych modyfikacji materiałów zostały wstępnie określone dla próbki jednorodnej. Aby określić wymaganą temperaturę wstępnie wybrano cztery wartości. Wybór tych wartości został oparty na podstawie modyfikacji warunków SiO_2 oraz schematu trójskładnikowego dla potrójnego diagramu $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$.

Przed wypaleniem każda próbka została rozdrobniona do uziarnienia poniżej 4 mm. Z uwagi na możliwy wpływ różnych wielkości ziarna na wynik spalania, każda próbka została zaklasyfikowana jako „ponadwymiarowa” i „niewymiarowa”. Wartość graniczna została ustalona na wysokości 0,063 mm. Każda frakcja została podzielona na 4 takie same próbki. Pierwsza ćwiartka została spalona w temperaturze 900°C, druga w temperaturze 1100°C, trzecia w temperaturze 1400°C, a czwarta została zostawiona jako próbka porównawcza.

Procedura spalania została przeprowadzona zgodnie ze standardem ČSN 72 1082 (test wypalania materiałów ceramicznych) stosowanego dla luźnych, zmielonych i sztywnych materiałów. Przed spaleniem każda próbka była osuszana w temperaturze 120°C. Trzecia próbka została wsypana do nieszkliwionej ognioodpornej misy o wysokości 25mm. Przygotowana próbka została umieszczona w chłodnym piecu elektrycznym zgodnie z zaleceniami wymienionymi w normie.

Wypalanie przeprowadzono w ośrodku powietrznym. Temperatura wzrosła liniowo do wysokości 800°C z prędkością 400°C/h. A po osiągnięciu tej wartości z prędkością 100°C/h. Po osiągnięciu temperatury granicznej zastosowano, zgodnie z procedurą ČSN 72 1300, dwugodzinny czas studzenia. Po dwóch godzinach piec został wyłączony. Po wystudzeniu każda próbka została sprawdzona pod względem zbrylenia, różnorodności kolorystycznej, powtórzono także rentgenowską dyfrakcję proszkową.

Porównanie wyników pozwala na stwierdzenie 900°C nie stwierdzono znaczących zmian fazowych (rysunki 1 i 2). Kryształizacja mullitu z fazy amorficznej nastąpiła w temperaturze 1100°C (zawartość pro-

fication of optimal conditions for the formation of mullite crystals. Therefore, it was vital to ensure the most optimal temperature and time of soaking of the interest material. The experiment was carried out with two reference samples and later verified on all the remaining samples. The reference sample of Ronna Ro-1 was selected due to a high proportion of an amorphous phase and the sample of Odra Od-2 was chosen for a high proportion of muscovite.

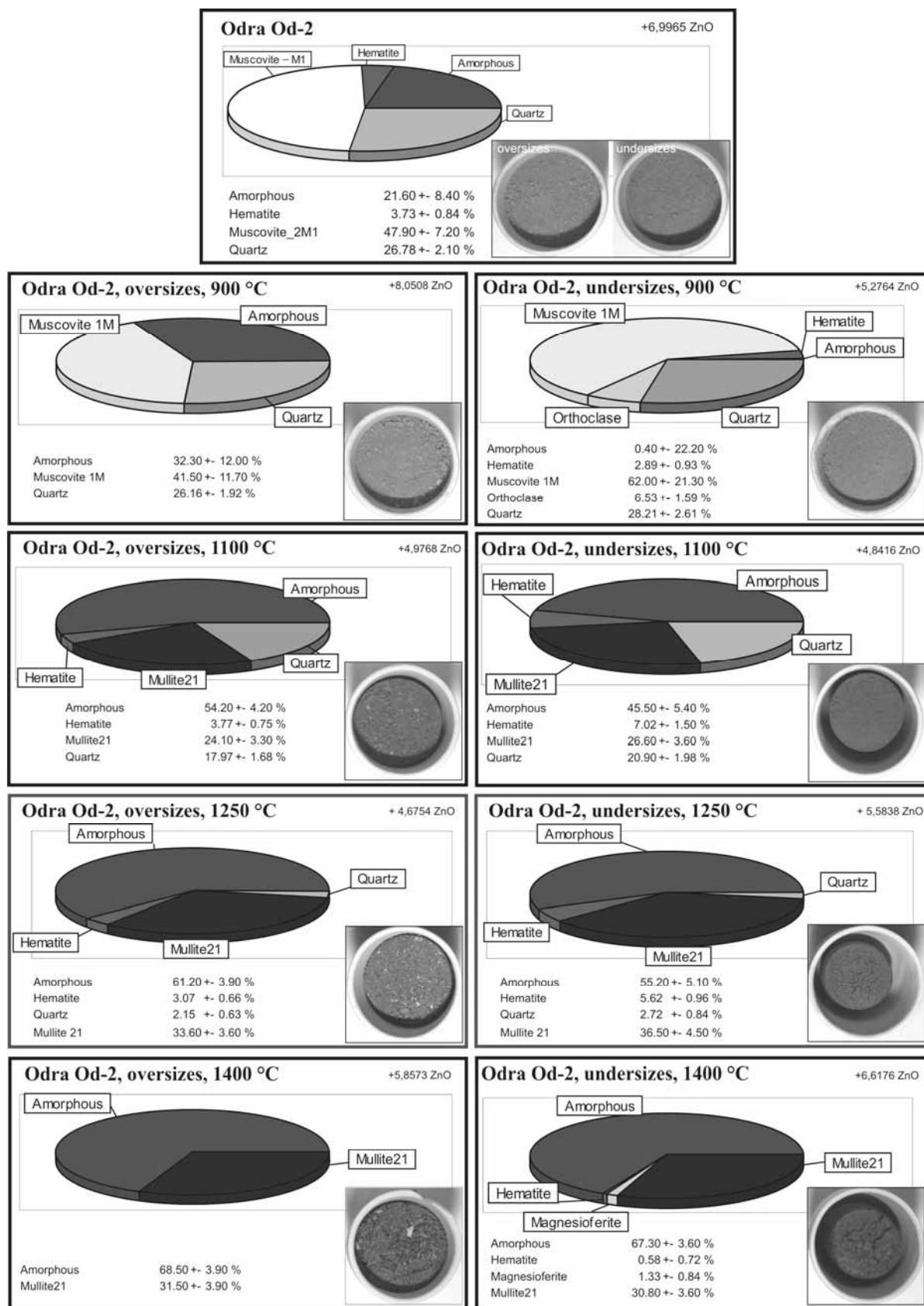
An identification of the most optimal temperature for specimen firing is very difficult. In case of such non-homogeneous samples it is not possible to determine a specific temperature suitable for all samples with certainty. Temperatures known to date of certain material modifications are set for a homogeneous sample. Four temperature levels were selected to determine the required temperature. The choice of such levels was based on the modification conditions of SiO_2 and ternary diagram of $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ system.

Before firing, each sample was crushed below 4 mm grain size. With regard to a possible impact of different fragment sizes on the result of firing, each sample was classified as oversizes and undersizes. The limit value of a screen opening was set as 0,063 mm. Each fraction was used to produce four identical specimens by quartering. The first specimen quarter was fired at the temperature of 900°C, the second at the temperature of 1100°C, the third at the temperature of 1400°C and the fourth quarter was kept as a check sample.

The firing procedure was grounded on the ČSN 72 1082 Standard (Firing Tests of Ceramic Materials) for loose, grained and implastic materials. Each specimen was dried at the temperature of 120°C before firing. The dried specimen was poured into an unglazed refractory bowl of 25 mm height. The prepared specimen was placed into a cool electric furnace according to the mentioned norm recommendations.

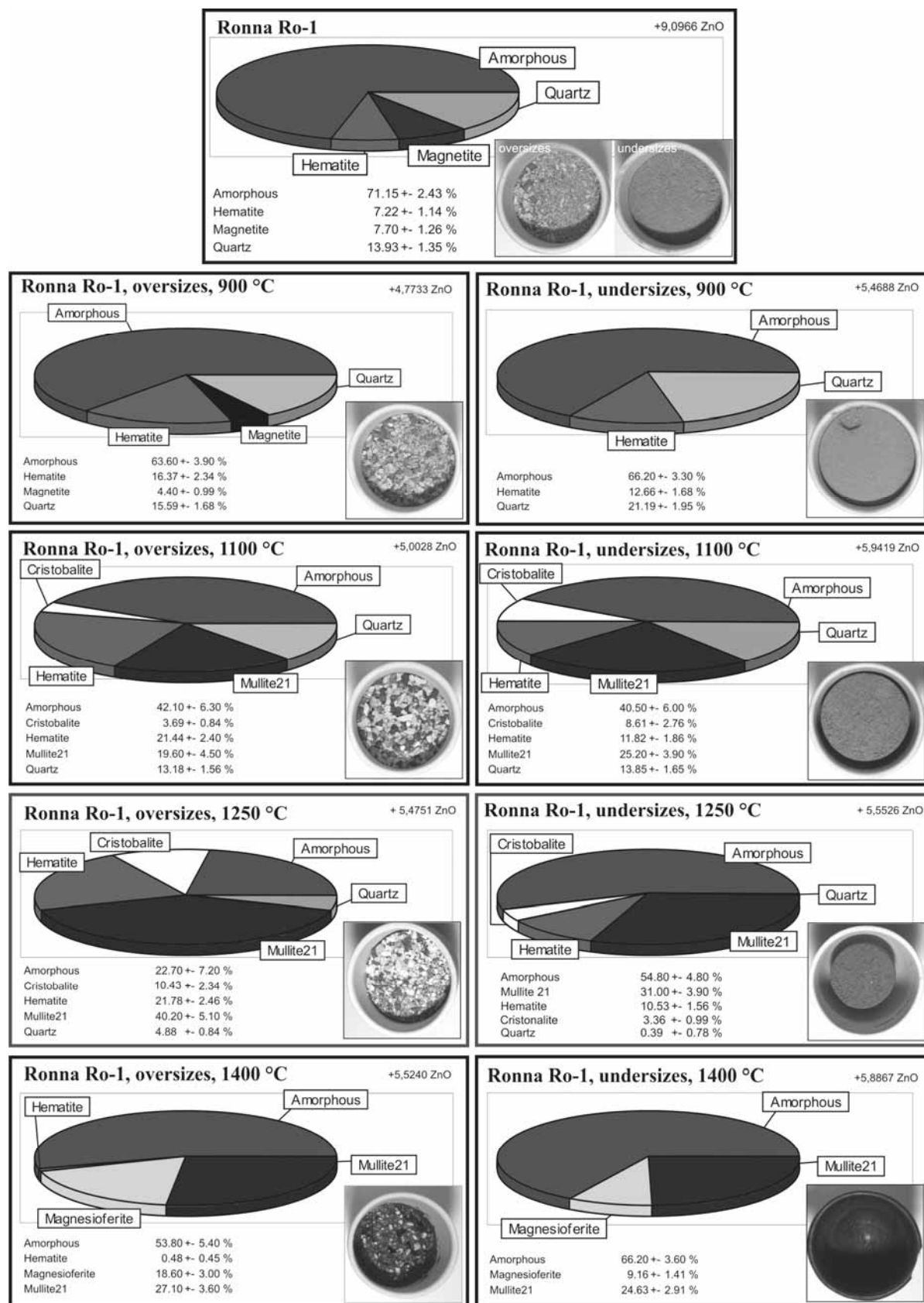
The own firing was conducted in the air medium. The temperature was raised as high as 800°C linearly at rate of 400°C/h. Over 800°C the temperature increased at rate of 100°C/h. Having reached the limit temperature the soaking time of 2 hours was derived on the basis of relevant regulations and ČSN 72 1300 Standard for material quality. After 2 hours the furnace was switched off. After cooling down each specimen was examined for the degree of caking, variations in colour and X-ray powder diffraction was repeated.

The comprehensive results show that during firing the reference samples as high as 900°C no significant phase variations occurred (Figures 1 and 2). Mullite crystallization from the amorphous phase



Rys. 1
Wyniki analizy dyfrakcji rentgenowskiej proszku próbki Odra Od-2 zaklasyfikowanej jako niewymiarowa i ponadwymiarowa w różnych temperaturach. Wykresy kołowe pokazują ilościowe wartości poszczególnych minerałów w próbkach

Fig. 1
Results of X-ray powder diffraction analysis of Odra Od-2 sample classified as undersizes and oversizes, fired at different temperature levels. The pie charts represent quantitative representations of the individual minerals in the sample



Rys. 2
Wyniki analizy dyfrakcji rentgenowskiej proszku próbki Ronna Ro-1 zaklasyfikowanej jako niewymiarowa i ponadwymiarowa w różnych temperaturach. Wykresy kołowe pokazują ilościowe wartości poszczególnych minerałów w próbkach

Fig. 2
Results of X-ray powder diffraction analysis of Ronna Ro-1 sample classified as undersizes and oversizes, fired at different temperature levels. The pie charts represent quantitative representations of the individual minerals in the sample

centowa wzrosła o ponad 26%). Wypalanie w 1400°C spowodowało jedynie lekki wzrost zawartości mulitu (od 1–4%). Wyższa zawartość tlenków węgla powoduje znaczną porowatość w próbce wypalanej w 1400°C, a w przypadku niewymiarowych próbek zakończenie ich utrwala (rysunki 1 i 2). Z uwagi na przebieg i warunki krystalizacji mulitu optymalna temperatura wypalania została ustalona na 1250°C.

Temperatura graniczna w wysokości 1250°C została ustalona zgodnie z charakterem krystalizacji mulitu i tworzenia się porowatych materiałów podczas wypalania w temperaturach powyżej 1250°C. Czas wypalania został wydłużony z trzech do czterech godzin. Taki czas, zgodnie z Konta (1982), wspomaga krystalizację mulitu. Zmieniona procedura wypalania została przeprowadzona na obydwu testowanych próbkach a potem sprawdzona na pozostałych.

Wyniki i ich omówienie

Analizując skład przebadanych próbek, nie znaleziono podobieństw z żadną mieszaniną wsadową używaną do wypalania materiałów ogniotrwałych. Aby, chociaż częściowo, opisać zjawiska fizyczne i chemiczne, użyto analogii z procesami wypalania materiałów ceramicznych, kwarcu i skaleń, opisanymi przez Gregerová (2002). W tych materiałach następuje dehydroksylacja materiałów ilastych w temperaturze 450–650°C, połączenie chemiczne uwalnia wodę i wzrasta porowatość. Takie zjawisko nie zostało zaobserwowane w badanych próbkach. Proces albo miał miejsce w hałdach podczas wypalania (szacowana temperatura płonących testowanych porcelanitów w hałdzie wahała się od 800 do 900°C) albo spowodował go inny czynnik. W temperaturze 850°C pewne składniki uległy rozkładowi (np siarczany, siarczki, węglany) oraz uwolnił się SO₂ oraz CO₂. Równocześnie zaczął się formować: krystaliczny mulit i amorficzny SiO₂. W temperaturze 1050°C pierwszy rozpływa się skałki. Wraz z formowaniem się stopu, następuje spiekanie. Masa przechodzi fazę piroplastyczną (Gregerová, 2002). Rzeczywista krystalizacja mulitu nastąpiła w temperaturze 1100°C. Muilt powstaje z metakaolinu Al₂Si₂O₇ przechodząc w miarę skomplikowany proces, zaczynając od powstania mezofazy pierwszej i rombowej postaci mulitu poprzez polimorficzną transformację kubicznego mulitu i ostatecznie kończąc krystalizację w temperaturach wahających się od 1150 do 1250°C (Hlaváč, 1981). Równocześnie nastąpiło zarodkowanie mulitu z amorficznej fazy glino-krzemianowej co w konsekwencji doprowadziło do wzrostu kryształów w temperaturach o wysokości ponad 1250°C. Ten fakt został także udokumentowany poprzez mały wzrost zawartości mulitu w próbce spalanej w temperaturze 1400°C. Zgodnie ze standardowymi procedurami mieszanina kaolinowego materiału wypalana

took place at the temperature of 1100°C (the percentage increased by as much as 26%). Firing at 1400°C produced only a slight increase in mullite proportion (of 1–4%). A higher proportion of iron oxides caused a considerable porosity in the specimen fired at 1400°C, and in case of the undersizes its complete fusing (Figures 1 and 2). With regard to the facts and mullite crystallization conditions, the firing temperature was set for 1250°C.

The limit temperature of 1250°C was determined with respect to the character of mullite crystallization and formation of porous materials during firing at higher temperatures over 1250°C. The firing time was prolonged from two to three hours. The prolonged firing time according to Konta (1982) supports crystallization of mullite. The revised firing procedure was carried out with both the reference samples and later verified on all the remaining ones.

Results and discussion

In their composition, the studied samples do not correspond to any mixture used for refractory material firing. In order to describe the physical and chemical phenomena at least partially, an analogy with processes taking place during firing of clay materials, quartz and feldspar according to Gregerová et al. (2002) was used. In such materials dehydroxidation of clay minerals at the temperature of 450–650°C occurs, chemically combined water liberates and there is a rise in porosity. This phenomenon was not observed in the specimens. The process had either taken place in the heap during burning (estimated temperature of firing of the tested anthropogenic porcelanites in the heap ranged from 800 to 900°C) or there was another factor. At the temperature of 850°C certain compounds decompose (e.g. sulphates, sulphides, carbonates) and gaseous SO₂ and CO₂ liberate. Simultaneously, crystalline mullite and amorphous SiO₂ start to form. From 1050°C first melt appears in particular from feldspar. Along with the formation of melt sintering is connected. The mass passes into the pyroplastic state (Gregerová et al., 2002). At the tested temperature of 1100°C crystallization of mullite really took place. Mullite arises from metakaolin Al₂Si₂O₇ indirectly through a rather difficult mechanism when mesophases form first and later orthorhombic mullite arises from these through a polymorphic transformation of cubic mullite and completion of crystallization of low crystalline orthorhombic mullite in the temperature interval from 1150 to 1250°C (Hlaváč, 1981). Simultaneously, a nucleation of mullite from the amorphous aluminosilicate phase takes places with a consequent growth of its crystals at the temperatures of over 1250°C. This fact is also documented by a low increase in mullite proportion in the specimen fired at 1400°C. According to standard procedures of kaolinitic

w temperaturze około 1400°C przekształca się w mieszaninę mullitu i szkła bogatą w dwutlenek krzemu ze składnikami krystobalitu.

Zmiany objętości próbki, zwłaszcza kurczenie i lekkie zbrylanie, zostały zaobserwowane w temperaturze 1100°C. Wyraźne topienie lub utrwalanie próbek (w szczególności próbka Ro-1) pojawiło się w temperaturze 1400°C. Występujące w próbkach Fe_2O_3 i CaO miały znaczny wpływ na proces. Jeżeli mieszanina zawiera węglany, które rozpadają się podczas wypalania w procesie tworzenia tlenku metalu i dwutlenek węgla, występuje reakcja z dwutlenkiem krzemu i powstają związki o niskiej temperaturze utrwalania (Gregerová, 2002). Niepożądane formowanie się porów w próbkach wypalanych w temperaturze 1400°C związana jest także z obecnością Fe_2O_3 w mieszaninie. W temperaturze około 1000°C Fe_2O_3 rozpada się na FeO w procesie tworzenia się cząsteczkowego tlenu. Ciśnienie tlenu osiąga ciśnienie barometryczne w temperaturze ok. 1350°C. Jeżeli materiał jest już związany nie można uwolnić tlenu i pojawia się wtórna porowatość (Gregerová et al., 2002).

W przypadku próbek referencyjnych, wydłużanie czasu spalania i przestrzeganie ustalonej temperatury na wysokości 1250°C miało pozytywny efekt na wzrost, z 6 do 20%, zawartości mullitu (rysunki 1 i 2). Zaproponowana procedura wzbogacania materiału została przetestowana na pozostałych próbkach. Tabela 4 przedstawia średnią zawartość procentową faz mineralnych termicznie zwaloryzowanego materiału pochodzącego z poszczególnych hałd.

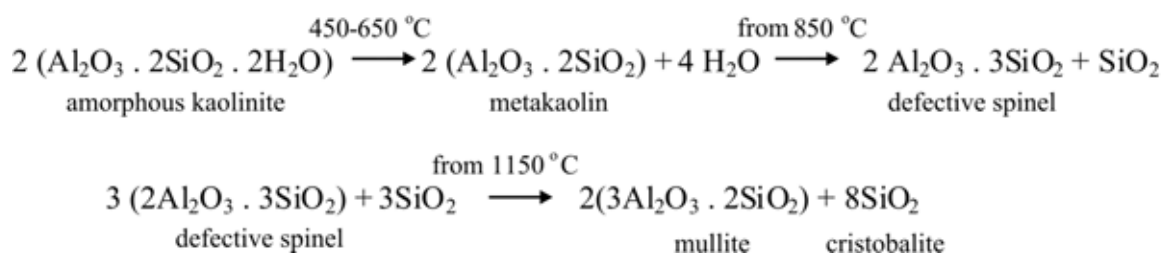
Zawartość procentowa fazy amorficznej termicznie zwaloryzowanego materiału w hałdach wzrosła o ponad 40% w Kladnie i ponad 60% w Ostrawie (tabela 4). Zawartość badanego mullitu osiąga wartość od 19% (Hermanice) do 39% (Ronna). Wystąpił krótki wzrost zawartości kordierytu, a wyraźniejszy krystobalitu. Z drugiej strony, zmniejszyła się zawartość kwarcu i muskowitu, zniknęły także inne minerały. Uśredniając wartości stwierdzono, że hematyt pozostał niezmieniony.

material firing at the temperature around 1400°C the mixture transforms into a mixture of mullite and glass rich in silicon dioxide with cristobalite ingredient.

Variations in the sample volume, especially contraction and slight caking up, were observed at the temperature of 1100°C. Distinct melting in or fusing of specimens (in particular of a specimen Ro-1) occurred at 1400°C. An ingredient of Fe_2O_3 and CaO in the specimens significantly contributed to the process. If the mixture contains carbonates that disintegrate during firing under the formation of metal oxide and carbon dioxide, there is a reaction with silicon dioxide and compounds with a low fusing point arise (Gregerová et al., 2002). An undesirable formation of pores in the specimens fired at 1400°C is also connected with the presence of Fe_2O_3 in the mixture. Around the temperature of 1000°C Fe_2O_3 breaks up into FeO under the formation of elementary oxygen. The oxygen pressure reaches the barometric pressure at the temperature around 1350°C. If the material is already fused, oxygen cannot liberate freely and secondary porosity originates (Gregerová et al., 2002).

In case of the reference samples, prolonging the firing time and adhering to the set temperature of 1250 °C had a positive effect on the increase in the mullite proportion of 6 to 20 % (Figures 1 and 2). The proposed procedure of valorization of the interest material was experimentally verified on the remaining samples. Table 4 shows mean percentage abundances of mineral phases of thermally valorized material from the individual refuse heaps.

The percentage of the amorphous phase of thermally valorized material increased by over 40% in Kladno heaps and over 60% in Ostrava heaps (Tab. 4). Required mullite is represented from 19 (Hermanice) to 39% (Ronna). There was a minute rise in cordierite, but a more pronounced increase in cristobalite. On the contrary, there was a fall in quartz proportion, muscovite and other minerals disappeared. On average, hematite remained unchanged.



Rys. 3
Konwersje fazy kaolinitu w różnych temperaturach wypalania (Hlaváč, 1981)

Fig. 3
Phase conversion of kaolinite at different firing temperatures (Hlaváč, 1981)

Tabela 4

Średnia zawartość procentowa faz mineralnych badanego materiału z wybranych hałd
(wartości przed waloryzacją – **wytłuszczone**;
wartości po waloryzacji – *kursywa*)

	faza amorficzna amorphous	kwarc quartz	mulit mullite	kordieryt cordierite	krystobalit cristobalite	hematyt hematite	muskowit muscovite	inne other
	[%]							
Tuchlovice	41,47 <i>45,3</i>	24,36 <i>11,33</i>	6,32 <i>35,66</i>	1,18 <i>0,48</i>	1,72 <i>5,36</i>	1,46 <i>1,88</i>	12,35 <i>0</i>	11,9 <i>0</i>
Ronna	59,28 <i>40,2</i>	18,1 <i>6,59</i>	3,75 <i>38,98</i>	0 <i>0,3</i>	0,83 <i>9,12</i>	4,81 <i>4,54</i>	3,54 <i>0</i>	9,68 <i>0</i>
Odra	36,9 <i>62,24</i>	25,39 <i>5,25</i>	3,56 <i>26,47</i>	0 <i>0</i>	0 <i>0,47</i>	3,03 <i>5,58</i>	24,38 <i>0</i>	6,73 <i>0</i>
Hermanice	22,7 <i>67,85</i>	26,83 <i>6,01</i>	2,11 <i>19,63</i>	1,64 <i>2,66</i>	1,84 <i>0,82</i>	3,29 <i>3,04</i>	33,1 <i>0</i>	7 <i>0</i>

Table 4

Mean percentage abundance of the interest material mineral phases in the selected heaps
(values before valorization are in **bold**;
values after valorization are in *italic*)

Tabela 5

Przegląd typowych materiałów ogniotrwałych, ich skład mineralny i chemiczny, skład głównych materiałów (modyfikowany zgodnie z: Gregerová, 2002)

Table 5

Overview of common types of refractory materials, their mineral composition and chemical content of major materials (modified according to: Gregerová et al., 2002)

Typy materiałów ogniotrwałych Type of refractory materials	skład mineralny produktu mineral composition of the product	skład chemiczny głównych materiałów chemical content of major materials
krzemionka szamotowa Silica fire clay	mulit, krystobalit, trydymit, kwarc mullite, cristobalite, tridymite, quartz	10-30% Al ₂ O ₃
glina ogniotrwała (normalna) Fire clay (normal)	mulit mullite	35-45% Al ₂ O ₃
gliny ogniotrwałe o wysokim Al Highly aluminous fire clay	mulit, krystobalit, korund mullite, cristobalite, corundum	45-60% Al ₂ O ₃

Analizując wyniki przeprowadzonych badań i analiz, zwrócono uwagę na materiały techniczne w przypadku gdy materiałem wsadowym jest mulit, amorficzny SiO₂, indialit, kordieryt lub krystobalit. Zawartość chemiczna głównych składników i skład mineralny produktu ma znaczenie w przypadku wykorzystania w przemyśle. Przegląd typowych materiałów ogniotrwałych (tabela 5) pokazuje, że skład mineralny i chemiczny nie do końca spełnia określone kryteria dla szamotowej krzemionki w przypadku termicznie modyfikowanych próbek.

Wnioski

Obecnie wiele hałd z odpadami pozostałymi po wydobyciu węgla usuwanych jest przez wykorzystanie występującego w nich materiału jako kamień budulcowy. Taka metoda jest najszybsza, ale wątpliwa. Zasadowo przekształcony materiał towarzyszący skałom płonnym w hałdach zmienia właściwości fizyczne i jego zastosowanie w budownictwie (np. w fundamentach konstrukcji budowlanych) może spowodować póź-

With regard to the results of the implemented analyses, attention was paid to technical materials in case of which the feed material is mullite, X-ray amorphous SiO₂, indialite, cordierite or cristobalite. The chemical content of major components and mineral composition of the product is important for the industrial utilization. The overview of common types of refractory materials (Tab. 5) implies that the mineral composition of the product and chemical content approximately meet the given criteria for silica fire clay in case of the thermally modified specimens.

Conclusion

At present, many coal refuse heaps are being disposed of by means of drawing the material most frequently and using it instead of building stone. This method is the fastest but questionable. The caustically transformed material accompanying the heap waste rock has altered physical properties and its application in constructions (e.g. in the foundations) will cause problems with their stability in the

niejsze problemy ze stabilnością budowli. Kolejnym problemem, w wyniku naruszenia warstw wierzchnich, jest możliwość wystąpienia ognisk samozapłonu w hałdach. Spalanie powoduje techniczne trudności podczas wydobywania z powodu niekontrolowanej emisji produktów spalania do atmosfery, co niesie za sobą także ryzyko ekologiczne. Przeprowadzone badanie oferuje możliwość utylizacji termicznie zmodyfikowanego materiału z hałd w przemyśle ceramicznym. Zaproponowana metoda cieplnej waloryzacji materiału na poziomie produkcji przemysłowej materiałów wsadowych została przetestowana w kilku doświadczeniach.

Podziękowanie

Projekt VC 5007011/2103 powstał dzięki finansowemu wsparciu Ministerstwa Edukacji, Młodzieży i Sportu Republiki Czeskiej.

Tłumaczenie Anna Wilkosz

future. The second problem is possible repeated fire in the heap having disturbed the top layer in the course of drawing. Burning causes technical difficulties during extraction and due to uncontrolled leakage of combustion products into the atmosphere there is an environmental risk too. The carried out study offers an option of utilization of thermally modified heap material in the ceramic industry. A method of thermal valorization of the interest material onto the level of industrially produced opening materials was proposed and tested in a number of carried out experiments.

Acknowledgements

The Project VC 5007011/2103 has been financially supported by the Ministry of Education, Youth and Sports of the Czech Republic.

Literatura – References

- 1 Cílek, V., Příkryl, I., Sádlo, J., Volf, O., Zavadil, V.: *VaV 640/10/03 Obnova krajiny Kladenska narušené dobýváním – Část: Hodnocení důsledků těžby černého uhlí na Kladensku pro krajinu a její funkce s důrazem na význam hald*. Praha: MS, Kladenské doly, 2004.
- 2 ČSN 72 1082: *Vypalovací zkoušky keramických surovin*. ÚNM Praha, 1986. s. 4.
- 3 ČSN 72 1300.: *Žárovzdorné pálené zeminy – jakost a klasifikace*. ÚNM Praha, 1982. s.8.
- 4 Fečko P., Čablík V., Havelek R, Kolomazník I., Tora B.: *Classical and column flotation of black coal samples*. *Inžynieria Mineralna*, 2009, roč. X, Nr 1 (23), s. 37–48. ISSN 1640-4920.
- 5 Gregerová M., Fojt B., Vávra V.: *Mikroskopie horninotvorných a technických minerálů*. MZM Brno, 2002. ISBN 80-7028-195-2.
- 6 Hlaváč J.: *Základy technologie silikátů*. SNTL, Praha, 1981.
- 7 Králík J.: *Tepelné změny uhlonosných sedimentů při požárech důlních odvalů a přírodním hoření uhelných slojí*. Ostrava: *Sborník vědeckých prací VŠB, řada hornickogeologická*, roč. 30, č. 1. VŠB, 1984, s. 171–198.
- 8 Konta J.: *Keramické a sklářské suroviny*. Praha: UK Praha, 1982. 364 s. ISBN 60-023-82.
- 9 Spudil J.: *Studie možnosti využití odpadních hald po těžbě*. Praha: MS GET, 1998.
- 10 Tvrdý J., Sejkora J.: *Novotvořené minerální fáze na hořícím odvalu dolu Kateřina v Radvanicích*. *Uhlí, rudy, geologický průzkum*, 2000. vol. 7, no. 3, s. 19–24.
- 11 Tvrdý, J., Sejkora, J. *Hořící uhelné haldy a redepozice toxických látek při samovolném termickém rozkladu uhelné hmoty*. *EKO- ekologie a společnost*. 1999, vol. 4, s. 11–15.