

MAKSYMILIAN KRANZ

UAM w Poznaniu

#### KRAJOWE KREDY I WAPIENIE JAKO ANTYIMPORTOWE SUROWCE PRZEMYSŁOWE

Tematem wiodącym naszego zespołu naukowego Instytutu Chemii Uniwersytetu Adama Mickiewicza w Poznaniu, który od dziesiątek lat współpracuje z jednostkami gospodarki uspołecznionej nad rozwiązywaniem problemów badawczych ważnych dla kraju, jest zagadnienie właściwości fizykochemicznych krajowych kred i wapieni.

Charakter naszych badań jest z założenia podstawowy, teoretyczny, przyszłościowy. Ma to swoje głębokie uzasadnienie i sens, gdyż zawsze nauka musi wyprzedzać technikę, inaczej bowiem nie byłoby postępu nauki. Z drugiej znów strony nauka musi się opierać o nowoczesną technikę przemysłową i czerpać z niej inspiracje i natchnienie. Dopiero taki mariaż nauki z przemysłem może dawać właściwe wyniki, jak to obserwujemy na przykładzie potęg przemysłowych świata.

Z tej przyczyny, obok wspomnianych badań podstawowych wskazane są badania skierowane - stosowane, aplikacyjne oraz drożeniowe. Nie uchybia to absolutnie powadze nauki, pod warunkiem, że nie będą to badania przyczynkowe, które powinny być rozwiązywane przez Ośrodki Badawczo-Rozwojowe poszczególnych zrzeszeń czy też branż. Aktualnym hasłem powinno być: nauka dla przemysłu a nie nauka dla nauki. Dość często obserwuje się i znamy to z naszych doświadczeń, że poważne i ekonomicznie uzasadnione rozwiązania naukowe prezentowane gospodarce narodowej nie znajdują zrozumienia i akceptacji. Działa tu jeszcze zaściankowy tradycjonalizm, który z uporem godnym lepszej sprawy broni się przed wszelkimi nowościami i przed zmianą technologii z pozycji asekuranctwa, z obawy podejmowania ryzyka nowych decyzji.

Mam prawo mówić o tych sprawach bez osłonek, gdyż zdarzało się, że wieloletnie nasze wyniki były składane do sejfów i nie ujrzały

światła dziennego. A przecież byliśmy przekonani, że nasze rozwiązania nie ustępują zagranicznym, nawet tym najlepszym.

Jakże mogło być inaczej, jeśli kreda do dziś nie ma swego wiodącego "opiekuna", jest - że tak określe od lat "podrzutkiem" będącym w gestii różnych instytucji, jak chociażby Ministerstwa Budownictwa i Przemysłu Materiałów Budowlanych, Zjednoczenia Przemysłu Cementowego, Wapienniczego i Gipsowego, Kombinatów Działoszyn, Nida, Trzuskawice, Strzelce Opolskie, Zjednoczenia Przemysłu Kruszyw i Surowców Mineralnych, Zjednoczenia Ceramiki Budowlanej, Ministerstwa Przemysłu Chemicznego, Zjednoczenia Przemysłu Tworzyw i Farb, Centralnego Związku Spółdzielni Pracy - Dział Przemysłu Chemicznego i Spożywczego, Centralnego Związku Spółdzielni Inwalidów, Ministerstwa Handlu Wewnętrznego i Usług, Krajowego Związku Elektrotechnicznych Spółdzielni Pracy, Ministerstwa Górnictwa, Zjednoczenia Technicznej Obsługi Rolnictwa, Kombinatów Kamienia Budowlanego.

W tej sytuacji przysłowie o sześciu kucharkach staje się aż nadto aktualne. Duże zamieszanie na rynku kredowym wywołała też Huta Katowice, która jak moloż pochłania wszystko. Dopóki ten stan będzie trwał, nie można nawet myśleć o rekonstrukcji branży kredowej. Dochodzi do tego wieloletnie zaniedbanie całego krajowego przemysłu kredowego, jako systematyczne niedoinwestowanie, brak perspektywicznego i realnego planu rozwoju tej gałęzi przemysłu i odkładana ciągle rekonstrukcja i unowocześnienie choćby jednego z najważniejszych ośrodków kredowych w kraju /Kornica/.

W tych warunkach sporadycznie podejmowane próby ratowania krajowego dorobku kredowego nie osiągają celu. Wytworzyła się więc paradoksalna sytuacja, że jakkolwiek "Polska na kredzie leży" /cytat z Kuriera Polskiego z dnia 29.5.81/ musieliśmy ją do niedawna importować za resztę dewiz dla przemysłu kosmetycznego, na wyrób pasty do zębów. Problem ten przewijał się nie tak dawno przez całą prawie prasę polską. Spowodowane to było nagłym brakiem pasty do zębów, która na szczęście pojawiła się znów w wystarczających ilościach. A sprawy kredowe nie są absolutnie optymistyczne. Jeśli przykładowo przemysł węglowy, chemiczny czy petrochemiczny jest na ogół dobrze znany i z zainteresowaniem śledzony przez społeczeństwo, to wokół kredy istnieje jakby zmowa milczenia.

Przeciętny mieszkaniec naszego kraju kojarzy sobie pojęcie kredy z kredą tablicową czy też malarską, lub ostatecznie z pastą do zębów. Rzadko zaś orientuje się w jej wszechstronnym zastosowaniu.

W niektórych doniesieniach prasowych /Gazeta Krakowska/ oskarżano wprost naukowców i instytuty badawcze o bierność i nie włączanie się w ogólny nurt badawczy dla reaktywowania krajowej produkcji deficytowej. Zdaje się więc, że warto przypomnieć, iż w roku 1980 pracowało w placówkach naukowych podległych Ministerstwu Szkolnictwa Wyższego, Nauki i Techniki Polskiej Akademii Nauk i innym resortom - około 300 tysięcy osób. Ponad 70 tysięcy osób to pracownicy naukowci, w tym 14 tysięcy profesorów i docentów. W całym kraju działały 1396 jednostki nauki rozwoju techniki. Zaplecze naukowo-badawcze obejmuje u nas 317 jednostek badawczo-researchowych i branżowych /132 instytuty, 17 centralnych laboratoriów, 168 OBR-ów/. Miały one pełnić rolę ogniw pośrednich między nauką a przemysłem. Tymczasem według powszechnej opinii, większość z nich nie spełnia należycie swego zadania. W latach 1976-1980 wydano na prace badawcze 187 miliardów złotych, tyle samo, co na Hutę Katowice.

Aby jednak nauka mogła się efektywnie włączyć w rozwiązywanie ważnych problemów naszej gospodarki narodowej, potrzeba nie tylko obustronnej dobrej woli i chęci współpracy, lecz spełnienia pewnych określonych warunków, które by tę współpracę umożliwiły i powiązały naukę z przemysłem. Warunki te istniały dotychczas wyłącznie w teorii. Gospodarka narodowa uznawała w zasadzie rolę nauki, ale najwyżej ją tolerowała, gdyż nie była jej w codziennej praktyce potrzebna. Nie istniała bowiem u nas i nadal nie istnieje konieczność rywalizacji przedsiębiorstw państwowych w dziedzinie lepszej i tańszej produkcji. Stąd płynie obojętność na proponowane rozwiązania naukowe. Przemysł pracuje u nas prawie na zasadzie monopolu, nie liczącego się ze światowym postępem techniki, realnym zapotrzebowaniem odbiorców oraz ich wymaganiami, ponieważ w warunkach stałego niedoboru, każdy nawet najgorszy wyrób miał zapewnić zbyt.

Kreda jest ważnym surowcem mineralnym o dużym znaczeniu przemysłowym. Pod ogólnym określeniem "kredy" rozumiemy zarówno kredę

kopalną piszącą, jak i kamień kredowy - wapienie, występujące w Polsce w bogatych, wartościowych złożach. Największe w Polsce złoża kredy piszącej znajdują się we wschodniej części województwa warszawskiego i białostockiego, w rejonie Łosic i Kornicy /ok. 180mln. ton/. Następnie w pasie północnym, obejmującym województwa zachodnio i wschodnio - północne /zielonogórskie, szczecińskie, koszalińskie, poznańskie, gdańskie, bydgoskie, olsztyńskie/. Występują tam głównie złoża kredy jeziornej. W pasie południowym /łódzkie, krakowskie, kieleckie, rzeszowskie/ eksploatuje się złoża kamienia kredowego o wysokiej zawartości  $\text{CaCO}_3$  dochodzącej do 98 %. Kreda pisząca znajduje się w łatwo dostępnych złożach w województwie lubelskim, w okolicy Chełma, w województwie białostockim w okolicy Mielnika i w województwie warszawskim we wspomnianej Kornicy. Określenie więc, że Polska "na kredzie leży" ma swoje pełne uzasadnienie. Krajowa kreda techniczna nie zawsze jednak odpowiada wymaganiom, które warunkują jej efektywne zastosowanie przemysłowe. Dlatego też produkt surowy należy poddać określonym zabiegom technologicznym dla poprawy jego właściwości, głównie rozdrobnienia i egalizacji złoża, by w ich wyniku otrzymać produkt przemysłowy - kredę techniczną. Dalsze uszlachetnianie to polepszenie jej właściwości na drodze aktywacji powierzchniowej. Stąd też stopień dyspersji i rozwinięcie powierzchni jest jednym z najważniejszych problemów technologii kredy. Jest to zagadnienie o poważnym znaczeniu gospodarczym i ekonomicznym.

Jeśli chodzi o węglan wapnia strącany, można wielkość ziarna zmieniać w dość szerokim zakresie różnymi sposobami. Najczęściej dokonuje się tego metodami fizykochemicznymi w trakcie wytrącania węglanu wapnia. Trudniejszym zadaniem jest zwiększenie rozdrobnienia naturalnego produktu kredowego. Ze względu jednak na istnienie bogatych złóż bardzo tanich gatunków kredy kopalnej, zagadnienie to nabiera dużej wagi. Zmniejszenia uziarnienia kredy, względnie węglanu wapnia strącanego można w tych warunkach dokonać głównie na drodze mechanicznej i topochemicznej.

W pierwszym przypadku stosuje się przemiał w młynach różnego rodzaju, następnie pławienie. Natomiast reakcje topochemiczne przebiegają w układach niejednorodnych, przy czym jedna z faz

musi przebiegać w stanie stałym. Dzięki temu powstają połączenia jakich nie otrzymałoby się w analogicznych reakcjach w fazie ciekłej lub gazowej. Jest to metoda żmudna, patentowa, dość energo i pracochłonna, opracowana przez Pittsburg Glass Plate Company, która została przez nas znacznie uproszczona i zmodyfikowana.

Wszystkie krajowe zakłady rozdrabniające kamień wapienny oraz kredę piszącą posiadają urządzenia przestarzałe, nie pozwalające na uzyskanie właściwego stopnia dyspersji. Próby na krajowych młynach strumieniowo-powietrznych są co prawda pewnym postępem, jednak również nie dały kredy o właściwym uziarnieniu jednolitym i o potrzebnej strukturze i teksturze. Za granicą, głównie w Stanach Zjednoczonych, od kilku lat stosuje się w wielu dziedzinach nowoczesne młyny strumieniowo-cyrkulacyjno-horyzontalne znane pod nazwą "Sturtevant". Ulepszona i najnowsza postać tego młyna nosi nazwę "Jet-O-Mizer".

Przeprowadzone w ostatnich latach w Instytucie Chemii UAM badania nad metodami rozdrabniania krajowych kred sugerują zastosowanie pławienia /szlamowania/ z równoczesną klasyfikacją hydrauliczną dla surowców ze złóż kornickich i mielnickich. Na podstawie tych badań oraz wyników uzyskanych w innych ośrodkach sugeruje się również stosowanie kombinacji rozdrabniania na sucho poprzez wstępny przemiał wraz z pławieniem. Badania nasze wykazały, że wstępny przemiał znacznie przyspiesza efekt pławienia. Poza tym, co jest najważniejsze, daje kredę o zmniejszonym rozdrobnieniu i znacznie korzystniejszej teksturze. W materiale wstępnie zmielonym, penetracja rozdrabniająca wody jest ułatwiona, przy czym uzyskuje się znaczną egalizację rozmiarów cząstek. Zaobserwowano również korzystny wpływ wyższej temperatury wody używanej do szlamowania na efekt rozdrabniania na mikro. Następuje wówczas penetracyjne i egalizujące działanie wody, które powoduje niszczenie i rozbijanie aglomeratów cząstek, które dzięki swojej teksturze ulegają wpływom izotropizującym podczas dalszych procesów technologicznych. Można także stosować media alkaliczne / $\text{NH}_4\text{OH}$ /. Obecnie w kraju wyrabia się trzy rodzaje kredy technicznej: "K" - zmielonej lub szlamowanej kredy piszącej, "W" z przemielonego wapienia o różnej twardości oraz węglan wap-



nia strącany. Kreda pisząca "K" jest młodą geologicznie skałą osadową, miękką o dużej podatności na pławienie i ścieranie. Kredę "W", głównie z wapieni działoszyńskich i zabierzowskich uzyskuje się z przemiału daleko starszej skały silnie przekrystalizowanej, w której faza węglanowa i faza kwarcowa stanowiąca domieszkę, uległy trwałemu związaniu. Wpływa to na amorficzność i zgeometryzowanie form.

Na podstawie wyników analizy dyfraktometrycznej udało się stwierdzić, że większe cząstki w kredzie "K" stanowią głównie fazę nieorganiczną i mogą być usunięte w wyniku wielostopniowej klasyfikacji hydraulicznej.

Uzyskanie monodispersyjnej kredy "W" wymaga intensywnego przemiału. Zastosowanie kredy jest bardzo duże. Największymi odbiorcami są następujące rodzaje przemysłu: gumowy, tworzyw sztucznych, farb i lakierów, dalej przemysł fitofarmaceutyczny, farmaceutyczny, kosmetyczny, spożywczy, rolniczy, papierniczy, obuwniczy, kablowy, nawozów sztucznych, budowlany i chemiczny.

Przemysł gumowy zużywa kredę techniczną w postaci napełniacza do kauczuków, w zasadzie pozbawionego własności "aktywnych", tj. wzmacniających układ polimer - napełniacz, jednakże charakteryzującego się cennymi własnościami: nietoksycznością, odpornością na alkalia, niską ceną a przede wszystkim białą barwą umożliwiającą produkcję wyrobów jasnych lub pastelowych.

Ostatnio na skutek kryzysu petrochemicznego, przemysł gumowy coraz śmielej i obficie sięga do węglanów wapnia strącanych, aktywowanych, którymi częściowo lub całkowicie zastępuje bardzo drogą sadzę importowaną. Węglany wapnia stręcane używane w charakterze napełniaczy aktywnych muszą oczywiście posiadać własności wzmacniające podobne lub zbliżone do sadzy aktywnej. Aby spełnić wymogi nowoczesnego przemysłu gumowego, wykorzystującego kauczuki syntetyczne, kreda jako substancja nieorganiczna o budowie jonowej i powierzchni hydrofilowej, uzyskać musi pewne własności, jakimi są: wysoka dyspersja oraz zmiana fizycznego i chemicznego charakteru powierzchni. Zmiana charakteru powierzchni napełniacza przez wprowadzenie substancji powierzchniowo-czynnych hydrofobizujących jest praktycznym wnioskiem wynikającym z rozważań na temat działania mechanizmu napełniacza i podstawowych

własności, jakimi powinien się charakteryzować napełniacz aktywny.

Badania nasze prowadzone w tym kierunku na zlecenie Zjednoczenia Przemysłu Gumowego "Stomil" zakończyły się pełnym sukcesem i uzyskaliśmy produkt o własnościach wzmacniających i olejofilowych, zmniejszających napięcie powierzchniowe na granicy faz: napełniacz - polimer.

Duże ilości kredy zużywa budownictwo pod postacią kredy malarskiej, różnego rodzaju szpachli i kitów. W zastosowaniu do przetwórstwa "PCW", wypełniacze muszą spełniać dodatkowe wymagania; oprócz bowiem funkcji podstawowych, jakimi są: obniżenie kosztów i nadanie tworzywu odpowiednich własności przerobowych, oddziałują wybiórczo na trwałość termiczną i świetlną polimerów, a także mogą dodatnio lub ujemnie oddziaływać na funkcję innych dodatków technologicznych w mieszance.

Nowym i interesującym zastosowaniem kredy i to kredy technicznej najtańszej, bez wstępnej obróbki, może być próba użycia jej do odsiarczania gazów odlotowych z kotłów energetycznych. Od dawna już wiadano, że przy użyciu wapna lub dolomitu można usunąć dwutlenek siarki z gazów odlotowych. Spaliny paleniskowe oczyszczone wstępnie z pyłów w odpowiednio zbudowanym cyklonie kieruje się do komory reakcyjnej, do której dozuje się za pomocą odpowiednich dysz pył odsiarczający, utrzymujący się w fazie fluidalnej. Wiązanie  $SO_2$  wzrasta z podwyższeniem temperatury. Miarą zużycia węglanu wapnia jest ilość tworzącego się siarczanu wapnia. Oczywiście, że wstępne aktywowanie, jak również wyższy stopień dyspersji kredy podnosi skuteczność wiązania  $SO_2$ . Metoda ta może mieć zastosowanie zwłaszcza w kotłowniach produkujących energię cieplną, a mających duży udział w zanieczyszczeniu atmosfery, zwłaszcza dziś, kiedy problem czystości środowiska nabiera alarmującego znaczenia.

Innym ważnym zagadnieniem staje się sprawa materiału pozostałego po odsiarczaniu gazu. Siarka jest zbyt cennym surowcem, aby nie zainteresować się takimi metodami, które umożliwią jej odzyskanie z gazów spalinowych. Zagadnienie to badaliśmy początkowo na etapie laboratoryjnym, a następnie przeprowadziliśmy próby

technologiczne w kotłowniach energetycznych.

Natomiast kredy "W", wapienie, ze względu na swoją białość, wysoką zawartość procentową  $\text{CaCO}_3$  /Zabierzów/ i brak zanieczyszczeń nadają się znakomicie do produkcji węglań wapnia strącanego /pasta do zębów, napełniacz do bibulek papierosowych itp./.

Reasumując, kreda jest bardzo wdzięcznym surowcem, tanim, łatwo dostępnym, białym, krystalicznym, odpornym na działanie alkaliów i niewymagającym jeśli chodzi o jej przerób techniczny. Wystarczy prymitywny przykład: należy kredę "K" wrzucić do wiadra z wodą i kilkakrotnie zamieszać choćby patykiem. Wówczas po zlaniu zawiesiny otrzymuje się produkt pozbawiony częściowo krzemionki i metali ciężkich, które jak wiadomo - jako cięższe opadają na dno, a jako twardsze utrudniają mechaniczne rozdrabnianie. Już pora ku temu, aby i dla krajowych kred i wapieni nastąpiła "odnowa" i śmielsze zagospodarowanie naszych białych zagłębi.

Dwanaście lat temu, Stowarzyszenie Inżynierów i Techników Przemysłu Materiałów Budowlanych, Oddział w Krakowie oraz Koło SITPMB przy Biurze Projektów Przemysłu Wapienniczego i Cementowego w Krakowie zorganizowały pierwszą w kraju Konferencję Naukową-Techniczną na temat: "Przemysł Kredowy w Polsce". Staraliśmy się wówczas przedstawić aktualny stan wiedzy o kredzie i problemach przemysłu kredowego w Polsce. Pewne usiłowania integracyjne podjęto wówczas Zjednoczenie Przemysłu Kamienia Budowlanego w Krakowie w resorcie Budownictwa i Przemysłu Materiałów Budowlanych. W listopadzie 1981 roku odbyła się podobna konferencja pod hasłem: "Przemysł kredowy w Polsce". Zorganizowało ją to samo stowarzyszenie oraz Koło SITPMB przy Instytucie Przemysłu Wiążących Materiałów Budowlanych w Krakowie. Miała ona w założeniu próbę przedstawienia stanu zagospodarowania i przyszłości przemysłu kredowego w naszym kraju. Każda inicjatywa jest tu ważna i cenna, i jeśli choć w części spełni nasze oczekiwania, będzie to liczącym się działaniem zmierzającym do uzdrowienia tej dziedziny gospodarki narodowej.

Polska kreda czeka nadal na swego Staszica.



POLISH CHALK AND LIMESTONE AS AN ANTI-IMPORT RAW-MATERIAL

Summary

The actually state of the polish chalk industry in aspect to replacy the expencive imported products by native wery rich stocks as well as carbonate of limes as chalk were critccally discussed. The necessity of removal of intensive researches in the thome of utilization of the mentioned native stocks as well as more exact conjointemat of science with industry was deducated. Till now the forms of cooperation gives no awaiting results. Now it is necessary an intensive modernisation of the polish chalk industry, as well as a total organisation alteration.

ОТЕЧЕСТВЕННЫЙ МЕЛ И ИЗВЕСТНЯК КАК АНТИИМПОРТНОЕ СЫРЬЕ

Резюме

В статье критически обсуждено актуальное состояние отечественной меловой промышленности с точки зрения применения очень больших отложений так известняков, как и отечественного мела вместо импортного дорогого сырья. Указано на необходимость проведения более интенсивных исследований над утилизацией выше указанного отечественного сырья, а также более тесной связи науки с промышленностью. Применяемые до настоящего времени формы сотрудничества не принесли ожидаемых результатов. Меловая промышленность в Польше требует интенсивной модернизации и организационного изменения.