SUROWCE MINERALNE

Wykład 9

Autor: prof. dr hab. inż. Piotr Wyszomirski

WYBRANE NIEMETALICZNE SUROWCE MINERALNE

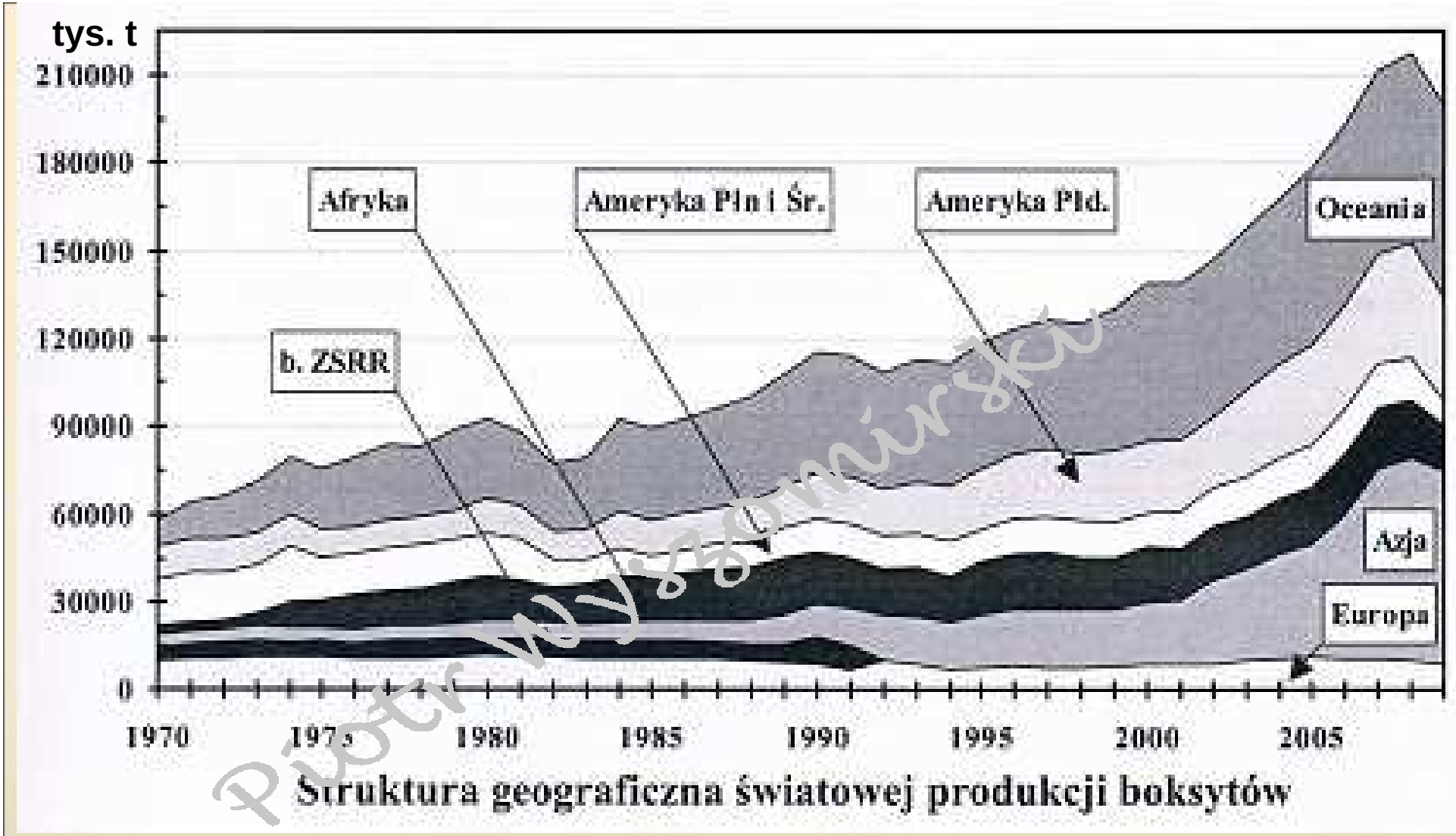
- surowce krzemionkowe, tj. zasobne w SiO_2,
- surowce glinowe, glinokrzemianowe i zawierające alkalia,
- surowce ilaste,
- surowce wapniowe, tj. zawierające CaO,
- surowce magnezowe, tj. zawierające MgO,
- surowce chromowe, tj. zasobne w Cr_2O_3,
- surowce cyrkonowe,
- grafit.

Piotr Wyszomirski

Surowce glinowe są reprezentowane przede wszystkim przez <u>boksyty</u>

Są to drobno- i kryptoziarniste skały osadowe pochodzenia chemicznego, które stanowią mieszaninę głównie tlenowodorotlenków i wodorotlenków glinu: gibbsytu γ-$Al(OH)_3$, diasporu α-AlOOH i boehmitu γ-AlOOH, zawierające domieszki goethytu α-FeOOH, hematytu Fe_2O_3, minerałów grupy SiO_2 (kwarc, chalcedon, opal), kaolinitu, anatazu i in. Zawartość minerałów glinu, a także rodzaj i ilość domieszek jest bardzo zróżnicowana w poszczególnych typach boksytu, dlatego mogą być to skały miękkie i plastyczne, albo też twarde i zwięzłe.

Piotr Wyszomirski



Piotr Wyszomirski

Źródło: Bilans gospodarki surowcami mineralnymi Polski i świata 2009. Wyd. IGSMiE PAN. Kraków 2011.

Autor: prof. dr hab. inż. Piotr Wyszomirski

Światowe wydobycie boksytów zostało zdominowane przez siedem państw (łącznie ponad 87%): Australię, Chiny, Brazylię, Indie, Gwineę, Indonezję i Jamajkę. Zdecydowanym liderem jest Australia, która dostarcza 33% światowej podaży.

Piotr Wyszomirski

Jedna z australijskich kopalń boksytu.

Kierunki wykorzystania boksytów

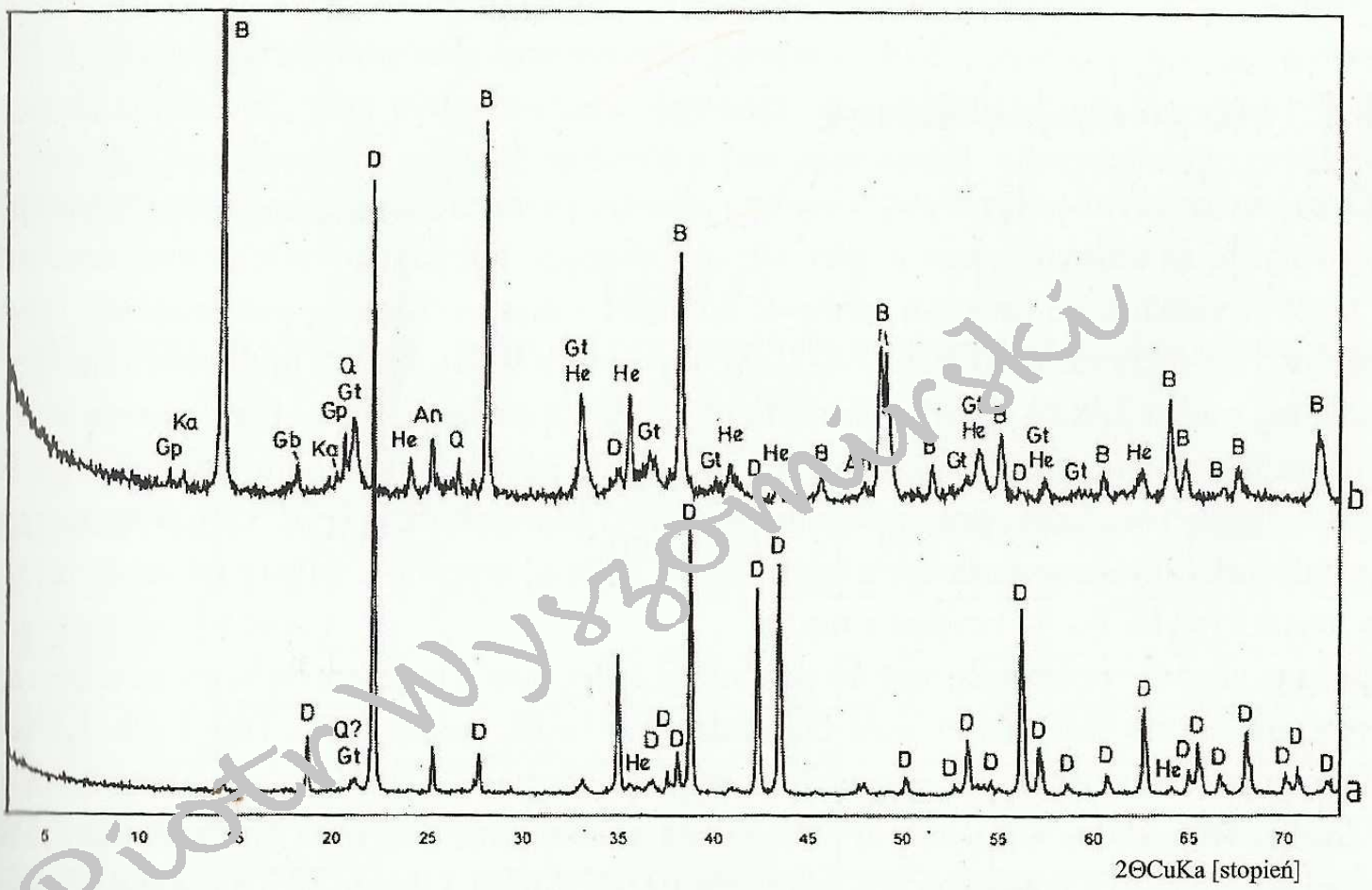
- **Boksyty stanowią źródło pierwotne do produkcji aluminium metalicznego.**
- **Około 95% eksploatowanych boksytów jest przetwarzanych na aluminę Al_2O_3 metodą Bayera (90% produkcji aluminy przeznaczone jest do otrzymania aluminium metalicznego w procesie elektrolizy).**
- **Około 5% boksytów stosuje się do produkcji materiałów ogniotrwałych, ściernych, cementów glinowych, dla przemysłu chemicznego, hutnictwa żelaza, i innych. W tych kierunkach użytkowane są boksyty wyższej jakości, ponieważ technologia ich wykorzystania nie daje możliwości pozbycia się zanieczyszczeń, jak ma to miejsce w przypadku produkcji aluminy.**

Piotr Wyszomirski

Klasyfikacja boksytów

Znaczenie przemysłowe mają boksyty, które zawierają ponad 40% Al_2O_3. Z punktu widzenia składu chemicznego, jakość boksytów jest tym lepsza im większa jest zawartość Al_2O_3. Decydująca jest także zawartość SiO_2. Moduł Al_2O_3: SiO_2 powinien być wysoki; dla najlepszych gatunków boksytów wartość ta przekracza 20.

Piotr Wyszomirski

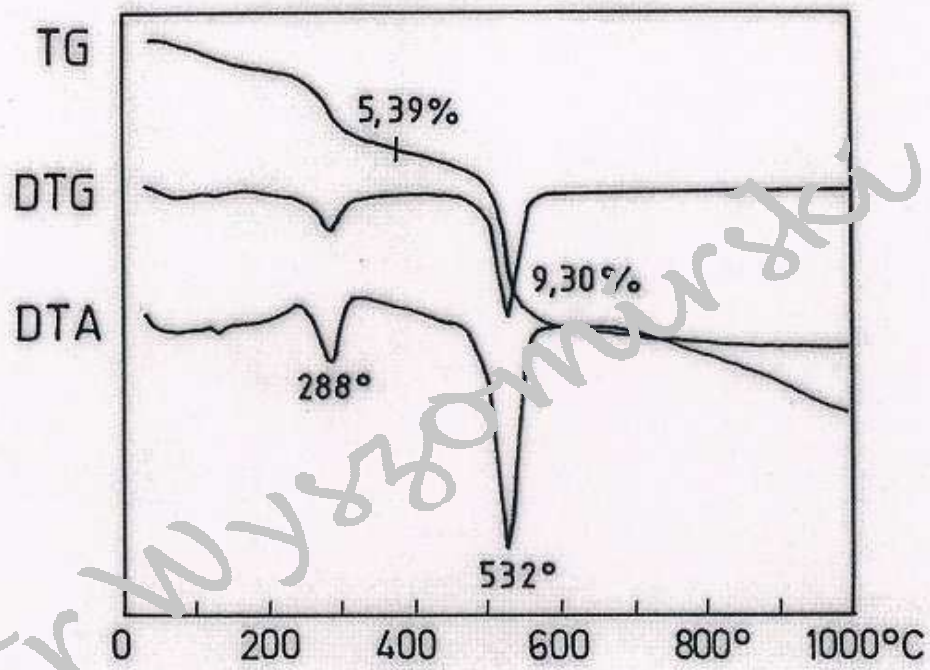


Rys. 8.1. Przykładowe dyfraktogramy rentgenowskie boksytów surowych: a – *Greek Helicon Bauxites premium*, b – *Istrian Bauxite*; An – anataz, B – boehmit, D – diaspor, Gb – gibbsyt, Gp – gips, Gt – goethyt, He – hematyt, Ka – kaolinit, Q – kwarc

Źródło: Galos, Wyszomirski 2001

Piotr Wyszomirski

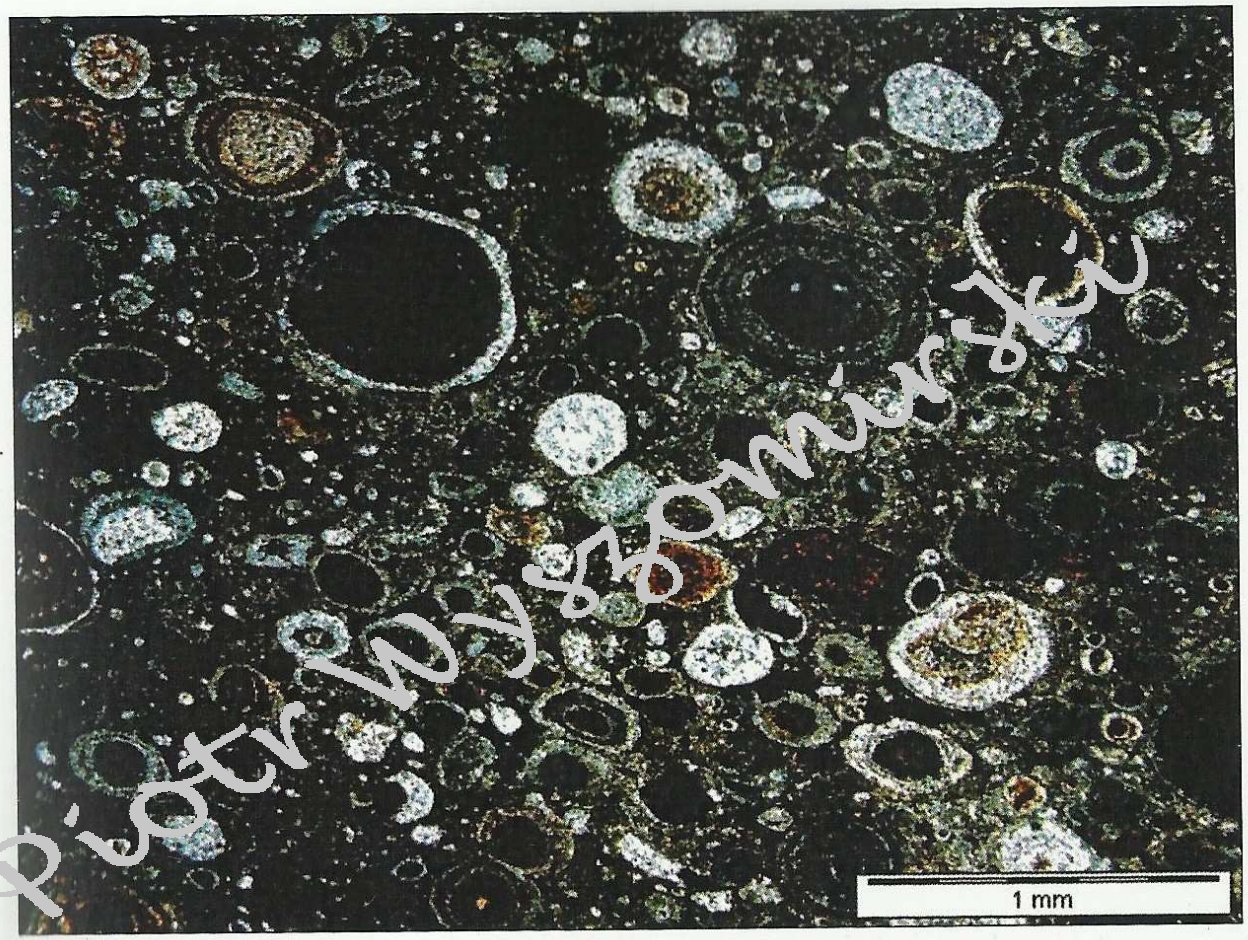
Analiza termiczna w badaniach boksytów



Analiza termiczna (DTA, TG, DTG) boksytu surowego Istrian Bauxite (Chorwacja) (Galos, Wyszomirski 2001).

Warunki pomiaru: szybkość ogrzewania – 10^0C/min, atmosfera: powietrze, substancja wzorcowa: Al_2O_3, m_s – 100 mg.

Piotr Wyszomirski



Piotr Wyszomirski

Fot. 8.1. Boksyt surowy Penelopa (Grecja). Widoczne ooidy tlenkowych i wodorotlenkowych minerałów glinu. Mikrofotografia – mikroskop polaryzacyjny. Polaroidy x

Produkcja technicznego tlenku glinu metodą Bayera

Dla celów metalurgicznych moduł Al_2O_3: SiO_2 powinien być większy od 7. W przeciwnym razie przeróbka boksytów metodą Bayera jest nieopłacalna. SiO_2 ma szkodliwy wpływ, ponieważ powoduje stratę Al_2O_3 zawartego w boksytach. Naturalna wilgotność boksytów nie wpływa na ich jakość użytkową, ale podnosi koszty transportu.

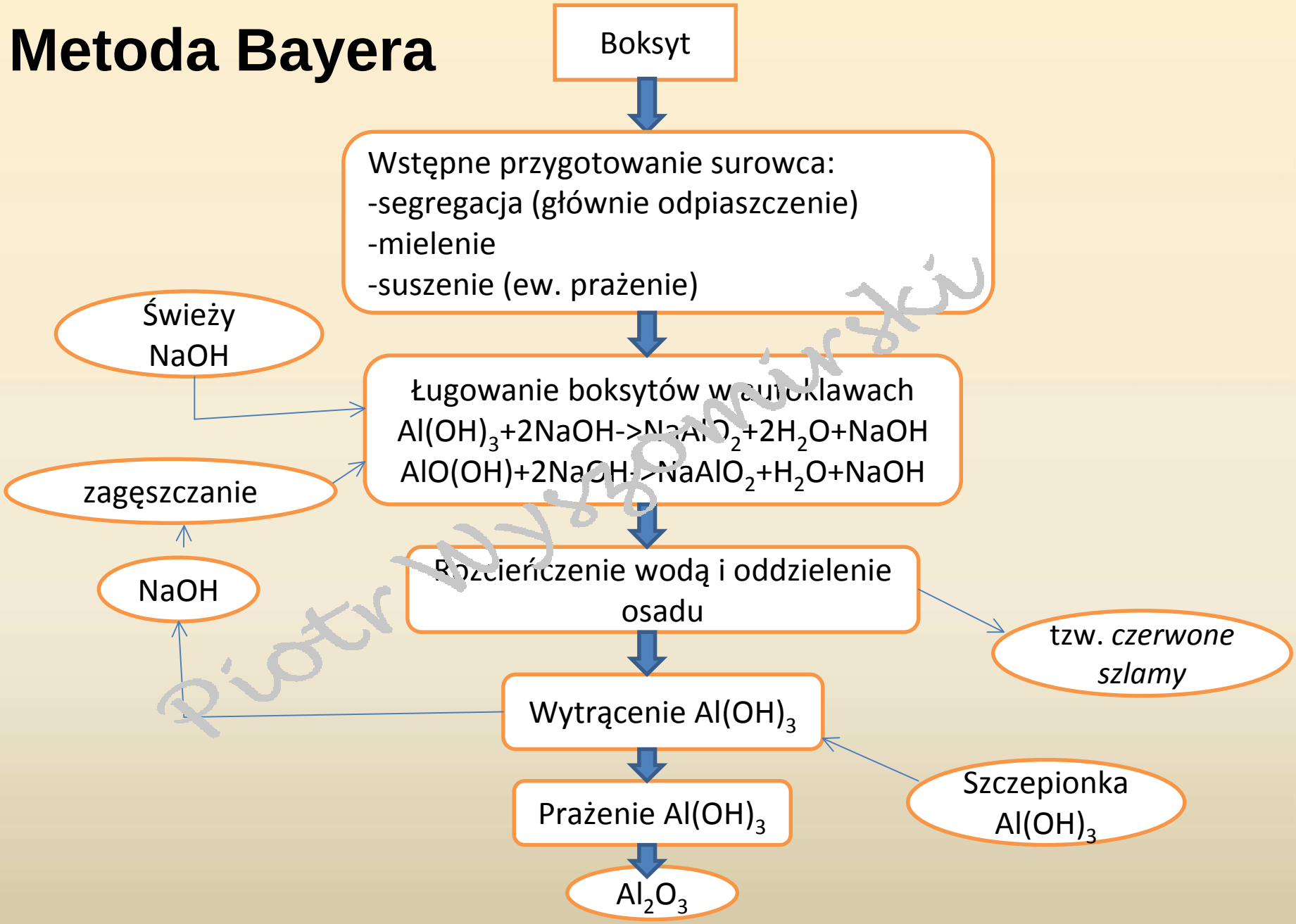
Piotr Wyszomirski

W metodzie Bayera wykorzystywane są amfoteryczne właściwości Al.

Ługowanie boksytów odbywa się w autoklawach przy użyciu stężonego NaOH w temperaturze 150-230°C pod ciśnieniem 5-15 atm.

Piotr Wyszomirski

Metoda Bayera



Piotr Wyszomirski

Autor: prof. dr hab. inż. Piotr Wyszomirski

Elektrolityczne otrzymywanie metalicznego aluminium

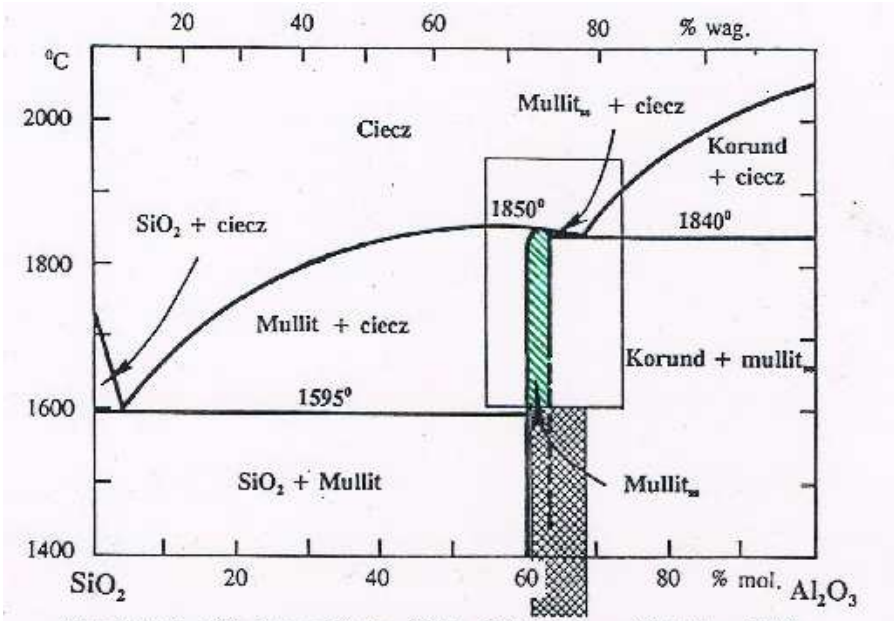
W tym celu do elektrolizy przeznacza się 15-20% roztwór tlenku glinu w stopionym kriolicie Na_3AlF_6 (temperatura roztworu wynosi około 950°C). Czysty tlenek glinu ma temperaturę topnienia 2050°C i dlatego nie poddaje się go bezpośrednio elektrolizie. Proces ten przeprowadza się w wannie stalowej wyłożonej masą węglową, pełniącą funkcję katody. Anodę stanowią bloki grafitowe zanurzone w elektrolicie wypełniającym wannę. Podczas elektrolizy zachodzą następujące reakcje:

Katoda:	$2Al^{3+} + 6e \rightarrow 2Al$
Anoda:	$3O^{2-} \rightarrow 3/2\ O_2 + 6e$

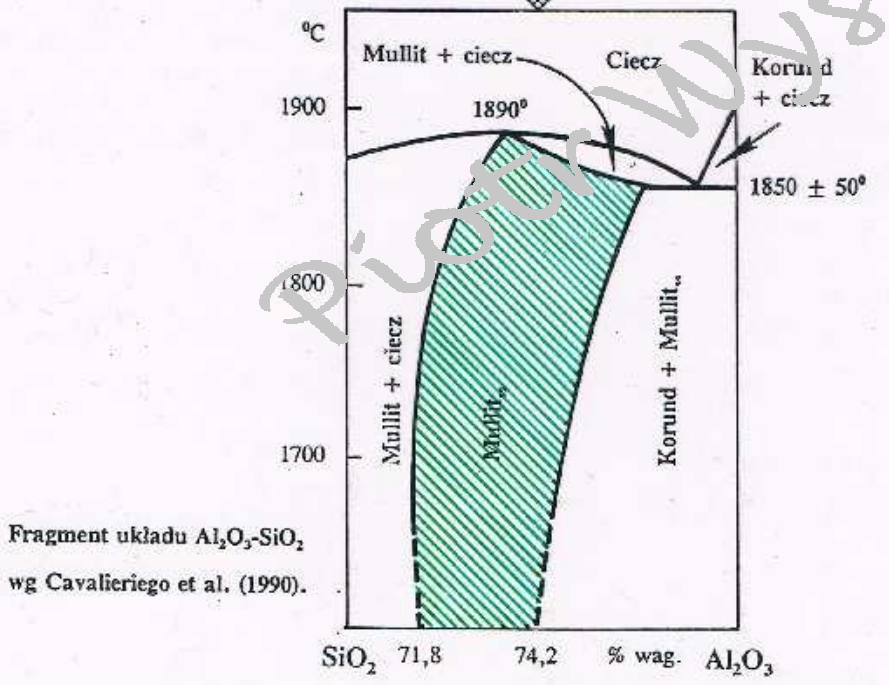
Piotr Wyszomirski

W niektórych technologiach (produkcja materiałów ogniotrwałych, przemysł materiałów ściernych) stosowane są boksyty kalcynowane (prażone). Powinny one charakteryzować się wysoką zawartością korundu i mullitu oraz jak najmniejszą zawartością fazy szklistej.

Piotr Wyszomirski



Układ Al_2O_3-SiO_2 (Aramaki, Roy 1959, 1962, Toropov, Galakhov 1958).



Fragment układu Al_2O_3-SiO_2 wg Cavalieriego et al. (1990).

Surowce glinokrzemianowe zawierają minerały grupy $SiO_2 \cdot Al_2O_3$. W wyniku ich prażenia powstaje mullit.

Autor: prof. dr hab. inż. Piotr Wyszomirski

Piotr Wyszomirski

Mullit

$$Al^{[6]}_4Al^{[4]}_4[O_3(O_{0,5},OH,F)|Si_3AlO_{16}]$$

powszechnie przyjęty jest uproszczony wzór

$$3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$$

Piotr Wyszomirski

Trzy krzemiany glinu – andaluzyt, cyanit (dysten) i sillimanit – są odmianami polimorficznymi o identycznym składzie chemicznym $Al_2O_3 \cdot SiO_2$, w których kationy Al^{3+} występują w różnych koordynacjach.
Ze względu na dominację andaluzytu używa się określenia *surowce grupy andaluzytu.*

Piotr Wyszomirski

Temperatura mullityzacji poszczególnych odmian $Al_2O_3 \cdot SiO_2$ jest zróżnicowana. Najłatwiej ulega jej cyanit (1350-1380°C) co wiąże się jednak z niekorzystnym wzrostem objętości produktu aż o 18%. Andaluzyt ulega mullityzacji w wyższej temperaturze (1380-1410°C) lecz wzrost objętości jest nieznaczny (5%). Najwyższą temperaturą mullityzacji charakteryzuje się sillimanit (1545°C), przy wzroście objętości 7%.

Piotr Wyszomirski

Autor: prof. dr hab. inż. Piotr Wyszomirski

Polska nie posiada złóż kopalin grupy $Al_2O_3 \cdot SiO_2$. Koncentraty andaluzytowe stanowią przedmiot importu z RPA i Francji.

Piotr Wyszomirski

Surowce skaleniowe i pokrewne

Są one ważnymi i często stosowanymi w przemyśle ceramicznym surowcami zasobnymi w alkalia ($K_2O + Na_2O$), spełniającymi rolę topników. Skalenie: potasowy $K[AlSi_3O_8]$ i sodowy $Na[AlSi_3O_8]$ charakteryzują się niskimi temperaturami rozkładu, które wynoszą odpowiednio 1150°C i 1118°C. Topnikiem nie jest natomiast skaleń wapniowy $Ca[Si_2Al_2O_8]$, który rozkłada się w temperaturze 1550°C.

W przemyśle szklarskim surowce skaleniowe stanowią źródło Al_2O_3.

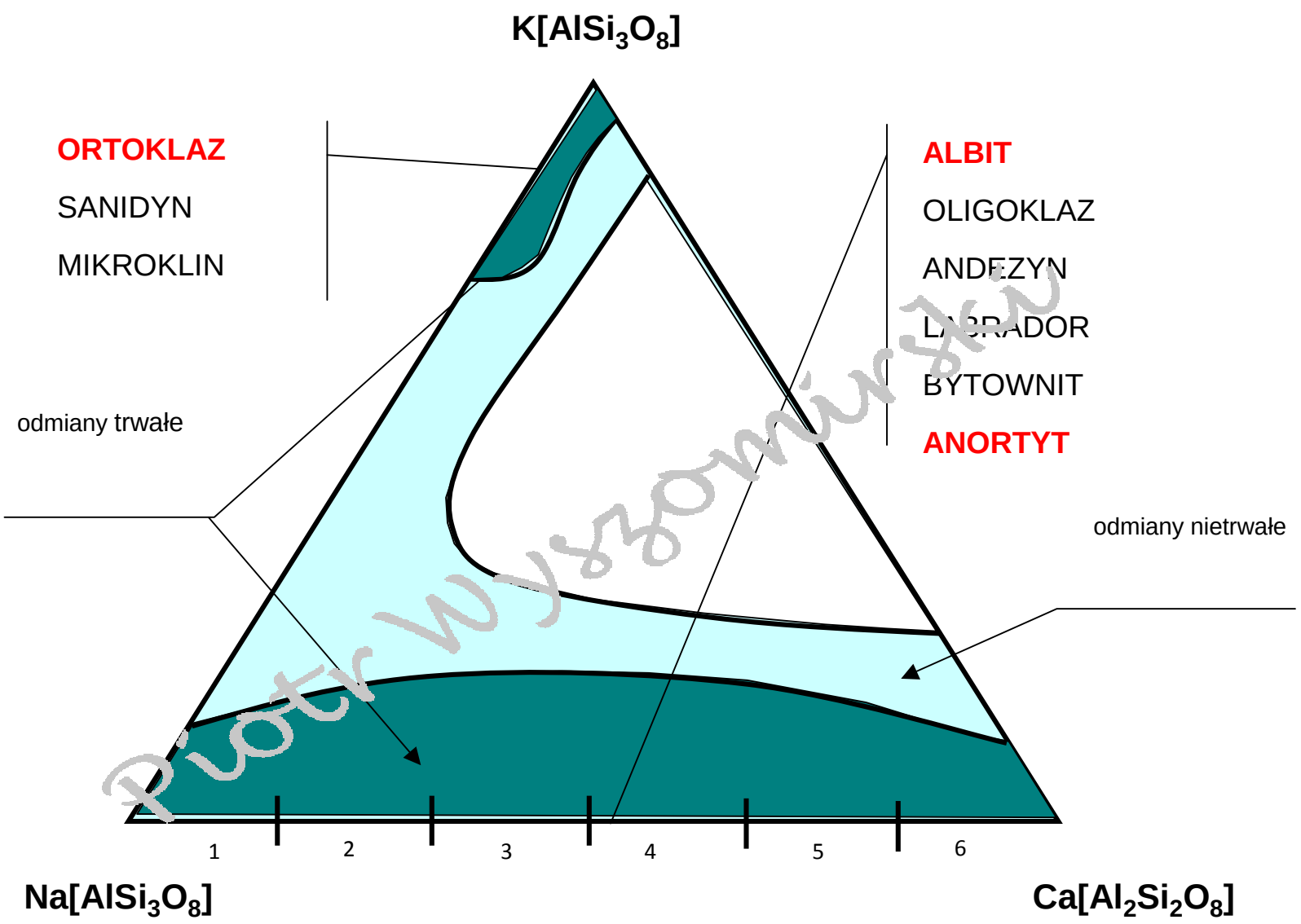
Piotr Wyszomirski

Teoretyczny skład chemiczny minerałów grupy skaleni i skaleniowców w % mas.

Minerał	K_2O	Na_2O	CaO	Al_2O_3	SiO_2
Skalenie:					
– Skaleń potasowy $K[AlSi_3O_8]$ (ortoklaz, mikroklin, sanidyn, adular)	16,9	–	–	18,4	64,7
– Skaleń sodowy $Na[AlSi_3O_8]$ (albit)	–	11,8	–	19,4	68,8
– Skaleń wapniowy $Ca[Al_2Si_2O_8]$ (anortyt)	–	–	20,1	36,6	43,3
Skaleniowce:					
– Leucyt $K[AlSi_2O_6]$	21,5	–	–	23,5	55,0
– Nefelin $KNa_3[AlSiO_4]_4$*	8*	15*	–	33*	44*

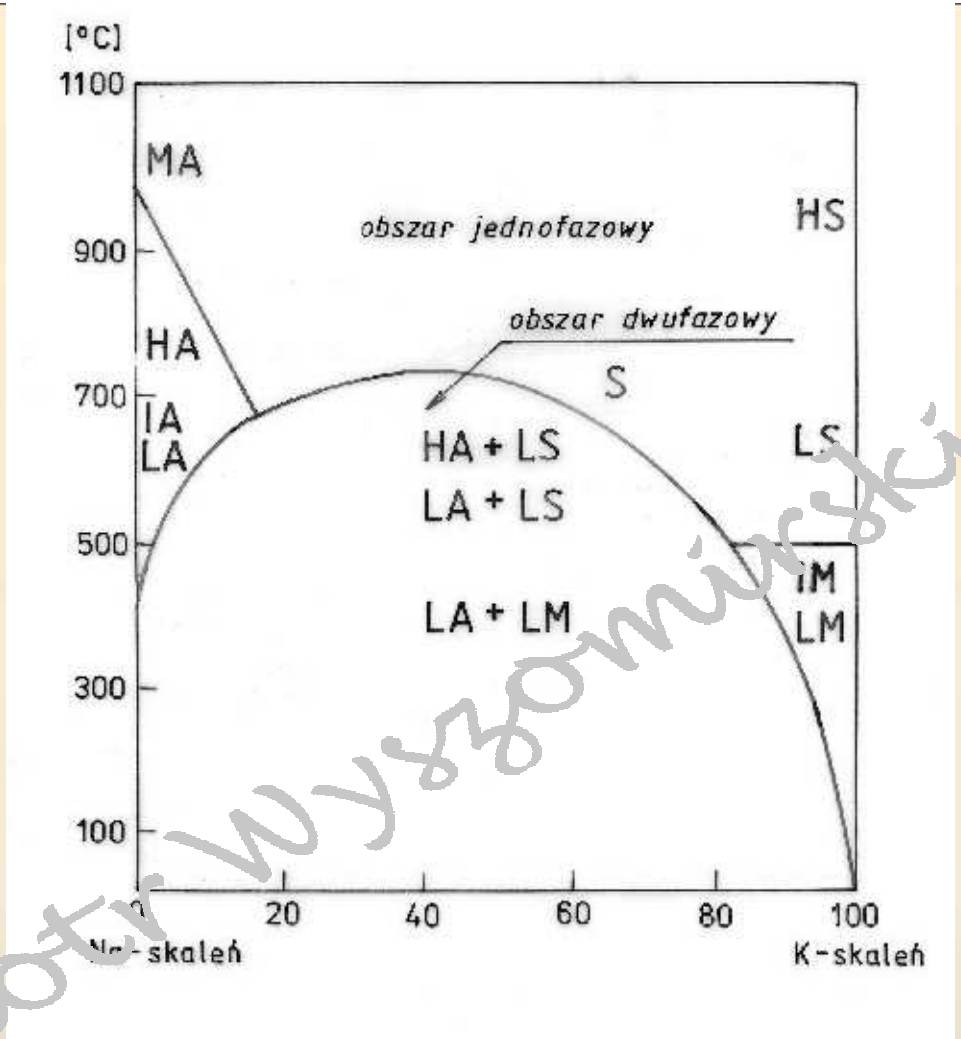
* przybliżony wzór i orientacyjne zawartości składników chemicznych

Piotr Wyszomirski



Układ trójskładnikowy $K[AlSi_3O_8]$- $Na[AlSi_3O_8]$-$Ca[Al_2Si_2O_8]$

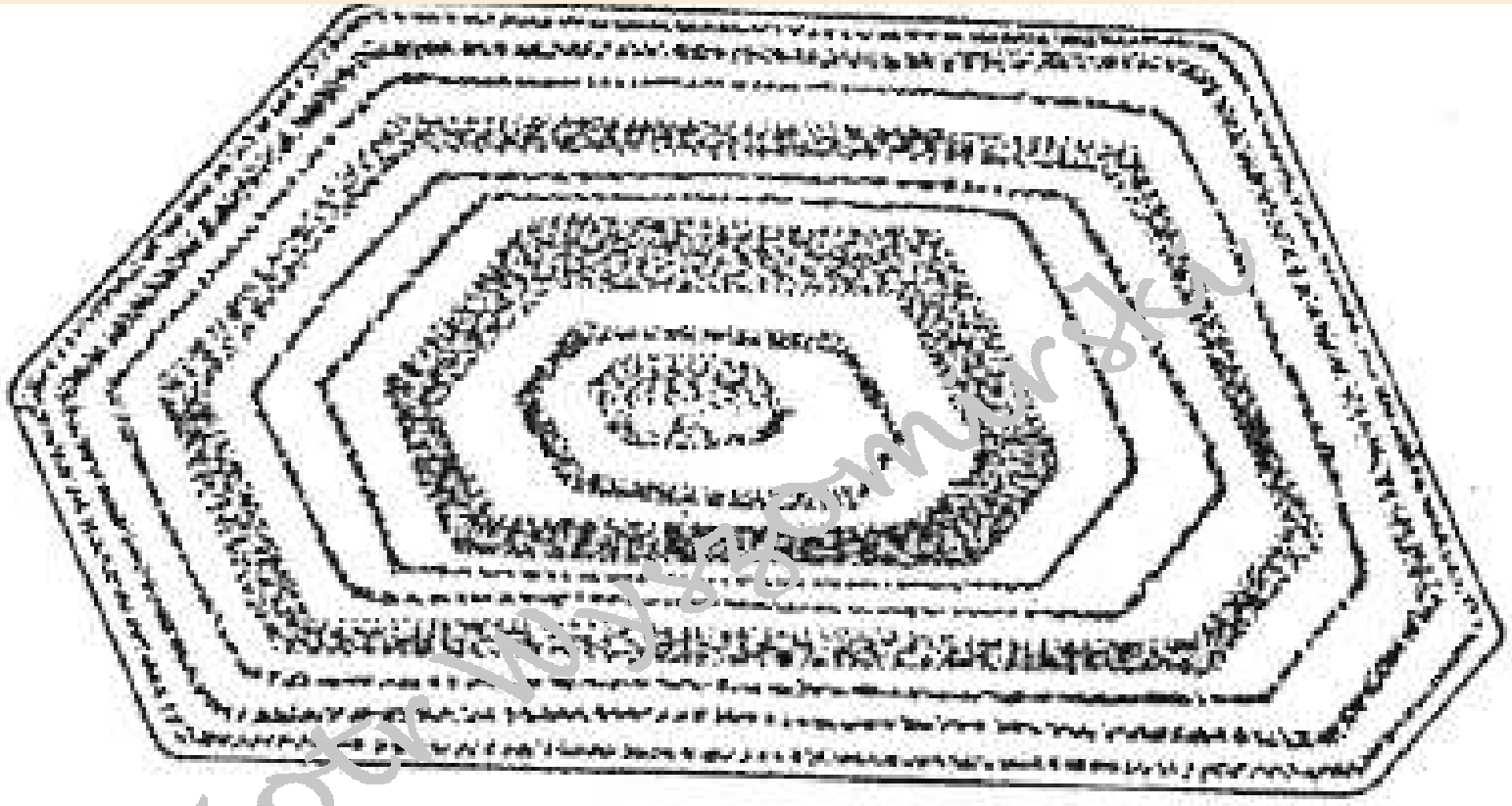
Autor: prof. dr hab. inż. Piotr Wyszomirski



Subsolidus w układzie fazowym Na-skaleń – K-skaleń w warunkach niskiego ciśnienia. Oznaczenia: MA – monalbit*, HA – albit wysokotemperaturowy, IA – albit średniotemperaturowy, LA – albit niskotemperaturowy, HS – sanidyn wysokotemperaturowy, LS – sanidyn niskotemperaturowy, IM – mikroklin średniotemperaturowy, LM – mikroklin niskotemperaturowy, S – krzywa granicznej rozpuszczalności (*solwus*)

Źródło: Smith 1974

Piotr Wyszomirski



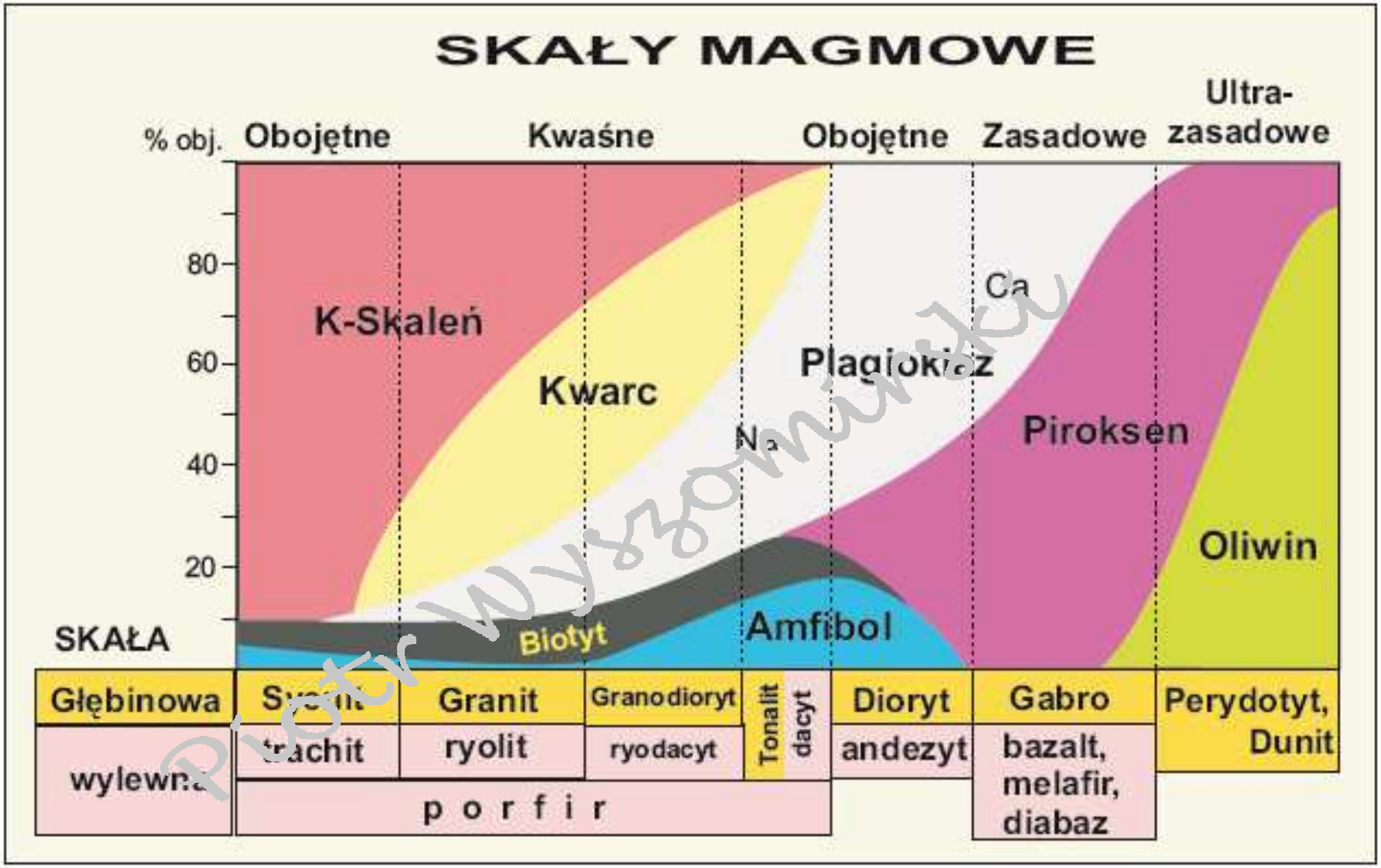
Budowa pasowa plagioklazów

Piotr Wyszomirski

Najważniejsze źródła surowców skaleniowych

- skały magmowe: głębinowe (leukogranity, granity, syenity) i wylewne (ryolity),
- skały etapu pomagmowego: pegmatyty granitowe,
- skały osadowe (piaskowce arkozowe, arkozy).

Piotr Wyszomirski



Skład mineralny skał magmowych

Źródło: http://home.agh.edu.pl/~szydlak/klasyfikacja_magmo.htm

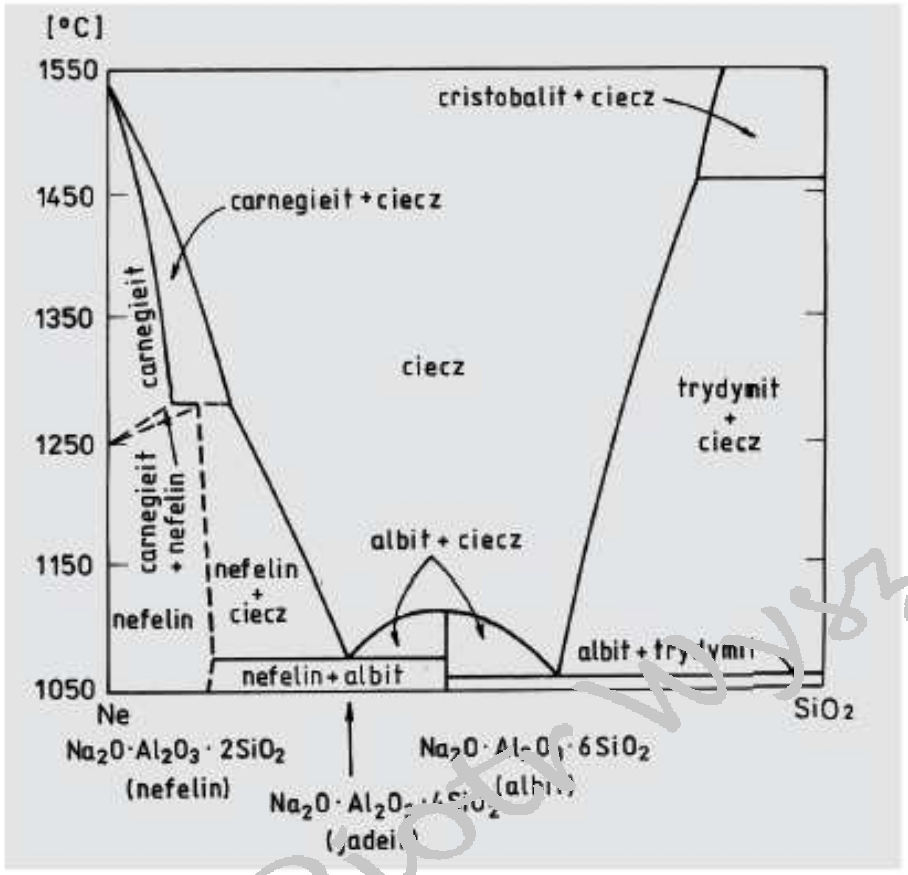
Piotr Wyszomirski

Wymagania w odniesieniu do surowców skaleniowych *sensu stricto* przeznaczonych dla przemysłu ceramicznego i szklarskiego

Źródło: Szymański 1989

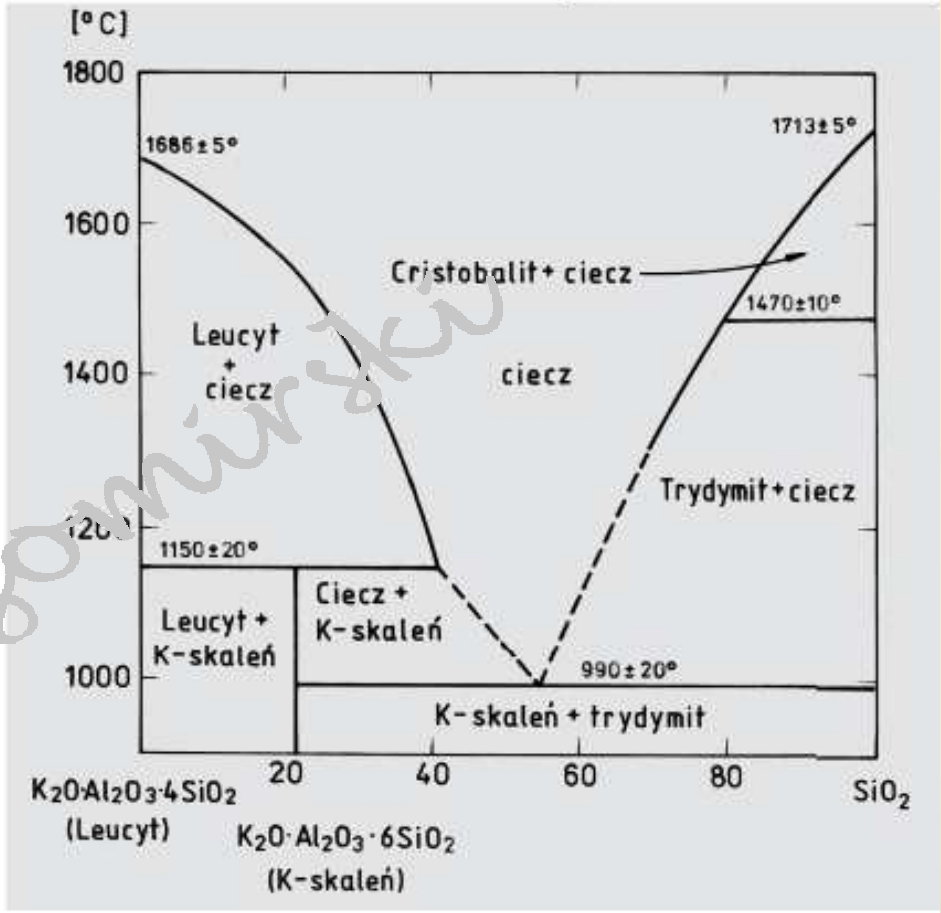
Parametr	Porcelana elektrotechniczna	Porcelana stołowa	Szkło i inne wyroby ceramiczne
$Fe_2O_3+TiO_2$ [%, maks.]	0,2	0,2	0,5
K_2O/Na_2O (min.)	5	2	1,2
Na_2O/CaO (min.)	5,25	5,25	5,25
$Al_2O_3/(K_2O+Na_2O)$	1,4–1,6	1,3–1,6	1,3–1,6

Piotr Wyszomirski



Układ fazowy $Na[AlSiO_4] - SiO_2$

Źródło: Ehlers 1972



Układ fazowy $K[AlSi_2O_6] - SiO_2$

Źródło: wg Levina i in. 1974

Piotr Wyszomirski

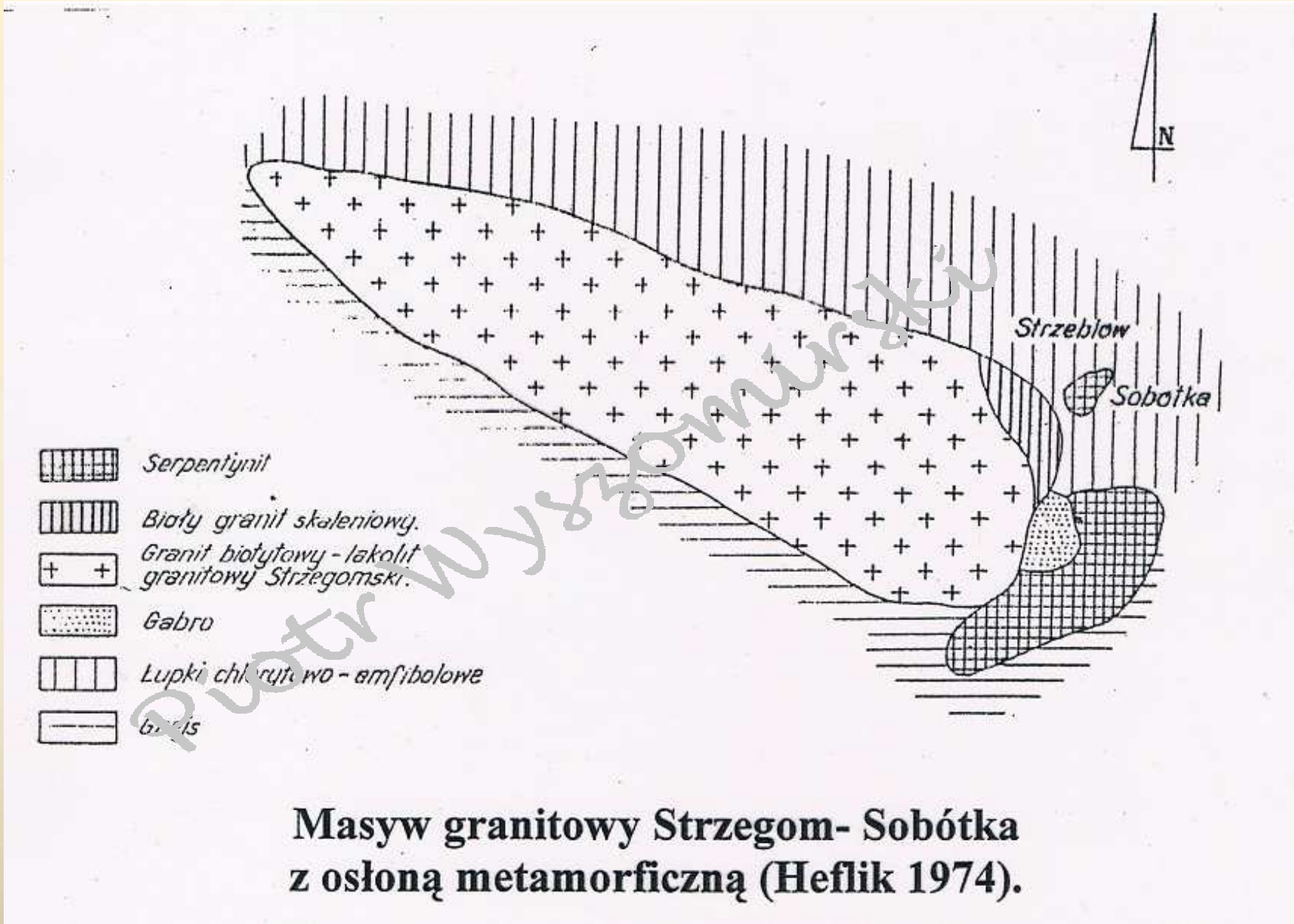
Skład chemiczny surowców skaleniowych i skaleniowcowych stosowanych w polskim przemyśle ceramicznym i szklarskim

Składnik	Surowiec skaleniowo-kwarcowy			Surowiec skaleniowy		Surowiec skaleniowcowy
	Mączka M-0,2/I/2 *Strzeblowskie KSM*	Mączka Ž65K20 *KMK Granit (Czechy)*	*Kalemaden (Turcja)*	Mączka FFF K8 28M *SP Minerals (Finlandia)*	Mączka po flotacji *Esan (Turcja)*	Mączka gatunek szklarski *North Cape Minerals (Norwegia)*
	[% mas.]					
SiO_2	75,0	73,3	71,2	65,8	71,5	57,0
Al_2O_3	14,0	14,4	16,4	19,1	17,6	23,8
K_2O	4,0	9,2	0,5	8,2	0,3	9,0
Na_2O	3,5	1,8	9,1	4,8	9,8	7,9
Fe_2O_3	<0,50	0,18	0,12	0,10	0,05	0,10
TiO_2	<0,05	0,05	0,05	0,004	0,04	0,10
CaO	<0,50	0,31	0,54	1,30	0,30	1,30
MgO	<0,50	0,05	0,13	0,003	0,20	n.o.
K_2O/Na_2O	1,1	5,1	0,05	1,7	0,03	1,1

Piotr Wyszomirski

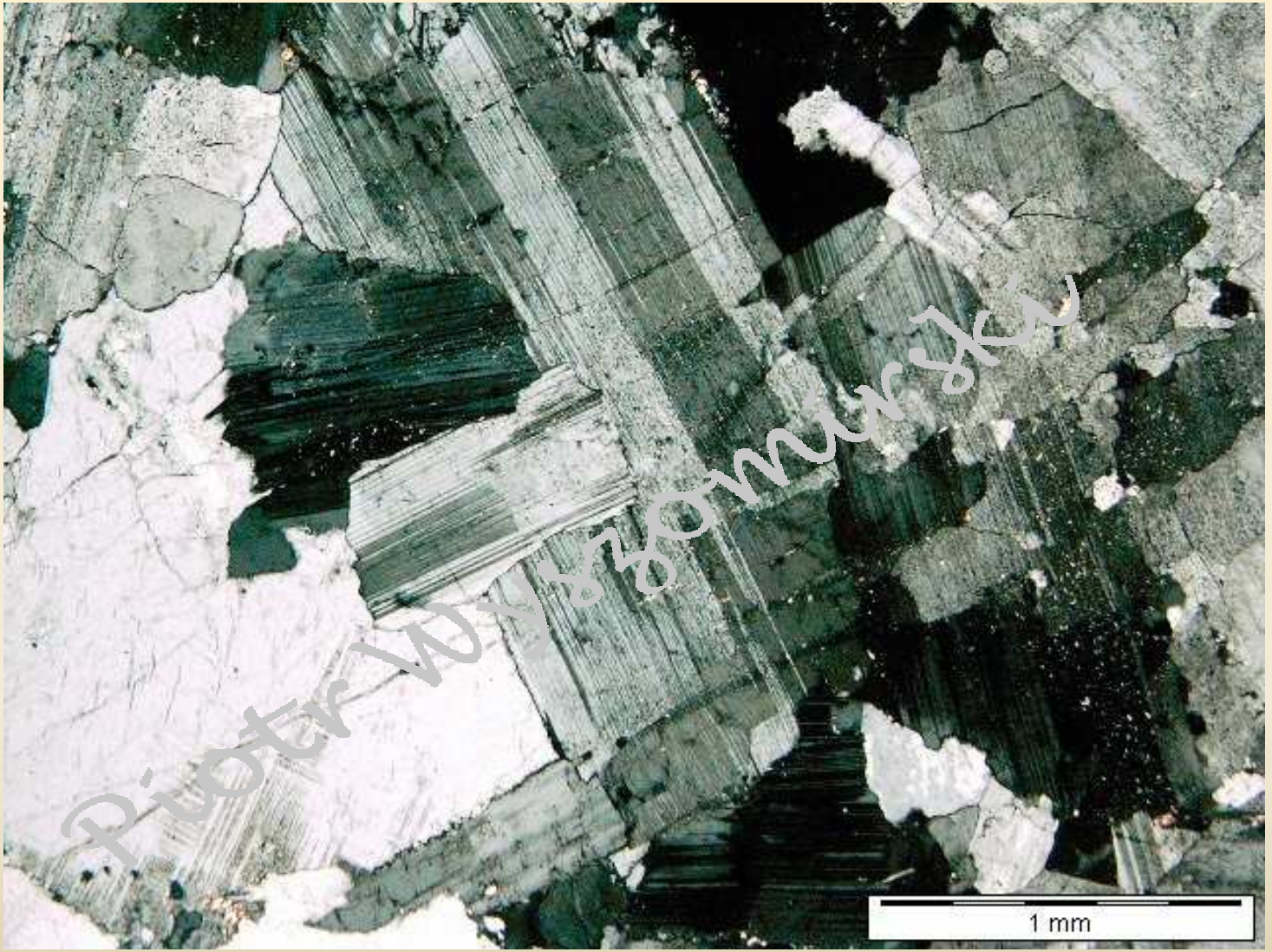
***Strzeblowskie Kopalnie Surowców Mineralnych*. Kopalnia leukogranitu Pagórki Wschodnie w Strzeblowie (Dolny Śląsk). Stan z 2004 r.**

Autor: prof. dr hab. inż. Piotr Wyszomirski



Masyw granitowy Strzegom- Sobótka z osłoną metamorficzną (Heflik 1974).

Piotr Wyszomirski



Piotr Wyszomirski

Leukogranit Strzeblów. Widoczne niemal wyłącznie kwaśne plagioklazy.
Mikrofotografia – mikroskop polaryzacyjny. Polaroidy x

Kopalnia leukogranitu Krásno (Czechy)

Mączka skaleniowo-kwarcowa Ž65K20

Składnik (% mas.)			
SiO_2	73,3	Al_2O_3	14,4
K_2O	9,2	Fe_2O_3	0,18
Na_2O	1,8	CaO	0,31
TiO_2	0,05	MgO	0,05
$K_2O : Na_2O \approx 5,1$			

Piotr Wyszomirski

Kopalnia Gökkaya
i zakład przeróbczy
Milas firmy ESAN
(Turcja)

Piotr Wyszomirski

Przeciętny skład chemiczny tureckich surowców skaleniowych i skaleniowo-kwarcowych

Składnik (% mas.)			
SiO_2	65,0-70,0	Al_2O_3	17,0-19,5
K_2O	0,2-0,5	Fe_2O_3	0,05-0,15
Na_2O	9,5-10,5	CaO	0,4-0,6
TiO_2	0,1-0,5	MgO	0,05-0,10
$K_2O : Na_2O \cong 0,02\text{-}0,05$			

Piotr Wyszomirski