

SUROWCE I RECYKLING

Wykład 9

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.

Surowce glinowe są reprezentowane przede wszystkim przez boksyty

Są to drobno- i kryptoziarniste skały osadowe pochodzenia chemicznego, które stanowią mieszaninę głównie tlenowodorotlenków i wodorotlenków glinu: gibbsytu $\gamma\text{-Al(OH)}_3$, diasporu $\alpha\text{-Al(OH)}$ i boehmitu $\gamma\text{-AlOOH}$, zawierające domieszki goethytu $\alpha\text{-FeOOH}$, 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.



Jedna z australijskich kopalń boksytu

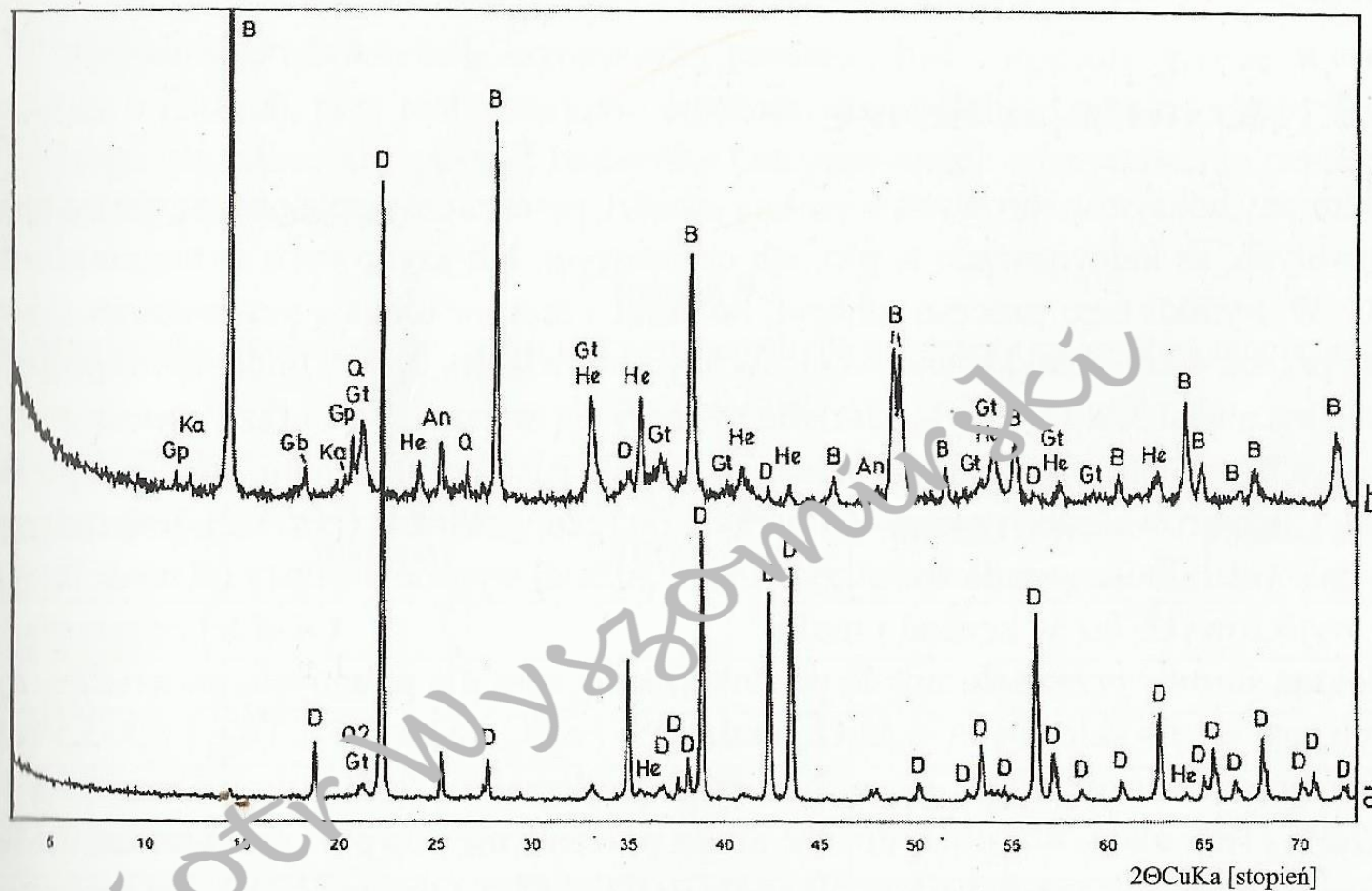
Kierunki wykorzystania boksytów

- Boksyty stanowią źródło pierwotne do produkcji aluminium metalicznego.
- Około 95% eksploatowanych boksytów jest przetwarzanych na aluminię 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, materiałów ściernych, cementów glinowych i związków chemicznych glinu. 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.

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 .

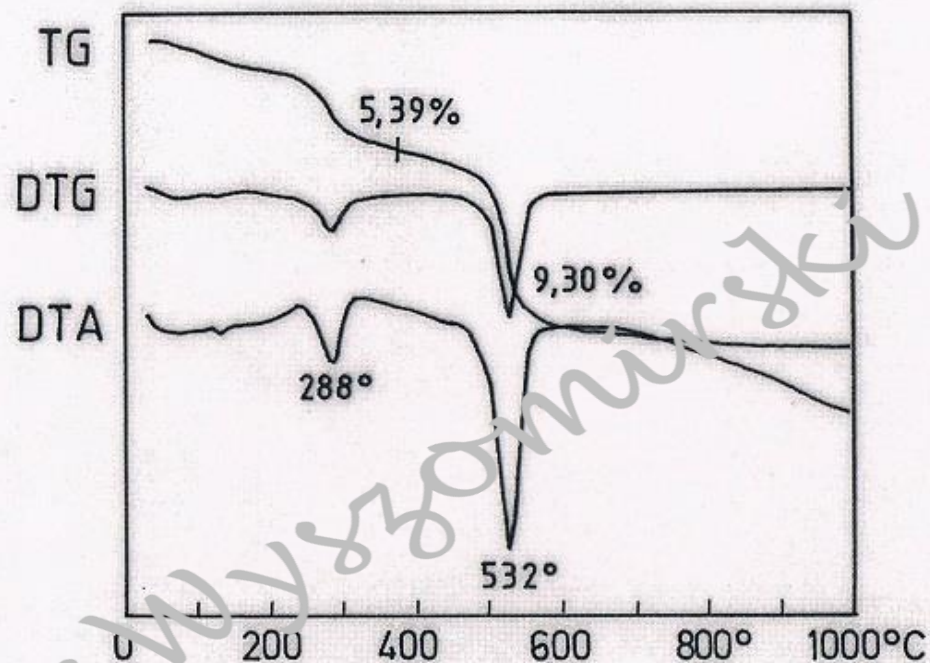
Decydująca jest także zawartość SiO_2 . Moduł Al_2O_3 : SiO_2 powinien być wysoki; dla najlepszych gatunków boksytów wartość ta przekracza 20.



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

Analiza termiczna w badaniach boksytów



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

*Warunki pomiaru: szybkość ogrzewania – 10⁰C/min,
atmosfera: powietrze, substancja wzorcowa: Al₂O₃, m_s – 100
mg.*

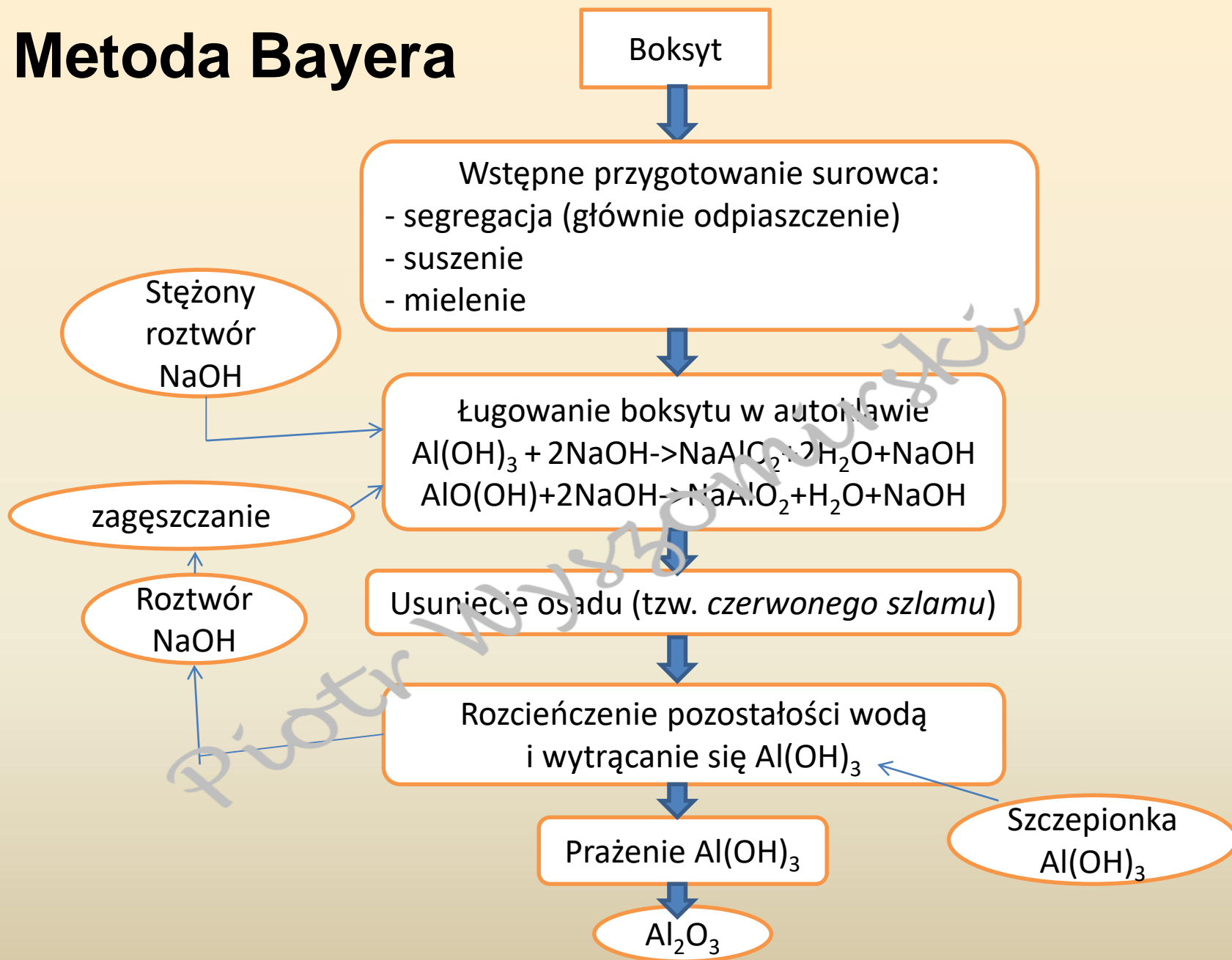


Fot. 8.1. Boksyt surowy Penelopa (Grecja). Widoczne ooidy tlenkowych i wodorotlenkowych minerałów glinu. Mikrofotografia – mikroskop polaryzacyjny. Polaroidy x

Produkcja technicznego tlenku glinu metodą Bayera

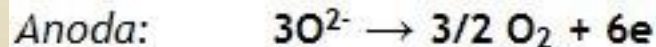
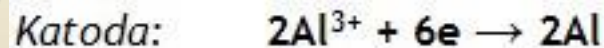
Dla celów metalurgicznych moduł $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2$ powinien być większy od 7. W przeciwnym razie przeróbka boksytów metodą Bayera jest nieopłacalna. SiO_2 ma szkodliwy wpływ, ponieważ powoduje stratę Al_2O_3 zawartego w boksytach. Naturalna wilgotność boksytów nie wpływa na ich jakość użytkową, ale podnosi koszty transportu.

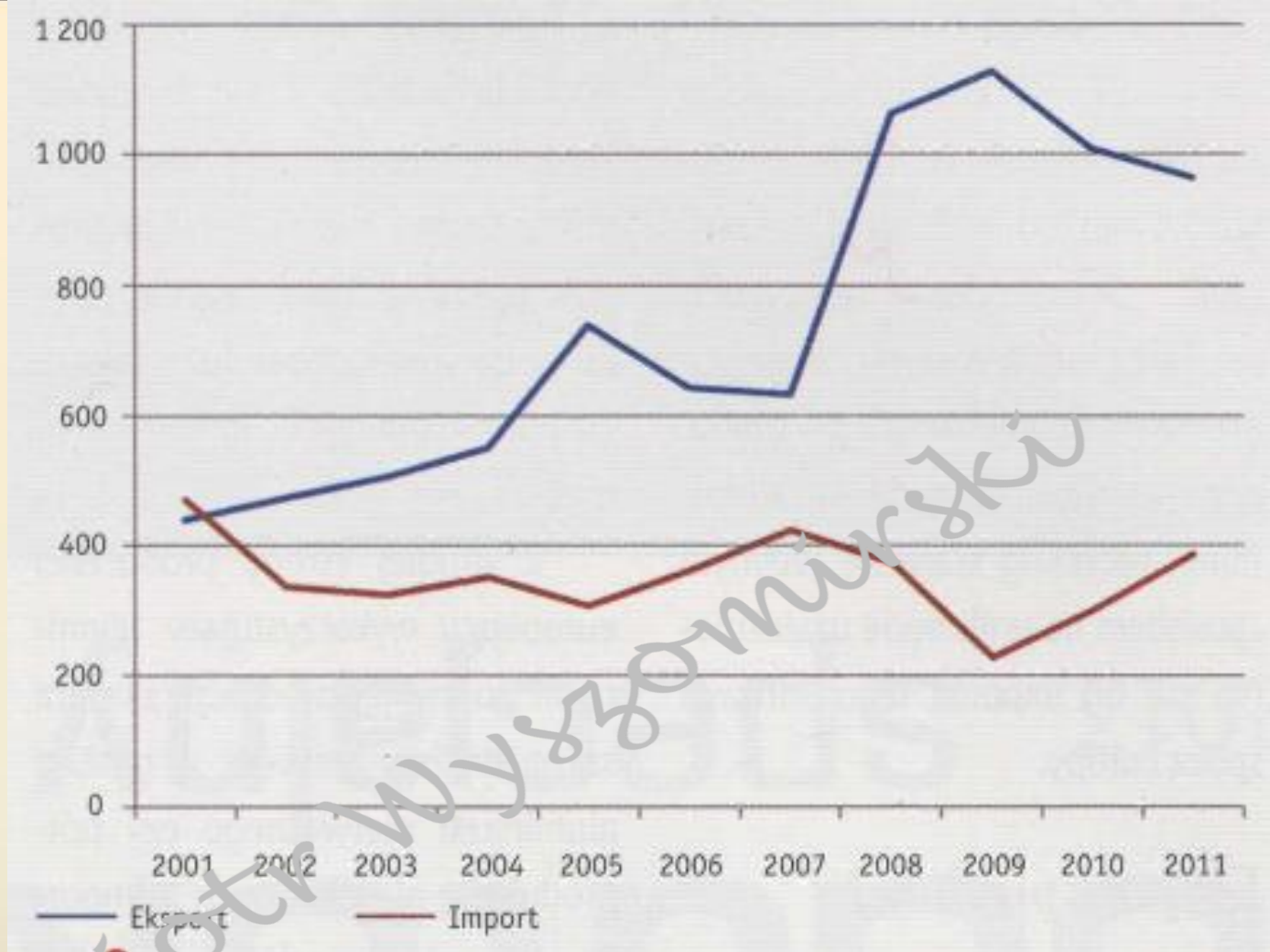
Metoda Bayera



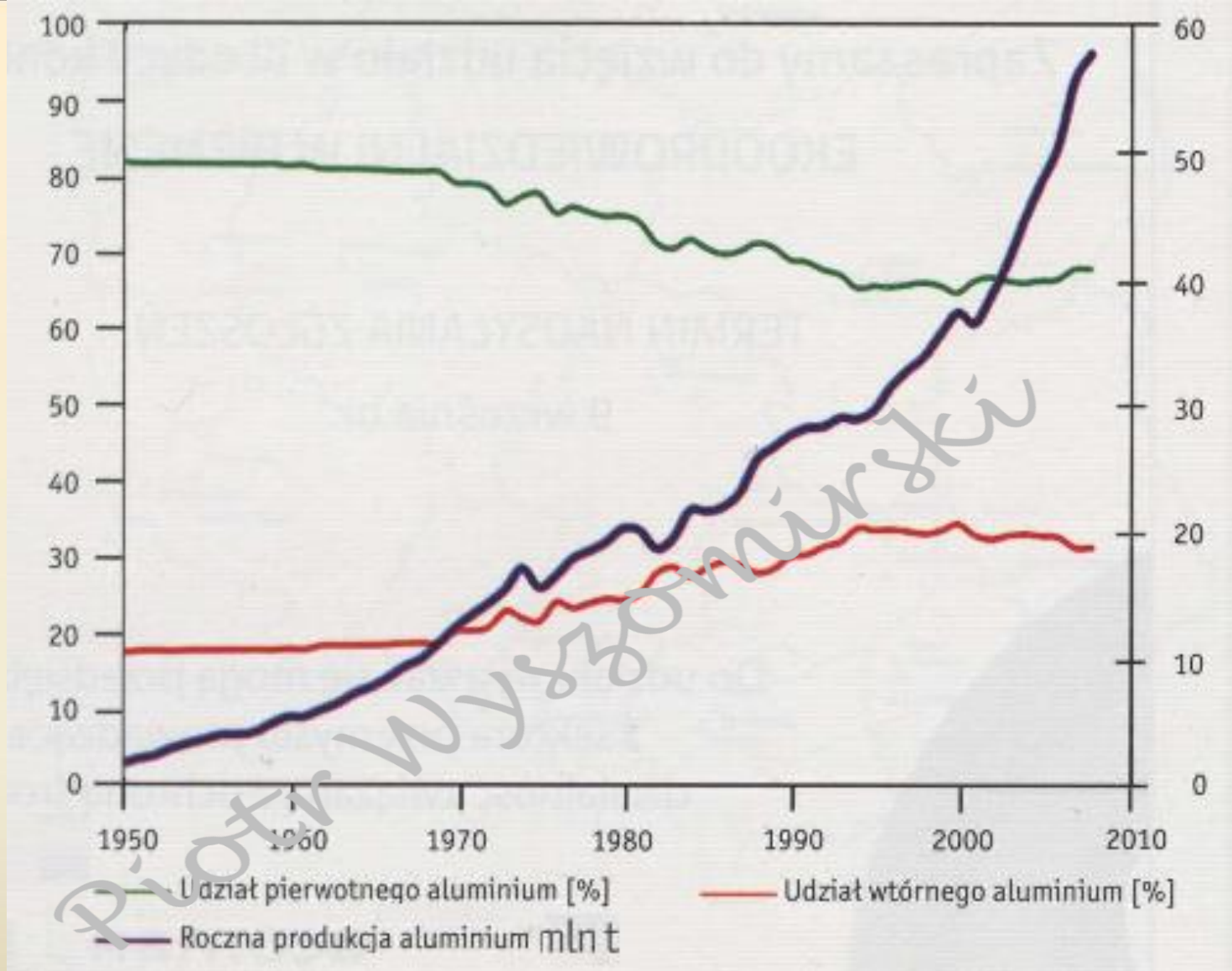
Elektrolityczne otrzymywanie metalicznego aluminium

W tym celu do elektrolizy przeznaczają 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 roztworze. Podczas elektrolizy zachodzą następujące reakcje na elektrodach:

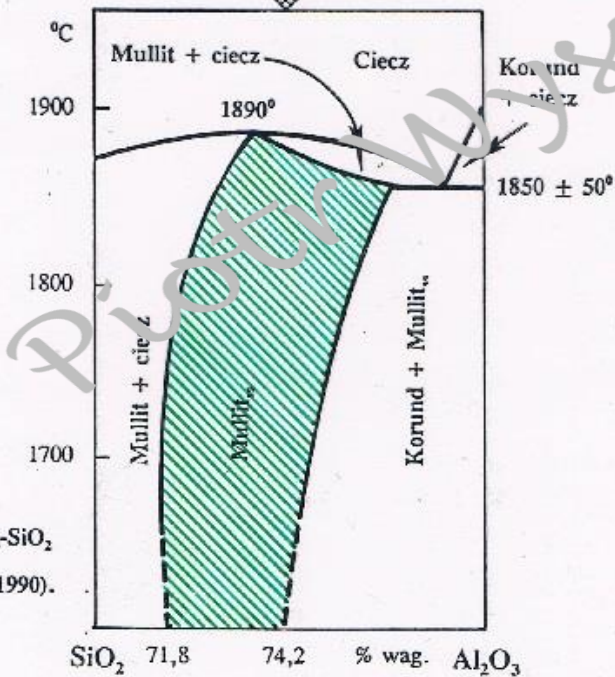
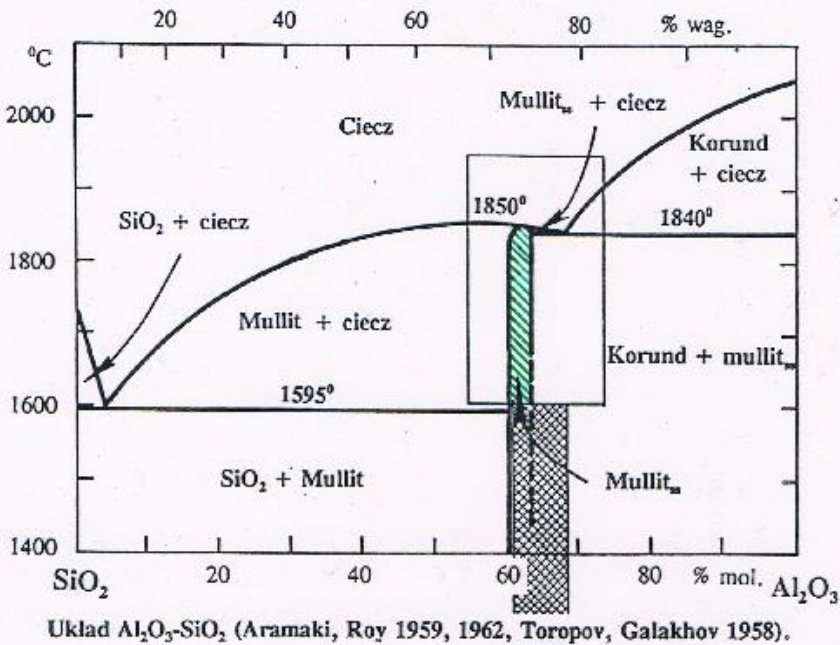




**Eksport i import złomów aluminiowych (w tys. t)
z krajów Unii Europejskiej (Stulgis 2013).**

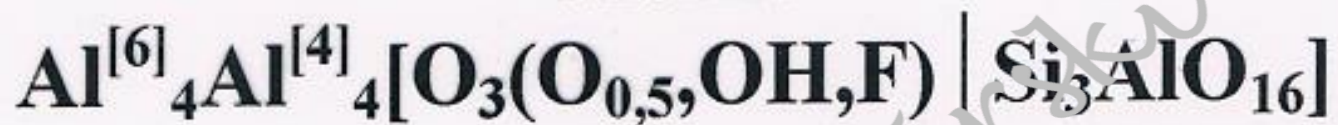


Udział pierwotnego i wtórnego (z recyklingu) aluminium w jego światowej produkcji (Stulgis 2013).



**Surowce
glinokrzemianowe
zawierają minerały
grupy $\text{SiO}_2\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$.
W wyniku ich
prażenia powstaje
mullit.**

Mullit



powszechnie przyjęty jest uproszczony wzór



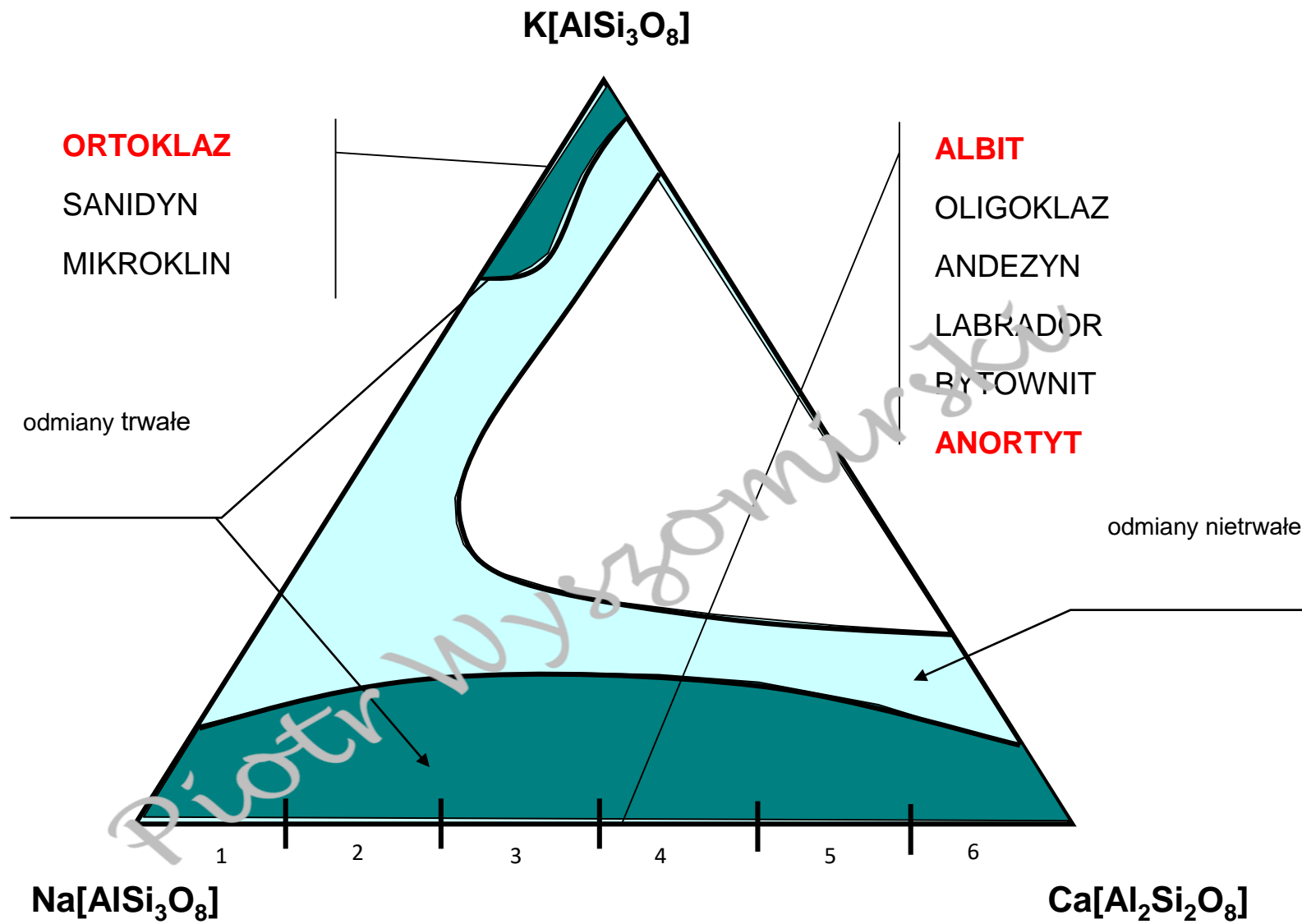
Surowce skaleniowe i pokrewne

Są one ważnymi i często stosowanymi (zwłaszcza 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 $1150^\circ C$ i $1118^\circ C$. Topnikiem nie jest natomiast skaień wapniowy $Ca[Si_2Al_2O_8]$, który rozkłada się w temperaturze $1550^\circ C$.

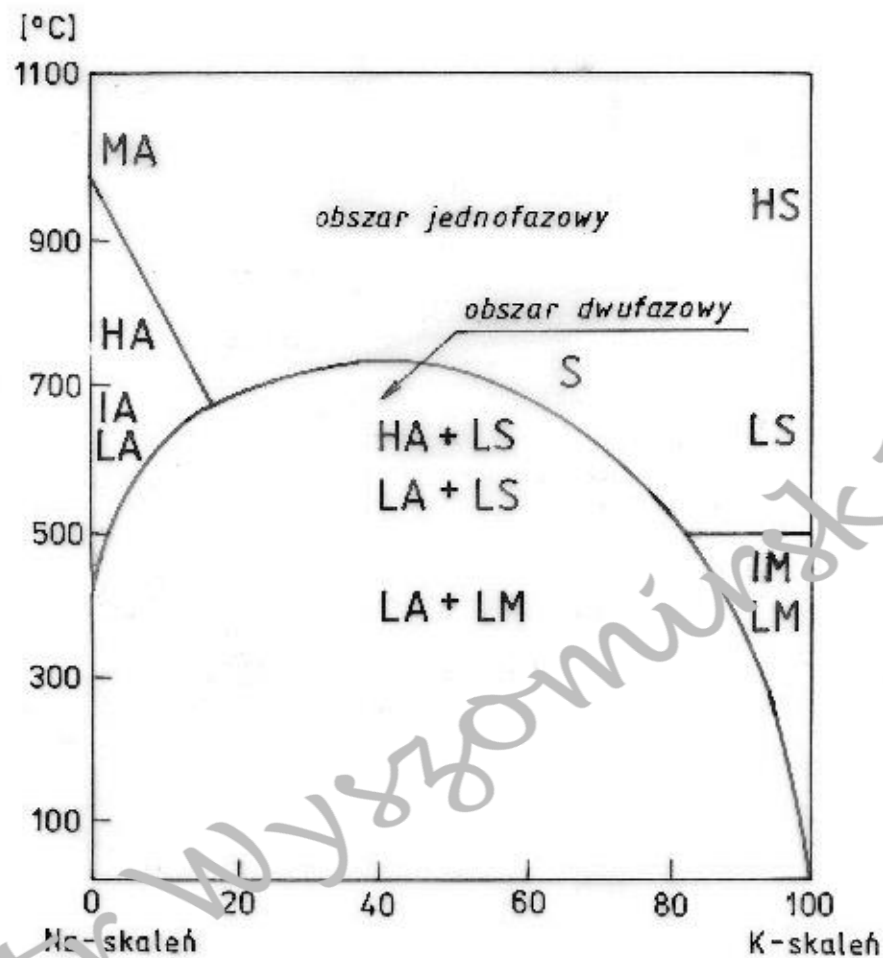
Teoretyczny skład chemiczny minerałów grupy skaleni i skaleniwców w % mas.

Minerał	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂
Skalenie:					
– Skaleń potasowy K[AlSi ₃ O ₈] (ortoklaz, mikroklin, sanidyn, adular)	16,9	–	–	18,4	64,7
– Skaleń sodowy Na[AlSi ₃ O ₈] (albit)	–	11,8	–	19,4	68,8
– Skaleń wapniowy Ca[Al ₂ Si ₂ O ₈] (anortyt)	–	–	20,1	36,6	43,3
Skaleniwce:					
– Leucyt K[AlSi ₂ O ₆]	21,5	–	–	23,5	55,0
– Nefelin KNa ₃ [AlSiO ₄] ₄ *	8*	15*	–	33*	44*

* przybliżony wzór i orientacyjne zawartości składników chemicznych



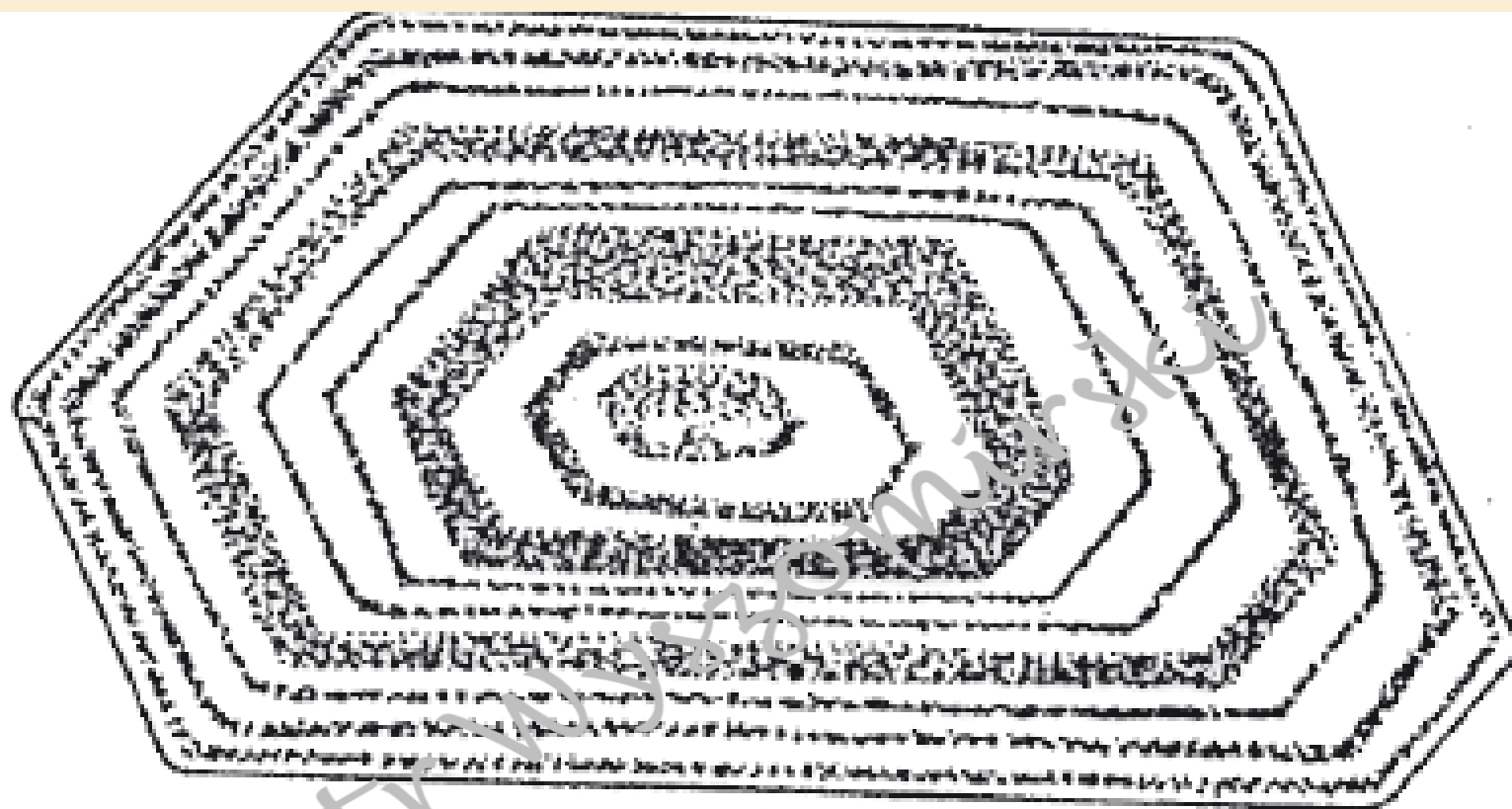
Układ trójskładnikowy K[AlSi₃O₈]- Na[AlSi₃O₈]-Ca[Al₂Si₂O₈]



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 (*solvus*)

Źródło: Smith 1974

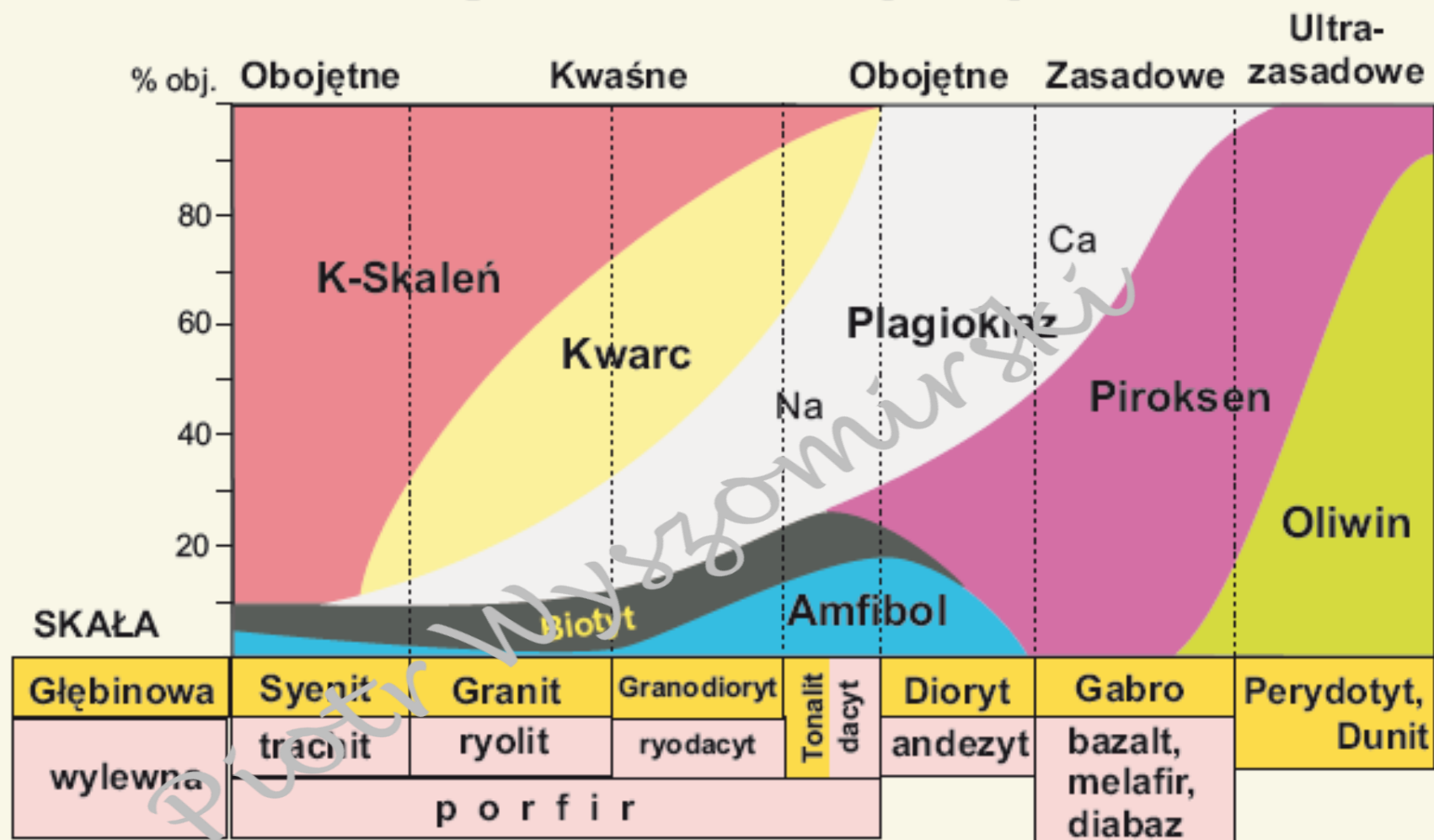


Piotr Wyszomirski
Budowa pasowa plagioklazów

Najważniejsze źródła surowców skaleniowych

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

SKAŁY MAGMOWE



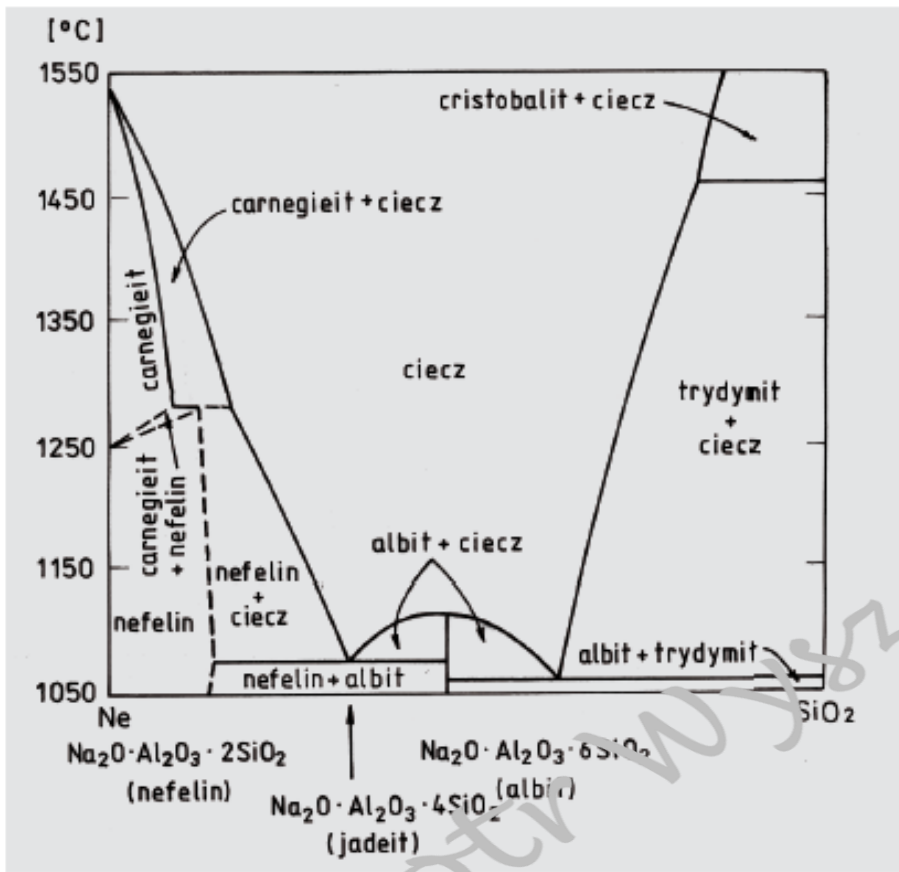
Skład mineralny skał magmowych

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

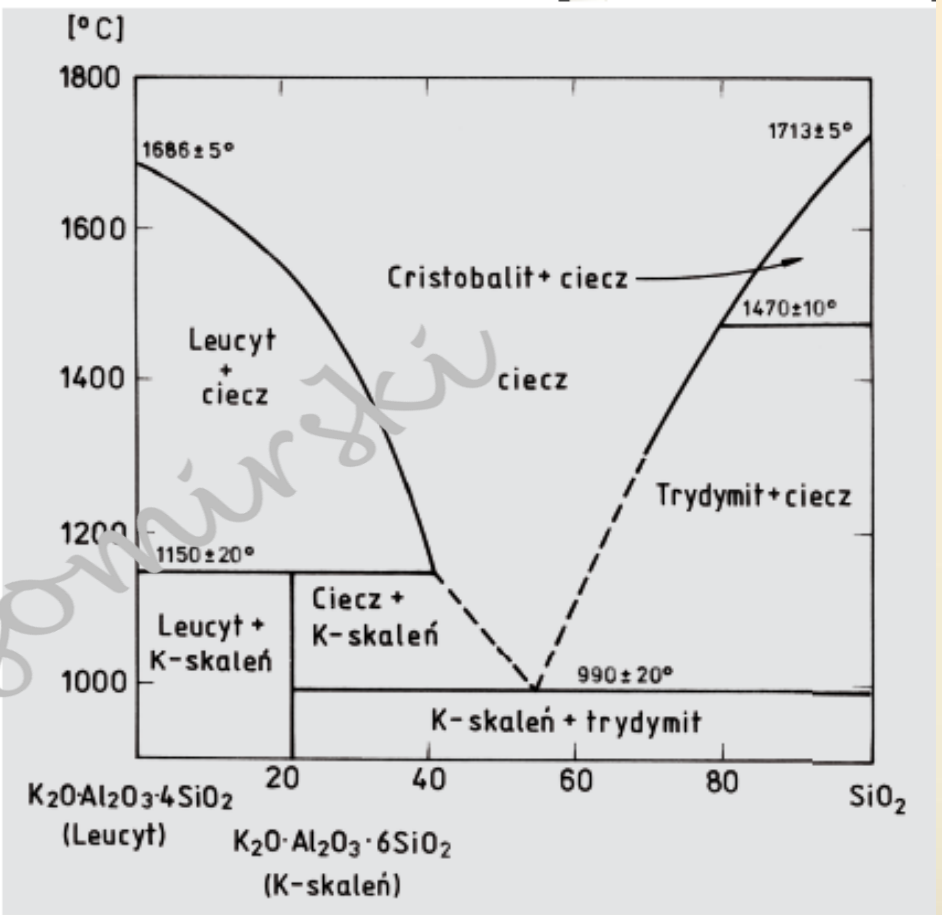
Wymagania w odniesieniu do surowców skaleniowych *sensu stricto* przeznaczonych dla przemysłu ceramicznego i szklarskiego

Źródło: Szymański 1989

Parametr	Porcelana elektrotechniczna	Porcelana stołowa	Szkło i inne wyroby ceramiczne
$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$ [%, maks.]	0,2	0,2	0,5
$\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ (min.)	5	2	1,2
$\text{Na}_2\text{O}/\text{CaO}$ (min.)	5,25	5,25	5,25
$\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O})$	1,4–1,6	1,3–1,6	1,3–1,6



Układ fazowy Na[AlSiO₄] - SiO₂
 Źródło: Ehlers 1972



Układ fazowy K[AlSi₂O₆] - SiO₂
 Źródło: wg Levina i in. 1974






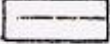
Skład chemiczny surowców skaleniowych i skaleniowcowych stosowanych w polskim przemyśle ceramicznym i szklarskim

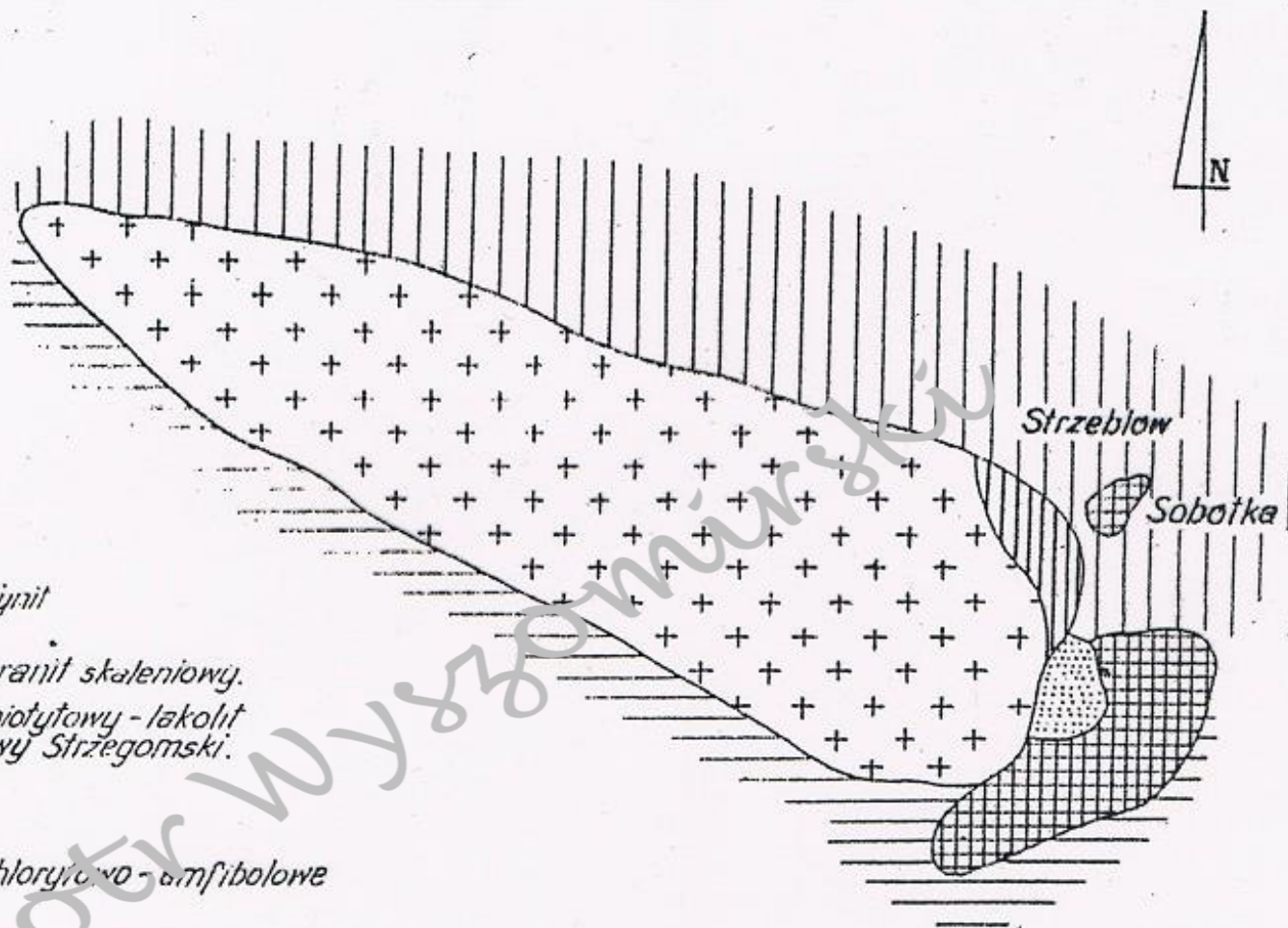
Składnik	Surowiec skaleniowo-kwarcowy			Surowiec skaleniowy		Surowiec skaleniowcowy
	Mączka M-0,2/I/2 Strzeblowskie KSM	Mączka Ž65K20 KMK Granit (Czechy)	Kalemaden (Turcja)	Mączka FFF K8 28M SP Minerals (Finlandia)	Mączka po flotacji Esan (Turcja)	Mączka gatunek szklarski North Cape Minerals (Norwegia)
[% mas.]						
SiO ₂	75,0	73,3	71,2	65,8	71,5	57,0
Al ₂ O ₃	14,0	14,4	16,4	19,1	17,6	23,8
K ₂ O	4,0	9,2	0,5	8,2	0,3	9,0
Na ₂ O	3,5	1,8	9,1	4,8	9,8	7,9
Fe ₂ O 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 ₂ O/Na ₂ O	1,1	5,1	0,05	1,7	0,03	1,1



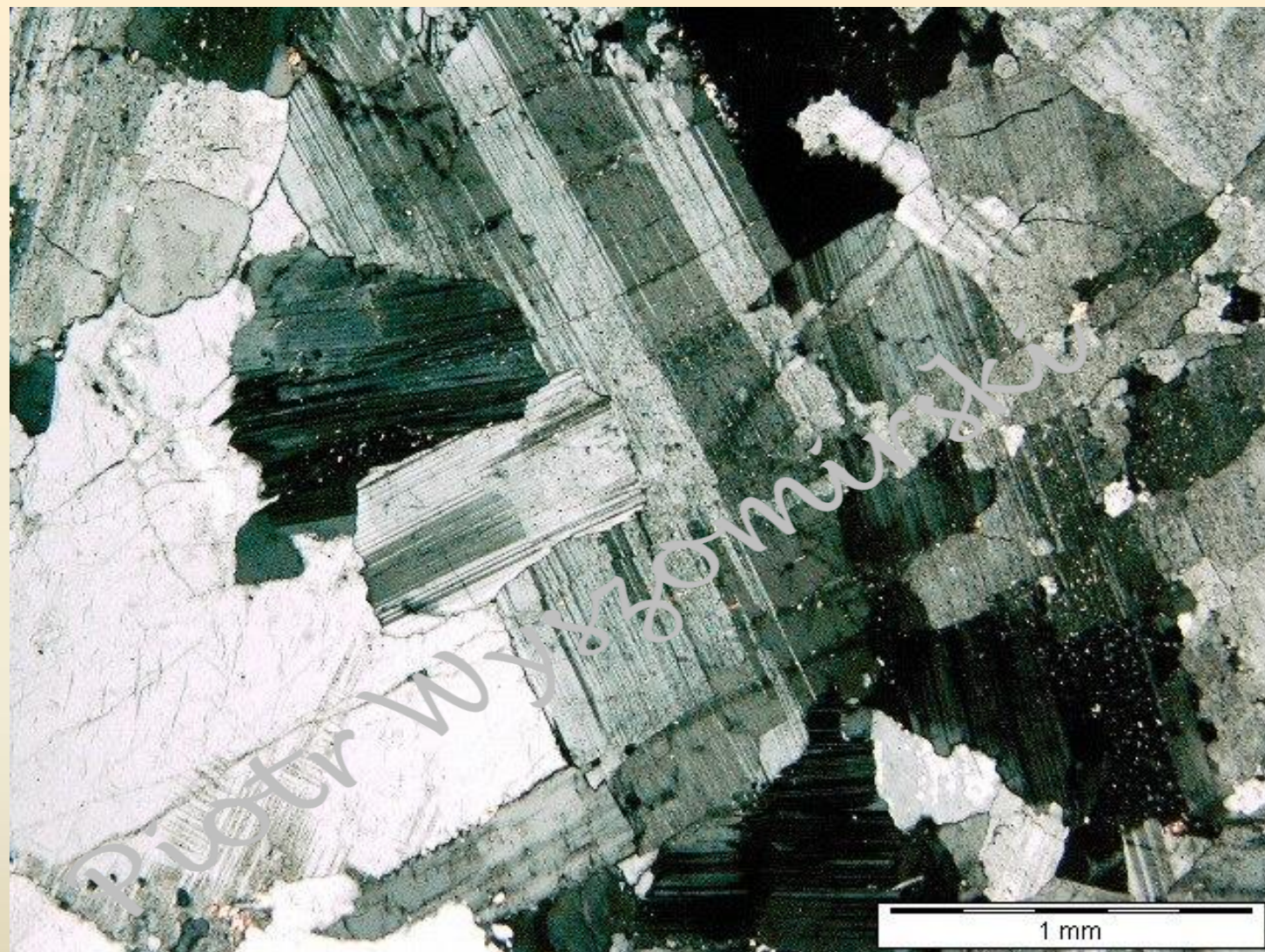
***Strzeblowskie Kopalnie Surowców Mineralnych. Kopalnia leukogranitu Pagórki
Wschodnie w Strzeblowie (Dolny Śląsk). Stan z 2004 r.***

Autor: prof. dr hab. inż. Piotr Wyszomirski

-  *Serpentynit*
-  *Biały granit skaleniowy.*
-  *Granit biotytowy - łakolit granitowy Strzegomski.*
-  *Gabro*
-  *Lupki chlorytowo-amfibolowe*
-  *Gnejs*



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



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

Kopalnia leukogranitu Krásno (Czechy)



Mączka
skaleniuwo-
kwarcowa
Ž65K20

Składnik (% mas.)			
SiO ₂	73,3	Al ₂ O ₃	14,4
K ₂ O	9,2	Fe ₂ O ₃	0,18
Na ₂ O	1,8	CaO	0,31
TiO ₂	0,05	MgO	0,05
K ₂ O : Na ₂ O ≈ 5,1			



Kopalnia Gökkaya
i zakład przeróbczy
Milas firmy ESAN
(Turcja)



Przeciętny skład chemiczny tureckich surowców skaleniowych i skaleniowo-kwarcowych

Składnik (% mas.)			
SiO ₂	65,0-70,0	Al ₂ O ₃	17,0-19,5
K ₂ O	0,2-0,5	Fe ₂ O ₃	0,05-0,15
Na ₂ O	9,5-10,5	CaO	0,4-0,6
TiO ₂	0,1-0,5	MgO	0,05-0,10
K ₂ O : Na ₂ O ≅ 0,02-0,05			

Surowce skaleniowe z odpadów granitowych

- Są nimi najczęściej drobne frakcje ziarnowe (zwykle 0-2 mm), które powstają w procesie produkcji łamanych kruszyw granitowych. Nie znajdują one zastosowania do budowy dróg i produkcji betonu.
- Mogą być wykorzystane po wzbogaceniu w procesie separacji elektromagnetycznej lub – najczęściej – w formie surowej.

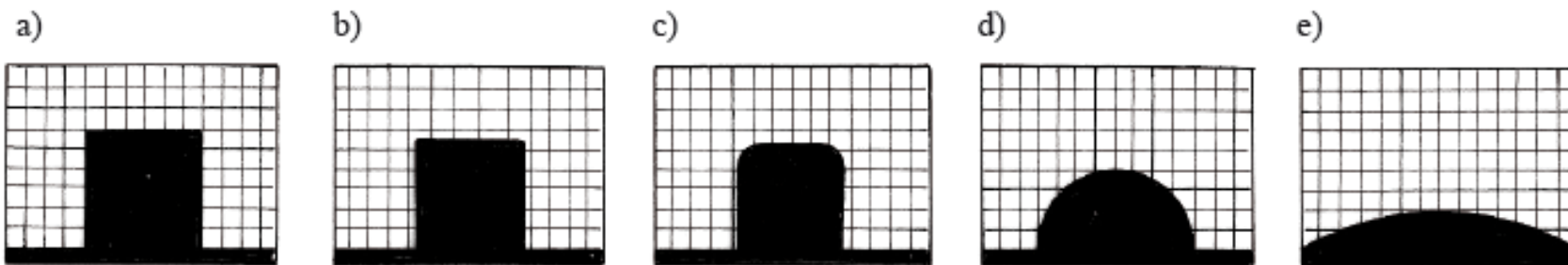
Surowce skaleniowe z odpadów granitowych

Skład chemiczny odpadów granitowych i otrzymanych z nich w procesie separacji elektromagnetycznej mączek skaleniowo-kwarcowych o uziarnieniu 0,1–0,5 mm

Źródło: Ciechański, Sokołowski 1995

Składnik	Gniewków		Graniczna		Rogoźnica II	
	odpad	mączka	odpad	mączka	odpad	mączka
	[% mas.]					
SiO ₂	72,43	75,94	74,15	77,02	73,67	77,56
Al ₂ O ₃	13,62	12,98	13,15	13,25	13,61	13,10
Fe ₂ O ₃	2,63	0,36	2,00	0,10*	2,18	0,16
TiO ₂	0,22	0,03	0,26	0,08	0,02	0,004
CaO	1,30	1,33	1,57	1,55	1,27	1,02
MgO	0,32	0,09	0,68	–	0,39	0,33
K ₂ O	4,90	4,97	4,30	4,00	5,16	5,18
Na ₂ O	3,37	3,60	3,40	3,95	3,09	3,27
strata prażenia	1,12	0,42	0,49	0,31	0,64	0,31

* po II stopniu separacji



Pastyłka surowca skaleniowego w analizie metodą mikroskopu wysokotemperaturowego.
 Temperatura: a – otoczenia, b – maksymalnego spieczenia, c – początku mięknięcia, d – topienia,
 e – płynięcia



Zróznicowana rozptywność surowców skaleniowych określona przy użyciu wiskozymetru rynnowego