

SUROWCE MINERALNE

Wykład 12

WYBRANE NIEMETALICZNE SUROWCE MINERALNE

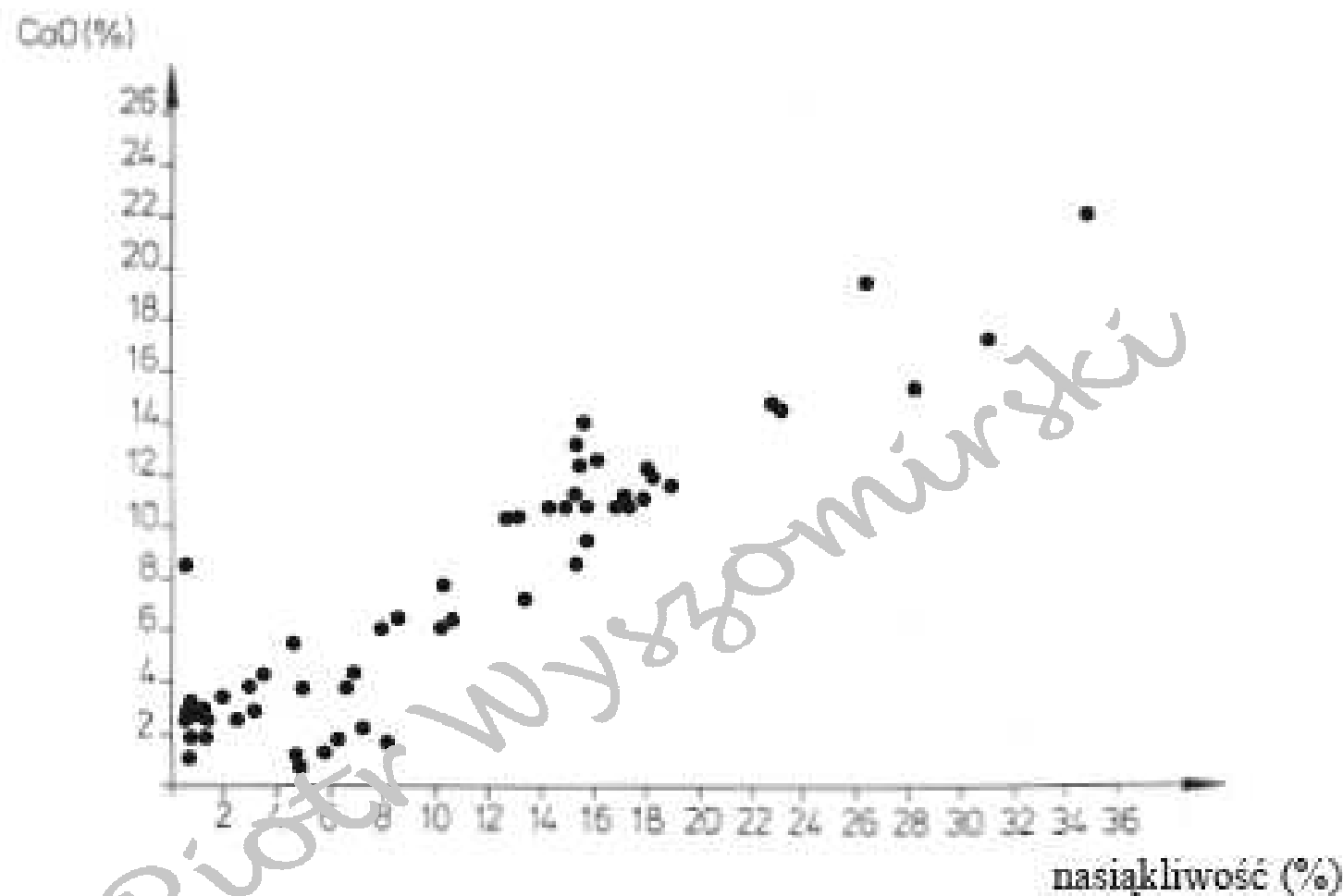
- surowce krzemionkowe, tj. zasobne w SiO_2 ,
- surowce glinowe, glinokrzemianowe i zawierające alkalia,
- surowce ilaste,
- surowce wapniowe, tj. zawierające CaO ,
- surowce magnezowe, tj. zawierające MgO ,
- surowce chromowe, tj. zasobne w Cr_2O_3 ,
- surowce cyrkonowe,
- grafit.

Surowce ilaste ceramiki budowlanej

- Są to surowce zasobne w illit.

Biorąc za podstawę udział kalcytu, wyróżnia się kopaliny (surowce) ilaste:

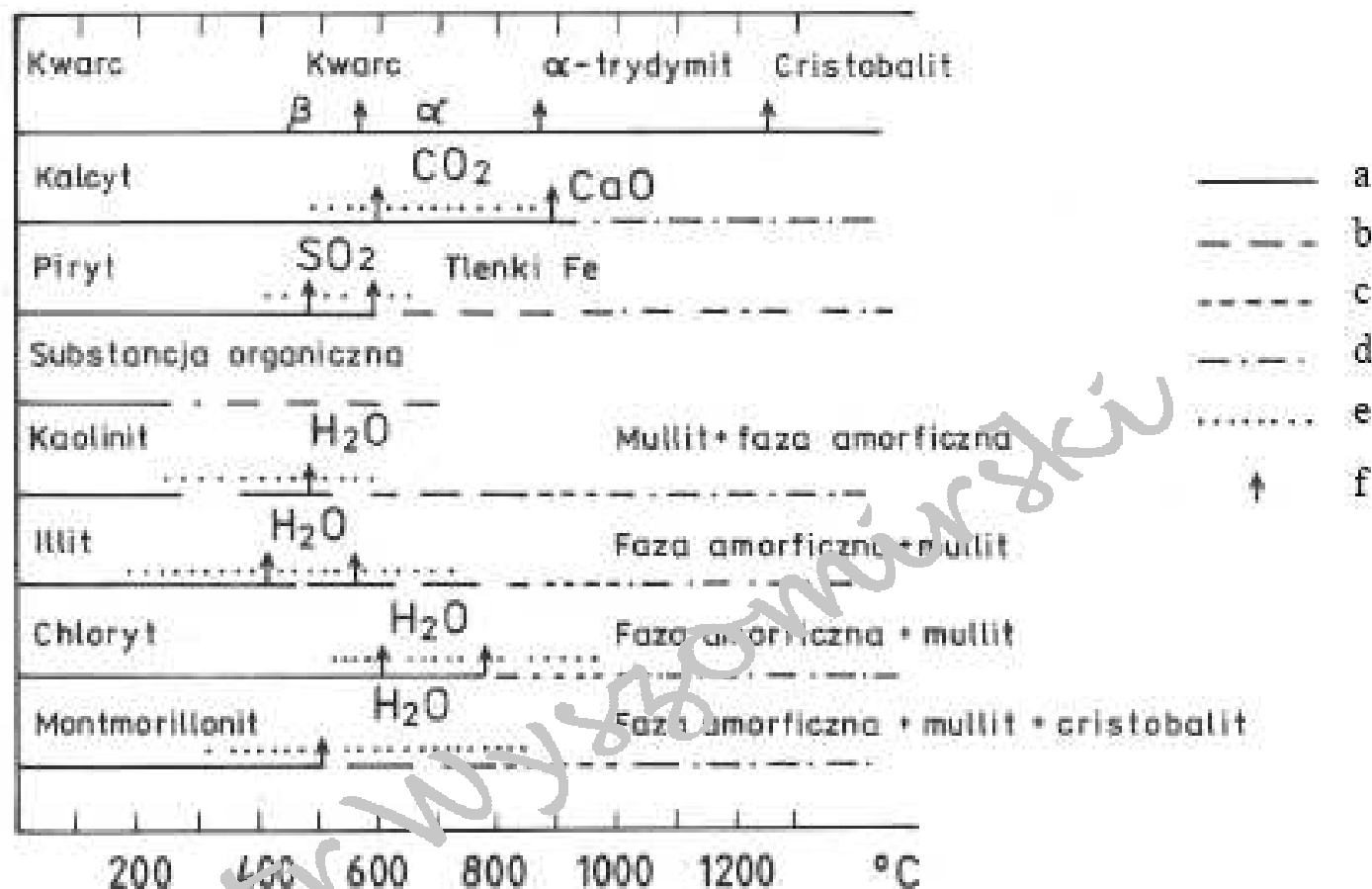
- wapniste, zawierające kalcyt w ilości przekraczającej 10% mas.,
- słabowapniste, w których zawartość kalcytu wynosi 10–2% mas.,
- bezwapienne, zawierające poniżej 2% mas. kalcytu.



Zależność nasiakliwości po wypaleniu w 1000°C od zawartości CaO w surowcu ilastym do produkcji ceramiki budowlanej

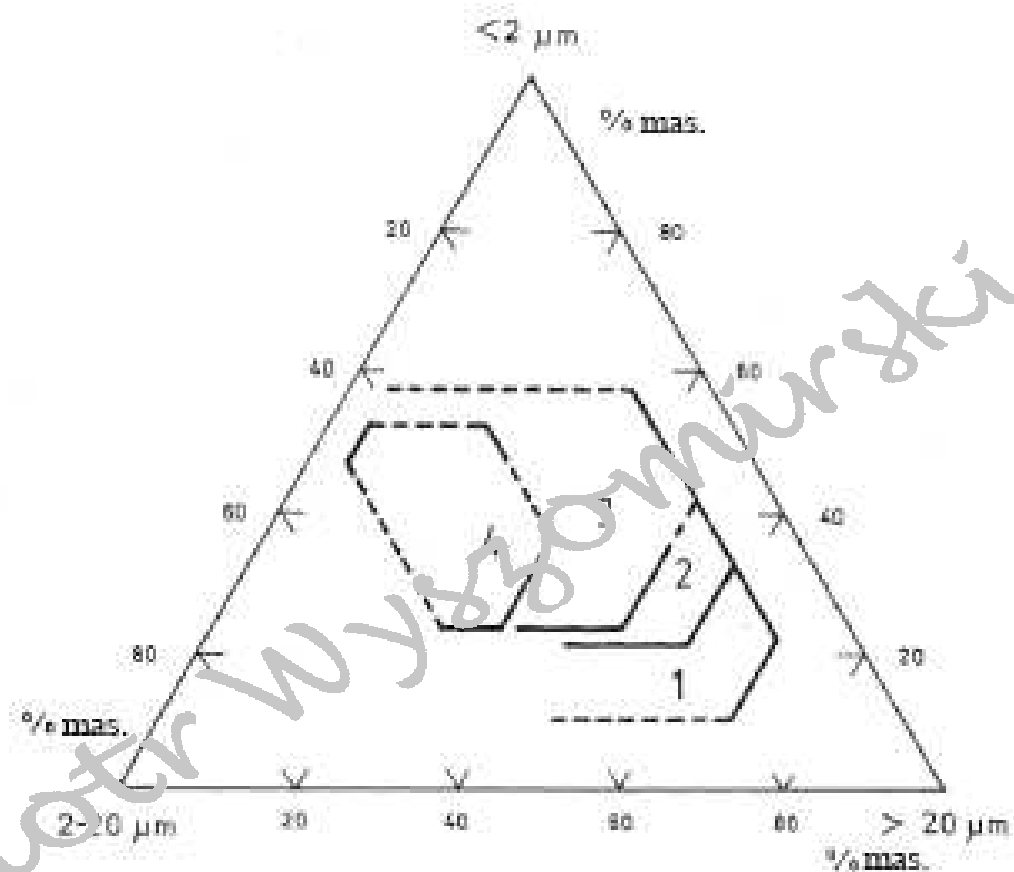
Źródło: wg Bendera i Händle 1982

W surowcu ilastym do produkcji ceramiki budowlanej wybitnie niepożądana i szkodliwa jest obecność dużych ziaren kalcytu o wielkości $>0,5$ mm (tzw. margiel**), który powoduje powstawanie odprysków czerepu ceramicznego, a niekiedy nawet jego rozsypanie się.**



Przemiany termiczne zachodzące podczas wypalania w fazach mineralnych występujących w surowcach ilastych ceramiki budowlanej; a – faza trwała w szerokim zakresie temperatur, b – faza o dużej reaktywności, c – faza nowopowstała, często niestabilna, d – ustabilizowany zakres trwałości nowych faz, e – uwalnianie składników gazowych, f – temperatura, w której zachodzi przemiana fazowa lub intensywne wydzielanie fazy gazowej

Źródło: wg Bendera i Händle 1982

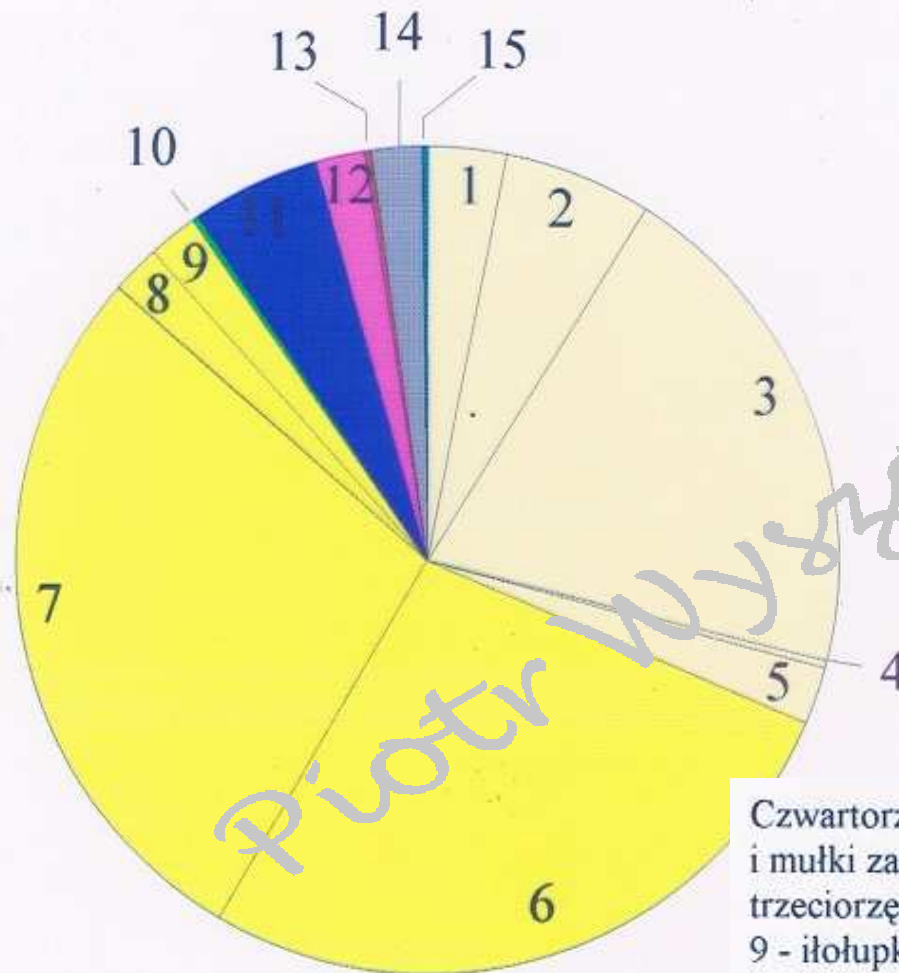


Klasyfikacja surowców ilastych ceramiki budowlanej z punktu widzenia składu ziarnowego (Winkler 1954). Surowce ilaste przydatne do produkcji: 1 – cegły pełnej, 2 – wyrobów drażonych, 3 – dachówki, 4 – pustaków cienkościennych

Udział najważniejszych odmian kopalin ilastych w łącznym wydobyciu surowców ilastych ceramiki budowlanej w Polsce

Typ kopaliny	Udział 1994 [%]	Udział 2001 [%]
Iły zastoiskowe	28,3	29,3
Iły poznańskie	21,1	24,3
Iły morskie zapadliska przedkarpackiego	16,4	22,3
Iły triasowe	2,7	11,4
Iły jurajskie	5,1	8,0
Mady rzeczne	2,8	0,6
Pozostałe	22,9	4,1

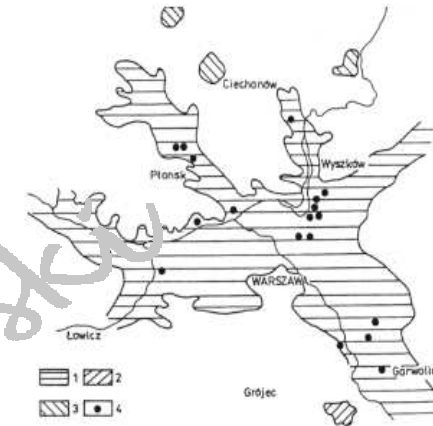
Zasoby złóż kopalin ilastych przemysłu ceramiki budowlanej w Polsce (Wyrwicka, Wyrwicki 1992)



Czwartorzęd: 1 - łąy i gliny aluwialne, 2 - lessy i gliny lessowe, 3 - łąy i mułki zastoiskowe, 4 - łąy elbąskie (yoldiowe), 5 - gliny zwałowe;
trzeciorzęd: 6 - łąy poznańskie, 7 - łąy morskie, 8 - łąy septariowe, 9 - łąłupki fliszu Karpat; 10 - łąy i łąłupki kredowe; 11 - łąy jurajskie; 12 - łąy triasowe; 13 - łąy permskie; 14 - łąy i łąłupki karbońskie; 15 - łąowce i mułowce kambryjskie.

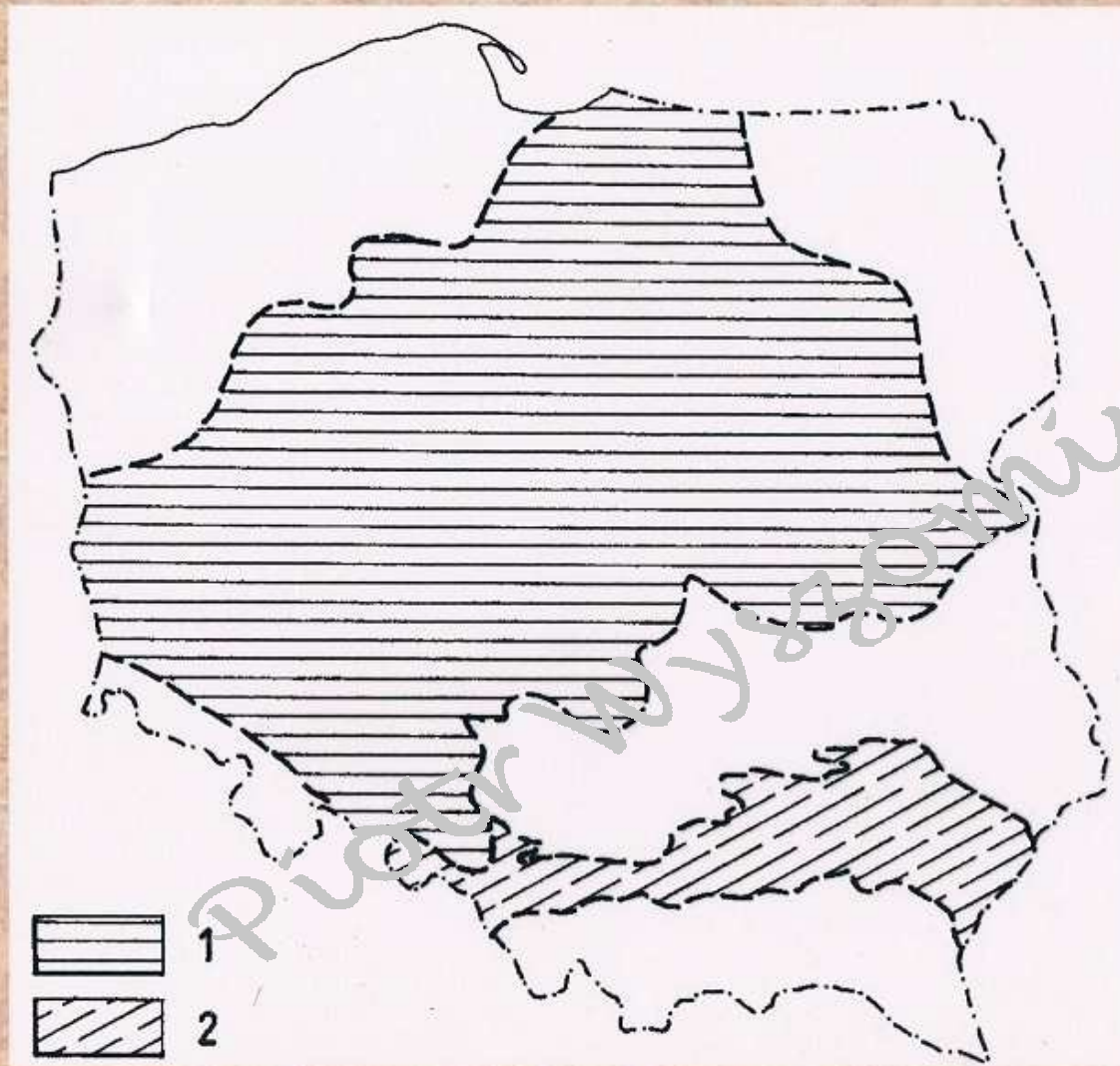
Iły czwartorzędowe zastoiskowe

- Występują głównie w Polsce północnej, także w rejonie Warszawy
- Występują tu naprzemianległe warstwy mułkowe i iłowe
- Niski udział ziarn powyżej 2 mm
- Minerale ilaste: grupa illitu, niekiedy domieszka smektytów
- Iły wapiaste, ale kalcyt w bardzo drobnych frakcjach



Zastoisko warszawskie jako jeden z najważniejszych rejonów występowania ilów i mułków zastoiskowych w Polsce: 1 – obszar zastoiska warszawskiego, 2 – zastoisko starsze, 3 – zastoisko młodsze, 4 – ważniejsze złoża i obszary złożowe
Źródło: wg Różyckiego 1961 *in* Nieć, Ratajczak 2004

*Kopalnia Plecewice
koło Sochaczewa*

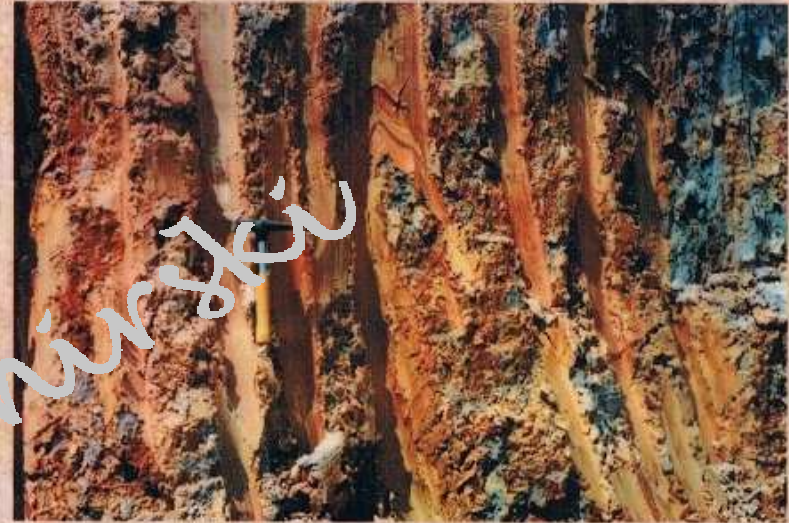


1 – mio-plioceńskie
iły poznańskie

2 – mioceńskie iły
morskie

Iły mio-pliocenijskie poznańskie (1)

- Występują od Dolnego Śląska przez Wielkopolskę po Kujawy i Warmię
- Typowa sekwencja osadów: iły płomieniste, zielone i szare
- Iły płomieniste (część górna):
 - Barwa związana z hematytem
 - Główne minerały ilaste: grupa illitu
 - Iły **bezwapienne**
 - Najczęściej stosowana odmiana iłów poznańskich



*Iły poznańskie
Kopalnia Słowiany
koło Nowogrodźca*

Iły mio-pliocenijskie poznajskie (2)

- Iły zielone (część środkowa):
 - Zwykle podwyższony udział smektytów
 - Duża plastyczność i dobre własności sorpcyjne
- Iły szare (część dolna);
 - Charakterystyczna podwyższona zawartość substancji organicznej
 - Iły wapniste
 - Stosowane w najmniejszym stopniu

Iły mioceńskie morskie

- Występują w zapadlisku przedkarpackim
- Najczęstszą odmianą łą krakowieckie
- Minerale ilaste: grupa illitu, nieco chlorytów i illit-smektyt
- Iły wapniste, ale kalcyt w bardzo drobnych frakcjach
- Niekiedy problemem obecność siarczkowych minerałów żelaza



*Iły krakowieckie
Kop. Wola Rzędzińska
koło Tarnowa*

Iły triasowe

- Występują w rejonie krakowsko-wieluńskim oraz w N obrzeżeniu Gór Świętokrzyskich
- Główne minerały ilaste: grupa illitu, także chloryty i kaolinit
- Barwa czerwona związana z hematytem, a zielonkawa z glaukonitem
- Znane odmiany wapniste i bezwapienne



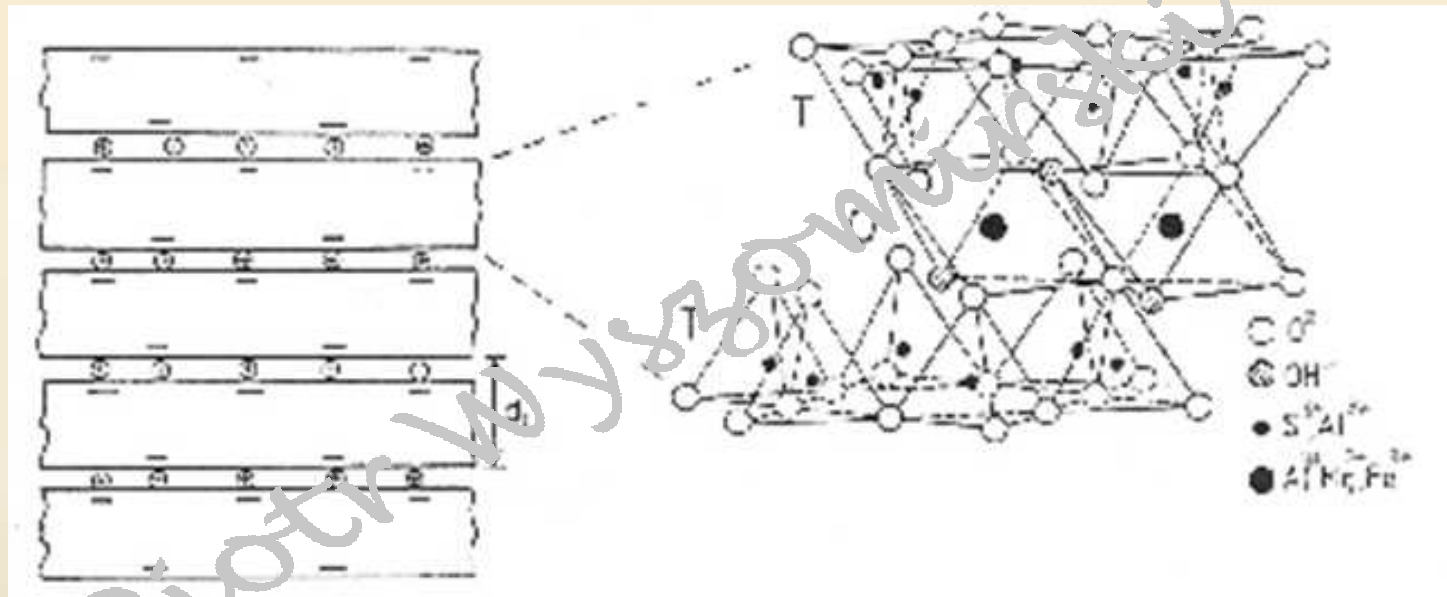


Drugim rejonem Polski, w którym występują ility górnotriasowe jest monoclina śląsko-krakowska na obszarze rozciągającym się od okolic Tarnowskich Gór po Kępno.

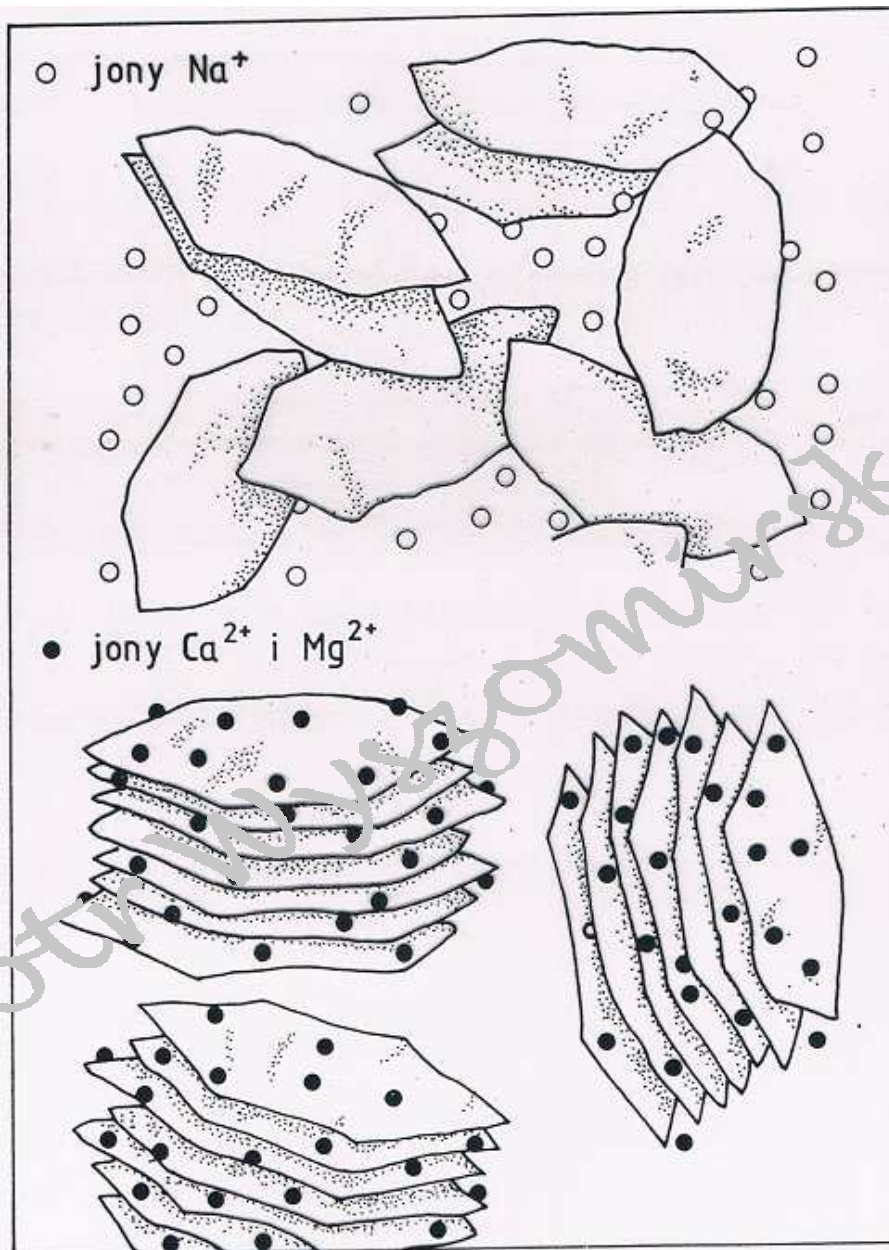
Iły jurajskie

- Występują w rejonie Częstochowy, Wielunia i Olesna
- Główne minerały ilaste: grupa illitu
- Niekiedy poważnym problemem zróżnicowane ilości: węglanów, siarczków, gipsu, substancji organicznej
- Zwykle niezbędne pogłębione zabiegi technologiczne mające na celu otrzymanie dobrych produktów z ciekawego, ale trudnego surowca

Najważniejszymi surowcami ilastymi zasobnymi w smektyty są bentonity.



Fragment struktury minerału ilastego (Jasmund, Lagaly 1993)
o pakiecie typu 2:1. T – warstwa tetraedryczna, O – warstwa
oktaedryczna, d_{hkl} – odległość między pakietami



Schematyczny obraz ułożenia pakietów w Na-smektycie (górna część rysunku) i w Ca,Mg-smektycie (dolna część).

W przyrodzie występują przede wszystkim bentonity zawierające Ca,Mg-smektyty.

Z punktu widzenia właściwości sorpcyjnych i jonowymiennej bardziej korzystna jest obecność kationów jednowartościowych (głównie Na^+) – aniżeli dwuwartościowych Ca^{2+} i Mg^{2+} - w pozycjach wymiennych smektytu.

Bentonity wykazują:

- ❖ zdolność pęcznienia,
- ❖ łatwość przyjmowania i oddawania wody.

2g bentonitu



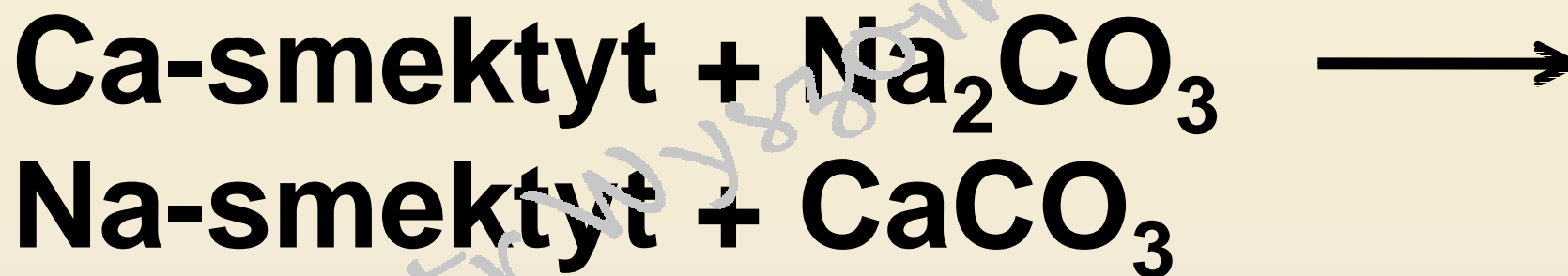
2g piasku

Metody aktywacji bentonitów

Najczęściej stosowane metody polepszenia właściwości sorpcyjnych i katalitycznych surowców zasobnych w smektyty to:

- ⇒ *aktywacja sodowa*
- ⇒ *aktywacja termiczna*
- ⇒ *aktywacja kwasowa*
- ⇒ *modyfikacja przy użyciu związków organicznych (organobentonity)*
- ⇒ *zastąpienie kationów wymiennych oligokationami hydroksy-metalicznymi („smektyty podpierane”)*

W aktywacji sodowej wykorzystuje się poniższą reakcję



Zastosowanie kopalin i surowców bentonitowych (T.Kendall 1996)

bentonity zasobne w Na-smektyty

- składnik mas formierskich
- peletyzacja rud żelaza
- składnik płuczek wiertniczych
- budownictwo lądowe
- składowiska odpadów
- ceramika i materiały ogniotrwale
- procesy zagęszczania i emulgowania

bentonity zasobne w Ca-smektyty

- składnik mas formierskich przeznaczonych do ciekawania w niskiej temperaturze
- napelniacz gum i tworzyw sztucznych
- wzbielenie, dezodoryzacja i oczyszczanie olejów roślinnych, zwierzęcych oraz ropy naftowej
- oczyszczanie i filtracja wina oraz piwa

bentonity po aktywacji kwasowej

- produkcja papieru
- produkcja mydła i detergentów
- ściółka dla zwierząt
- pasza dla zwierząt
- oczyszczanie wody i ścieków
- kosmetyki i lekarstwa
- nośniki pestycydów
- nośniki katalizatorów

**Z uwagi na niski udział tlenków
barwiących (Fe_2O_3 , TiO_2)
najbardziej cenione są
białe bentonity.
Te jednak w Polsce stanowią
surowiec deficytowy.**

**Aktualnie w Polsce są -
względnie mogą być -
pozyskiwane jedynie bentonity
wykazujące zabarwienie w stanie
surowym i po ich wypaleniu.**

Występowanie złóż bentonitów w Polsce

W Polsce bentonity występują głównie w południowej części: Górnośląskim Zagłębiu Węglowym, Zapadlisku Przedkarpackim, Karpatach, na Dolnym Śląsku i na Kielecczyźnie, a także na obszarach występowania ilów serii poznańskiej.

Największym i najstarszym krajowym dostawcą różnych gatunków bentonitu są Zakłady Górniczo-Metalowe Zębiec S.A. koło Starachowic.

**Inni ważni producenci surowców bentonitowych,
obecnie działający na krajowym rynku to:**

- ✓ **CERTECH w Niedomicach koło Tarnowa (wytwórca podsypek bentonitowych dla zwierząt domowych),**
- ✓ **HEKOBENTONITY Sp. z o.o. w Korzeniowie koło Dębicy wytwarzający bentonity dla wiertnictwa, odlewnictwa i budownictwa ziemnego (dawny Zakład Produkcji Materiałów Odlewniczych),**
- ✓ **CELPAP Sp. z o.o. w Wieliczce,**
- ✓ **CETCO Poland w Szczytnie (bentonity dla wiertnictwa oraz maty bentonitowe i materiały hydroizolacyjne).**

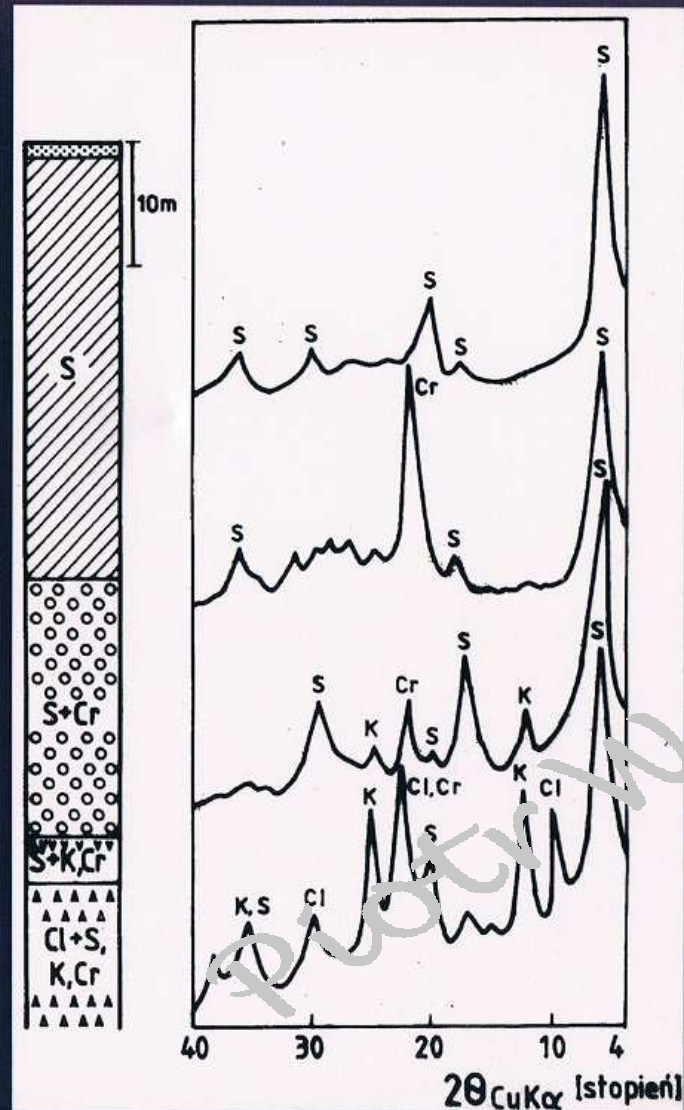
Duże złoża wysokogatunkowych, białych bentonitów znajdują się na Słowacji



Złoża bentonitów na Słowacji (wg stanu z 2003 r.):

● **eksploatowane** ○ **nieeksploatowane**

1. Jelšovy Potok, 2. Lastovce, 3. Brezina-Kuzmice, 4. Lieskovec, 5. Očová,
6. Bartošova Lehôtka, 7. Hliník nad Hronom, 8. Hrochoň, 9. Fintice,
10. Kopernica, 11. Veľatý, 12. Stanča, 13. Nižný Žipov, 14. Kapušany, 15. Lutilla



**Zmienność składu mineralnego
w profilu pionowym złoża
Jelšov Potok (Słowacja)
określona na podstawie badań
rentgenograficznych
(Kraus, Šucha 1996)**

*S - smektyt, Cr - cristobalit,
K - kaolinit, Cl – klinoptilolit*