

SUROWCE MINERALNE

Wykład 13

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.



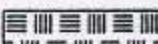
Surowce wapniowe reprezentowane są głównie przez surowce węglanowe i siarczanowe oraz – w mniejszym stopniu – przez surowce krzemianowe.

Węglanowe surowce wapniowe

- Główny składnik kalcyt CaCO_3 , teoretycznie zawiera 56% CaO i 44% CO_2 , ulega dysocjacji w temperaturze 900-950°C
- Węglanowe surowce wapniowe:
 - Wapienie czyste >90% kalcytu
 - Wapienie dolomityczne 50-90% kalcytu, 10-50% dolomitu
 - Wapienie margliste 75-90% kalcytu, 10-25% minerałów ilastych
 - Margle 50-75% kalcytu, 25-50% minerałów ilastych
 - Kreda pisząca – słabo związany muł kalcytowy, >80% kalcytu

**Węglanowe surowce wapniowe
reprezentują zróżnicowany wiek
geologiczny**

Pozycja stratygraficzna	Znaczenie złóż			Obszary występowania
	Lokalne	Podrzędne	Podstawowe	
Czwartorzęd				
Trzeciorzęd	neogen		▨	Roztocze
	paleogen			
Kreda	górna	▩		Śląsk Opolski
	dolna			
Jura	górna		▨	Jura Krakowsko-Częstochowska, obrzeżenie Gór Świętokrzyskich, Kujawy
	środkowa			
	dolna			
Trias	górnny	▩		rejon Woźnik koło Siewierza
	środkowy		▨	Śląsk Opolski, rejon Chybanowa
	dolny			
Perm	górnny	▩		
	dolny			
Karbon	górnny			
	dolny		▨	rejon Krzeszowic
Dewon	górnny		▨	Góry Świętokrzyskie, Sudety
	środkowy		▨	Góry Świętokrzyskie, rejon Siewierza
	dolny			
Sylur				
Ordowik				
Kambr			▨	Góry Kaczawskie
Prekambr		▩		obrzeżenie Kotliny Kłodzkiej

 — znaczenie lokalne
 — znaczenie podrzędne
 — znaczenie podstawowe

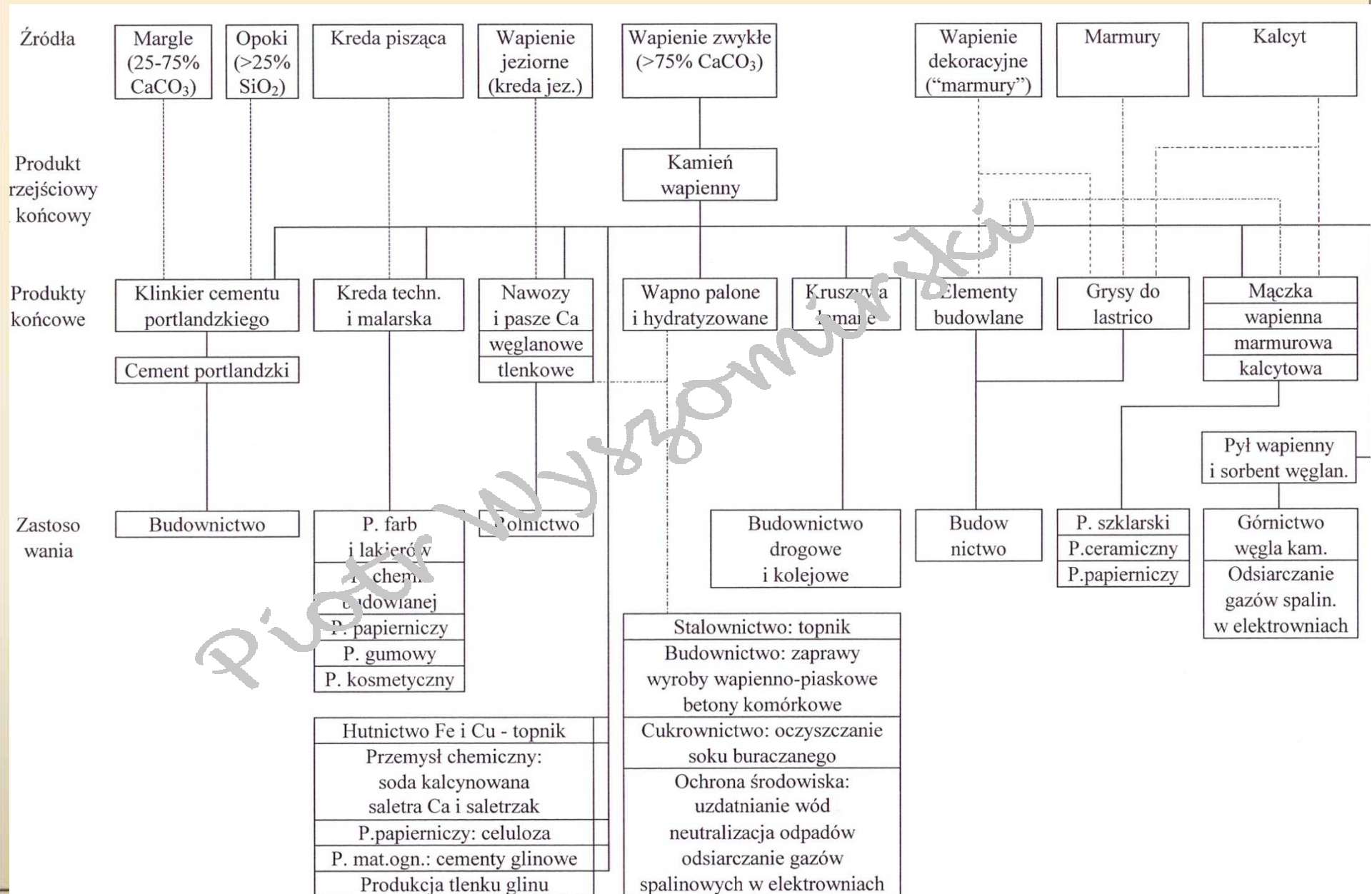
Pozycja stratygraficzna krajowych złóż wapieni stosowanych w przemyśle wapienniczym (Nieć, Tchórzewska 2000).

Pozycja stratygraficzna	Znaczenie złóż			Obszary występowania
	marmury i wapienie dekoracyjne	wapienie bloczne budowlane	wapienie do produkcji kruszywa	
Czwartorzęd				
Trzeciorzęd	neogen			Roztocze
	paleogen			
Kreda	górna			Wyżyna Lubelska
	dolna			Beskid Śląski
Jura	górna			Jura Krakowsko-Częstochowska, obrzeżenie Gór Świętokrzyskich
	środkowa			
	dolna			
Trias	górnny			
	środkowy			obrzeżenia Gór Śląskiego i Górnego
	dolny			
Perm	górnny			Góry Świętokrzyskie
	dolny			
Karbon	górnny			
	dolny			rejon Krzeszowic
Dewon	górnny			Góry Świętokrzyskie
	środkowy			Góry Świętokrzyskie, rejon Krzeszowic i Siewierza
	dolny			
Sylur				
Ordowik				
Kambr				Góry Kaczawskie
Prekambr				obrzeżenie Kotliny Kłodzkiej, rejon Sławniowic

— znaczenie podstawowe
 — znaczenie podrzędne
 — opoki i gezy

Pozycja stratygraficzna krajowych złóż węglanowych kopalin wapniowych (wapienie, marmury) stosowanych w budownictwie i drogownictwie (Nieć, Tchórzewska 2000).

Źródła, rodzaje i zastosowania węglanowych surowców wapieniowych



Mączki wapienne

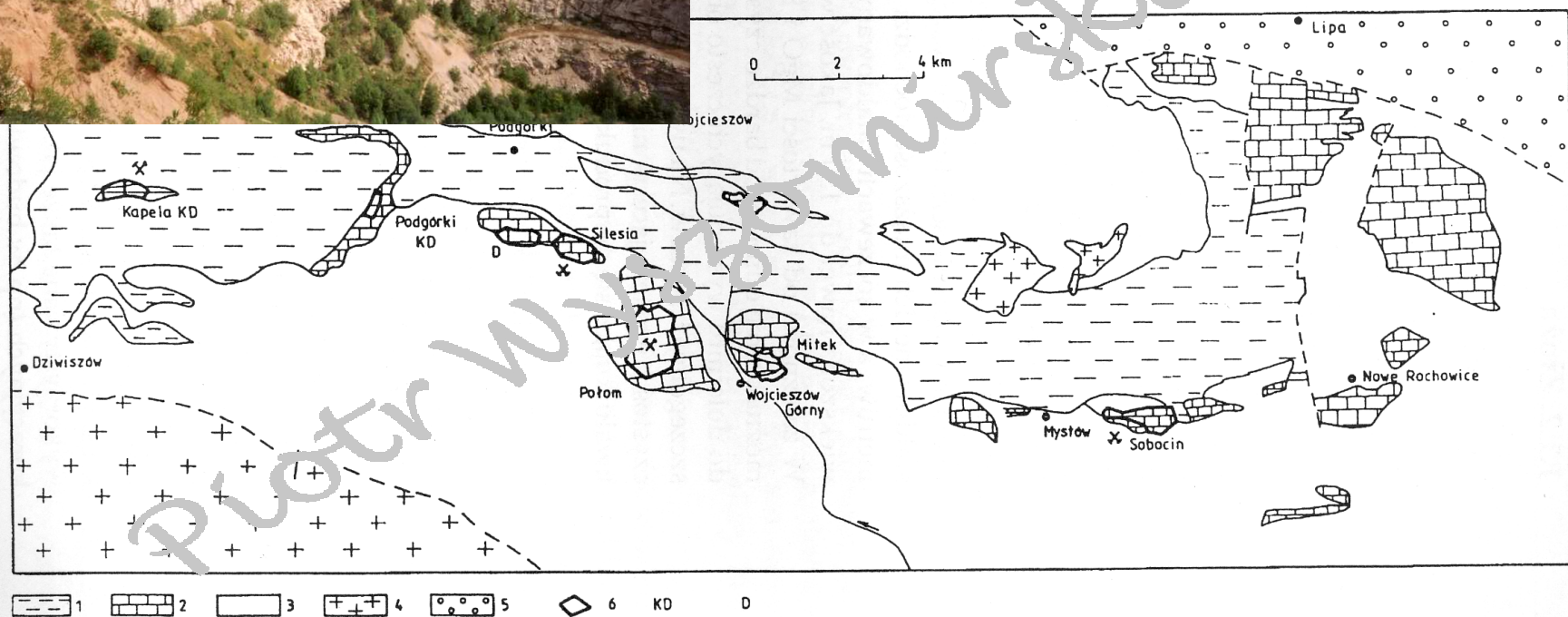
- Uzyskuje się je poprzez wielostopniowe rozdrobnienie surowca wapiennego do postaci proszku o uziarnieniu rzędu $0,1-0,001$ mm ($100-1$ μm). Proces ten często jest prowadzony łącznie z suszeniem, a także z klasyfikacją ziarnową.
- Zależnie od przeznaczenia mączki, jej składu ziarnowego i chemicznego stosowane są jako:
 - Mączki szklarskie
 - Sorbenty do oczyszczenia gazów odlotowych w elektrowniach
 - Mączki bitumiczne (do mas asfaltowych)
 - Mączki stanowiące wypełniacze dla przemysłu papierniczego, farb i lakierów, gumowego, tworzyw sztucznych, chemii budowlanej
 - Pył wapienny przeciwwybuchowy
 - Kreda malarska i pastewna

**Specyficznym gatunkiem
węglanowych surowców
wapniowych są mączki stosowane
do produkcji szkła**



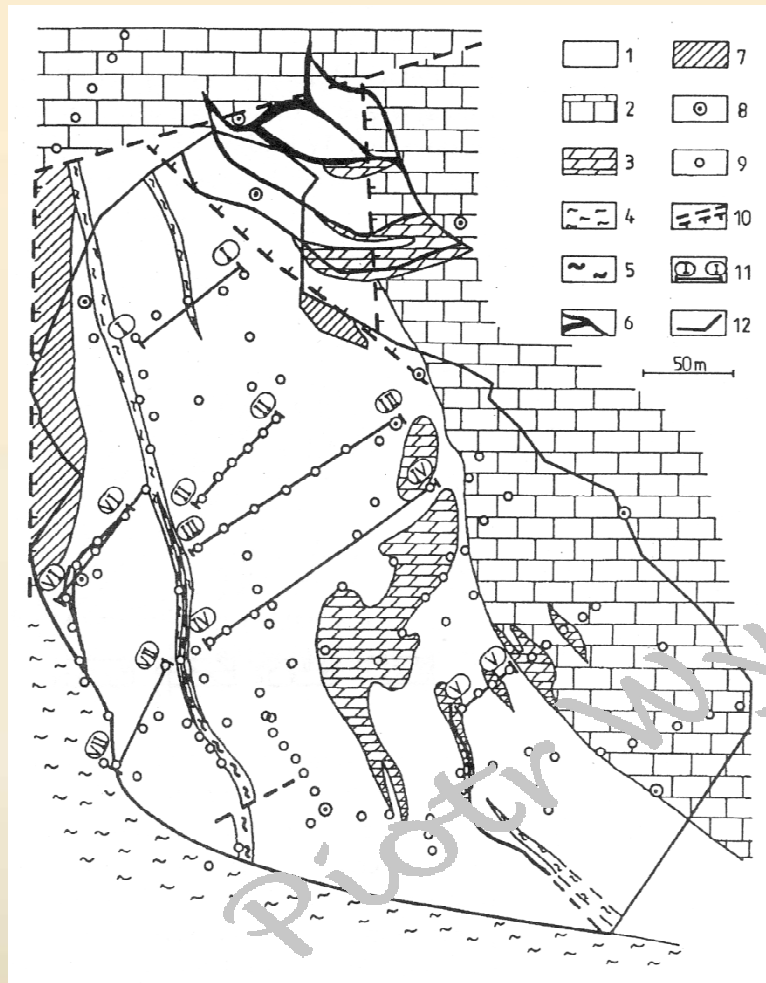
Wapień wojcieszowski

Wapień o jasnej barwie są używane głównie dla przemysłu wapienniczego, zaś o barwie szarej – do produkcji kruszywa łamanego.



Występowanie wapieni kambryjskich w Górach Kaczawskich: 1 – łupki radzimowickie, 2 – wapień wojcieszowski, 3 – utwory serii zieleńcowej, 4 – granity, porfiry, 5 – utwory permskie, 6 – udokumentowane złoża wapieni, KD – złoża kamieni drogowych i budowlanych, D – złoża dolomitu

Złoże Połom



Najbardziej czyste odmiany wapieni ze złoże *Połom* są wykorzystywane do produkcji mączek dla przemysłu szklarskiego.

CaO	> 54% wag.
SiO ₂	< 0,3
Al ₂ O ₃	< 0,7
Fe ₂ O ₃	< 0,1
cz. nierozp. w HCl	< 2

1 – wapień jasny, 2 – wapień ciemny, 3 – dolomity, 4 – fyllity,
5 – zieleńce, 6 – porfiry, 7 – utwory krasowe, 8, 9 – otwory rozpoznawcze,
10 – uskoki, 11 – przekroje geologiczne, 12 – kontur złoże (wg Blajdy 1998)

Mączki wapienne wypełniaczowe (tzw. kreda techniczna, GCC – ground calcium carbonate)

- Skład chemiczny: gatunek I $>98\%$ CaCO_3 i $<0,1\%$ Fe_2O_3 , gatunek II $>96,5\%$ CaCO_3 i $<0,2\%$ Fe_2O_3
- Uziarnienie – do uzgodnienia z odbiorcą, zwykle nie przekracza $45\ \mu\text{m}$, a często nawet $<3\ \mu\text{m}$ (mączka mikronizowana)
- Dodatkowo: białość $>95\%$, powierzchnia właściwa 3-12 m^2/g

Mączka wapienna do mas bitumicznych

- Zawartość $\text{CaCO}_3 >90\%$
- 100% frakcji $<0,18\ \text{mm}$, $>85\%$ frakcji $<0,125\ \text{mm}$

Mączki wapienne (tzw. *sorbenty*) do odsiarczania spalin

- **Skład chemiczny i uziarnienie ustalane z odbiorcą, np.:**
 - Truskawica >98% CaCO₃ i <20% frakcji >0,075 mm
 - Opolwap i Bukowa 93-96% CaCO₃ i <20% frakcji >0,075 mm
 - Czatkowice >96% CaCO₃ i <20% frakcji >0,045 mm
 - Nordkalk i Labtar >94% CaCO₃ i <18% frakcji >0,063 mm

Strącany węglan wapnia (PCC – precipitated calcium carbonate)

- Bardzo wysoka zawartość CaCO_3 >99%
- Zawartość Fe_2O_3 <0,02%
- Białość >99%
- Mediana uziarnienia <3 μm
- Powierzchnia właściwa 5-15 m^2/g
- Dostarczany zwykle w formie szlamu
- Stosowany niemal wyłącznie przez przemysł papierniczy
- Zakłady usytuowane przy dużych fabrykach papieru,
np. w Kwidzynie

Kamień wapienny dla celów przemysłowych (BN-88/6715-03)

Wymagania	Klasa																					
	1				2					3				4				5				
	Gatunek																					
	01	02	03	04	01	02	03	04	05	01	02	03	04	01	02	03	04	01	02	03	04	05
Zawartość:																						
CaCO ₃ min. %	97	95	93	90	97	95	93	90	82	97	95	93	90	97	95	93	90	97	95	93	90	82
MgCO ₃ maks. %	1,3	2,0	3,0	4,0	1,3	2,0	3,0	4,0	6,5	1,3	2,0	3,0	4,0	1,3	2,0	3,0	4,0	1,3	2,0	3,0	4,0	6,5
SiO ₂ + części nierozpuszczalne w HCl ¹ maks. %	1,2	2,0	3,0	—	1,2	2,0	3,0	3,5	0,7	1,5	2,0	3,0	0,7	1,5	2,0	3,0	1,2	2,0	3,0	3,5	—	
Wymiary ziarn lub kawałków mm	80–220				50–150					30–120				30–80				0–50				
Nadziarno maks. %	5				5					8				5				10				
Podziarno maks. %	10				10					10				10				—				

Na życzenie zamawiającego wymagania dotyczące dopuszczalnej zawartości Al₂O₃ + Fe₂O₃, S, P₂O₅ we wszystkich klasach i gatunkach kamienia wapiennego podlegają uzgodnieniu między zamawiającym a dostawcą. Dopuszcza się także granulacje pośrednie w porównaniu z wymaganiami dla danej klasy.

¹ Dla przemysłu hutniczego przeznaczone są gatunki kamienia wapiennego o zawartości SiO₂ i części nierozpuszczalnych w HCl nie przekraczającej 2% wag.

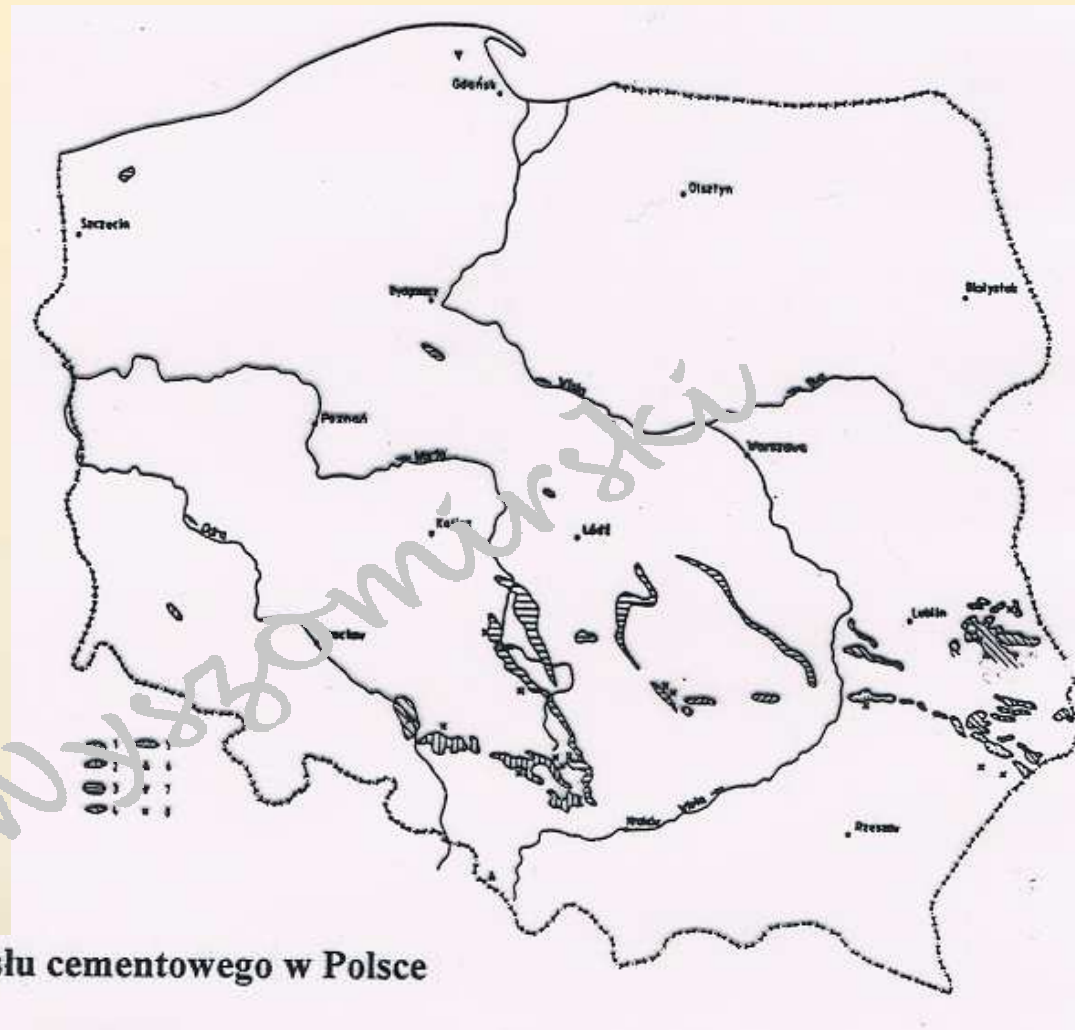
Przemysł wapienniczy

- Do produkcji wapna palonego stosowany jest kamień wapienny klasy 3 (wypalanie w piecach szybowych) i klasy 4 (wypalanie w piecach obrotowych).
- W kamieniu wapiennym zawartość MgCO_3 (w formie dolomitu $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$) jest limitowana. Przykładowo, w surowcu do produkcji wapna palonego do produkcji wyrobów wapienno-piaskowych nie może ona przekraczać 3,8% MgCO_3 .

Reakcje zachodzące podczas produkcji wapna palonego (1) i gaszonego (2)

(1) $\text{CaCO}_3 = \text{CaO} + \text{CO}_2$ (reakcja endotermiczna)

(2) $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} = \text{Ca(OH)}_2$ (reakcja egzotermiczna
związana z wydzielaniem dużej ilości ciepła
równej 1160 kJ/kg CaO)



Występowanie kopalin dla przemysłu cementowego w Polsce (Nieć, Tchoneżewska 2000).

1-7 obszary występowania węglanowych kopalin wapienowych:
 1 – dewońskich, 2 – triasowych, 3 – jurajskich, 4 - kredowych,
 5 – trzeciorzędowych, 6 – wapienie cieszyńskie, 7 - złoża kredy jeziornej *Wejherowo*,
 8 – udokumentowane złoża kopalin ilastych

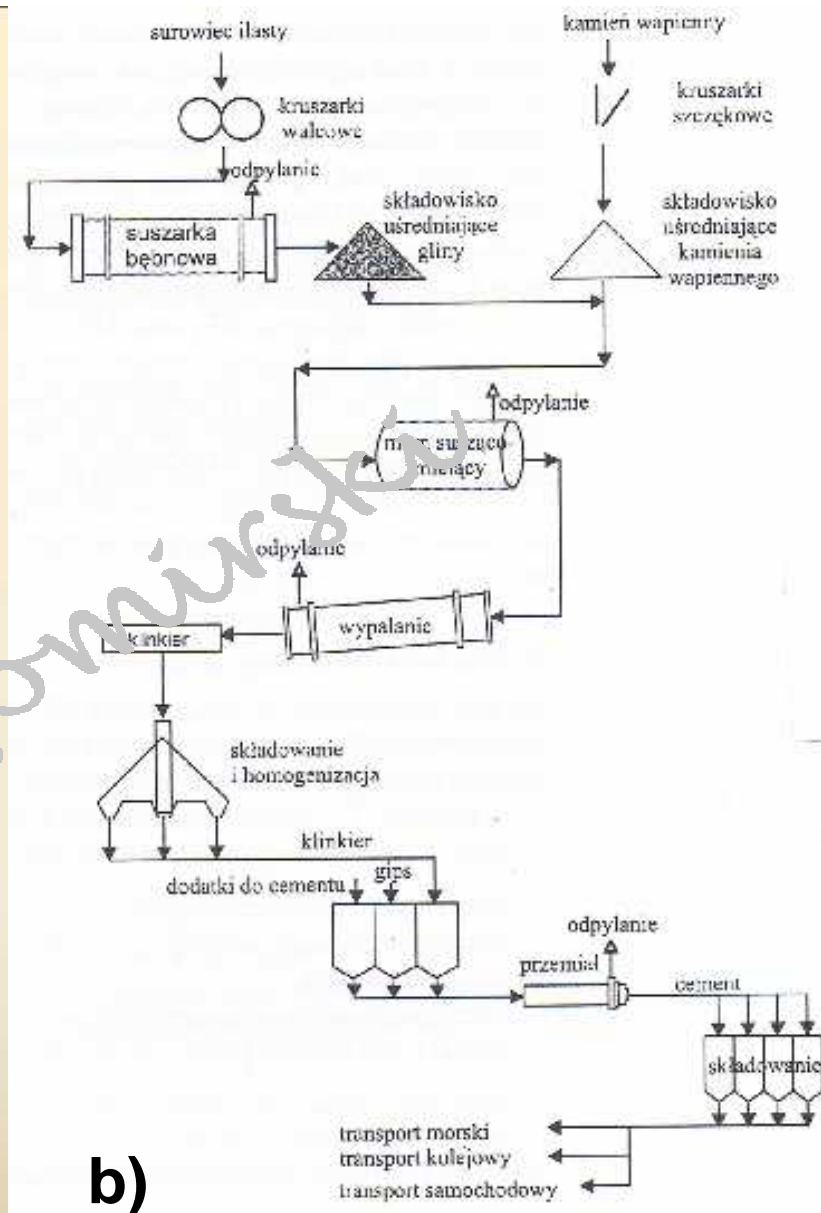
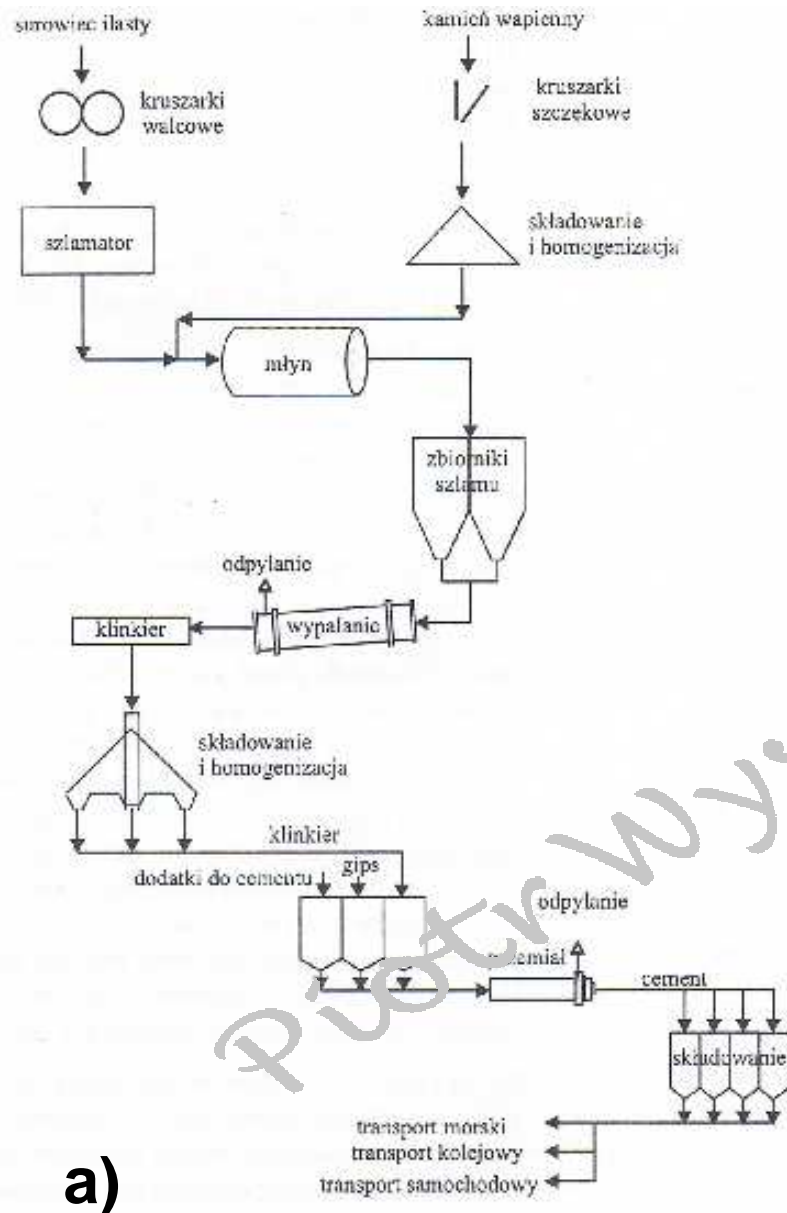


Lokalizacja cementowni w Polsce:

Ce – Cem-Con, Ch – Chelm, G – Górazdże, Gr – Groszowice, Ku – Kujawy, M. – Małogoszcz, NH – Nowa Huta, N – Nowiny, O – Odra, Oż – Ożarów, Re – Rejowiec, R – Rudniki, S – Saturn, SO – Strzelce Opolskie, Wa – Warszawa, Wr – Warta, We – Wejherowo, Wk – Wiek, Wi – Wierzbica, Wy – Wysoka

Przemysł cementowy

- Aktualnie klinkier cementu portlandzkiego jest produkowany z conajmniej dwuskładnikowego zestawu surowcowego.
- Surowcami są drobno zmielone wapienie (m.in. kreda), margle, opoki, skały ilaste lub ilasto-mułkowe.
- W zestawie surowcowym niepożądana jest obecność dolomitu, krzemieni, pirytu, a także składników mineralnych będących nośnikami P_2O_5 i Mn_2O_3 .



Uproszczony schemat wytwarzania klinkieru cementowego metodą mokrą (a) i suchą (b).

Skład fazowy klinkieru cementu portlandzkiego

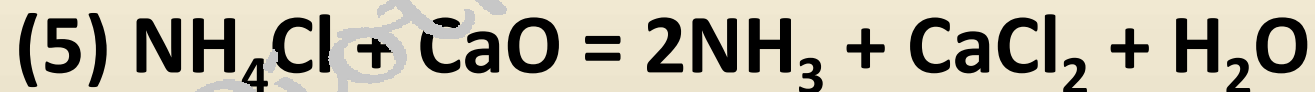
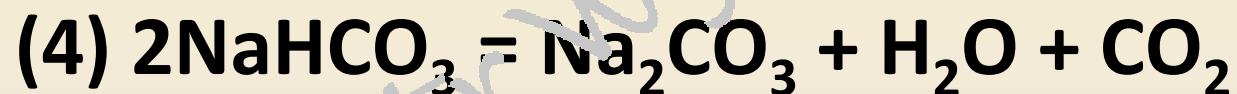
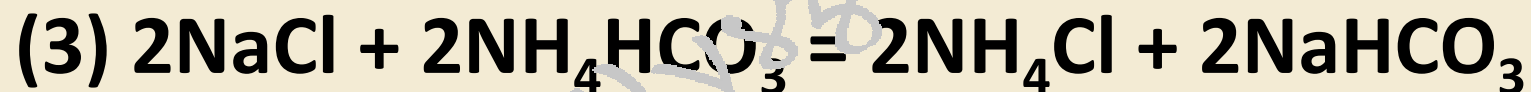
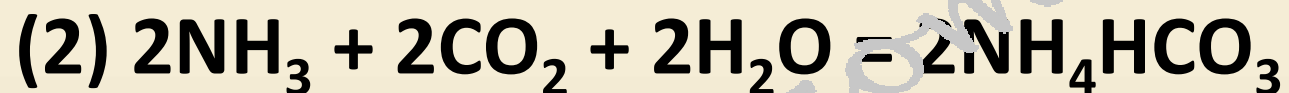
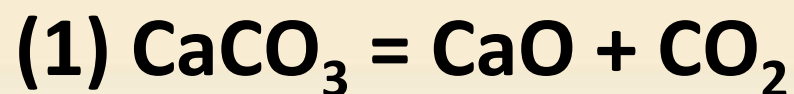
W wyniku reakcji zachodzącymi w piecu cementowym między CaO , SiO_2 , Al_2O_3 i innymi składnikami zestawu surowcowego powstają takie fazy jak:

- alit $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ (C_3S),
- belit $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ (C_2S), a także:
- brownmilleryt $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ (C_4AF),
- glinian trójwapniowy $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ (C_3A).

W procesie termicznego rozkładu dolomitu powstaje m.in. peryklaz MgO. Z jego występowaniem wiąże się niebezpieczna niestatość objętości klinkieru cementu portlandzkiego. Peryklaz jest trwały gdyż jon Mg^{2+} nie wchodzi – jako domieszka izomorficzna – do podstawowych faz klinkieru.

Składnikami krzemieni są minerały grupy SiO_2 (najczęściej chalcedon, także opal i kwarc). Charakteryzują się one niepożądaną – z punktu widzenia procesu mielenia – dużą twardością.

Przemysł chemiczny użytkuje surowce wapienne m.in. do produkcji sody metodą Solvay'a. W procesie tym zachodzą poniższe reakcje:



Ich podsumowaniem jest reakcja:

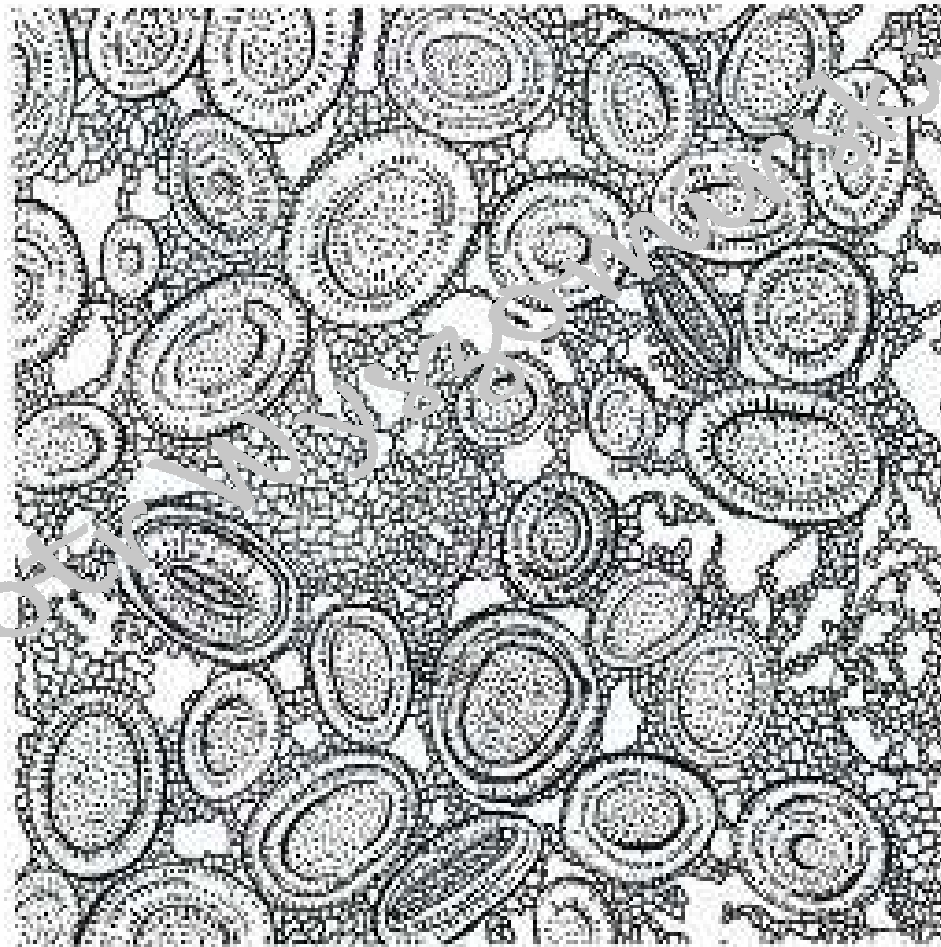


Specyficznym, wybitnie drobnoziarnistym węglanowym surowcem wapniowym jest kreda pisząca.



**Jest ona zbudowana ze szczątków glonów o nazwie kokolity.
Wielkość ich agregatów (rys. b) – określona na podstawie analizy SEM –
wynosi ok. 20 μm zaś pojedynczych osobników (rys. c) jest mniejsza
od 10 μm .**

Jednym z surowców węglanowych wykorzystywanych w przemyśle budowlanych materiałów wiążących są wapienie oolitowe. Wyróżniają się one specyficznym obrazem w badaniach mikroskopowych.



Siarczanowe surowce wapniowe



Występują one w Polsce w Niecce Nidziańskiej oraz na Dolnym Śląsku (Niecka Północnosudecka)

Gipsy miocenne w niecce nidziańskiej (wg A. Kasprzyk 1994) na tle innych obszarów złożowych surowców siarczanowych w Polsce.

A: 1 – zasięg badenu (środkowy miocen), 2 – zasięg gipsów, 3 – paleozoik, 4 – mezozoik, 5 – wschodnie gipsów, 6 – uskoki,

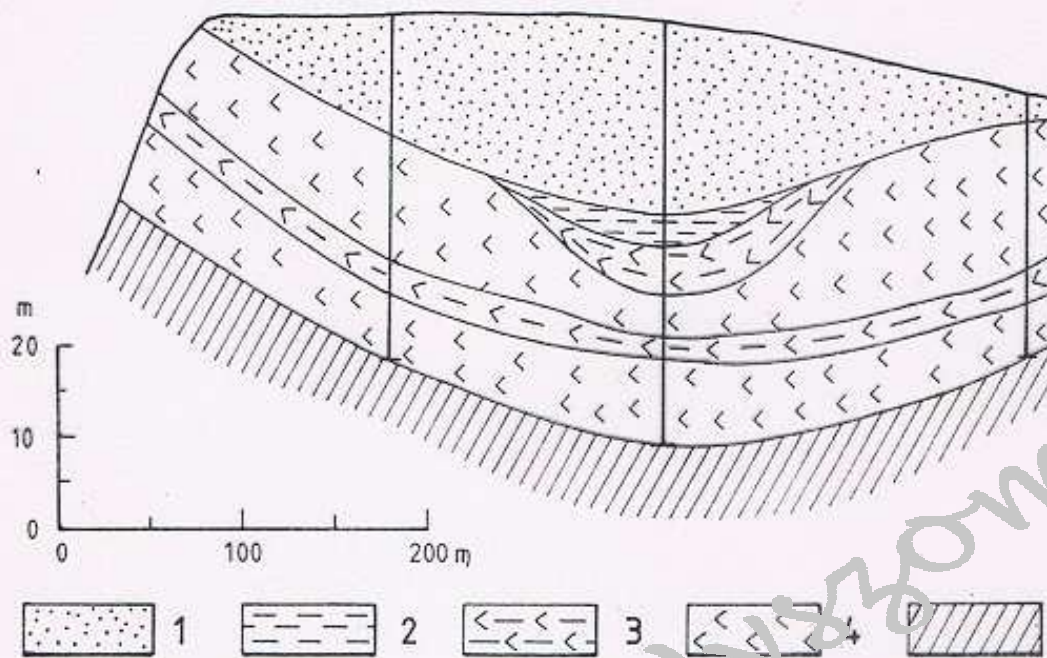
B: a – zapadlisko przedkarpackie i niecka północnosudecka, b – złożo Wapno na wale kujawsko-pomorskim.

Polska dysponuje wielkimi zasobami gipsów, związanymi głównie z utworami morskimi miocenu północnego obrzeżenia zapadliska przedkarpackiego. Zasoby złóż płytko występujących w tym regionie są oceniane na miliardy ton. Zasoby złóż eksploatowanych, a także rozpoznanych pod względem geologicznym, wynoszą ok. 175 mln ton.

Zasoby i wydobywanie gipsu w roku 1999 ze złóż północnego obrzeżenia zapadliska przedkarpackiego (BZKiWP 2000)

Nazwa złoża	Stan zagospodarowania złoża	Zasoby [tys. t]		Wydobycie [tys. t]
		geologiczne bilansowe	przemysłowe	
Borków-Chwałowice	E	37522	37522	376
Gartatowice	Z	1303	-	-
Leszcze	E	19277	18093	626
Łatanice-Skorocice	R	14500	-	-
Siesławice	Z	2100	-	-
Skorocice-Choteleki	R	22337	-	-
Uników-Galów-Szaniec	P	31140	-	-
Winiary	R	46496	-	-

E – złoża eksploatowane, P – złoża o zasobach rozpoznanych wstępnie (w kat. C₂),
R – złoża o zasobach rozpoznanych szczegółowo (w kat. A+B+C₁), Z – złoża zaniechane



Kopalnia gipsu Leszcze

Przekrój geologiczny przez złożę gipsu *Leszcze* (D.Tchórzewska, E.Stalmach 1981).

1 – nadkład, 2 – il gipsowy o zawartości $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ poniżej 65%,
 3 – gips o zawartości $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ od 65 do 85%, 4 – gips o zawartości $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ powyżej 85%, 5 - podłoże

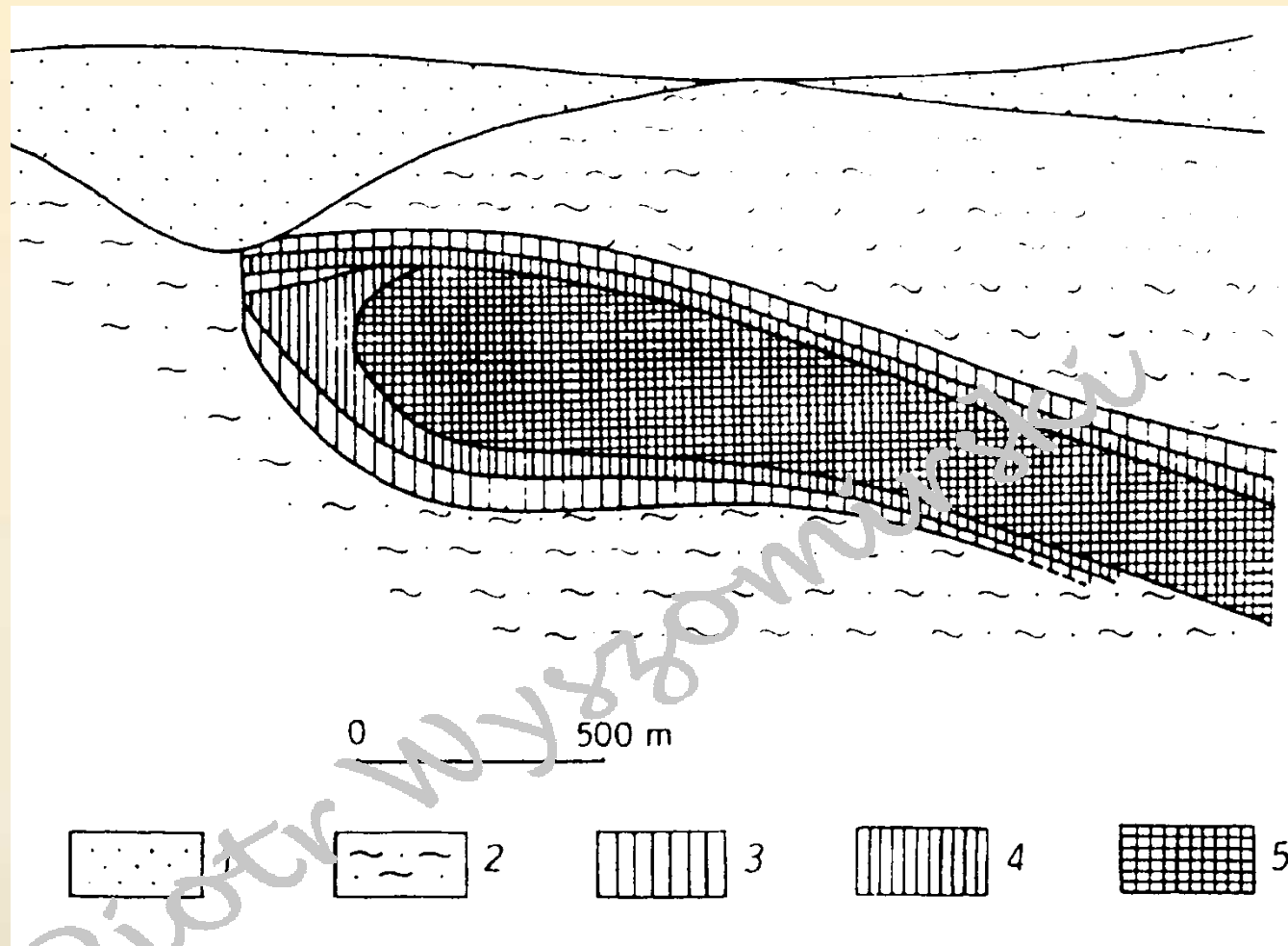
Zasoby i wydobycie kopalin siarczanowych (anhydryty i gipsy) ze złóż niecki północnosudeckiej (BZKiWP 2000)

Nazwa złoża	Stan zagospodarowania złoża	Zasoby [tys. t]		Wydobycie [tys. t]
		geologiczne bilansowe	przemysłowe	
Lubiechów	E	43865	41910	123
Nawojów Śląski	P	2119	-	-
Nowy Łąd	E	23348	15185	113
Nowy Łąd – Pole Radłówka	R	13954	-	-

E – złoża eksploatowane

P – złoża o zasobach rozpoznanych wstępnie (w kat. C₂)

R – złoża o zasobach rozpoznanych szczegółowo (w kat. A+B+C₁)



Przekrój przez złożę anhydrytu i gipsu Nowy Łąd w Niwnicach k. Lwówka Śląskiego (W.Narębski 1959).

1 – utwory czwartorzędowe, 2 – piaskowce, mułowce i wapienie wzgl. dolomity, 3 – łupki ilaste z gipsem, 4 - gips, 5 - anhydryt

W kopalni *Nowy Łąd* eksploatacja anhydrytu jest prowadzona metodą głębinową, zaś gipsu – metodą odkrywkową.

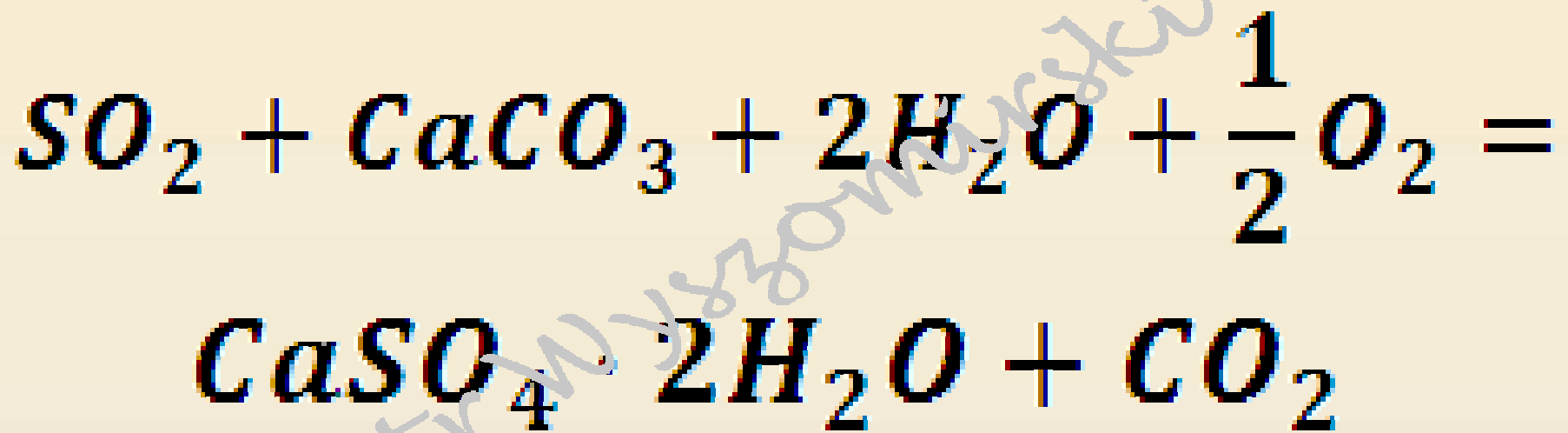


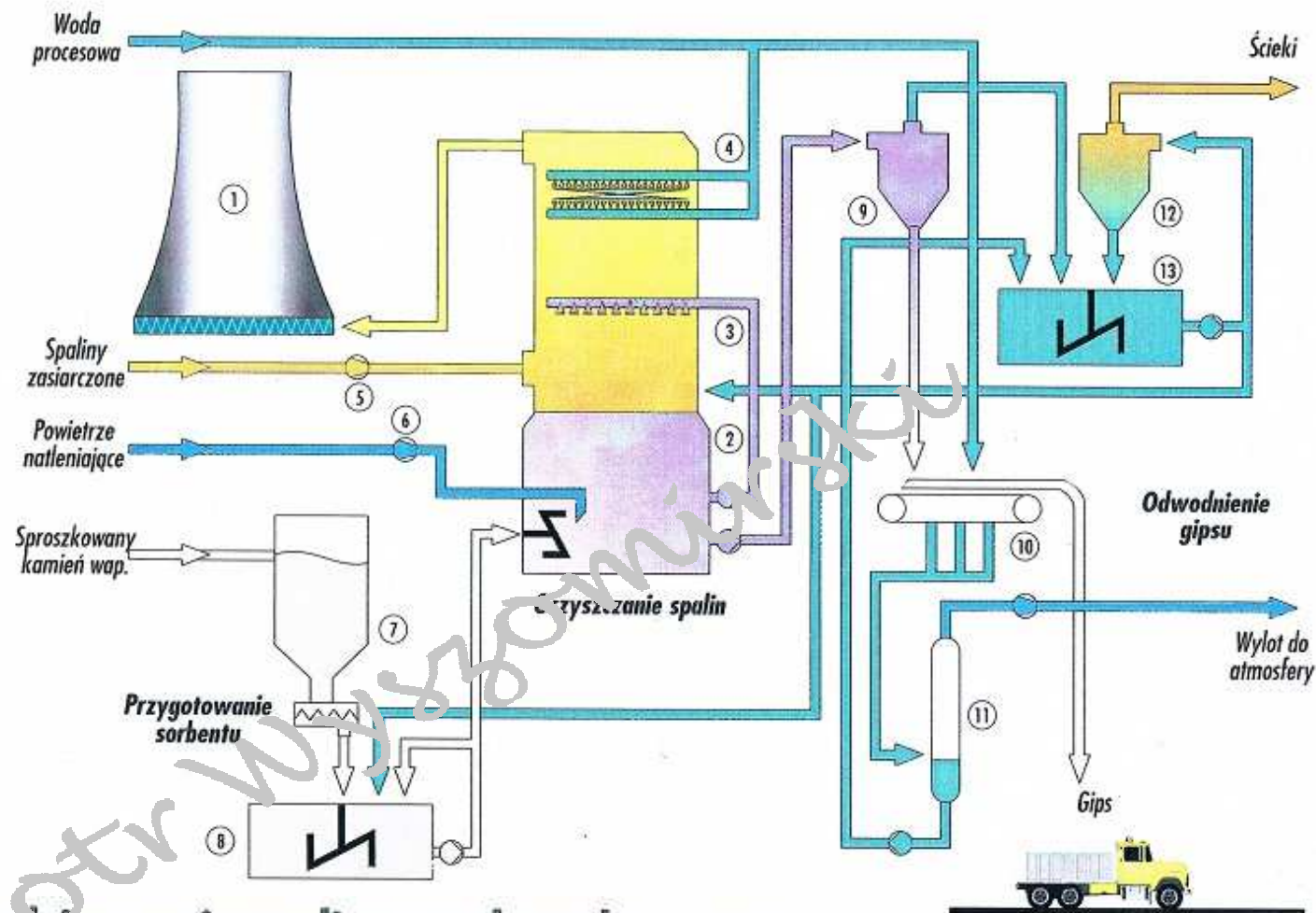
***Kopalnia Nowy Łąd w Niwnicach k. Lwówka Śląskiego.
Odkrywkowa eksploatacja gipsu – widok na środkową część
północnej ściany odkrywki nr 3 (lipiec 1994 r.).***

Desulfogipsy

- Powstają w procesie odsiarczania spalin mających na celu ograniczenie emisji SO_2 w elektrowniach i elektrociepłowniach, w których węgiel jest spalany w kotłach konwencjonalnych.
- Najbardziej efektywne są mokre i półsuche nieregeneracyjne metody odsiarczania odpylonych gazów odlotowych.

Podstawowa reakcja chemiczna zachodząca w procesie odsiarczania spalin mokrą metodą wapienną jest następująca:



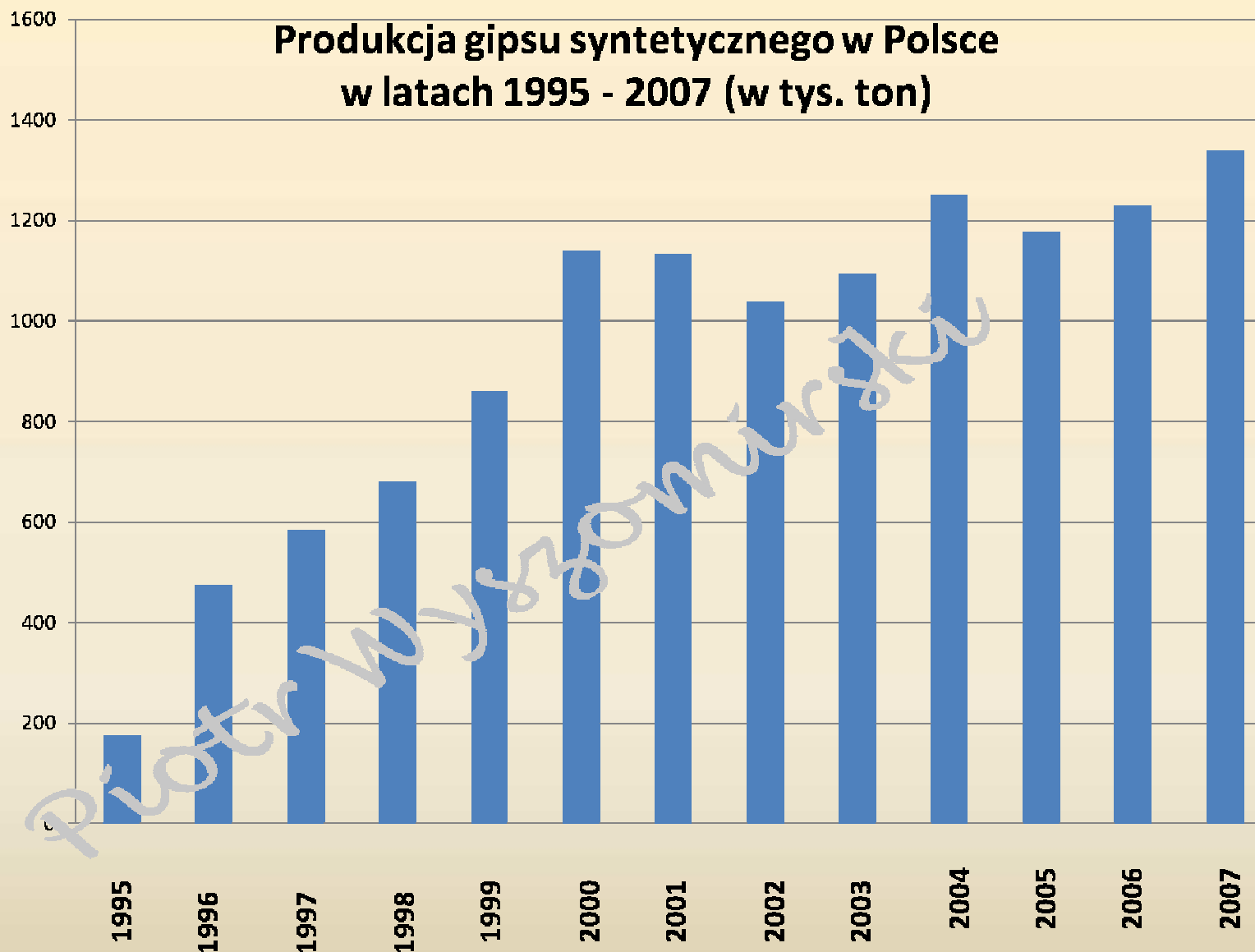


Schemat instalacji ośsiarczania spalin metodą mokrą wapienną

1. Chłodnia kominowa
2. Studzienka absorbera
3. Poziomy zraszania
4. Odkraplacz
5. Wentylator wspomagający spalin
6. Wentylator powietrza natleniającego
7. Silos sorbentu

8. Zbiornik zawiesiny kamienia wapiennego
9. Hydrocyklon zawiesiny gipsu
10. Filtr taśmowy
11. Zbiornik filtratu
12. Oczyszczalnia ścieków
13. Zbiornik wody obiegowej

Produkcja gipsu syntetycznego w Polsce w latach 1995 - 2007 (w tys. ton)



Najważniejsi producenci gipsów syntetycznych w Polsce:

- PGE Elektrownia Bełchatów S.A.,
- PGE Elektrownia Opole S.A.,
- Południowy Koncern Energetyczny S.A.
(Elektrownia Jaworzno III, Elektrownia Łaziska),
- Zespół Elektrowni Pątnów-Adamów-Konin S.A.,
- Elektrownia Połaniec S.A.,
- Elektrownia Dolna Odra,
- Elektrownia Koźienice S.A.

Desulfogipsy są wykorzystywane do produkcji:

- **cementu,**
- **spoiw i suchych mieszanek gipsowych,**
- **płyt gipsowo-kartonowych.**

Fosfogipsy

Fosfogips jest mineralnym surowcem odpadowym z procesu produkcji kwasu ortofosforowego H_3PO_4 . W procesie tym główny składnik fosforytów i koncentratów apatytowych, tj. apatyt $Ca_5(PO_4)_3(F,OH,Cl)$ poddawany jest reakcji chemicznej z kwasem siarkowym, w wyniku której powstaje kwas ortofosforowy. Ubocznym produktem tej reakcji jest dwuwodny siarczan wapnia, zwany fosfogipsem.

Na każdą tonę wytworzonego kwasu fosforowego przypada około 5 ton fosfogipsu.

Możliwości pozyskiwania pierwiastków ziem rzadkich z fosfogipsów

Niektóre fosfogipsy, zwłaszcza otrzymane z koncentratów apatytowych (np. z półwyspu Kola, Rosja) są wzbogacone w pierwiastki ziem rzadkich. W Polsce fosfogipsy tego typu zalegają w ilości ponad 5 mln ton na hałdzie nieczynnych już Zakładów Chemicznych *Wizów* koło Bolesławca (Dolny Śląsk), która traktowana jest jako złóż antropogeniczne.

Stężenie pierwiastków ziem rzadkich w fosfogipsie często przekracza 0,5%. Fosfogipsy należy więc traktować jako surowiec wtórny tych, niezmiernie ważnych we współczesnych technologiach, pierwiastków.