

SUROWCE MINERALNE

Wykład 14

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 magnezjowe - MgO

Dzielimy je na trzy grupy:

- węglanowe surowce magnezowe (dolomity, magnezyty),
- krzemianowe surowce magnezowe (m.in. surowce oliwinowe, dunity, talk, serpentynity),
- chlorkowe surowce magnezowe.

Surowce dolomitowe

Minerał **dolomit** - bezwodny węglan podwójny $\text{CaMg}[\text{CO}_3]_2$

z grupy izomorficznej dolomit $\text{CaMg}[\text{CO}_3]_2$ - ankeryt $\text{CaFe}[\text{CO}_3]_2$ - kutnahoryt $\text{CaMn}[\text{CO}_3]_2$

teoretycznie zawiera: 21,86% MgO, 30,41% CaO, **47,73% CO_2**

dysocjacji termicznej ulega dwuetapowo: 1. $700-750^\circ\text{C}$ $\text{CaMg}[\text{CO}_3]_2 \rightarrow \text{MgO} \cdot \text{CaCO}_3 + \text{CO}_2$

2. $900-950^\circ\text{C}$ $\text{MgO} \cdot \text{CaCO}_3 \rightarrow \text{MgO} \cdot \text{CaO} + \text{CO}_2$

Skąły dolomitowe - także zwane dolomitami, składają się niemal wyłącznie z minerału dolomitu

przy większych domieszkach kalcytu CaCO_3 - dolomity wapniste (5-25% CaCO_3) i wapienne wapniste (25-50%)

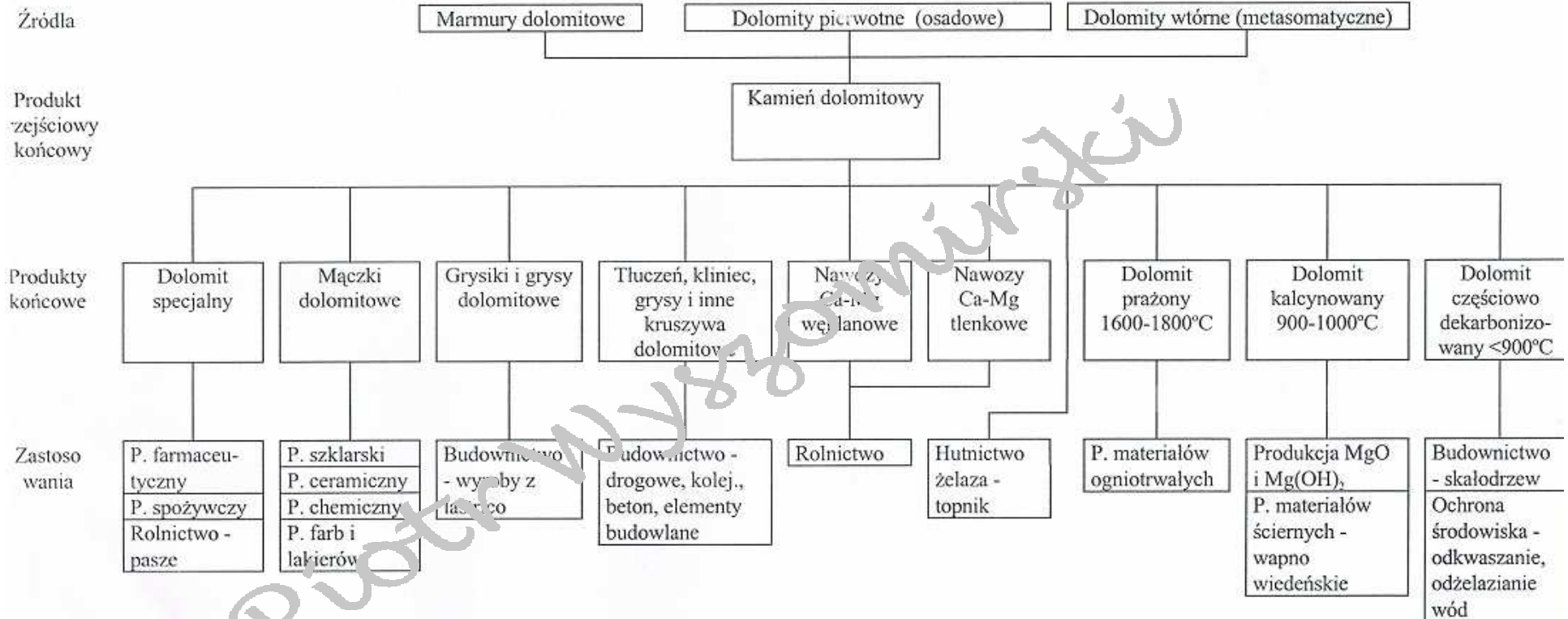
znane też odmiany ankerytowe: $\text{Ca}(\text{Mg}, \text{Fe})[\text{CO}_3]_2$

Genetyczne typy skał dolomitowych: 1. dolomity pierwotne (osadowe) - serie o jednostajnym wykształceniu

2. dolomity wtórne (metasomatyczne) - często o zmiennym wykształceniu i zawartości dolomitu i kalcytu

3. marmury dolomitowe - produkt przekrystalizowania dolomitów w warunkach wysokiej temperatury i ciśnienia

Źródła, rodzaje i zastosowania surowców dolomitowych



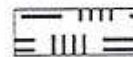
Skład chemiczny surowców dolomitowych dla przemysłu szklarskiego

- Do wytwarzania szkła najwyższej jakości (np. szkła kineskopowego) używane są importowane – głównie z Węgier i Słowacji – mączki dolomitowe o zawartości Fe_2O_3 rzędu setnych części procenta.
- Dolomity o takiej czystości nie występują w Polsce. Z krajowych źródeł (Cłdrzychowice, Rędziny) otrzymuje się jedynie mączki dolomitowe o zawartości Fe_2O_3 rzędu dziesiątych części procenta.

Żelazo występuje w surowcach dolomitowych w formie własnych minerałów tlenkowych (hematyt, goethyt), w strukturze minerałów grupy serpentynu $(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})_6[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$, jak również może stanowić domieszkę izomorficzną w minerale dolomicie $\text{CaMg}[\text{CO}_3]_2$, podstawiając w nim jon Mg^{2+} .

Pozycja stratygraficzna krajowych złóż dolomitu i kierunki wykorzystania (Nieć 2000)

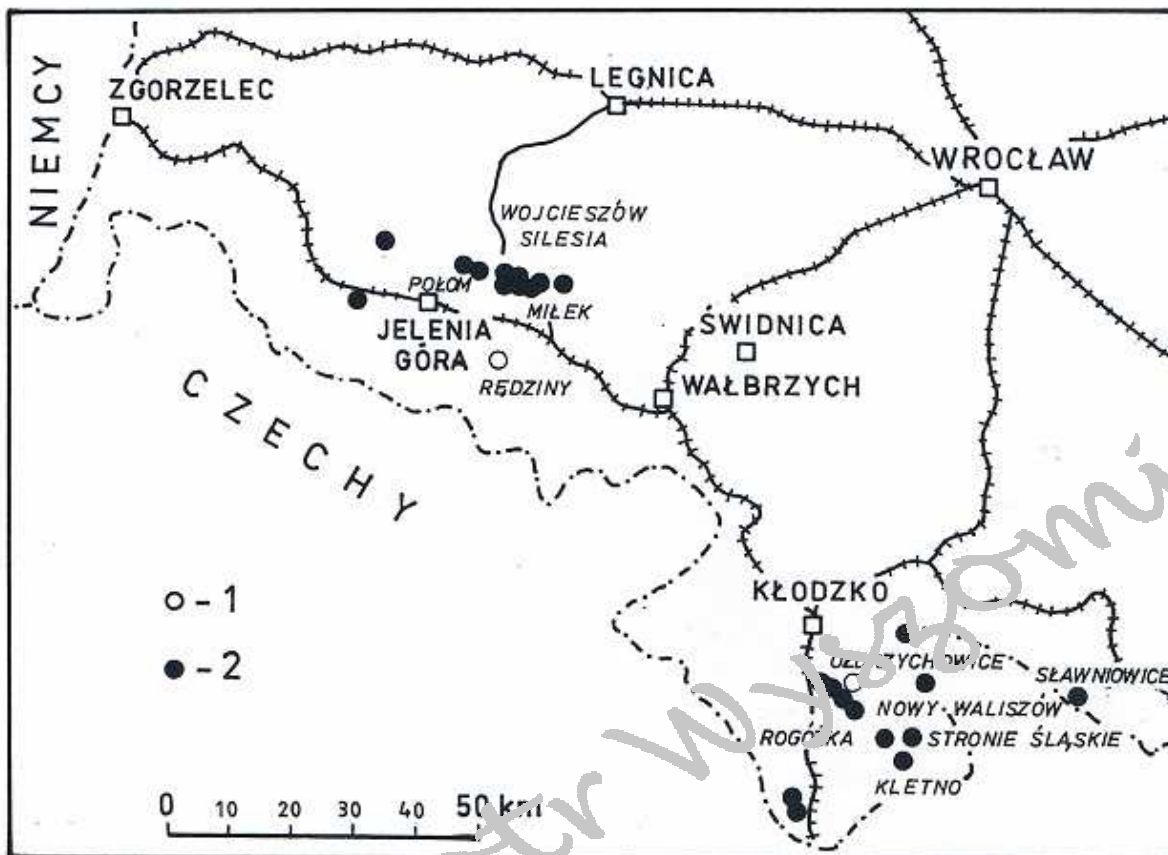
		Dolomity przemysłowe	Produkcja kruszywa	Nawozy	Obszary występowania
Czwartorzęd					
Trzeciorzęd	neogen				
	paleogen				
Kreda	górna				
	dolna				
Jura	górna				Kujawy
	środkowa				
	dolna				
Trias	górnny	=====	=====	=====	
	środkowy	== == == ==	== == == ==	== ==	Góry Śląsk
	dolny				
Prem	górnny				
	dolny				
Karbon	górnny				
	dolny				
Devon	górnny				
	środkowy		== == == ==	== ==	Góry Świętokrzyskie, obrzeżenie GZW
	dolny				
Sylur					
Ordowik					
Kambr					Góry Kaczawskie
Prekambr		== ==	== ==		Oldrzychowice, Rędziny



— znaczenie podstawowe



— znaczenie podrzędne



Występowanie dolomitów dolnośląskich na tle innych kopalin węglanowych tego regionu (wg S.Kozłowskiego 1986; szkic nieco zmodyfikowany).

1 – dolomity, 2 - wapień krystaliczne, marmury kalcytowe, wapień dolomitowe

Najbardziej czyste odmiany dolomitów są stosowane do produkcji mączek dla przemysłu szklarskiego. Należą do nich dolomity z Ołdrzychowic i Rędzin.

Dolomity z Ołdrzychowic



Śnieżnobiała odmiana dolomitów z Ołdrzychowic zawiera 21,80% MgO i 30,65%CaO (w teoretycznie czystym dolomicie wartości te wynoszą odpowiednio 21,86% i 30,41%) oraz śladowe jedynie ilości Fe_2O_3 (0,09%) i SiO_2 (0,23%).

Dolomity z Rędzin



Jakość kopaliny jest zróżnicowana, co rzutuje na różne kierunki jej wykorzystania.



Kopalina ze złoża Rędziny o najwyższej jakości była stosowana do produkcji mączki dolomitowej M 0,50 (gatunek ekstra).

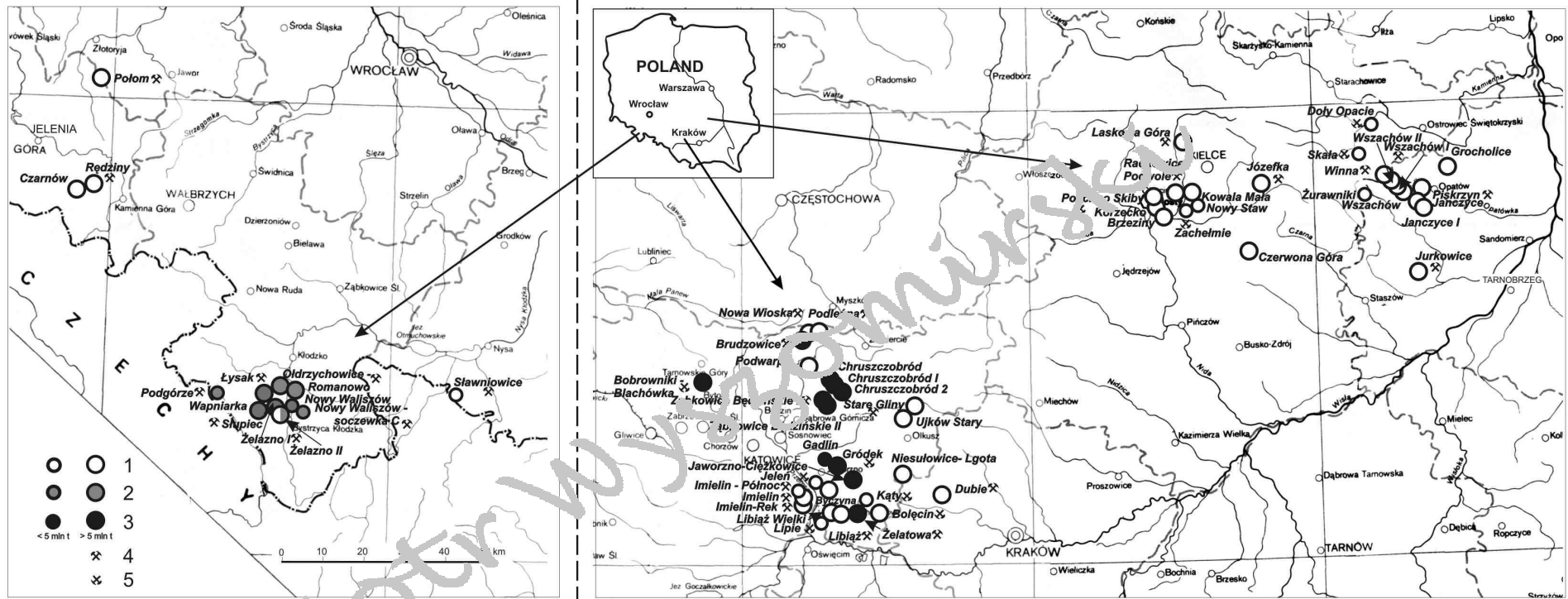
CaMg(CO₃)₂	> 97% wag.
MgO	19 – 23
CaO	29 – 32
Fe₂O₃	< 0,05

Skład chemiczny surowców dolomitowych dla przemysłu szklarskiego

Źródło: fragment normy BN-80/6714-17

Gatunek	Zawartość składników [% mas.]		
	MgO	Fe ₂ O ₃ [maks.]	MgCO ₃ +CaCO ₃ [min.]
1 i 1S	19–23	0,2	97
2 i 2S	19–23	0,4	95

Dolomity dla przemysłu materiałów ogniotrwałych



Krajowe złoża dolomitów ze szczególnym uwzględnieniem potrzeb przemysłu materiałów ogniotrwałych
1 – dolomity, 2 – marmury dolomitowe, 3 – dolomity hutnicze,
4 – złoża eksploatowane, 5 – złoża zaniechane

Złoże Brudzowice (region śląsko-krakowski)



Dolomit surowy (kamień dolomitowy) dla hutnictwa i przemysłu materiałów ogniotrwałych wg normy BN-86/6761-16

Wymagania (%)	Gatunek					
	DM1	DM2	DK	DW1	DW2	DWH
MgO (min.)	17,5	16,0	19,0	16,0	16,0	17,0
SiO ₂ (maks.)	2,0	2,8	1,0	3,0	3,0	1,8
Al ₂ O ₃ (maks.)	0,5	1,0	0,7	-	-	-
Fe ₂ O ₃ (maks.)	3,0	6,0	1,3	-	-	-
Zn (maks.)	-	-	-	0,2	0,4	0,1
Gatunek	Uziarnienie		Wymiary ziarn (mm)			
DM1, DM2, DK, DW1, DW2	I		30-80			
DM2, DW1, DW2	II		30-140			
DW1, DW2, DWH	III		10-30			
DWH	IV		10-70			

W procesie prażenia dolomitów powstają wysokoogniotrwałe fazy: MgO ($T_t=2840^\circ\text{C}$) i CaO ($T_t=2570^\circ\text{C}$) co decyduje o stosowaniu tych surowców m.in. do produkcji dolomitowych materiałów ogniotrwałych.

**Dolomit prażony spieczony dla przemysłu materiałów ogniotrwałych
wg normy BN-75/6761-13**

Wymagania (%)	Gatunek		
	DMS1	DMS2	DKS
Strata prażenia (maks.)	2,5	2,5	1,0
MgO (min.)	30,0	27,0	34,0
SiO ₂ (maks.)	3,5	5,3	2,5
Al ₂ O ₃ +Fe ₂ O ₃ (maks.)	7,0	12,0	4,5
Fe ₂ O ₃ (maks.)	6,0	10,5	3,5
Gęstość pozorną (g/cm ³ , min.)	-	-	2,90
Porowatość zwarta (maks.)	-	-	10,0

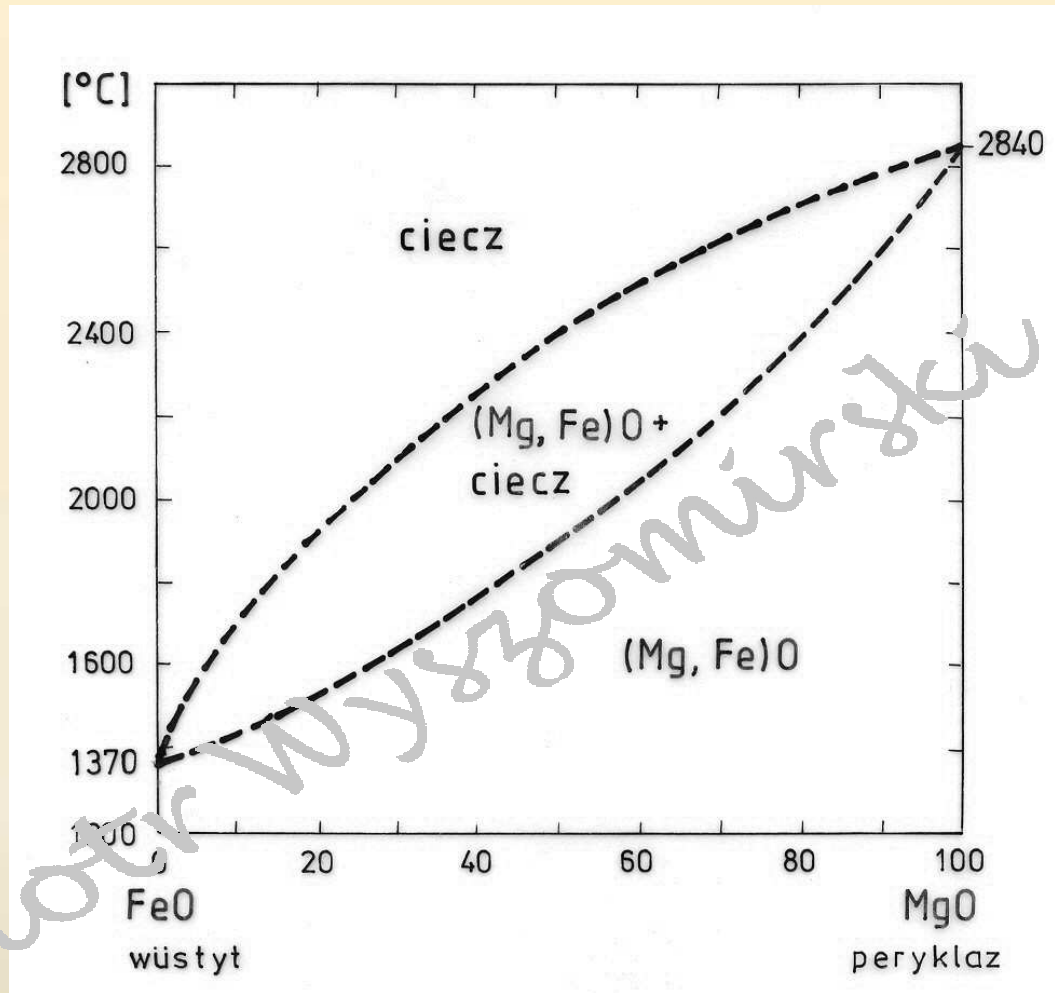
Dolomity przydatne dla przemysłu materiałów ogniotrwałych są eksploatowane głównie w regionie śląsko-krakowskim (przede wszystkim ze złoża Brudzowice).

Spiekanie dolomitu prażonego przeciwdziała jego hydratacji na którą szczególnie wrażliwy jest CaO i – w mniejszym stopniu – MgO. Obecność wodorotlenków wapnia i magnezu dyskwalifikuje bowiem ten półprodukt w procesie wytwarzania dolomitowych materiałów ogniotrwałych.

- **Najwyższej jakości gatunek DK zawierający min.19% MgO, maks. 1,0% SiO₂, i maks. 1,3 Fe₂O₃, używany jest do produkcji najwyższej jakości dolomitu prażonego w gatunku DKS. Produkowane są z niego formowane wyroby dolomitowe.**
- **Gatunki DM1 i DM2 zawierające odpowiednio min. 17,5 i 16% MgO, maks. 2,0 i 2,8% SiO₂ oraz maks. 3,0 i 6,5% Fe₂O₃, używane są do produkcji dolomitu prażonego w gatunku DMS1 i DMS2. Są one wykorzystywane jako składnik mas dolomitowych do budowy oraz konserwacji pieców martenowskich i elektrycznych.**

Magnezyty

- Głównym składnikiem jest minerał magnezyt MgCO_3 .
- Stosowane są głównie do produkcji zasadowych materiałów ogniotrwałych po uprzedniej kalcynacji surowca i spieczeniu kalcynatu w temperaturze znacznie przekraczającej 1000°C .
- Głównym składnikiem fazowym otrzymanych w ten sposób magnezytów prażonych (inaczej: klinkierów magnezytowych) jest peryklaz MgO ($T_t=2840^\circ\text{C}$).
- Szkodliwa jest w nich obecność niskotopliwych faz krzemianowych takich jak: monticellit $\text{CaMg}[\text{SiO}_4]$ ($T_t=1498^\circ\text{C}$) i merwinit $\text{Ca}_3\text{Mg}[\text{SiO}_4]_2$ ($T_t=1575^\circ\text{C}$).



Roztwór stały peryklaz MgO – wüstyt FeO.

Wyróżnia się dwie główne odmiany magnezytów surowych:

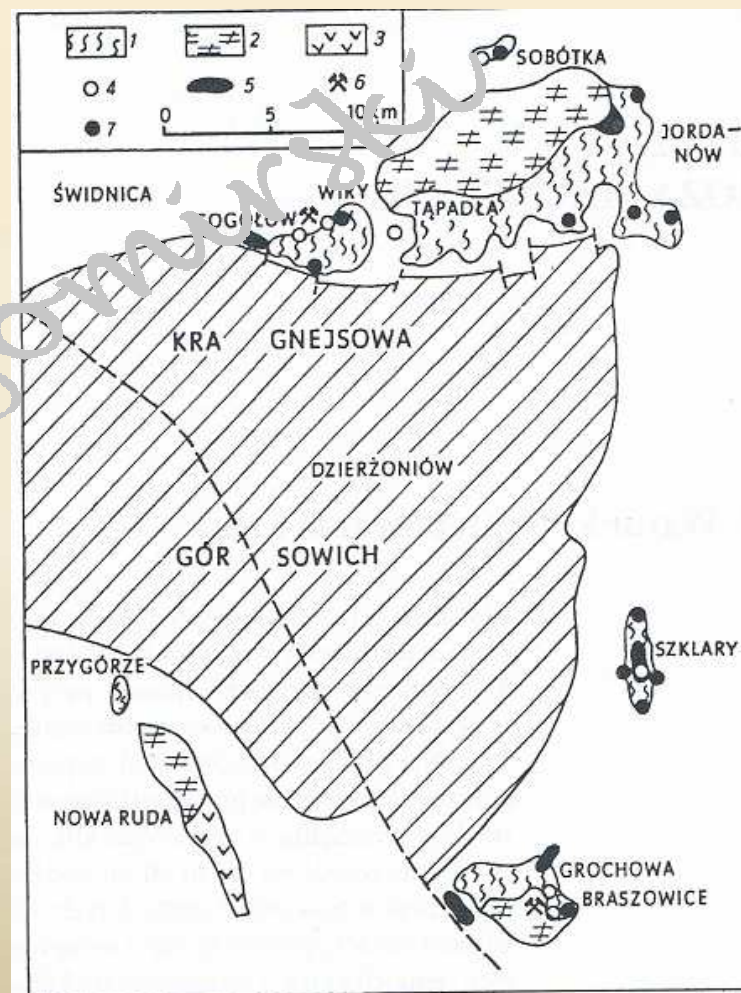
- **Magnezyty krystaliczne, powstałe w wyniku metasomatycznego przeobrażenia dolomitów $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ pod wpływem roztworów wodnych zasobnych w jon Mg^{2+} . Występują w zdecydowanej przewadze (93% światowych zasobów).**
- **Magnezyty zbite (skrytokrystaliczne) powstałe w procesie metasomatycznego przeobrażenia serpentynitów, tj. skał zawierających minerały grupy serpentynu $\text{Mg}_6[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$. Reprezentują 7% światowych zasobów.**

Krajami o największych zasobach magnezytu są: Chiny, Korea Północna i Rosja (łącznie 70%), a także Słowacja (10%), Brazylia (7%) i Australia (5%). Pozostałe kraje świata dysponują łącznie 8% zasobów.

Polska nie dysponuje złożami magnezytów krystalicznych, które są najbardziej cenione w przemyśle materiałów ogniotrwałych. Na Dolnym Śląsku występują tylko magnezyty zbite, które aktualnie są eksploatowane ze złoża Braszowice.

Występowanie magnezytów w masywach serpentynitowych na Dolnym Śląsku (wg R. Osiki i Z. Gajewskiego 1979)

1 — serpentynity, 2 — gabra, 3 — diabazy, 4 — udokumentowane złoża magnezytu, 5 — obszary perspektywiczne dla występowania magnezytu, 6 — kopanie magnezytów, 7 — kamieniołomy serpentynitów

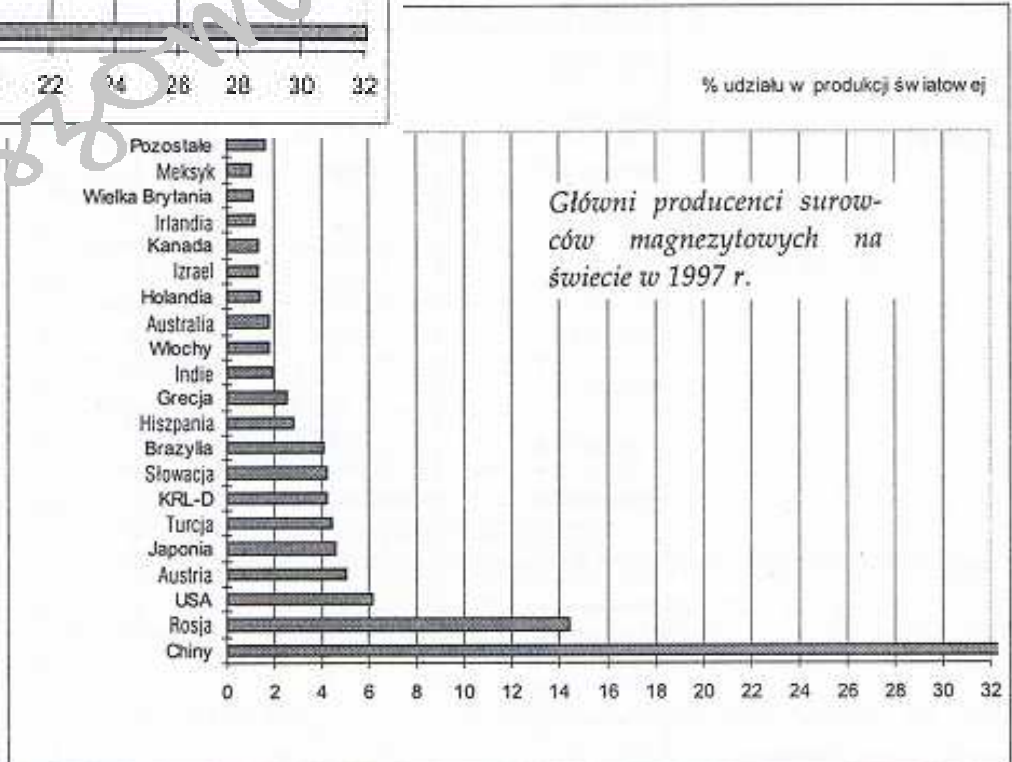
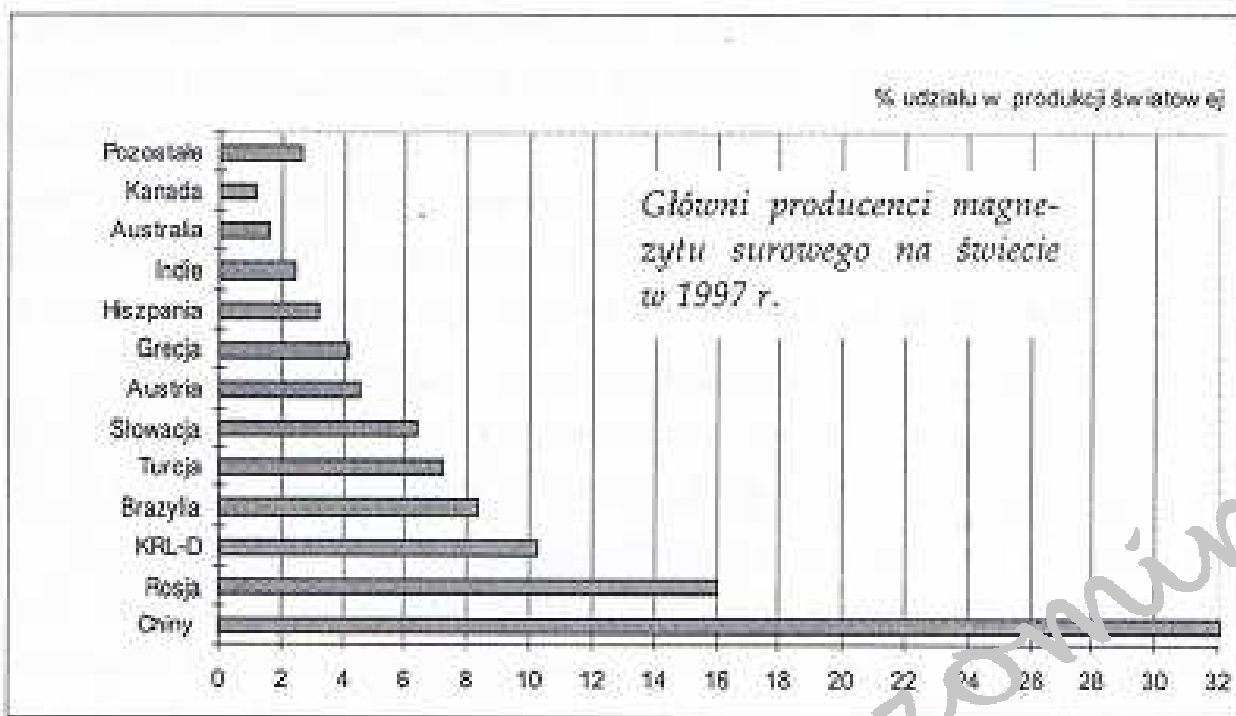


Autor: prof. dr hab. inż. Piotr Wyszomirski

Magnezyty, w formie prązonej, są importowane ze Słowacji (kopalnie i zakłady przeróbcze; Košice i okolice) oraz z Chin i Brazylii.



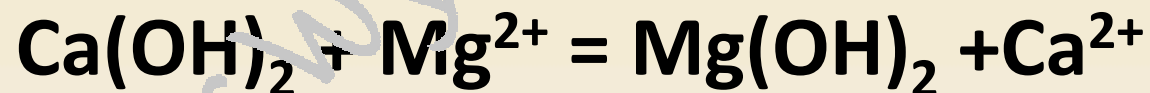
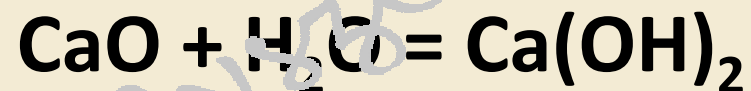
Na Słowacji magnezyty są eksploatowane m.in. w kopalni podziemnej w Lubeniku.



Poza tym Polska jest importerem magnezji prażonej, otrzymywanej z wody morskiej i solanek. Surowiec ten jest sprowadzany z Irlandii, Holandii i Izraela.

	Zawartość (%)					gęstość(g/cm ³)
	MgO	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	
Klinkier otrzymany z wodorotlenku magnezu	96.66	0.70	0.42	0.57	0.70	3.36-4.44
Premier LCZ	97.0	2.1	0.25	0.07	0.20	3.43
Cogema BHD-45	97.3	1.9	0.45	0.15	0.10	3.46
Nedmag HD	98.5	0.69	0.13	0.06	0.48	3.45
QMAG Extra	96.6	2.30	0.70	0.10	0.10	3.41
Premier SKLS	97.2	2.1	0.23	0.07	0.20	3.43

W produkcji magnezi MgO z wody morskiej i solanek wykorzystywane są n/w reakcje chemiczne:



Wysoki i ciągle rosnący koszt surowców do produkcji zasadowych wyrobów ogniotrwałych powoduje, że coraz częściej do ich wytwarzania wykorzystywane są surowce wtórne z recyklingu. Są nimi złomy ogniotrwałe pochodzące z rozbiórki niektórych urządzeń stalowniczych (np. konwertory tlenowe, kadzie stalownicze). Przed wykorzystaniem złomy te są poddawane odpowiedniej segregacji i oczyszczeniu.

Dolnośląskie magnezyty zbite są wykorzystywane dla następujących celów:

- produkcja niektórych materiałów budowlanych (*cement Sorela*) z magnezytu kaustycznego, który otrzymuje się poniżej 1000°C,
- wytwarzanie nawozów magnezowych,
- produkcja materiałów ściernych.



Kopalnia magnezytu zbitego
Braszowice (Dolny Śląsk).
Stan z 2005 r.