

# **SUROWCE I RECYKLING**

## **Wykład 14**

# 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  $\text{CaFe}[\text{CO}_3]_2$  - kutnaohoryt  $\text{CaMn}[\text{CO}_3]_2$

teoretycznie zawiera: 21,86% MgO, 30,41% CaO, **47,73%  $\text{CO}_2$**

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  $\text{CaCO}_3$  - dolomity wapniste (5-25%  $\text{CaCO}_3$ ) i wapienne wapniste (25-50%)

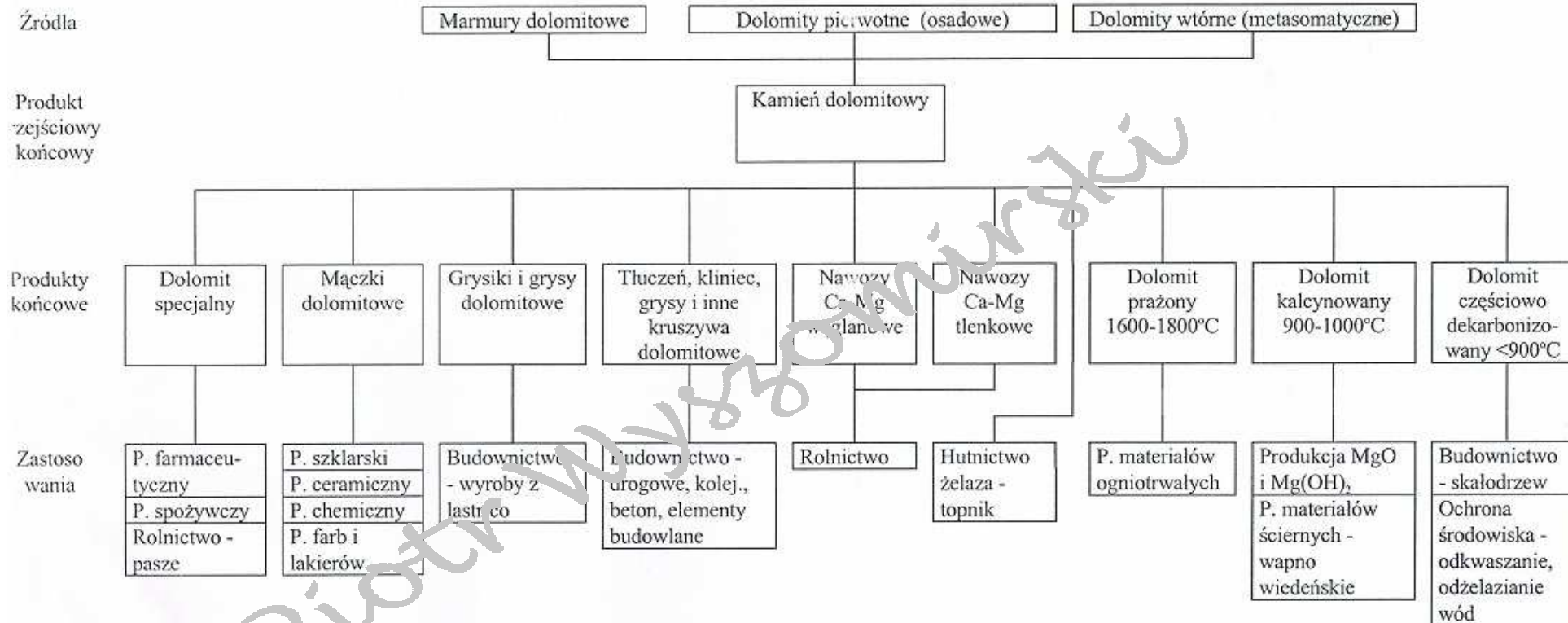
znane też odmiany ankerytowe:  $\text{Ca}(\text{Mg}, \text{Fe})[\text{CO}_3]_2$

**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 przekształcenia dolomitów w warunkach wysokiej temperatury i ciśnienia

# Źródła, rodzaje i zastosowania surowców dolomitowych



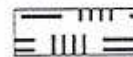
# Skład chemiczny surowców dolomitowych dla przemysłu szklarskiego

- Do wytwarzania szkła najwyższej jakości (np. szkła kineskopowego) używane są importowane – głównie z Węgier i Słowacji – mączki dolomitowe o zawartości  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  rzędu setnych części procenta.
- Dolomity o takiej czystości nie występują w Polsce. Z krajowych źródeł (Odrzychowice, Rędziny) otrzymuje się jedynie mączki dolomitowe o zawartości  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  rzędu dziesiątych części procenta.

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

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

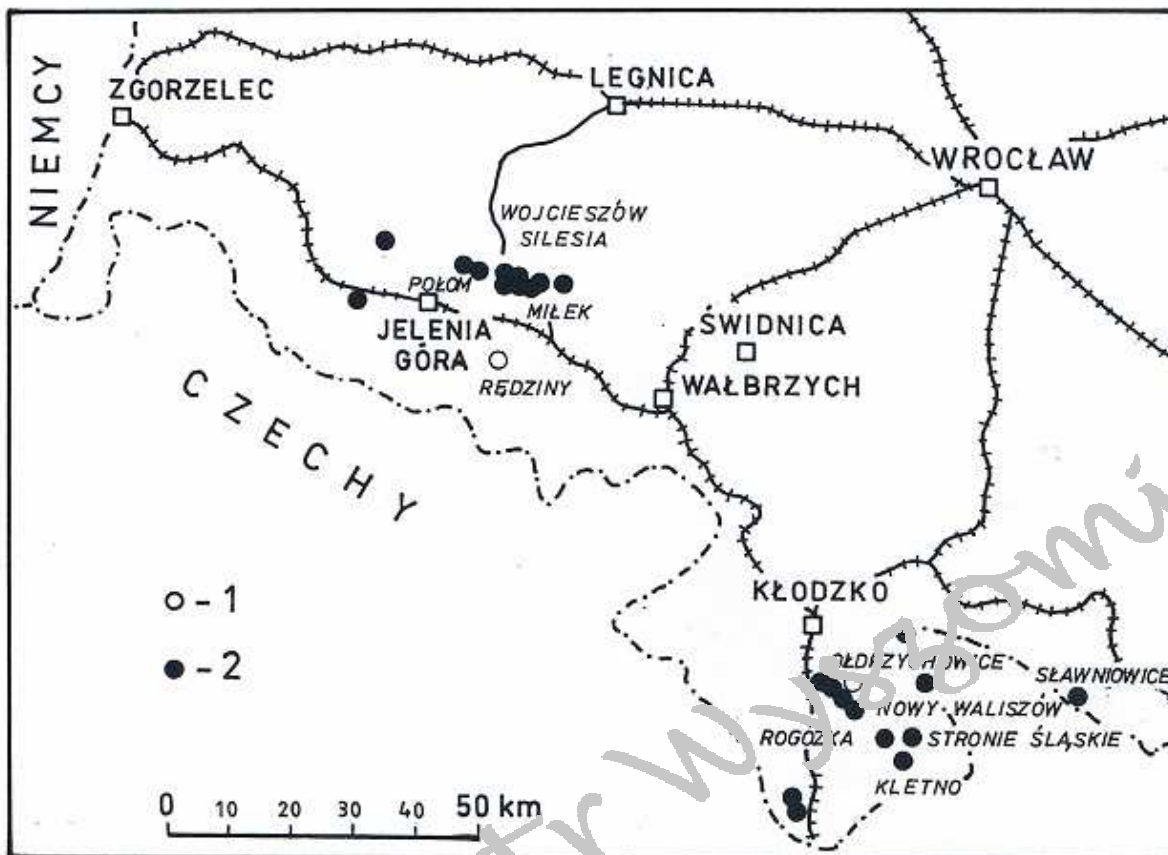
		Dolomity przemysłowe	Produkcja kruszywa	Nawozy	Obszary występowania
Czwartorzęd					
Trzeciorzęd	neogen				
	paleogen				
Kreda	górna				
	dolna				
Jura	górna				Kujawy
	środkowa				
	dolna				
Trias	górnny	=====	=====	=====	
	środkowy	==     ==     ==     ==	==     ==     ==     ==	==     ==	Góry Śląsk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



— znaczenie podstawowe



— znaczenie podrzędne



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

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

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



# Dolomity z Ołdrzychowic



**Najczystsza odmiana dolomitów z Ołdrzychowic jest wykorzystywana do produkcji mączki przeznaczonej dla przemysłu szklarskiego**

# 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).**

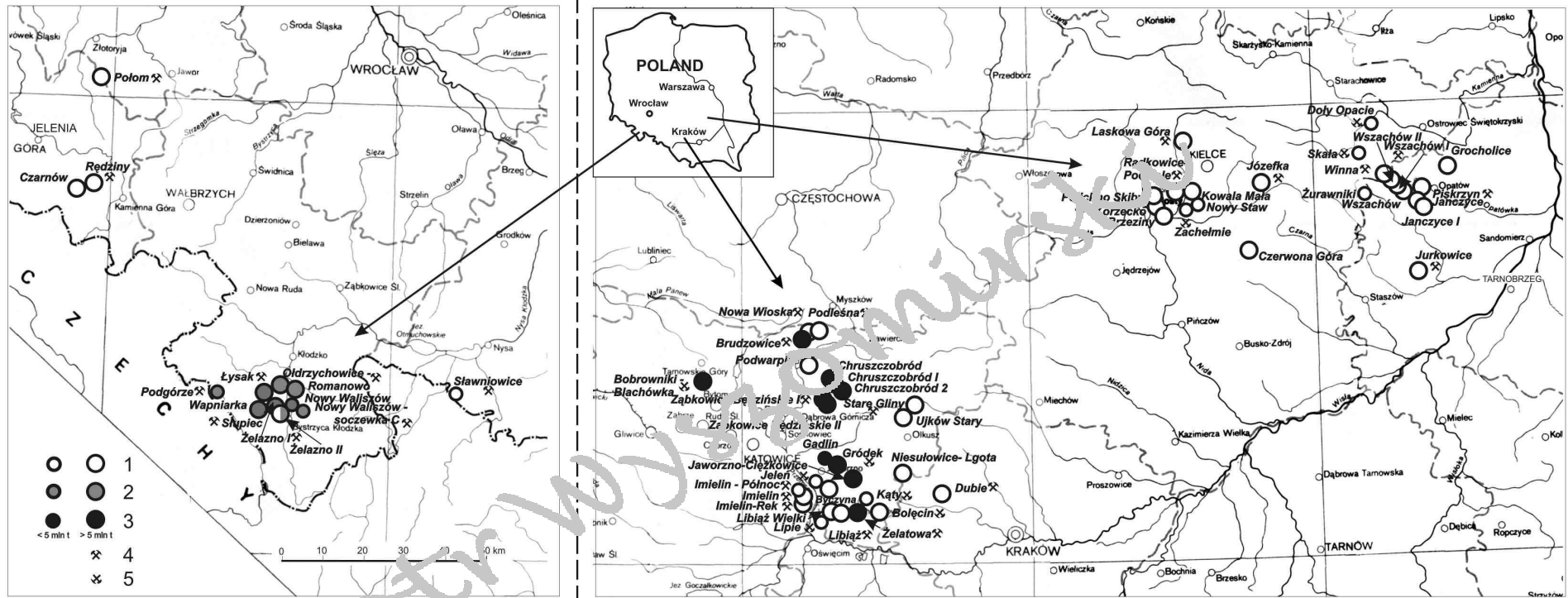
<b>CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub></b>	<b>&gt; 97% wag.</b>
<b>MgO</b>	<b>19 – 23</b>
<b>CaO</b>	<b>29 – 32</b>
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>&lt; 0,05</b>

Skład chemiczny surowców dolomitowych dla przemysłu szklarskiego

Źródło: fragment normy BN-80/6714-17

Gatunek	Zawartość składników [% mas.]		
	MgO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [maks.]	MgCO <sub>3</sub> +CaCO <sub>3</sub> [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 triasowy o barwie kremowej wykorzystywany jest od wielu lat w przemyśle materiałów ogniotrwałych

Dolomit dewoński jest skałą makroskopowo ciemniejszą, barwy szarej. Aktualnie prowadzone są próby wykorzystania tego surowca do produkcji materiałów ogniotrwałych.

**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 <sub>2</sub> (maks.)	2,0	2,8	1,0	3,0	3,0	1,8
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (maks.)	0,5	1,0	0,5	-	-	-
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (maks.)	3,0	6,5	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 <sub>2</sub> (maks.)	3,5	5,3	2,5
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (maks.)	7,0	12,0	4,5
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (maks.)	6,0	10,5	3,5
Gęstość pozorną (g/cm <sup>3</sup> , min.)	-	-	2,90
Porowatość otwarta (maks.)	-	-	10,0

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

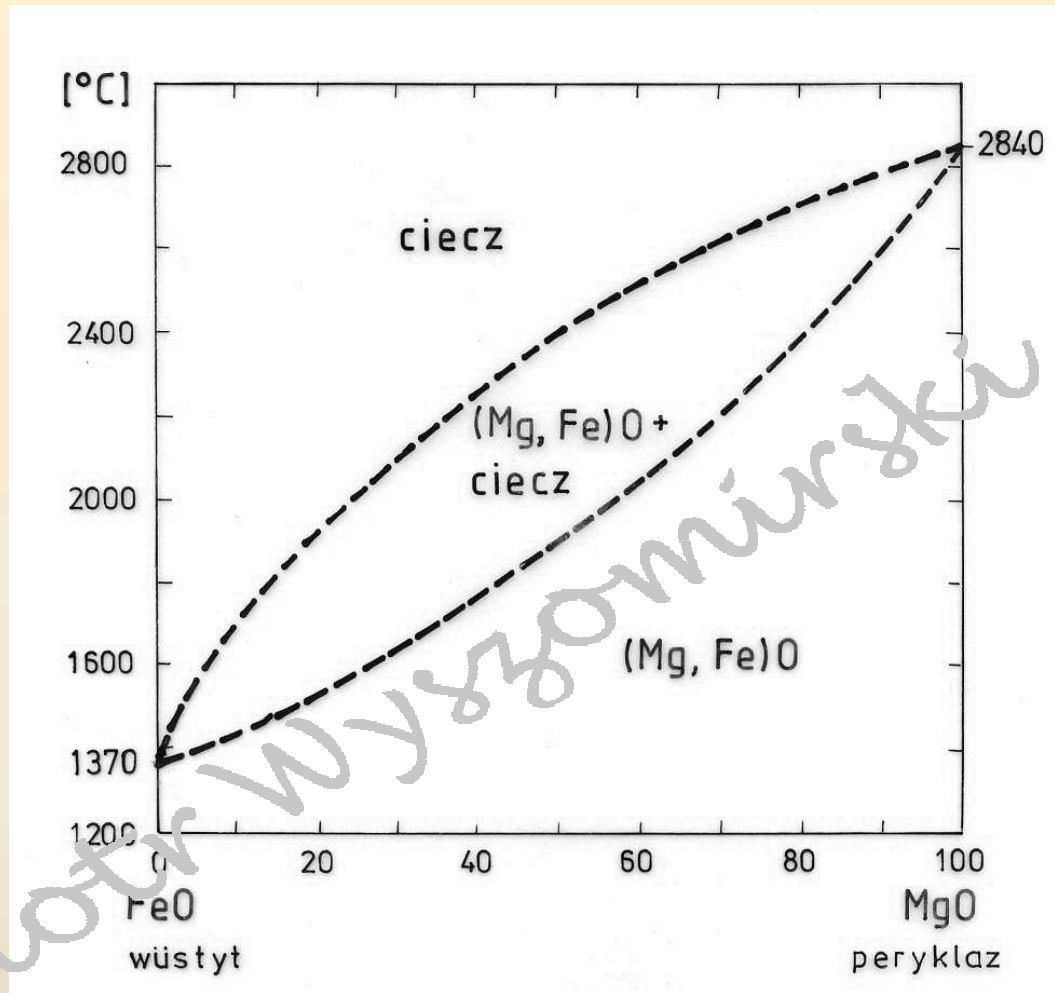
**Spiekanie dolomitu prażonego przeciwdziała jego hydratacji na którą szczególnie wrażliwy jest CaO i – w mniejszym stopniu – MgO. Obecność wodorotlenków wapnia i magnezu dyskwalifikuje bowiem ten półprodukt w procesie wytwarzania dolomitowych materiałów ogniotrwałych.**



- **Najwyższej jakości gatunek DK zawierający min.19% MgO, maks. 1,0% SiO<sub>2</sub>, i maks. 1,3 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 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% SiO<sub>2</sub> oraz maks. 3,0 i 6,5% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 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  $\text{MgCO}_3$ .
- Stosowane są głównie do produkcji zasadowych materiałów ogniotrwałych po uprzedniej kalcynacji surowca i spieczeniu kalcynatu w temperaturze znacznie przekraczającej  $1000^\circ\text{C}$ .
- Głównym składnikiem fazowym otrzymanych w ten sposób magnezytów prażonych (inaczej: klinkierów magnezytowych) jest peryklaz  $\text{MgO}$  ( $T_t=2840^\circ\text{C}$ ).
- 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.**

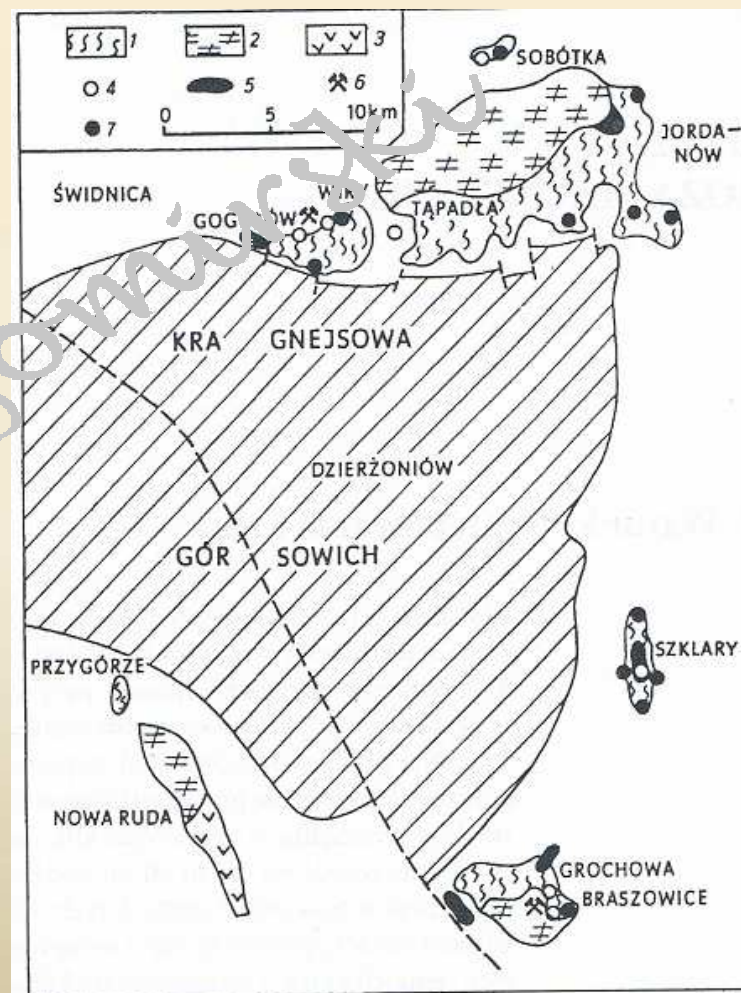
## Wyróżnia się dwie główne odmiany magnezytów surowych:

- magnezyty krystaliczne, powstałe w wyniku metasomatycznego przeobrażenia dolomitów  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  pod wpływem roztworów wodnych zasobnych w jon  $\text{Mg}^{2+}$ .
- magnezyty zbite, powstałe w procesie metasomatycznego przeobrażenia serpentynitów, tj. skał zawierających minerały grupy serpentynu  $\text{Mg}_6[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$ .

**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*

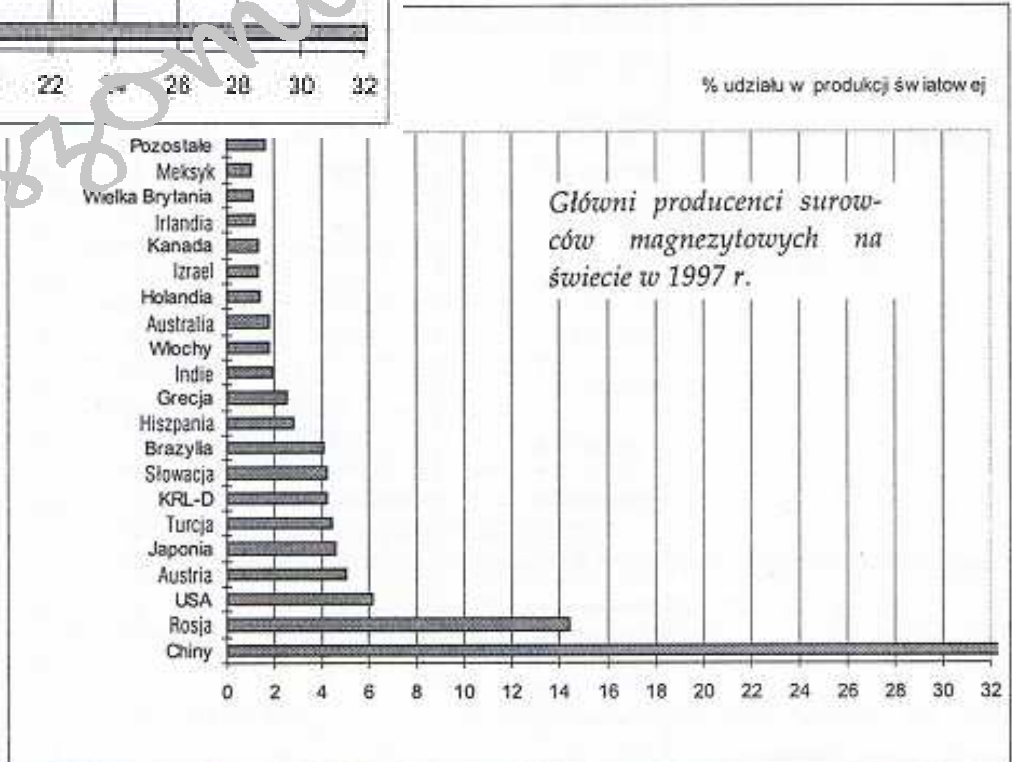
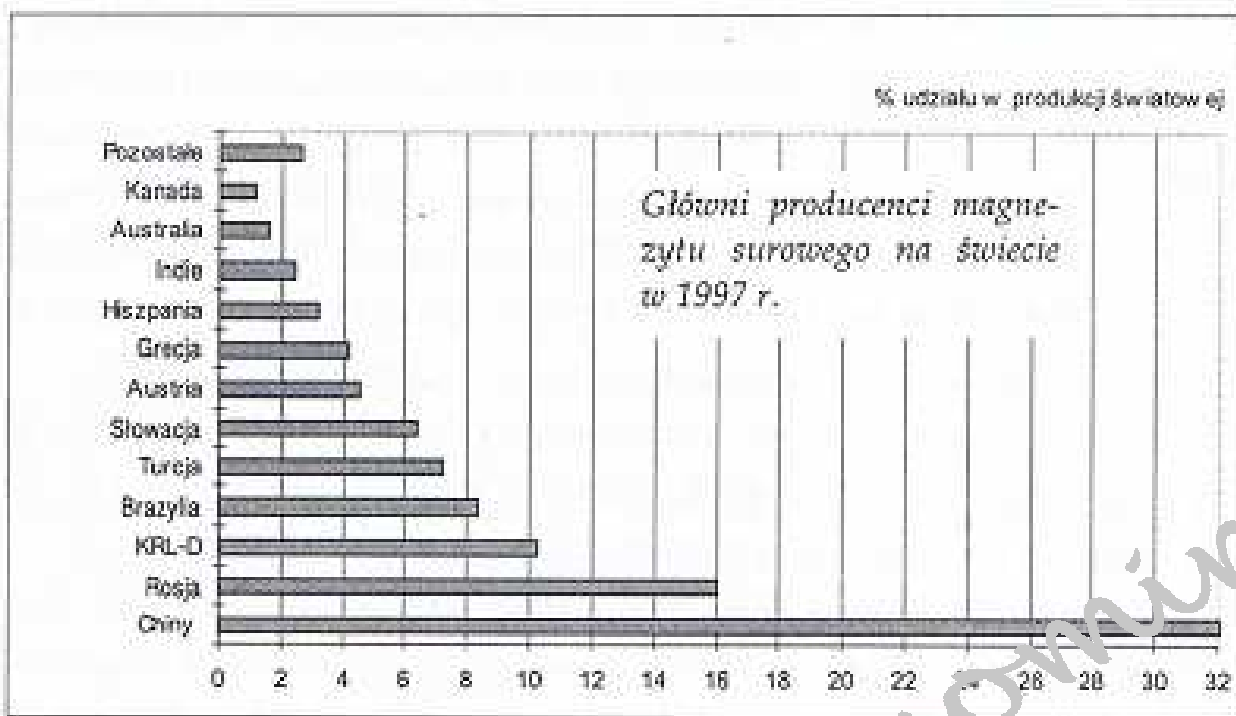


Autor: prof. dr hab. inż. Piotr Wyszomirski

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



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

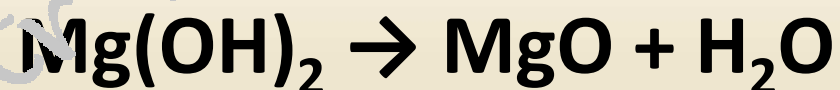
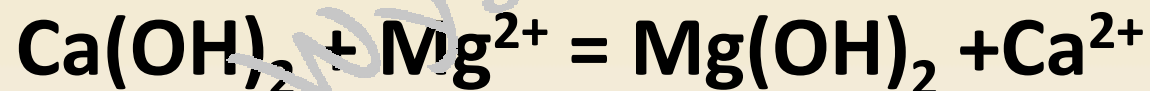
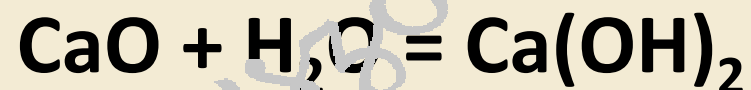


**Poza tym Polska jest importerem magnezji prażonej, otrzymywanej z wody morskiej i solanek. Surowiec ten jest sprowadzany z Irlandii, Holandii i Izraela.**

	Zawartość (%)					gęstość(g/cm <sup>3</sup> )
	MgO	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fer <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
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 110	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.

# Surowce oliwinowe

- **Najważniejszymi surowcami oliwinowymi są dunity. Zawierają one oliwiny o charakterze forsterytowym. Złoża niezmiennych dunitów są jednak rzadkie, oliwiny są bowiem nieodporne na działanie czynników klimatycznych i roztworów hydrotermalnych.**
- **W Europie duże złożo dunitu zachowanego w wyjątkowo świeżym stanie jest eksploatowane w południowo-zachodniej Norwegii (Gusdal koło Åheim).**
- **Surowiec oliwinowy jest używany głównie w hutnictwie żelaza jako modyfikator składu żużla wielkopicowego, a także w przemyśle materiałów ogniotrwałych i w odlewnictwie.**

Zachowane w świeżym stanie dunity charakteryzują się niską stratą prażenia (niekiedy nawet <0,5% mas.).

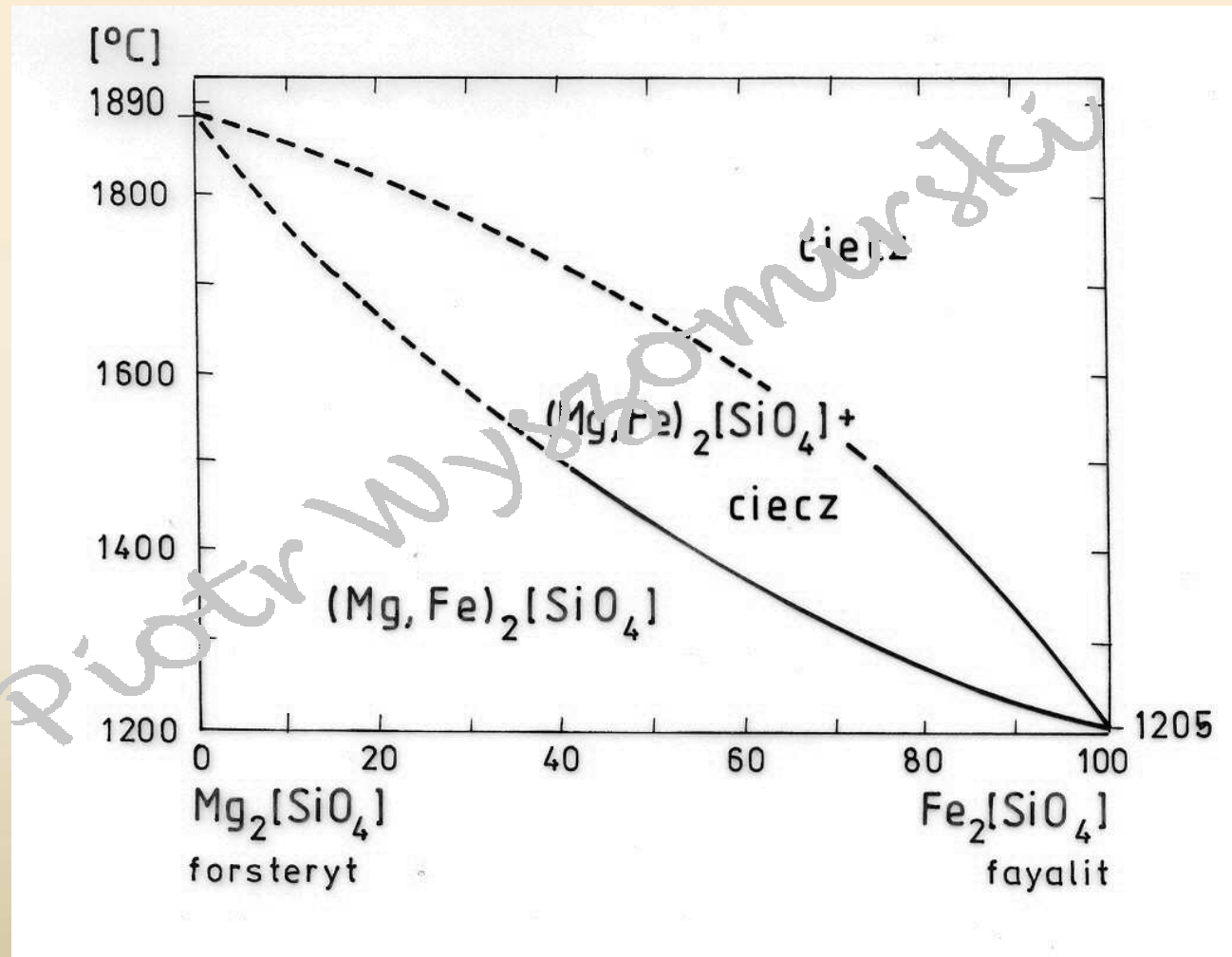
Taki surowiec jest używany do produkcji forsterytowych materiałów ogniotrwałych bez wstępnej kalcynacji.

Producent/gatunek	Zawartość [%]					
	MgO	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	strata prażenia
A/S Olivin, Aaheim standard (Norwegia)	48—50	42—43	6,5—7,3	0,5—0,8	0,05—0,1	0,7—1,5
A/S Olivin, Aaheim ogniotrwały (Norwegia)	49—51	41,5—42,5	6,5—7,0	0,4—0,5	0,05—0,1	0,2—0,5
A/S Olivin, Romsdal (Norwegia)	45—48	41—43	7,6—8,0	<1,5	<1,0	2,4
North Cape Minerals AS, Brygja (Norwegia)	46—50	41,5—43,0	7,0—8,5	<1,0	<0,5	0,8—1,2
Uplinn Corp., Green Mt. (USA)	45—48	39—42	8,0—9,0	<0,5	<0,5	0,8—1,4
Olivin Corp., Twin Sisters (USA)	45—49	39—42	8,0—9,5	<0,5	<0,5	0,5—1,0
Magnolithe GmbH, St.Stefan (Austria)	48	42	10,5			

Źródło: [Harben, Kuzvart 1996; Skillen 1995a; Raw Materials..., 1998]

Autor: prof. dr hab. inż. Piotr Wyszomirski

# Roztwór stały forsteryt - fayalit



# Talk

- Podstawowym składnikiem tego surowca jest minerał talk  $\text{Mg}_3[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2$ .
- Gorsze gatunki talku zawierają domieszkę chlorytu.
- Talk jest surowcem wielu dziedzin przemysłu. Najważniejsze z nich to: ceramika, przemysł materiałów ogniotrwałych, papierniczy, farb i lakierów, gumowy i tworzyw sztucznych, kosmetyczny.
- W przemyśle ceramicznym spełnia często rolę topnika.
- Ze względu na nieznaczną twardość stosowanie talku w ceramice do produkcji wyrobów z mas suchych przeciwdziała szybkiemu zużyciu matryc w wyniku tarcia.

**Talk nie występuje w Polsce w ilościach  
o znaczeniu gospodarczym. Jest  
importowany głównie z Austrii i Finlandii.**

Piotr Wyszomirski



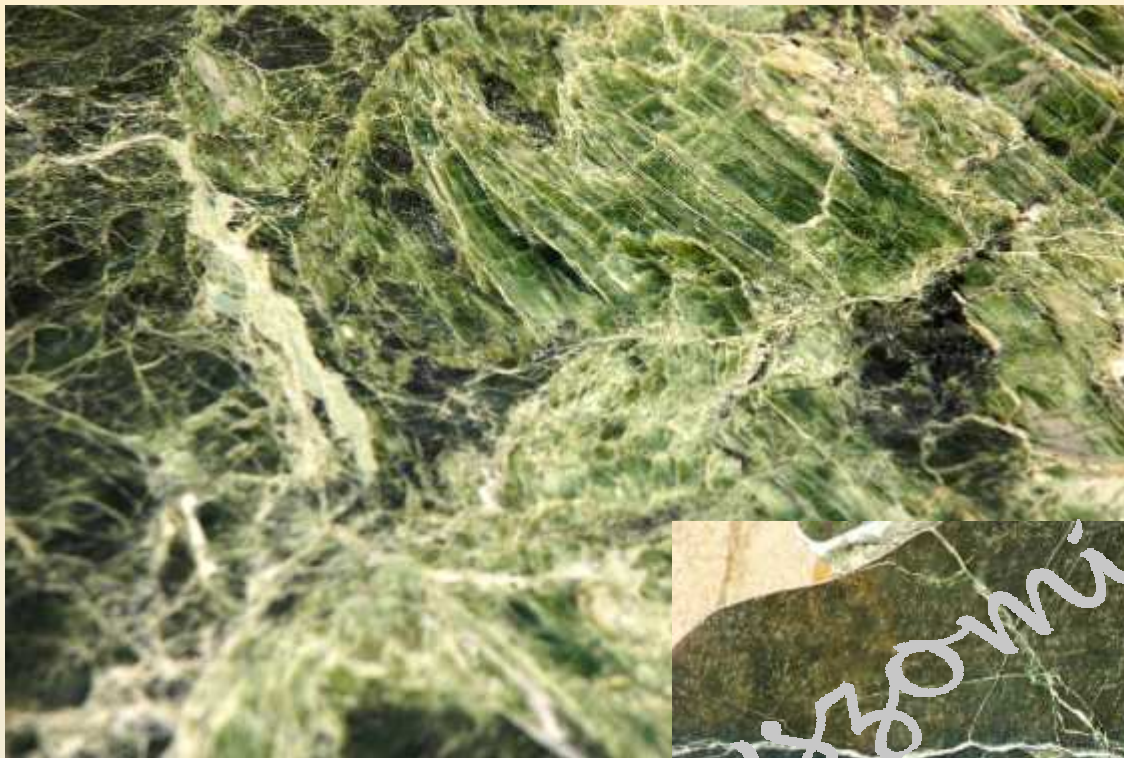
# Serpentynity

- Są one produktami przeobrażenia ultrazasadowych skał magmowych, np. dunitów i perydotytów.
- Podstawowym ich składnikiem mineralnym są minerały grupy serpentynu o ogólnym wzorze  $\text{Mg}_6[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$ .
- Są stosowane m.in. do produkcji forsterytowych materiałów ogniotrwałych. Ze względu na dużą stratę prażenia, przekraczającą nawet 12% mas., wymagają wstępnego wypalenia.
- Eksploatowane są w Nasławicach na Dolnym Śląsku.

# Kopalnia serpentynitu w Nasławicach



Autor: prof. dr hab. inż. Piotr Wyszomirski



Serpentynit z Nasławic  
w stanie surowym (a)  
i po wypolerowaniu (b).



a



b