

SUROWCE I RECYKLING

Wykład 8

WYBRANE NIEMETALICZNE SUROWCE MINERALNE

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

SUROWCE KRZEMIONKOWE

Są one reprezentowane głównie przez skały osadowe, zarówno luźne (piaski kwarcowe), jak i zwięzłe (piaskowce kwarcytowe, chalcedony itp.). Wykorzystywane są też skały pochodzenia pomagmowego, np. hydrotermalnego (kwarc żyłowy) oraz niektóre skały metamorficzne (kwarcyty, łupek kwarcytowy).

Piaski szklarskie

- **Produkowane są z piasków kwarcowych o wybitnie wysokiej zawartości SiO_2 oraz nieznacznym udziale tlenków barwiących (głównie Fe_2O_3 i TiO_2), a także innych składników (Al_2O_3 , CaO , K_2O , Na_2O).**
- **Uziarnienie piasków szklarskich mieści się w przedziale 0,1-0,5 mm, a nawet 0,1-0,315 mm (dla klasy specjalnej).**

Skład chemiczny piasków szklarskich (BN-80/6811-1)

Klasa piasku	Zawartość %						
	SiO ₂ min.	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	SO ₃	Na ₂ O + K ₂ O
	maks.						
Sp	99,5	0,006	0,02	0,15	0,1	0,01	nie normuje się
1	99,5	0,010	0,02	0,20	0,1	0,01	
1 a	99,4	0,015	0,03	0,30	0,1	0,01	
2	99,3	0,020	0,05	0,40	0,1	0,01	
3	98,5	0,030	0,08	0,80	0,2	0,02	
4	98,5	0,050	0,08	0,80	0,2	0,02	
5	97,5	0,080	0,10	0,80	0,3	0,05	
6	95,0	1,000	0,20	3,50	1,5	0,15	

Przykłady zastosowań piasków szklarskich

Klasa piasku	Zastosowanie
Sp	szkło przepuszczające promienie nadfioletowe, krzemionkowe, optyczne
1	szkło optyczne, kryształowe
2	szkło półkryształowe, stołowe bezbarwne, grubościennie
3	szkło stołowe dmuchane i prasowane; opakowania szklane bezbarwne, kształtki budowlane
4	szkło okienne, walcowane, techniczne
5	opakowania szklane walcowane
6	opakowania szklane barwne, izolatory szklane

Na szybkość topienia piasków kwarcowych wyraźny wpływ wywiera zjawisko zdefektowania ziaren kwarcu.

Defekty można podzielić na dwie grupy:

1. defekty strukturalne:

- **lokalna deformacja sieci przestrzennej,**
- **budowa mozaikowa ziaren,**

2. defekty ziaren:

- **budowa agregatowa ziaren,**
- **pęknięcia,**
- **wrostki,**
- **inkluzje ciekłe i gazowe.**

Tlenki barwiące (Fe_2O_3 , TiO_2) mogą występować jako:

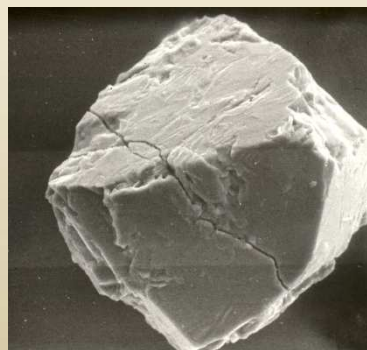
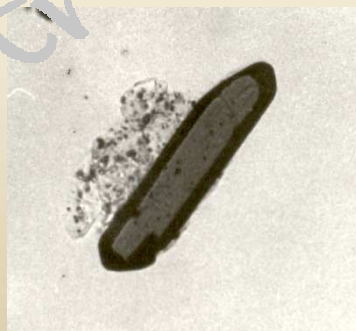
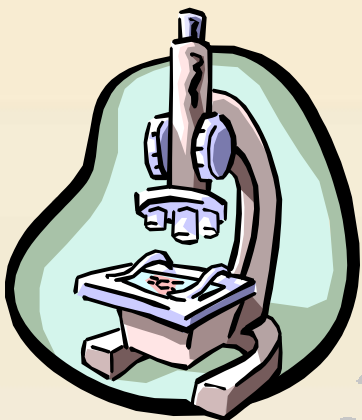
- **samodzielne ziarna tlenków i wodorotlenków żelaza o wielkości poniżej 0,06 mm,**
- **tlenki i wodorotlenki żelaza tworzące otoczki na powierzchni ziaren kwarcu lub wypełniające szczeliny spękań tych ziaren,**
- **składniki chemiczne minerałów ilastych, minerałów ciężkich,rostków innych minerałów w ziarnach kwarcu, mik i skaleni stanowiących relikty skał macierzystych.**

Minerały ciężkie

są minerałami allogenicznymi o gęstości $> 3,0 \text{ g/cm}^3$, odpornymi na transport i wietrzenie. Najczęściej występującymi w piaskach szklarskich minerałami ciężkimi są: cyrkon, rutil i pozostałe odmiany polimorficzne TiO_2 (anataz, brookit), a także staurolit, minerały grupy andaluzytu, fosforanowe minerały pierwiastków ziem rzadkich (ksenotym, monacyt), granaty, magnetyt, ilmenit, oraz - niekiedy - turmalin, biotyt, piksены i amfibole.



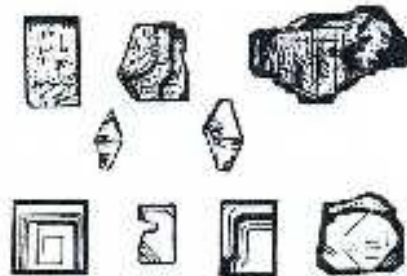
Minerały ciężkie wydzielone z piasków szklarskich są m.in. przedmiotem badań przy użyciu scanningowego mikroskopu elektronowego SEM. Ich ziarna najczęściej mają wielkość rzędu dziesiątych części mm.



Charakterystyczne kształty ziaren pospolitych minerałów ciężkich



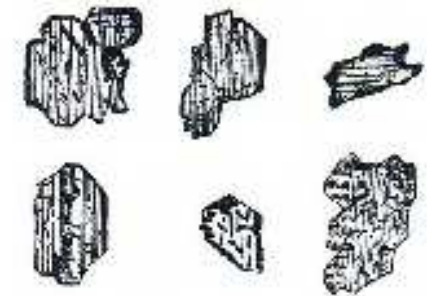
Amfibol



Anataz



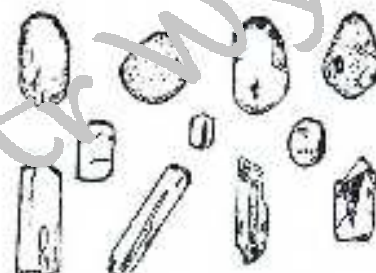
Biotyt



Brookit



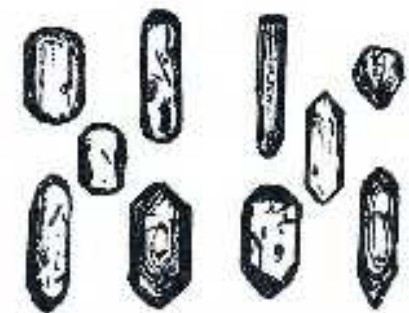
Andaluzyt



Apałyt



Chloryt



Cyrkon

Piaski szklarskie w Polsce



Uproszczona mapa występowania w Polsce piasków szklarskich (wg Niecia i Pogęby 2003; zmodyfikowana): I – obszary złóżowe w utworach kredowych (A – rejon Osiecznicy, B – Niecka Tomaszowska), II – obszary złóżowe w utworach trzeciorzędowych (C – rejon Lutynki, D – Roztocze, E – rejon tarnobrzeski, F – rejon pomorski, G – rejon Ostrzeszowa), III – ważniejsze złoża w utworach kredowych i trzeciorzędowych (1 – Koziejówka, 2 – Tereszpól, 3 – Sulechowo, 6 – Puck, 7 – Bełchatów), IV – ważniejsze złoża w utworach czwartorzędowych (4 – Ujście Noteckie, 5 – Wyszków-Mostówka).



**Kopalnia i Zakład Przeróbczy Piasków Szklarskich
„Osiecznica” (Dolny Śląsk)**

Autor: prof. dr hab. inż. Piotr Wyszomirski

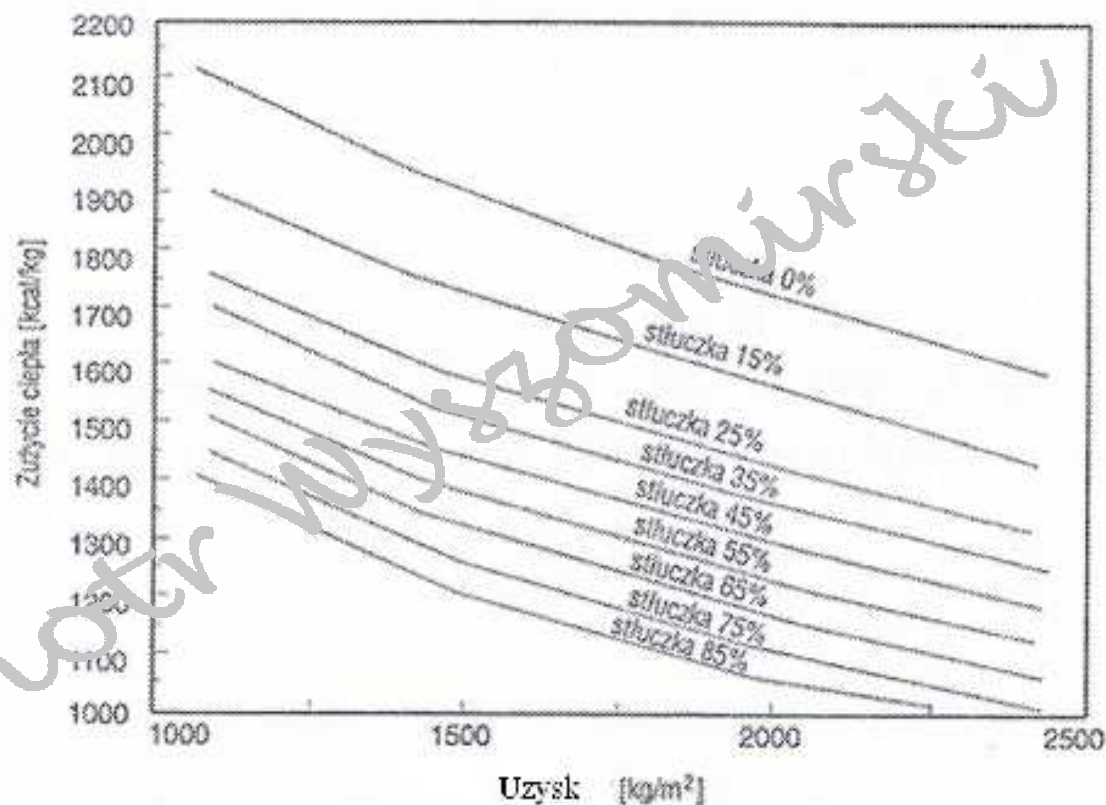


Węzeł wstępnego kruszenia piaskowca kwarcowego zlokalizowany bezpośrednio w wyrobisku kopalni „Osiecznica” (Dolny Śląsk).

Zużycie piasków szklarskich może zostać ograniczone m.in. w wyniku recyklingu opakowań szklanych. Do końca 2014 r. Polska jest zobowiązana – na podstawie dyrektyw Unii Europejskiej w 1994 r. – do zapewnienia tego recyklingu na poziomie nie mniejszym niż 60%.

Jak dotąd, koszt pozyskiwania, uzdatniania i transportu stłuczki szklanej przewyższa koszt surowców pierwotnych (tj. mineralnych i chemicznych) do produkcji szkła. Poprawa w tym zakresie nastąpi w wyniku aktualnie wprowadzanego obowiązku selektywnej zbiórki odpadów.

Stosowanie stłuczki szklanej przyczynia się też do znacznego zmniejszenia zużycia energii cieplnej w procesie topienia szkła.



Zużycie ciepła w piecu o powierzchni 100m², w zależności od wytopu masy szklanej z różnym udziałem stłuczki szklanej w wytapianej masie (Gajewski 2000).

Ważnym użytkownikiem piasków kwarcowych jest też odlewnictwo. Stosuje się w nim naturalne piaski formierskie, które mogą zawierać pokaźne innych minerałów poza kwarcem.

Podstawowe parametry piasków formierskich

Rodzaj piasku	Nazwa piasku	Klasa	Zawartość			Minimalna temperatura spiekania °C
			lepiszcza %	SiO ₂ min. %	węglanów maks. %	
Uszlachetniony Surowy	kwarcowy	1K, 2K	≤0,5	96	0,5	1400
	kwarcowy	3K, 4K	≤0,2	96	1,0	1350
O lepiszczu naturalnym	chudy	C	2 – 8	–	1,0	–
	półtłusty	P	8 – 15	–	1,0	–
	tłusty	T	15 – 25	–	–	–
	bardzo tłusty	G	25 – 35	–	–	–

Technologia wyrobów wapienno-piaskowych i betonów komórkowych stawia umiarkowane wymagania, które spełnia wiele piasków pospolicie występujących w Polsce.

Piaski do produkcji wyrobów wapienno-piaskowych i betonów komórkowych

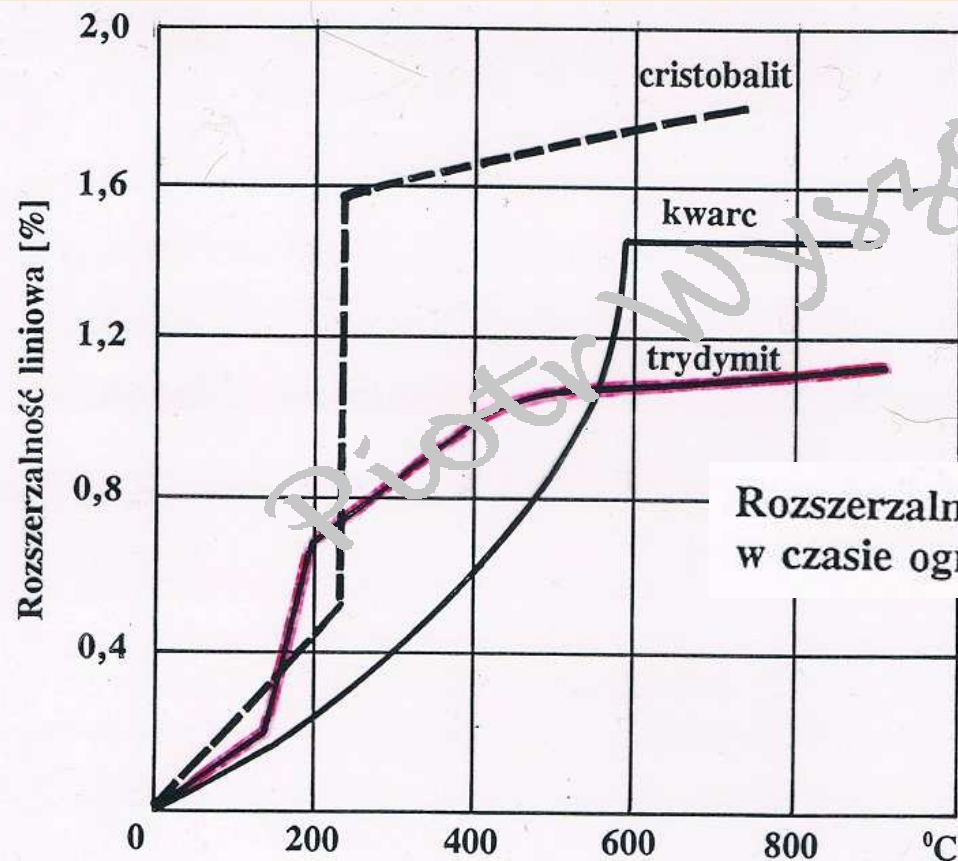
Wymagania	Wyroby wapienno-piaskowe (S. Wolfke 1986)		Betony komórkowe
	%		
Zawartość:			
SiO ₂	min.	80	80
Na ₂ O + K ₂ O	maks.	0,5	
Al ₂ O ₃	maks.	5,0	
Fe ₂ O ₃	maks.	1,5	
MgO	maks.	3,0	
zanieczyszczeń			
– organicznych		poniżej barwy wzorcowej PN-66/N-06714	
– pylasto-ilastych	maks.	10,0	5,0
Udział frakcji:			
5,0 – 2,5 mm	maks.	5 – 10	15
2,5 – 0,5 mm	maks.	30,0	
0,5 – 0,05 mm	min.	65,0	

Zwięzłe surowce krzemionkowe - kwarcyty

Petrograficzna nazwa *kwarcyty* odnosi się do metamorficznych skał krzemionkowych zbudowanych niemal wyłącznie z kwarcu. W technice tym samym określeniem obejmuje się wszystkie skały wybitnie zasobne w SiO_2 , które są przydatne do produkcji krzemionkowych materiałów ogniotrwałych.

Gęstość poszczególnych odmian krystalicznych SiO₂

Odmiana wysokotemperaturowa		Odmiana niskotemperaturowa	
Nazwa	Gęstość (g/cm ³)	Nazwa	Gęstość (g/cm ³)
α-cristobalit	2,21-2,23	β-cristobalit	2,32
α-trydymit	2,23	β-trydymit	2,26-2,28
		γ-trydymit	2,27
α-kwarc	2,51-2,53	β-kwarc	2,65

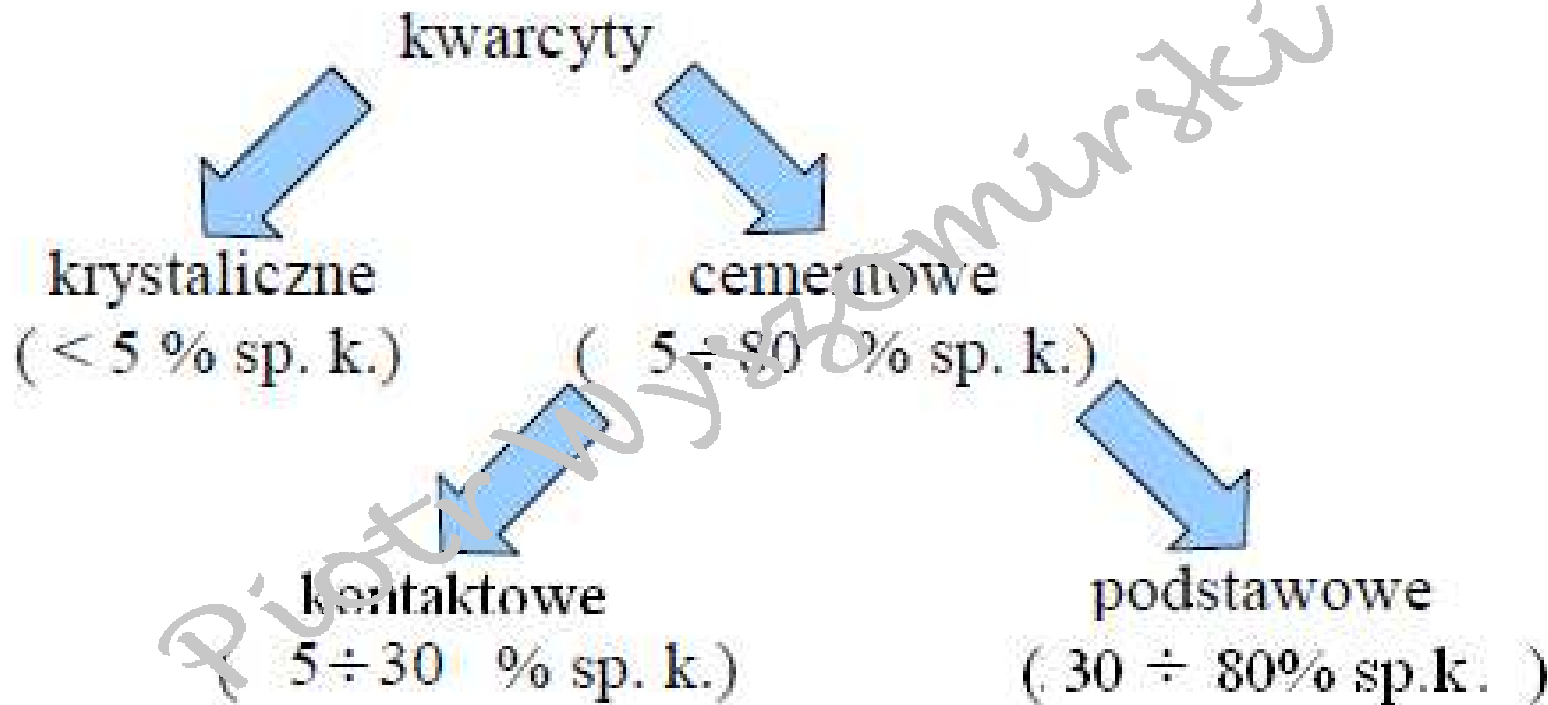


Rozszerzalność liniowa kwarcu, trydymitu i cristobalitu w czasie ogrzewania (Ostrowski, Drożdż 1963).

**Odmiany surowców krzemionkowych
wyróżniane ze względu na szybkość przemian podczas ogrzewania
(Z.Tokarski 1960)**

Odmiany	Gęstość po wypaleniu przez 1 h, w 1460°C g/cm ³
Bardzo wolno przemieniające się	> 2,50
Wolno przemieniające się	2,50 – 2,45
Średnio przemieniające się	2,45 – 2,40
Szybko przemieniające się	< 2,40

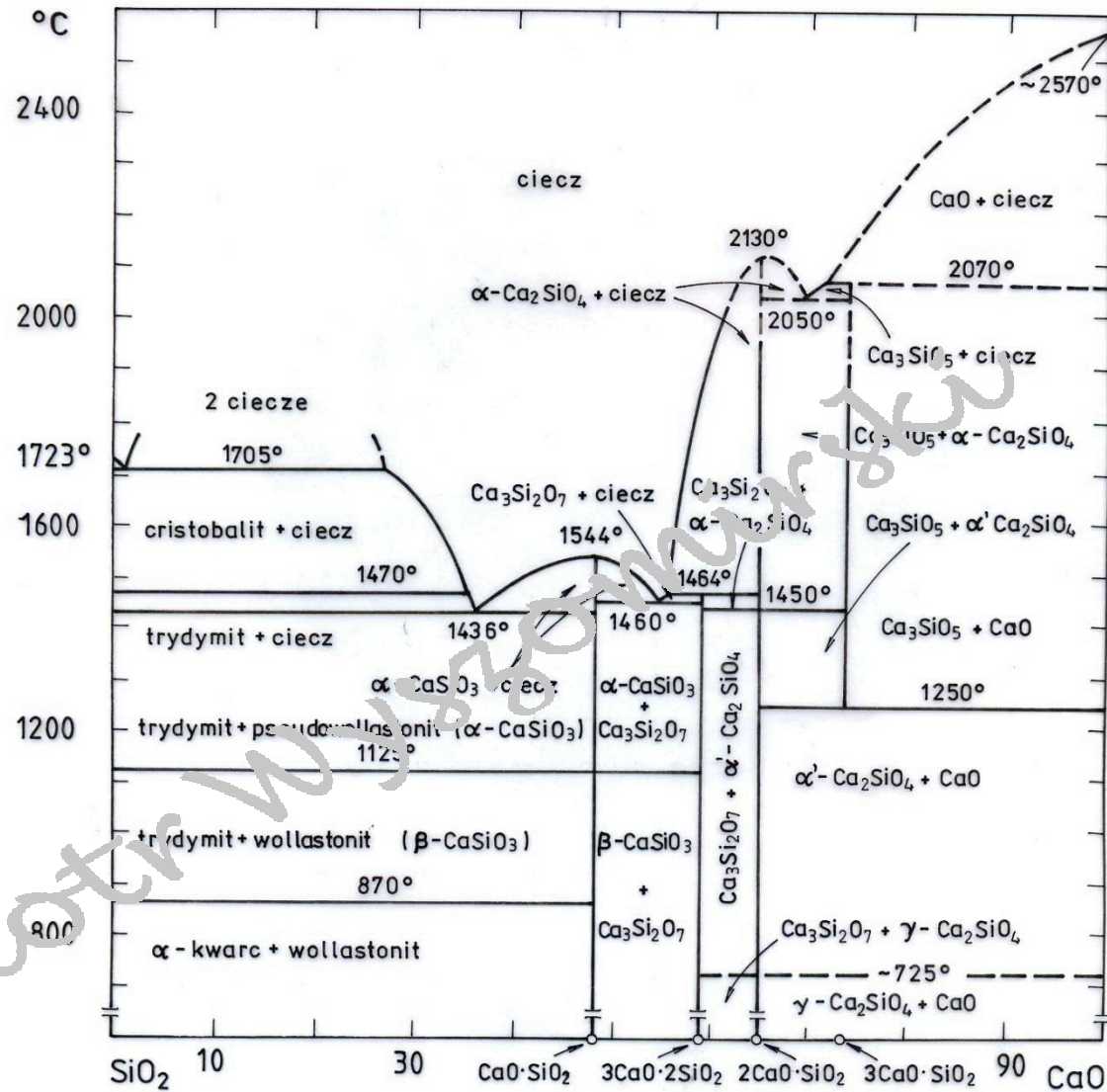
Podział kwarcytów ze względu na ich strukturę



* sp. k. - spoiwo krzemionkowe

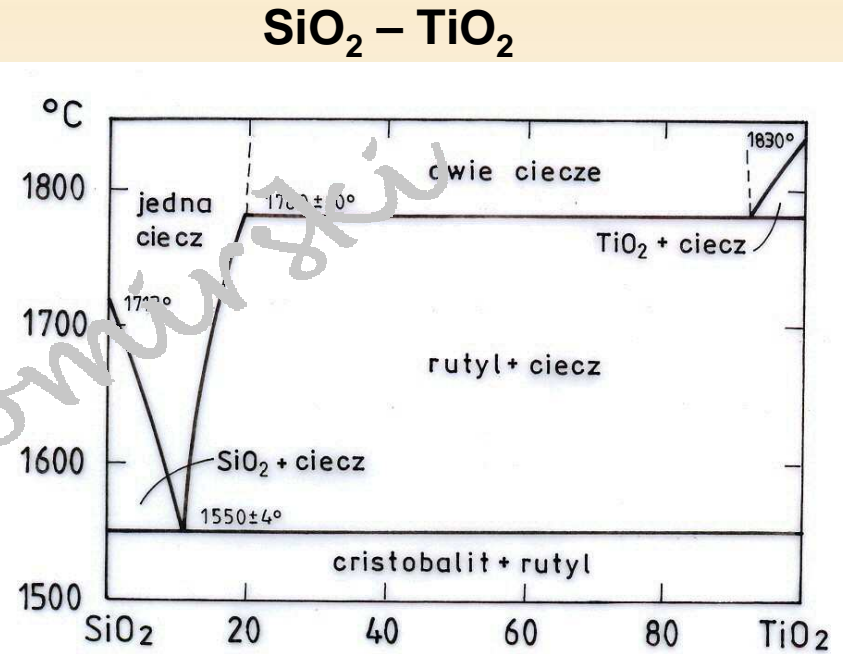
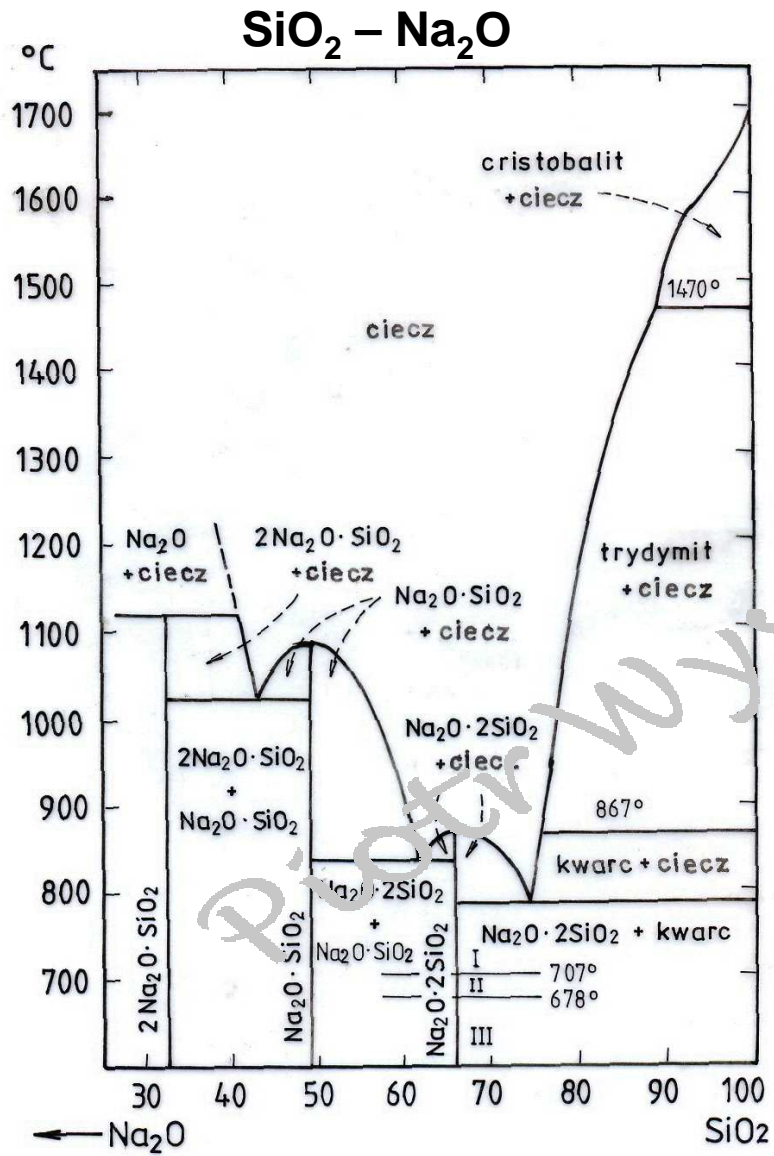
Mineralizatory

- **Substancje, których niewielki dodatek przyspiesza przebieg procesów zachodzących w czasie wypalania niektórych surowców i tworzyw, a także stopienia i krystalizacji stopów.**
- **Mineralizatorami ułatwiającymi powstawanie trydymitu podczas wypalania kwarcytów są tlenki wapnia i żelaza.**



Układ dwuskładnikowy SiO_2 – CaO (Levin, i in. 1974)

Układy dwuskładnikowe

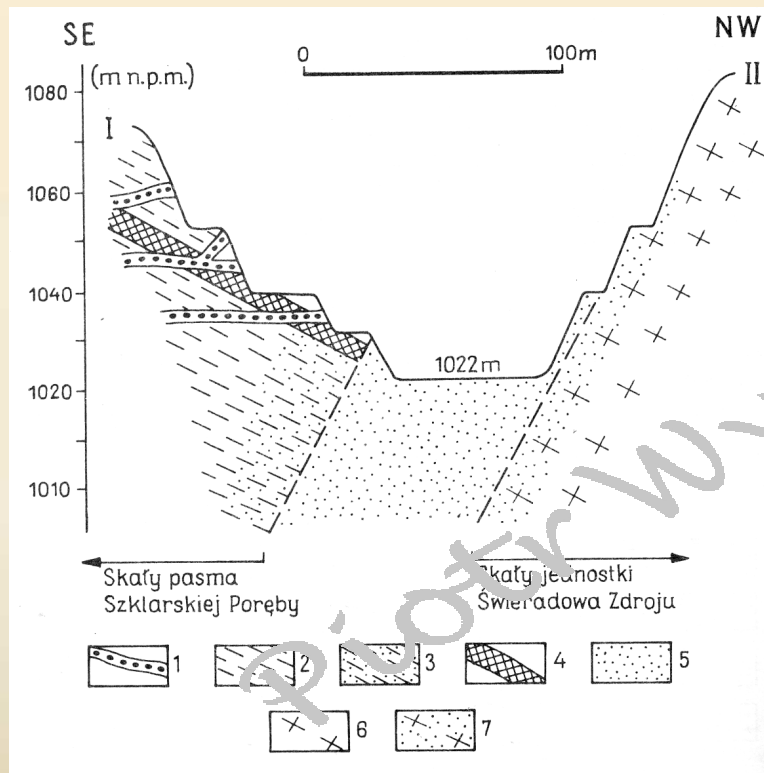


Najważniejsze parametry jakościowe surowców krzemionkowych do produkcji krzemionkowych materiałów ogniotrwałych (wg normy BN-74/6761-08)

Wymagania	Kwarcyty		Piaskowce kwarcytowe			Kwarc żyłowy	
	KwSi99	KwSi98	KpSi99	KpSi98	KpSi97	KSi99	KSi98
SiO ₂ w stanie surowym, min. (%)	99	98	99	98	97	99	98
Al ₂ O ₃ +TiO ₂ +alkalia, maks. (%)	0,5	0,8	0,5	1,0	2,2	0,4	1,0
Fe ₂ O ₃ w stanie surowym, maks. (%)	0,2–0,3		0,1–0,4	0,3–0,6	0,4–0,8	0,1–0,3	0,3–0,5
Gęstość po wypaleniu w 1460°C (g/cm ³)	2,55–2,63		2,55–2,63			2,55–2,60	
Gęstość pozorna po wypaleniu w 1460°C (g/cm ³)	2,48–2,55		2,35–2,50			2,40–2,50	

Zwięzłe surowce krzemionkowe – kwarc żyłowy

Przekrój złoża kwarcu żyłowego Stanisław na Izerskich Garbach



Kwarc żyłowy jest stosowany m.in. do produkcji grysów i mączek kwarcowych wysokiej czystości dla przemysłu ceramicznego.

SiO_2	$\geq 99\%$ wag.
Al_2O_3	$< 0,25$
Fe_2O_3	$\leq 0,05$
TiO_2	$\leq 0,02$

1 – żyły granitów i pegmatytów, 2 – hornfelsy,
3 – skwarcowane hornfelsy, 4 – skarny, 5 – kwarc żyłowy,
6 – gnejsy, skwarcowane gnejsy

Surowiec kwarcowy i jego skład chemiczny (BN-80/6714-19)

Składniki		Gatunek						
		E	1	2	3	4	5	6
		%						
SiO ₂	min.	99,5	98,5	98,5	97,5	95,0	90,0	80,0
Fe ₂ O ₃	maks.	0,01	0,06	0,10	0,25	1,50	nie normuje się	
TiO ₂	maks.	0,01	0,02	0,07	nie normuje się			
Al ₂ O ₃	maks.	0,3	nie normuje się					