

**Akademia Górniczo-Hutnicza
im. S. Staszica w Krakowie**

Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki



Instrukcja

SUROWCE MINERALNE

Laboratorium IV

**Surowce boksytowe, węglanowe
surowce wapniowe i magnezowe oraz
siarczanowe surowce wapniowe**

Opracował: mgr inż. Wojciech Panna

1. Cel zajęć laboratoryjnych

- Zapoznanie się z metodami badawczymi stosowanymi w analizie fazowej surowców boksytowych, węglanowych surowców magnezowych i wapniowych oraz siarczanowych surowców wapniowych;
- Analiza wybranych mikroskopowa w świetle przechodzącym, a także dyfraktogramów rentgenowskich, krzywych termicznych oraz składu chemicznego wybranych surowców;
- Wyznaczanie modułów stosowanych w charakterystyce surowców do produkcji cementu portlandzkiego;
- Oznaczanie zawartości kalcytu na podstawie ubytku masy w analizie termogravimetrycznej wapieni i margli;
- Wyznaczanie stosunku kalcytu do dolomitu na podstawie dyfraktogramów.

2. Wymagane zagadnienia:

- boksyty i kierunki ich wykorzystania;
- obróbka wysokotemperaturowa boksytów, kalcynacja, kalcynat;
- elektrokorund i jego otrzymywanie;
- wapienie i margle, surowce do produkcji cementu portlandzkiego, kalcyt i jego rozkład termiczny;
- dolomity i magnezyty, formy żelaza w surowcach dolomitowych, dolomitowe i magnezytowe materiały ogniotrwałe;
- gips i anhydryt, syntetycznie pozyskiwane fazy siarczanowe, zastosowanie siarczanowych surowców wapniowych.

3. Wstęp teoretyczny:

a) Surowce boksytowe i inne surowce wysokoglinowe

Boksyty to drobno- i kryptozarniste skały osadowe pochodzenia chemicznego, stanowiące mieszaninę głównie tlenowodorotlenków i wodorotlenków glinu: gibbsytu γ - $\text{Al}(\text{OH})_3$; diasporu α - AlOOH i boehmitu γ - AlOOH . Udział poszczególnych minerałów glinu jest bardzo różny w poszczególnych złożach, podobnie jak rodzaj i ilość domieszek. W zależności od składu mineralnego mogą to być skały miękkie i plastyczne albo też twarde i zwarte.

Boksyty są niemal wyłącznym źródłem pierwotnym surowców do produkcji aluminium metalicznego. Około 95% eksploatowanych boksytów jest przetwarzanych na aluminię (techniczny tlenek glinu) Al_2O_3 metodą Bayera, a 90% produkcji aluminy kierowane jest do elektrolizy w celu otrzymania aluminium metalicznego. Tylko ok. 5% boksytów znajduje inne zastosowanie niż produkcja aluminy. Tymi kierunkami zużycia są: materiały ogniotrwałe, materiały ściernie, cementy glinowe i związki chemiczne glinu.

Inną pokrewną grupą surowców są koncentraty trzech krzemianów glinu - andalazytu, cyanitu i sillimanitu - które są polimorfami o identycznym składzie chemicznym $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$. Wszystkie z tych odmian traktowane są jako źródło mullitu, po wypaleniu przechodzą bowiem w tę wysokoogniotrwałą fazę.

- **Boksyty surowe do produkcji cementów glinowych**

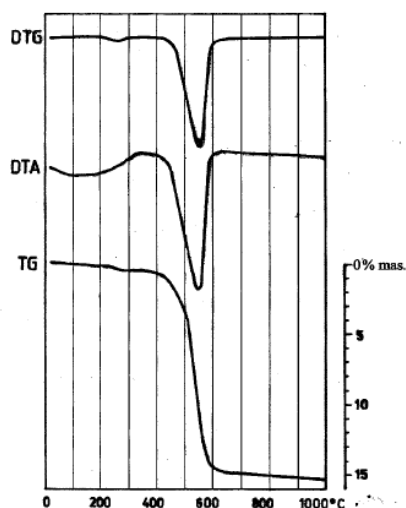
Cementy glinowe wytwarzane są z dwóch podstawowych składników surowcowych: wapienia jako nośnika CaO oraz - w zależności od klasy cementu - aluminy Al_2O_3 lub boksytu jako nośnika Al_2O_3 . Boksyty stosowane są do wytwarzania cementów glinowych średnich klas.

Wymagania stawiane boksytom surowym do produkcji cementu glinowego są znacznie łagodniejsze niż w przypadku surowców przeznaczonych do wytwarzania boksytów kalcynowanych dla przemysłu materiałów ogniotrwałych lub materiałów ściernych. Wyróżnia się wśród nich dwie zasadnicze odmiany: wysokożelazową i niskożelazową, które są stosowane do odpowiednich rodzajów cementów glinowych. Boksyty wysokożelazowe cechują się zawartością Al_2O_3 w granicach 45-59%, przy zawartości Fe_2O_3 w granicach 22-24% i SiO_2 do 6%. Z kolei boksyty niskożelazowe zawierają zwykle ponad 70% Al_2O_3 , przy zawartości Al_2O_3 w granicach 7-8% i SiO_2 do 2%. Szczególnie istotna w przypadku boksytów do produkcji cementów glinowych jest zawartość krzemionki, a ściślej ujmując – stosunek $Al_2O_3:SiO_2$, który powinien przekraczać wartość 10:1. Wysoka zawartość krzemionki wpływa bowiem ujemnie na zdolność cementu do szybkiego jego wiązania. Z kolei tlenek żelaza wpływa korzystnie na te właściwości, ale jego nadmiar może wywierać negatywny wpływ na ogniotrwałość i wytrzymałość cementu. W związku z tym stosunek $Al_2O_3:Fe_2O_3$, nawet dla boksytów wysokożelazowych, powinien przekraczać wartość 2,2.

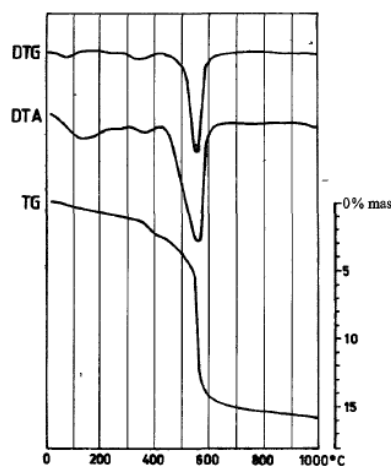
- **Boksyty kalcynowane do produkcji wysokoglinowych materiałów ogniotrwałych**

Wyroby wysokoglinowe, tj. o wysokiej zawartości Al_2O_3 , są jedną z głównych grup wyrobów ogniotrwałych. Odmiany boksytów surowych wysokiej jakości, przeznaczone dla tego przemysłu, są kalcynowane w piecach obrotowych lub szybowych w temperaturze ok. 1650°C. W wyniku tego procesu gibbsyt, boehmit i diaspor ulegają przemianom fazowym tworząc przede wszystkim korund Al_2O_3 . W wyniku reakcji Al_2O_3 z minerałami grupy SiO_2 powstaje też mullit $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$, któremu towarzyszą zmienne ilości fazy amorficznej. Materiał ulega także znacznemu zagęszczeniu. Kontrola gęstości **kalcynatu**^{*}, a także jego składu fazowego, przeprowadzana najczęściej metodą rentgenograficzną, jest szczególnie ważna, - gdyż stabilność wymiarów otrzymanych później wyrobów zależy od właściwej przemiany wyjściowych faz w korund i mullit.

^{*}**Kalcynat** – produkt kalcynacji, zazwyczaj nie spieczony, wykazujący dużą porowatość;
Kalcynacja – proces rozkładu termicznego minerałów z wydzieleniem gazu, np. CO_2 (minerały węglanowe) lub H_2O (minerały ilaste, gips).



Termogram (DTA, TG, DTG) diasporu ze złoża Kossobrod (Ural, Rosja):
 szybkość ogrzewania – 10°C/min, atmosfera: powietrze, substancja wzorcowa:
 Al_2O_3 , m_s – 1,0621 g, TG – 200 mg, DTG – 1/15, DTA – 1/20



Termogram (DTA, TG, DTG) boehmitu (Węgry):
 szybkość ogrzewania – 10°C/min, atmosfera: powietrze, substancja wzorcowa:
 Al_2O_3 , m_s – 0,8500 g, TG – 200 mg, DTG – 1/15, DTA – 1/20

Źródło: Langier-Kuźniarowa 1967

Boksyt surowy przeznaczony do produkcji kalcynatu dla przemysłu materiałów ogniotrwałych zawiera zwykle 59-61% Al_2O_3 , maks. 2% Fe_2O_3 , maks. 2,5% TiO_2 i 1,5-5,5% SiO_2 . Po kalcynacji zawartość Al_2O_3 sięga min. 86% (najlepiej 88-90%), przy zawartości Fe_2O_3 maks. 2,5%, TiO_2 maks. 4%, SiO_2 do 7%. Strata prażenia nie powinna przekraczać 0,5%. Jak najniższa powinna być też zawartość alkaliów (0,02-0,6%). Obecność TiO_2 ma niekorzystny wpływ na właściwości wypalanych produktów na bazie boksytów. Podwyższona zawartość Fe_2O_3 sprzyja powstawaniu niskotopliwych ferrytów. Z kolei obecność alkaliów wpływa na pojawienie się niepożądanego fazy szklistej o niskiej temperaturze topienia. Wymaga się także, aby gęstość boksytów kalcynowanych zdecydowanie przekraczała wartość $3,1 \text{ g/cm}^3$.

Surowce zawierające minerały grupy andaluzytu są używane do produkcji tworzyw z udziałem mullitu. Po wypaleniu każdy z nich ulega przemianie fazowej do mullitu $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ z wydzieleniem nadmiarowej krzemionki w formie cristobalitu. Temperatura tej reakcji jest różna dla różnych polimorfów. Najłatwiej ulega jej cyanit (dysten), co ma miejsce w temperaturze 1350-1380°C. Wskutek prażenia objętość produktu zwiększa się aż o 18%, w związku z czym surowiec ten wymaga wstępnej kalcynacji. Andaluzyt ulega mullityzacji w temperaturze 1380—1410°C, przy wzroście objętości o 5%, a sillimanit w temperaturze 1545°C przy wzroście objętości o 7%. Odmiany te mogą być zatem stosowane w stanie surowym do produkcji wyrobów ogniotrwałych.

- **Boksyty kalcynowane dla przemysłu materiałów ściernych**

Boksyty kalcynowane dla przemysłu materiałów ściernych są podstawowym surowcem do produkcji jednego z podstawowych surowców ściernych, tzw. elektrokorundu normalnego. Odmiany surowych boksytów wysokiej jakości, przeznaczone dla przemysłu materiałów ściernych, są kalcynowane w umiarkowanej temperaturze około 1100°C. W wyniku tego procesu następuje dehydratacja i dehydroksylacja minerałów glinu oraz minerałów ilastych, jednak ich przemiany fazowe w kierunku korundu i mullitu oraz wysokotemperaturowych odmian krzemianów glinu niejednokrotnie nie zachodzą w pełni. Ważne jest, aby otrzymany kalcynat nie wchodził ponownie w reakcję z wodą. Otrzymane gatunki boksytów kalcynowanych dla przemysłu materiałów ściernych są półproduktem do dalszego

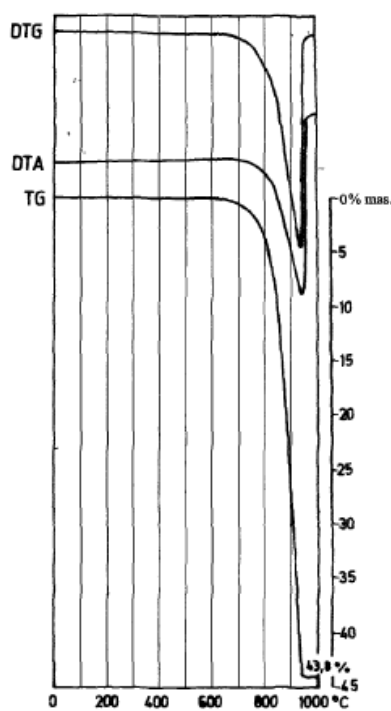
przetwórstwa. W wyniku ich topienia w piecach elektrycznych w temperaturze przekraczającej 2000°C, w obecności koksu i opiłków żelaza, następuje redukcja tlenków żelaza i krzemu i w dalszej kolejności synteza żelazokrzemu, który jest oddzielany elektromagnetycznie. Produktem końcowym jest tzw. **elektrokorund*** normalny (alumina topiona brązowa) zawierający 94-98% Al_2O_3 , który stanowi jeden z podstawowych surowców przemysłu materiałów ściernych.

Boksyt surowy przeznaczony - po uprzedniej kalcynacji - dla przemysłu materiałów ściernych zawiera zwykle min. 55% Al_2O_3 , maks. 6% Fe_2O_3 , maks. 2,5% TiO_2 i maks. 5% SiO_2 . Po kalcynacji zawartość Al_2O_3 sięga min. 82%, przy zawartości Fe_2O_3 maks. 10%, TiO_2 2—5% i SiO_2 do 7%. Jak najniższa powinna być też zawartość alkaliów i ziem alkalicznych tworzących fazę szklistą o niskiej temperaturze topienia. Zawartość TiO_2 powinna mieścić się w przedziale 2-5%, co pozwala osiągnąć odpowiednią twardość ziaren. Wysoka zawartość Fe_2O_3 ma mniejsze znaczenie, gdyż składnik ten jest usuwany w procesie dalszego przetwórstwa boksytu kalcynowanego.

***Elektrokorund** – syntetyczny korund Al_2O_3 otrzymany przez stopienie tlenku glinu w elektrycznym piecu łukowym

b) Węglanowe surowce wapieniowe

Węglanowymi surowcami wapienymi nazywamy surowce, których głównym—niekiedy niemal wyłącznym - składnikiem mineralnym jest **kalcyt** $CaCO_3$. Zawiera on teoretycznie 56,03% CaO i 43,97% CO_2 . Kalcyt rozkłada się w zakresie temperatur 600-950°C z wydzieleniem dwutlenku węgla. Efekt ten jest widoczny na krzywej TG i jest skorelowany z intensywnym, asymetrycznym efektem endotermicznym DTA. Skały, w których podstawowym składnikiem jest kalcyt, określane są zwykle mianem **wapieni**. Pokrewnymi skałami są **margle** zawierające poza kalcytem znaczące ilości minerałów ilastych, a także opoki zawierające minerały grupy SiO_2 , jako drągi główny - poza kalcytem - składnik. Do ważnych węglanowych skał wapienych należą ponadto marmury kalcytowe powstałe w wyniku przeobrażenia wapieni. W przemyśle ceramicznym surowce węglanowe są przede wszystkim wykorzystywane do produkcji budowlanych materiałów wiążących (wapienie, margle, opoki, kreda pisząca) oraz produkcji szkła (mączki wapienne z wapieni i marmurów kalcytowych).



Termogram (DTA, TG, DTG) kalcytu.
 Warunki pomiaru: szybkość ogrzewania – 10°C/min, atmosfera: powietrze, substancja wzorcowa: Al_2O_3 , m_1 – 400 mg, TG – 200 mg, DTG – 1/10, DTA – 1/10
 Źródło: Wyrwicki 1988

- **Węglanowe surowce wapienne do produkcji szkła**

W Polsce podstawowymi węglanowymi surowcami wapienymi wykorzystywanymi do produkcji szkła są marmury kalcytowe i wapienie. Maczki wapienne wytwarzane na ich bazie stanowią tradycyjny surowiec tego przemysłu.

Głównym czynnikiem determinującym przydatność wapieni i marmurów kalcytowych jako surowca wyjściowego do produkcji maczki wapiennej dla przemysłu szklarskiego jest - poza odpowiednio wysoką zawartością głównego składnika kalcytu CaCO_3 – obecność minerałów stanowiących z surowcowego punktu widzenia zanieczyszczenia i będących nośnikami tlenków barwiących. Są to głównie minerały żelaza: hematyt $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, goethyt $\alpha\text{-FeOOH}$, a także minerały z grupy serpentynu $(\text{Mg,Fe})_6[\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8]$ i in.

Obecność w wapieniach i marmurach kalcytowych tlenku magnezu MgO , wynikająca z występowania w kopalinie pewnych ilości dolomitu $\text{CaMg}[\text{CO}_3]_2$ i minerałów grupy serpentynu, wpływa ujemnie na przydatność tego surowca do produkcji maczek wapiennych przeznaczonych do produkcji specjalnych gatunków szkła (szkło optyczne, światłowody). W przypadku innych szklarskich zastosowań tych maczek, wyższa zawartość MgO nie ma większego znaczenia.

Pomimo dużej bazy zasobowej wapieni w Polsce, krajowe surowce do produkcji wapiennych maczek węglanowych do szkła są stosunkowo ograniczone. Wynika to przede wszystkim ze zbyt wysokiej - w stosunku do stawianych wymagań - zawartości Fe_2O_3 i innych tlenków barwiących w większości występujących w kraju skał wapiennych.

- **Węglanowe surowce wapienne do produkcji budowlanych materiałów wiążących**

Do produkcji budowlanych materiałów wiążących takich jak różne odmiany cementu portlandzkiego oraz wapna palonego i hydratyzowanego, stosuje się głównie węglanowe surowce wapienne. Należą do nich przede wszystkim wapienie pochodzenia organicznego i chemicznego, a także margle i opoki.

Głównym składnikiem fazowym czystych wapieni jest kalcyt CaCO_3 . Oprócz niego wapienie często zawierają w podrzędnej ilości: dolomit, minerały grupy SiO_2 (kwarc, chalcedon, opal), minerały ilaste, minerały siarczanowe oraz tlenki i wodorotlenki żelaza. Minimalna zawartość CaCO_3 w kamieniu wapiennym do produkcji wapna powinna wynosić przynajmniej 93%, a niekiedy przekraczać 97%. Istotnym parametrem jest też zawartość MgCO_3 (związanego w dolomicie $\text{CaMg}[\text{CO}_3]_2$, a więc nie stanowiącego odrębnej fazy), która w zależności od gatunku nie powinna być większa niż 1,3-4,0%. Rozkład cząsteczki MgCO_3 w dolomicie w czasie wypalania zachodzi w niższej temperaturze niż rozkład CaCO_3 , co obniża aktywność chemiczną wypalanego kamienia wapiennego, a tym samym pogarsza jakość wapna palonego. Ponadto większy udział peryklazu MgO , który powstaje w tym procesie, jest przyczyną nierównomiernych zmian objętości produktu.

W przemyśle cementowym do produkcji klinkieru cementowego wykorzystuje się znacznie częściej zróżnicowane odmiany węglanowych surowców wapiennych. Optymalnym surowcem do produkcji cementów portlandzkich są margle wapniste i margle zawierające zwykle 70-80% CaCO_3 , pozbawione skupień pirytu, krzemieni itp. Jednym z głównych składników mineralnych margli jest kalcyt, któremu towarzyszą niewielkie ilości innych minerałów węglanowych. Wśród minerałów ilastych jako drugiej ważnej grupy składników

margli, spotyka się illit, kaolinit, minerały grupy smektytu i chlorytu. Wartościowym surowcem przemysłu cementowego są ponadto opoki, a więc skały przejściowe między wapieniami i skałami krzemionkowymi. Charakteryzują się one znaczną zawartością opalu i chalcedonu. Najczęściej są to opoki wapieniste zawierające 65-75% CaCO₃, 18-25% SiO₂ oraz 4-5% Al₂O₃.

Współcześnie klinkier cementu portlandzkiego z reguły jest produkowany z co najmniej dwuskładnikowego zestawu, a mianowicie z tzw. **surowca wysokiego** oraz tzw. surowca niskiego. Jako surowca wysokiego używa się wapieni czystych lub marglistych. W przypadku wspólnej eksploatacji wapieni do produkcji cementu i wapna, dla celów przemysłu cementowego chętniej wykorzystuje się odmiany bardziej miękkie i reprezentujące drobniejszą frakcję (np. klasa 5: 0—50 mm). Wskazane jest też użytkowanie stosunkowo miękkich odmian wapieni, co obniża koszty przemiału i homogenizacji wsadu do produkcji klinkieru. Poza surowcem wysokim, celem skorygowania składu mieszaniny surowcowej używa się dodatków **surowców niskich** (iły, iły margliste, margle ilaste) lub specjalnych (np. zasobnych w Fe₂O₃). Ważne jest, aby shomogenizowany wsad do produkcji klinkieru cementowego, poza spełnieniem wymagań w zakresie modułów, charakteryzował się ograniczoną zawartością składników szkodliwych: MgO, siarki, alkaliów, P₂O₅.

Oprócz wymaganej odpowiedniej zawartości CaCO₃ surowce wapieniste przeznaczone dla przemysłu cementowego powinny charakteryzować się odpowiednimi wartościami modułów: krzemowego, glinowego, nasycenia i hydraulicznego. Wyrażają one wzajemny stosunek procentowych udziałów tlenków krzemu, glinu i żelaza.

Określają je następujące zależności:

- moduł krzemowy: $MK = \text{SiO}_2 / (\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3)$
- moduł glinowy: $MG = \text{Al}_2\text{O}_3 / \text{Fe}_2\text{O}_3$
- moduł nasycenia: $MN = \text{CaO} - (1,65\text{Al}_2\text{O}_3 + 0,35 \text{Fe}_2\text{O}_3) / 2,8 \text{SiO}_2$
- moduł hydrauliczny: $MH = \text{CaO} / (\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3)$

Mieszanina surowcowa przeznaczona do produkcji klinkieru cementu portlandzkiego powinna się charakteryzować zawartością CaCO₃ w granicach 75-82%, wartością modułu hydraulicznego MH w zakresie 1,7-2,4, modułu krzemowego MK w przedziale 1,7-3,5, modułu glinowego MG w zakresie 1,0-3,0 i modułu nasycenia MN w przedziale 0,89-0,98.

c) Węglanowe surowce magnezowe

Węglanowymi surowcami magnezowymi nazywamy surowce, których głównym - a niekiedy niemal wyłącznym - składnikiem mineralnym jest dolomit CaMg(CO₃)₂ lub magnezyt MgCO₃. **Dolomit** zawiera teoretycznie 30,41% CaO, 21,86% MgO i 47,73% CO₂, podczas gdy **magnezyt** 47,81% MgO i 52,19% CO₂. Nazwy powyższych minerałów są zbieżne z nazwami skał, których są głównym składnikiem. Tak więc skały zbudowane niemal wyłącznie z minerału dolomitu nazywamy dolomitami (skałami dolomitowymi), zaś głównie z magnezytu - magnezytami.

W przemyśle ceramicznym węglanowe surowce magnezowe reprezentowane przez dolomity są przede wszystkim wykorzystywane do produkcji szkła (mączki dolomitowe z dolomitów i marmurów dolomitowych). Magnezyt i dolomit w formie prażonej i kalcynowanej wykorzystywane są do produkcji materiałów ogniotrwałych.

- **Węglanowe surowce magnezowe do produkcji szkła**

W ostatnich latach wyraźnie wzrosło w przemyśle szklarskim znaczenie mączek dolomitowych wytwarzanych na bazie marmurów dolomitowych. Wiąże się to m.in. z rozwojem produkcji szkła płaskiego metodą float. Przemysł szklarski stawia jednak surowcom wysokie wymagania, podobnie jak w przypadku mączek wapiennych. Przykładowo, w mączkach dolomitowych przeznaczonych do wytwarzania szkieł najwyższej jakości zawartość Fe_2O_3 nie może przekraczać 0,05%.

Żelazo występuje w surowcach dolomitowych w formie własnych minerałów tlenkowych (hematyt, goethyt), w strukturze minerałów grupy serpentynu, jak również może stanowić domieszkę izomorficzną w minerale dolomicie $\text{CaMg}[\text{CO}_3]_2$, podstawiając w nim jon Mg^{2+} . To ostatnie zjawisko jest bardzo rozpowszechnione, co powoduje, że większość dolomitów jest nieprzydatna do produkcji mączek dolomitowych wysokiej klasy dla przemysłu szklarskiego. Nie ma bowiem możliwości usunięcia żelaza ze struktury krystalicznej dolomitu metodami przeróbki mechanicznej. Z reguły nie jest także możliwe usunięcie serpentynu, bardzo często tworzącego wtrącenia i wrostki w kryształach dolomitu. Obecność minerałów będących nośnikami żelaza- a także innych domieszkowych minerałów (kwarc, kalcyt, mika) - można zidentyfikować głównie metodami: mikroskopową i rentgenograficzną.

Mączki dolomitowe uzyskiwane z marmurów dolomitowych cechują się także odpowiednim uziarnieniem. Dawniej w przemyśle szklarskim stosowano odmiany zawierające głównie frakcje drobniejsze od 0,15 mm, aktualnie częściej używane są odmiany bardziej gruboziarniste, w których większość ziaren mieści się w przedziale 0,125-0,5 mm. Wynika to z lepszego i bardziej równomiernego przebiegu topienia masy szklanej z udziałem tego składnika.

- **Węglanowe surowce magnezowe i ich pochodne do produkcji zasadowych materiałów ogniotrwałych**

Surowce węglanowe w formie surowej nie są przydane w przemyśle materiałów ogniotrwałych. Ich przetwarzanie termiczne polegające na kalcynacji i otrzymaniu faz tlenkowych, a następnie na spiekaniu kalcynatu, prowadzi do otrzymania surowców zawierających głównie wysokoogniotrwałe fazy: MgO (peryklaz) i CaO (wapno). W związku z tym, surowcami do produkcji zasadowych materiałów ogniotrwałych są: magnezyty prażone otrzymywane z magnezytów i ich substytuty - magnezje prażone otrzymywane z wody morskiej lub solanek, oraz dolomity prażone wytwarzane z dolomitów surowych. W coraz większym stopniu do stosowania w tym przemyśle wprowadza się też magnezyty i magnezje topione, otrzymywane w piecach elektrycznych w temperaturze rzędu 2800°C.

W zależności od źródła pozyskiwania wyróżniamy magnezyty prażone (powstające z prażenia magnezytów) oraz magnezje prażone (produkowane z wody morskiej lub solanek). Aktualnie gatunki wysokiej jakości cechują się zawartością MgO co najmniej 96,5-97,0%, gęstością objętościową min. 3,40 g/cm³, stosunkiem molowym $\text{CaO}:\text{SiO}_2$ (C:S) min. 3:1, zawartością SiO_2 maks. 0,6% oraz zawartością B_2O_3 maks.0,015%. Z reguły magnezyty prażone charakteryzują się niższą zawartością MgO i wyższą zawartością Al_2O_3 , Fe_2O_3 i SiO_2 w porównaniu z magnezjami pochodzącymi z wody morskiej czy solanek. Zawartość

CaO jest bardziej zmienna w zależności od rodzaju produktu lecz ogólnie biorąc jest ona wyższa w przypadku klinkierów produkowanych z magnezytów. Poza dążeniem do jak najwyższej zawartości MgO, co warunkuje uzyskanie w surowcu bardzo wysokiego udziału wysokoogniotrwałego peryklazu MgO, bardzo ważnym parametrem jest gęstość, decydująca o odporności wyrobów z udziałem magnezytów i magnezji prażonych na korozję w piecach przemysłowych. Innym, niezwykle ważnym parametrem jest stosunek molowy CaO:SiO₂ (oznaczany skrótem C:S). Gdy stosunek ten nie przekracza wartości 2, w klinkierze pojawiają się niskotopliwe fazy krzemianowe - monticellit CaMg[SiO₄] o temperaturze inkongruentnego rozkładu 1498°C i merwinit Ca₃Mg[SiO₄]₂ o temperaturze topienia 1575°C. Gdy natomiast stosunek C:S przekracza wartość 2, wymienione fazy nie powstają, pojawia się natomiast wysokoogniotrwały krzemian dwuwapniowy Ca₂SiO₄ o temperaturze topienia 2130°C.

Wyróżnia się dwie główne odmiany magnezytów surowych: krystaliczną i zbitą. Głównym składnikiem mineralnym magnezytów krystalicznych, powstałych w wyniku metasomatycznego przeobrażenia dolomitów pod wpływem roztworów wodnych bogatych w Mg²⁺, jest minerał magnezyt, który w tym przypadku z reguły zawiera diadochowe podstawienia jonów Fe²⁺ w swojej strukturze. Kryształy te stanowią zatem roztwory stałe magnezytu MgCO₃ i syderytu FeCO₃.

Magnezyty zbite powstały w wyniku metasomatycznego przeobrażenia serpentynitów. Spotyka się je najczęściej w formie nieregularnych żył barwy białej lub żółtej w masywach serpentynitowych. Podstawowym ich składnikiem są ziarna magnezytu wielkości rzędu kilkudziesięciu μm. Ten typ magnezytów z reguły jest nieprzydatny lub przydatny w ograniczonym stopniu do produkcji magnezytów prażonych. Wiąże się to z podwyższoną zawartością SiO₂ i CaO, co przyczynia się do powstawania w czasie prażenia znacznych ilości niskotopliwych faz krzemianowych wapnia i magnezu. Dolomity prażone cechują się często wysoką ogniotrwałością (ogniotrwałość zwykła przekraczająca nawet 2000°C), jak również dobrą odpornością na wstrząsy cieplne – lepszą od pokrewnych wyrobów magnezytowych. Zasadniczym problemem technologicznym jest jednak wybitna skłonność CaO do hydratacji, co stanowi podstawową przeszkodę w szerszym stosowaniu tych stosunkowo tanich surowców w przemyśle materiałów ogniotrwałych. W celu jej ograniczenia stosuje się wiele zabiegów technologicznych, takich jak np. smołowanie i wygrzewanie w 300-400°C.

d) Siarczanowe surowce wapniowe

Siarczanowe surowce wapniowe to surowce mineralne z których podstawowymi składnikami są minerały siarczanowe: gips CaSO₄·2H₂O i anhydryt β-CaSO₄. Nazwy tych minerałów są zbieżne z nazwami skał (surowców): skały zbudowane niemal wyłącznie z gipsu nazywamy gipsami lub skałami gipsowymi, skały utworzone niemal wyłącznie z anhydrytu to anhydryty lub skały anhydrytowe. W ostatnim czasie do siarczanowych surowców wapniowych zaczęto zaliczać także te spośród surowców syntetycznych, których głównymi składnikami są siarczany wapnia. Do najważniejszych spośród nich wymienić należy tzw. desulfogipsy powstające podczas odsiarczania mokrą metodą wapienną gazów odlotowych elektrowni węglowych, oraz tzw. fosfogipsy, powstające w procesie produkcji kwasu fosforowego.

Gips $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ teoretycznie zawiera 32,57% CaO, 46,50% SO_3 i 20,93% H_2O . Często występują w nim wrostki innych minerałów będących nośnikami SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MgO, NaCl i CO_2 . skały gipsowe mają na ogół odcień szary, żółty lub brunatny. Gips niekiedy tworzy duże kryształy określane jako selenit, wykształcone np. w formie podwójnych o wielkości dochodzącej nawet do kilku metrów. Z kolei zbite, białawe lub lekko zabarwione drobnoziarniste skupienia gipsu to kamień dekoracyjny i rzeźbiarski znany pod nazwą alabaster.

Anhydryt $\beta\text{-CaSO}_4$ teoretycznie zawiera 41,19% CaO i 58,81% SO_3 . W przyrodzie występują zwykle odmiany bardzo czyste, jedynie z wrostkami innych minerałów będących nośnikami SiO_2 , Al_2O_3 , MgO i CO_2 . Skały anhydrytowe są zwykle drobnokrystaliczne, występując głównie w formie skupień ziarnistych, zbitych. Makroskopowo są bezbarwne, białe, szare, niebieskawe, różowawe.

Gips i anhydryt są fazami, które mogą w odpowiednich warunkach ulegać wzajemnej przemianie. Tak więc skutek wietrzenia anhydrytu tworzą się poanhydrytowe skały gipsowe lub skały anhydrytowo-gipsowe. Z kolei w wyniku wzrostu temperatury i ciśnienia gips przechodzi w anhydryt.

Gips w temperaturze ok. 128°C ulega częściowej dehydratacji do półwodzianu $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, który zarobiony wodą szybko przekształca się ponownie w gips. Siarczanowe surowce wapniowe są dzięki temu wykorzystywane jako budowlane materiały wiążące (spoiwa z gipsu prażonego) oraz do produkcji wyrobów gipsowych (np. płyty gipsowe i gipsowo-kartonowe na bazie gipsu prażonego). Gips i anhydryt w formie surowej są stosowane głównie w przemyśle cementowym, jako regulator czasu wiązania, w niewielkim zakresie także jako wypełniacze w przemyśle papierniczym oraz farb i lakierów.

Gipsy syntetyczne nieco różnią się właściwościami od gipsów naturalnych. Najbardziej zbliżone do gipsu naturalnego pod względem składu chemicznego i właściwości fizykochemicznych są gipsy syntetyczne powstające podczas odsiarczania gazów mokrą metodą wapienną (desulfogipsy). Stanowią niemal czysty dwuwodny siarczan wapniowy. Właściwie zaprojektowane i eksploatowane instalacje odsiarczania spalin mokrą metodą wapienną dostarczają gipsy syntetyczne o stabilnych właściwościach spełniających wymagania jakościowe zarówno dla produkcji cementu, jak i materiałów budowlanych.

Siarczanowe surowce wapniowe są podstawowym materiałem do produkcji wielu materiałów budowlanych. W większości zastosowań używany jest gips prażony (kalcynowany), a tylko do produkcji cementu oraz w mniejszym stopniu — w przemyśle papierniczym oraz farb i lakierów - stosuje się te surowce w formie surowej. W tym ostatnim przypadku przeróbka kopaliny jest prosta i polega na jej kruszeniu i mieleniu.

W ujęciu ilościowym największy udział w łącznym zużyciu surowców siarczanowych ma produkcja:

- cementu (kamień gipsowy lub anhydrytowy jako kilkuprocentowy dodatek),
- spoiw i suchych mieszanek gipsowych,
- płyt gipsowo-kartonowych.

W ostatnich latach gipsy otrzymane z odsiarczania spalin mokrą metodą wapienną stały się równorzędnym substytutem gipsu naturalnego. Są one bowiem bardzo zbliżone do gipsu naturalnego pod względem składu chemicznego i właściwości fizykochemicznych.