

NOWA METODA USZLACHETNIANIA SUROWCA KWARCOWEGO

UKD 553.621.003.1:622.775.002.54:666.122.2(438.26—15 Oleszna Podgórsko

Przemysł szklarski stawia coraz wyższe wymagania w stosunku do surowca kwarcowego. Jest to przyczyną poszukiwania nie tylko mowych złóż kwarcu wysokiej jakości, lecz także nowych, wydajnych metod uszlachetniania tego surowca. Stosowane dotychczas metody oczyszczania polegały na kąpielach w kwasach: szczawiovym bądź bardziej efektywnym — solnym. Najskuteczniejsza metoda, zwana dalej klasyczną, stanowi połączenie udaru termicznego, tzn. gwałtownego oziębiania wyprażonego kwarcu, z kilkukrotnym gotowaniem go w kwasie solnym, przed końcowym rozdrobieniem na odpowiednie frakcje. Metoda klasyczna jest droga i uciążliwa ze względu na konieczność stosowania dużych ilości kwasu solnego cz.d.a. oraz redestylowanej wody do płukania, prowadzonego do momentu zaniku śladów jonów chlorkowych.

Poszukiwania autorki, prowadzone w ramach badań nad możliwością uzyskania krajowego surowca kwarcowego wysokiej jakości, zainicjowane przez Zakłady Szklarskie L4 w Ożarowie Mazowieckim, szły w kierunku zwiększenia wydajności, skrócenia czasu i zmniejszenia kosztów procesu oczyszczania kwarcu. Autorka przeprowadziła laboratoryjne próby uszlachetniania kwarcu ze złoża w Olesznej Podgórskiej metodą chlorowania.

KROTKI OPIS SUROWCA

Żyłowe złożo kwarcu w Olesznej Podgórskiej koło Lubomierza odkrył W. Smulikowski (2). Powstało ono w otwierającej się bazylinie szczelinie w strefie dyslokacji na pograniczu kompleksu gnejsowego Pogórze Izerskiego i serii łupkowej Gór Kaczawskich, a nie drogą wypierania łupków przez kwarc. Świadczy o tym brak śladów asymilacji wrostków tyczątków, obecność licznych próżni oraz orientacja dużych kryształów kwarcu w żyłce.

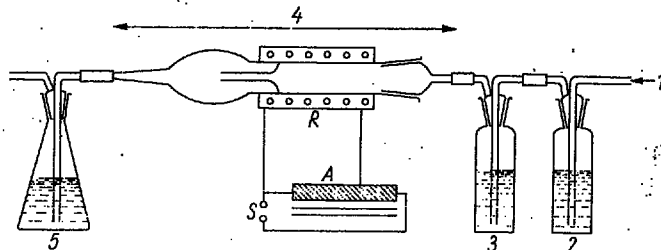
Taka właśnie geneza złoża jest przypuszczalnie przyczyną wysokiej jakości surowca, tzn. niskiej zawartości w nim tlenków glinu, żelaza i tytanu. Autorka poddała badaniom pierwszy, najlepszy spośród trzech, wyróżnionych przez W. Smulikowskiego, gatunków surowca. Jest nim mlecznobiały, gruboziarnisty kwarc, niezawierający wrostków innych minerałów, najuboższy w powierzchniowe skupienia wodorotlenków żelaza i pozbawiony stref łobekcyjowych.

CHLOROWANIE — ISTOTA METODY, APARATURA I PRZEBIEG PROCESU

Chlorowanie polega na wykorzystaniu lotności chlorków niektórych metali, będącej wynikiem stosunkowo niskich temperatur wrzenia tych związków. Chlorek tytanowy wrze w temperaturze 136,5°C, chlorek żelazowy 320°C, zaś chlorek glinowy sublimuje w temperaturze 179,7°C (3).

Do uszlachetniania surowca kwarcowego autorka zaadaptowała wariant chlorowania stosowany przez Jordanowa i Daijewa do wydzielania śladowych ilości pierwiastków ziem rzadkich ze skał i minerałów (1). W metodzie tej tlenki żelaza, tytanu i glinu przechodzą w wysokich temperaturach (550—600°C) pod wpływem czterochloru węgla, chloru bądź chlorowodoru, w lotne chlorki, które są usuwane strumieniem dwutlenku węgla z oczyszczanej próbki.

Do laboratoryjnego chlorowania kwarcu był używany zestaw aparatury przedstawiony na ryc. 1. Podstawową jego część stanowi chlorator. Jest to kwar-

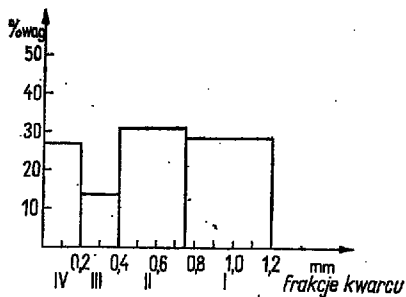


Ryc. 1. Zestaw do laboratoryjnego chlorowania kwarcu.

1 — dopływ CO₂ z butli, 2 — płuczka ze stężonym H₂SO₄, 3 — płuczka z CCl₄, 4 — chlorator, 5 — płuczka z wodnym roztworem NaOH, R — grzejnik oporowy, A — autotransformator.

Fig. 1. Set for laboratory chlorination of quartz.

1 — CO₂ inflow from bottle, 2 — washer with concentrated H₂SO₄, 3 — washer with CCl₄, 4 — chlorator, 5 — washer with aqueous solution of NaOH, R — resistance heater, A — autotransformer.



Ryc. 2. Histogram frakcji wyprażonego w temp. 600°C i rozdrobionego kwarcu z Olesznej Podgórskiej.

Fig. 2. Histogram of a fraction of quartz from Oleszna Podgórska, roasted at a temperature of 600°C and fragmented.

Ryc. 3. Spadek zawartości Fe₂O₃ w kwarcu w wyniku chlorowania.

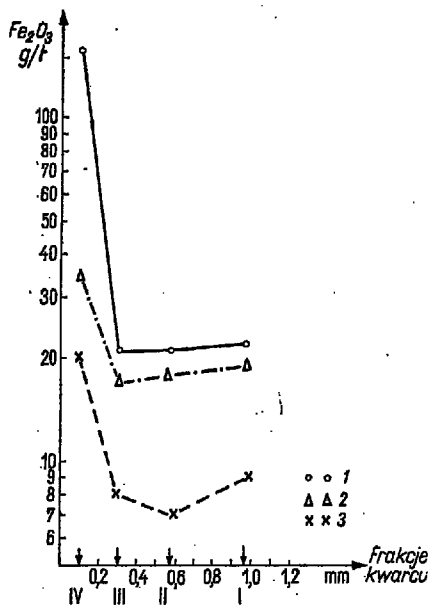


Fig. 3. Ryc. 3.

1 — zawartość Fe₂O₃ w kwarcu niechlorowanym, 2 — zawartość Fe₂O₃ w kwarcu chlorowanym w temp. 600°C, 3 — zawartość Fe₂O₃ w kwarcu chlorowanym w temp. 700°C.

Fig. 3. Decrease in Fe₂O₃ contents in quartz due to chlorination.

1 — Fe₂O₃ contents in non-chlorinated quartz, 2 — Fe₂O₃ contents in quartz chlorinated at a temperature of 600°C, 3 — Fe₂O₃ contents in quartz chlorinated at a temperature of 700°C.

Ryc. 4. Spadek zawartości TiO₂ w kwarcu w wyniku chlorowania.

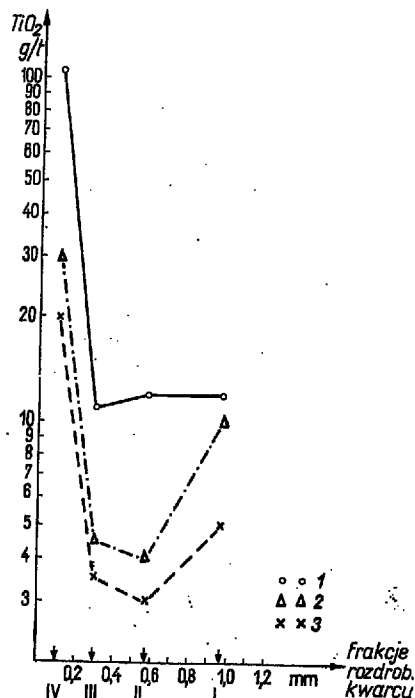


Fig. 4. Ryc. 3.

1 — zawartość TiO₂ w kwarcu niechlorowanym, 2 — zawartość TiO₂ w kwarcu chlorowanym w temp. 600°C, 3 — zawartość TiO₂ w kwarcu chlorowanym w temp. 700°C.

Fig. 4. Decrease in TiO₂ contents in quartz due to chlorination.

1 — TiO₂ contents in non-chlorinated quartz, 2 — TiO₂ contents in quartz chlorinated at a temperature of 600°C, 3 — TiO₂ contents in quartz chlorinated at a temperature of 700°C.

owy piec rurowy, wykonany w Zakładach Szklarskich L4. Oporowy grzejnik chloratora jest zasilany prądem zmiennym poprzez autotransformator, umożliwiający regulację temperatury. Przed chloratorem znajdują się dwie płuczki: pierwsza ze stężonym kwasem siarkowym, zaś druga z czterochlorkiem węgla. Na końcu zestawu jest umieszczona płuczka ze stężonym wodnym roztworem wodorotlenku sodowego, spełniającego rolę pochłaniacza trujących par i gazów.

Kwarc z Olesznej Podgórskiej, przeznaczony do chlorowania, był wyprażony w elektrycznym piecu szlitolowym w temperaturze nieznacznie wyższej niż temperatura przemiany kwarcu β w kwarc α, w czasie 90 min. Został on następnie rozdrobiony w miedzianym agatowym i przesiany przez sита tekstylne o średnicy oczek: 1,2, 0,75, 0,4 i 0,2 mm. Otrzymał cztery frakcje kwarcu (ryc. 2), które kolejno poddawano chlorowaniu.

Oczyszczanie poszczególnych frakcji surowca przeprowadzano w temperaturach 600 i 700°C w czasie 1 godziny. Kwarc umieszczano w kódeczce wewnątrz rozgrzanego chloratora. Zewnętrzny wylot pierwszej płuczki łączono z butlą z dwutlenkiem węgla. Strumień tego gazu, oczyszczony w stężonym kwasie siarkowym, porywał w następnej płuczce cząsteczki czterochlorku węgla, które reagowały w chloratorze z zanieczyszczeniami kwarcu. Powstałe chlorki żelaza, tytanu i glinu przechodziły z pozostałymi gazami do płuczki z pochłaniaczem. Podczas chlorowania surowiec w kódeczce był mieszany w odstępach dziesięciominutowych za pomocą bagietki kwarcowej.

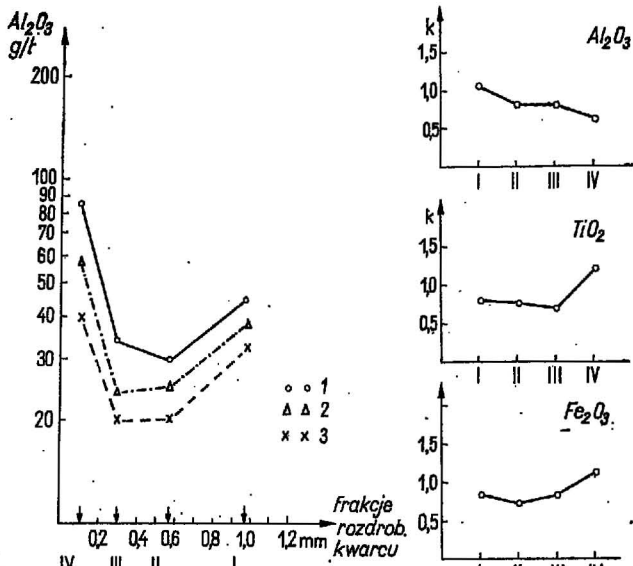
KONTROLA WYNIKÓW CHLOROWANIA KWÁRCU

Wyniki uszlachetniania surowca kwarcowego były oceniane na podstawie zmian zawartości tlenków żelaza, tytanu i glinu. Oznaczenia wykonano metodami spektralnej analizy emisyjnej na spektrografie siatkowym DFS-13. Próbkę kwarcu zmieszane go z proszkiem grafitowym wzbudzano z anody w łuku prądu stałego o natężeniu 20A. Widmo rejestrowano na kliszach Blau Hart i Blau Extrahart. Fotometrowano następujące linie analityczne oznaczanych pierwiastków: Fe — 3020,641 i 3047,606 Å, Ti — 3234,516 i 3068,025 Å oraz Al — 2652,469 i 3082,155 Å (3). Precyzja oznaczeń wyniosła ok. 20%. Kontrolne oznaczenia wykonywano po uprzednim rozłożeniu próbek kwarcu kwasem fluorowodorowym i koncentracji zanieczyszczeń na drodze mokrej.

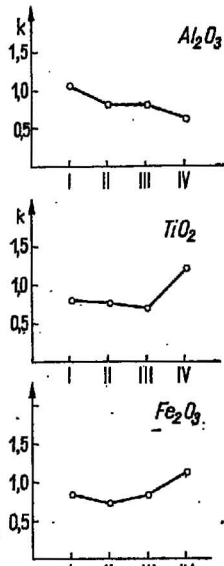
Wyniki oznaczeń tlenków żelaza, tytanu i glinu w czterech frakcjach kwarcu z Olesznej Podgórskiej przed chlorowaniem i po chlorowaniu w temperaturach 600 i 700°C zostały przedstawione na ryc. 3—5. Diagramy te odzwierciedlają zarówno zróżnicowanie zawartości zanieczyszczeń w poszczególnych frakcjach kwarcu, jak i ich zmiany w wyniku chlorowania.

WNIOSKI

1. W wyniku laboratoryjnego chlorowania kwarcu wybitnie spada w nim zawartość żelaza, tytanu i glinu. Chlorowanie stanowi więc efektywną metodę uszlachetniania surowca kwarcowego.
2. Wydajność chlorowania wzrasta wraz z temperaturą. Podnoszenie temperatury chlorowania po-



Ryc. 5.
Fig. 5.



Ryc. 6.
Fig. 6.

Ryc. 5. Spadek zawartości Al_2O_3 w kwarcu w wyniku chlorowania.

1 — zawartość Al_2O_3 w kwarcu niechlorowanym, 2 — zawartość Al_2O_3 w kwarcu chlorowanym w temp. $600^\circ C$, 3 — zawartość Al_2O_3 w kwarcu chlorowanym w temp. $700^\circ C$.

Fig. 5. Decrease in Al_2O_3 contents in quartz due to chlorination.

1 — Al_2O_3 contents in non-chlorinated quartz, 2 — Al_2O_3 contents in quartz chlorinated at a temperature of $600^\circ C$, 3 — Al_2O_3 contents in quartz chlorinated at a temperature of $700^\circ C$.

Ryc. 6. Porównanie wyników oczyszczania kwarcu metodą chlorowania i metodą klasyczną.

$k = \frac{\text{zawartość } R_2O_3 \text{ w kwarcu chlor. t. } 700^\circ}{\text{zawart. } R_2O_3 \text{ w kwarcu oczyszcz. met. klas.}}$
I, II, III, IV — frakcje kwarcu.

Fig. 6. Comparison of results of cleaning quartz by means of chlorination method and classical method.

$k = \frac{R_2O_3 \text{ contents in quartz chlorinated at a temp. of } 700^\circ C}{R_2O_3 \text{ contents in quartz cleaned by class. method}}$
I, II, III, IV — quartz fractions.

wyżej $700^\circ C$ wydaje się być jednak niepożądane ze względu na możliwość dalszej termicznej dezintegracji surowca, szkodliwej z punktu widzenia technologii wytopu szkła kwarcowego.

- Zwiększenie wydajności oczyszczania surowca mogłoby nastąpić w wyniku doskonalenia metod mieszania kwarcu w czasie chlorowania, np. przez zastosowanie pieca obrotowego, a także w wyniku doboru optymalnego czasu przebiegu procesu.
- Z porównania efektów oczyszczania kwarcu z Olesznej Podgórskiej na drodze chlorowania i metodą klasyczną wynika, że obie te metody uszlachetniania surowca są jednakowo skuteczne (ryc. 6). Chlorowanie jest ponadto metodą tańszą, zezwalającą na oszczędność odczynników chemicznych i czasu. Zastosowanie chlorowania do oczyszczania surowca kwarcowego w skali technicznej wydaje się mieć uzasadnienie ekonomiczne.

Składam wyrazy wdzięczności doc. dr Z. Walenczakowi za cenne konsultacje z zakresu chemiz-

mu surowców kwarcowych i metod analitycznych. Serdecznie dziękuję również dr W. Smulikowskiemu za udostępnienie swoich materiałów.

LITERATURA

- Jordanow H., Daijew Ch. — Wydzielenie niewielkich ilości rzadkoziemnych elementów z minerałów i gornych poród chlorowanym czterechchlorystym węglem. *Z. A. Ch.*, 1962, wyp. 4.
- Smulikowski W. — Złoże kwarcu żyłowego w Olesznej Podgórskiej na tle innych złóż kwarcu w północnej okrywie granitu Karkonoszy. *Prz. geol.*, 1969, nr 11.
- Sprawozdanie chemika. T. II, Leningrad-Moskwa, 1969.
- Zajdel A. A., Prokofiew W. K., Rajskij S. M., Szrejder E. J. — Tablicy spektralnych linii. Moskwa, 1962.

SUMMARY

The author discusses laboratory assays made to enrich quartz raw materials by chlorination method. Examined were here 4 quartz fractions from a deposit at Oleszna Podgórska, near Lubomierz. The chlorination process took place in a quartz pipe furnace at temperature of $600^\circ C$ and $700^\circ C$, using carbon tetrachloride. CO_2 , cleaned in concentrated H_2SO_4 , was used as a carrier here. The results of the chlorination process were estimated according to a decrease in iron, titanium and aluminium oxide contents in the material examined. It results from a comparison of the effects of cleaning the quartz materials by chlorination method and by classical method (where thermal shock is connected with boiling of samples in HCl) that the chlorination is an effective and cheap method which may be applied for enriching quartz raw materials. According to the present author, this method should be introduced into the processes of glass industry.

РЕЗЮМЕ

Автором проведены лабораторные опыты по обогащению кварцевого сырья методом хлорирования. Исследовались 4 фракции кварца из месторождения Олешна-Подгурска. Хлорирование проводилось в кварцевой трубчатой печи в темп. 600 и $700^\circ C$, с применением тетрахлорантрацена. В качестве носителя применялась CO_2 , очищенная в концентрированной серной кислоте. Результаты хлорирования оценивались на основании снижения содержания окислов железа, титана и глинозёма в исследуемом материале. Сравнение результатов очистки кварца путем хлорирования и классическим методом, включающим термический удар с кипячением проб в соляной кислоте, доказывает, что хлорирование является эффективным методом обогащения кварцевого сырья и, по мнению автора, должно найти применение в стекольной промышленности.