

WYBIELANIE I USUWANIE TLENKÓW ŻELAZA Z SUROWCÓW KAOLINOWYCH OKOLIC BOLESŁAWCA METODAMI CHEMICZNYMI

UKD 553.612(438.262—201 Bolesławiec — okolice):546.722—31:666.5.022.63

Złoża surowców kaolinowych powstawały w basenach wód śródlądowych, jako produkty wtętrzenia bogatych w ortoklaz skał krystalicznych takich, jak: granity, gnejsy i porfiry. Warunki osadzania się tych utworów oraz późniejsze przemieszczenia sprzyjały powstawaniu różnego rodzaju wtrąceń mechanicznych i chemicznych, powodując większe lub mniejsze ich zanieczyszczenie. Spośród powszechnych zanieczyszczeń występujących w surowcach kaolinowych do głównych zaliczyć należy związki żelaza i tytanu. Domieszki te powodują obniżanie białości wspomnianych surowców, a co za tym idzie zmniejszają zakres ich zastosowania (2).

W przyrodzie nieustannie trwa naturalny proces odżelaziania tłów drogą ekstrakcji substancjami humusowymi. Tak więc złoża surowców kaolinowych powstałe w sąsiedztwie dużych skłupisk substancji organicznych lub też posiadające duże ich wkładki odznaczają się wysoką czystością, co przede wszystkim objawia się białą barwą surowca. Tego rodzaju wysokogatunkowych złóż jest mało, a na terenie Polski, chyba ich w ogóle nie posiadamy (5). W związku z tym rozwiązanie problemu oczyszczania surowców kaolinowych drogą obróbki mechanicznej i chemicznej przyczyniłoby się w znacznym stopniu do ograniczenia importu tych surowców.

W Instytucie Przemysłu Szkła i Ceramiki w Zakładzie Wzbogacania Surowców podjęto temat, mający na celu opracowanie metod usuwania związków żelaza i podnoszenia białości surowców kaolinowych z okolicy Bolesławca. Przedmiotem badań są surowce ze złóż „Maria I” i „Maria III” oraz „Czerwona Woda”.

Na podstawie wielu badań prowadzonych za granicą i w kraju stwierdzono, że żelazo w surowcach kaolinowych występuje głównie w dwojakiej postaci (4, 11, 12):

- 1) jako wbudowanie w siatkę krystalograficzną minerałów ilastych, gdzie izomorficznie podstawia glin;
- 2) tworzy związki organiczne i nieorganiczne, które istnieją luźno lub są zaadsorbowane na powierzchni minerałów ilastych.

Pierwsza forma występowania, mimo iż stwierdzono (11), że dwie trzecie ilości żelaza zawartego w surowcu kaolinowym rozpuszcza się w kwasie solnym dopiero po podgrzaniu próbek do temperatury 600–800°C (w której ulega zniszczeniu sieć kaolinitu), nie świadczy jeszcze o jego izomorficznym podstawieniu w tej sieci. Żelazo to może znajdować się w innych minerałach ilastych występujących jako domieszki, np. w montronitach lub minerałach o podobnej strukturze do kaolinitu. Wielu badaczy m.in. S. B. Hendricks (11) uważa, iż wydaje się nieprawdopodobne, aby kaolinit mógł przyjmować w swej sieci dające się stwierdzić ilości żelaza. Na podstawie tych wypowiedzi można wyciągnąć wniosek, iż żelazo związane z siecią jest — bez zmiany własności uszlachetnionych surowców — trudne do usunięcia.

W drugim zaś przypadku żelazo występuje w surowcach kaolinowych w ilościach znacznych, a sposób rozmieszczenia związków żelaza jest bardzo różny.

Według badań Krauzego i Titzego żelazo może występować w postaci związków pozostających w dużym rozdrobieniu między kryształami kaolinitu i dopiero daleko idąca dyspersja otwiera drogę do ich usunięcia (6, 7). Mogą to być uwodnione tlenki, tlenki oraz magnetyt.

W literaturze podaje się, że w surowcach kaolinowych żelazo może występować w postaci soli, a więc siarczanu, węglanu oraz żelazistych krzemianów, dalej pirytu i markasytu. Ponadto możliwie są luźne związki molekularne i adsorbcyjne kombinacje między wodonośnikami żelaza, a substancjami humusowymi (4). Żelazo może również być przyłączone poprzez wymianę z jodem wodorowym z grup hydroksylowych, który (mimo iż kaolinit jest solą zasadową) przejawia własności kwaśne. Tego rodzaju podstawienia sięgają niekiedy 2% i mogą mieć miejsce tylko na powierzchni i w brzegach łusek kaolinitowych (3). Ponieważ kaolinit w stanie rozdrobienia koloidalnego wykazuje ładunek elektryczny ujemny może więc adsorbować dodatkowo uwodnione tlenki żelaza i tytanu (3).

Z podanego wyżej krótkiego przeglądu widać, że postać w jakiej żelazo towarzyszy surowcom kaolinowym jest bardzo zróżnicowana.

W toku naszych badań interesowało nas żelazo, które można było usunąć z surowców bez naruszania ich struktury. Wybrane surowce ze złóż: „Maria I”, „Maria III” i „Czerwona Woda” poddano następnie wzbogacaniu przez szlamowanie na hydrocyklonach, dzięki czemu usunięta została gruba frakcja piasków i zawarte w niej zanieczyszczenia. Tak przygotowany materiał był z kolei surowcem wyjściowym do wybielania i odżelaziania. Do procesu tego zostały użyte odczynniki pojedyncze oraz ich zestawy.

W zastosowanym procesie wybielania można wyróżnić 5 etapów: zdyspergowania surowca, redukcja i rozpuszczenie związków żelaza odpowiednimi odczynnikiemami, wypłukanie rozpuszczalnych w wodzie związków żelaza, filtracja, suszenie wybielonego surowca.

Próby wykonywano w temperaturze pokojowej, przy stężeniu zawiesiny wynoszącym 30% wagowych ich stosunku do suchej substancji. Stosowanymi odczynnikiemami chemicznymi były: diosiarczan sodu + kwas szczawiowy, podsiarczan sodu, podsiarczyn sodu + kwas szczawiowy. Czas trwania procesu wybielania wynosił od 24 do 48 godzin.

W wyniku przeprowadzonych prób nastąpiło podwyższenie jakości badanych surowców kaolinowych zarówno w zakresie obniżenia zawartości Fe_2O_3 , jak i podwyższenia białości. Dane te ilustruje tabela, gdzie podano wyniki osiągnięte z najlepszych próbek.

Badania zawartości Fe_2O_3 wykonano metodą klasycznej analizy chemicznej. Badania białości przeprowadzono na leukometrze typu Zeiss, przy użyciu wzorca poncelamowego o białości przy filtrze białym 86,5% i niebieskim 86,28%. Do pomiarów użyto filtra białego i niebieskiego. Pomiar na próbkach dla surowców wysuszonych w temp. 110°C wykonywano na proszkach przesianych uprzednio przez sito o 10 000 oczek/cm², natomiast na próbkach wypalonych w temp. 1380°C — na płytkach prasowanych.

Próby wybielania metodą chemiczną prowadzone na próbkach pobranych z 3 złóż: „Maria III”, „Maria I” i „Czerwona Woda” — wykazały, że:

1. Każdy surowiec wymaga doboru odpowiedniego zestawu odczynników. Dla surowców ze złóż „Maria I” i „Maria III” najlepszy okazał się zestaw trzeci, a więc podsiarczyn sodu z kwasem szczawiowym, natomiast dla kaolinu ze złoża „Czerwona Woda” otrzymano najlepsze wyniki, stosując sam podsiarczyn sodowy.

Złoże	Zawartość Fe ₂ O ₃ w % przed wybieleniem	Ilość usuniętego Fe ₂ O ₃ w % po wybieleniu	Białość w %					
			przed wybiel.			po wybiel.		
			w stanie wysuszonego w temp. 110°C i biały	po wypaleniu w temp. 1380°C		w stanie wysuszonego w temp. 110°C filtr biały	po wypaleniu w temp. 1380°C	
				filtr biały	filtr nieb.		filtr biały	filtr nieb.
Marja I	0,59	11,5	79,8	87,2	82,5	82,0	87,0	83,0
Marja III	0,57	11,5	77,4	86,7	83,1	82,0	87,2	82,0
Czerwona Woda	0,88	20,0	76,8	78,4	70,5	79,0	82,0	79,2

2. Obniżenie zawartości Fe₂O₃ jest w przypadku surowców ze złoże „Marja I” i „Marja III” prawie dwukrotnie niższe niż w przypadku surowca ze złoże „Czerwona Woda” (11,5% i 20%).

3. Wzrost białości w stanie suszonym dla surowców ze złoże „Marja I” i „Marja III” jest zbliżony i wynosi ok. 3%. W stanie wypalonym w temp. 1380°C podniesienia białości nie uzyskano. Dla surowca ze złoże „Czerwona Woda” w stanie suszonym wzrost ten wynosi ok. 2,2%, po wypaleniu w temp. 1380°C ok. 3% (przy filtrze białym i ok. 9% przy filtrze niebieskim).

4. Wzrost białości dla surowców ze złoże „Marja I” i „Marja III” jest większy w stanie suchym niż dla surowca ze złoże „Czerwona Woda” w stanie wypalonym w 1380°C.

5. Wybielone surowce kaolinowe ze złoże „Marja I”

SUMMARY

Reservoir rock properties of Dogger formations of Central Poland are discussed in the light of palaeogeographical conditions. In general, 220 determinations have been made of volume weight, effective porosity and permeability of samples taken from 5 bore holes.

On the basis of the determinations and on geological data several stratigraphic-facial horizons were found to have peculiar physical properties favourable for migration and accumulation of hydrocarbons. Here belong: the peripheral part of Lower Aalenian; the Bajocian and Lower Vesulian horizons, as well as the Middle and the Upper Bathonian ones. Moreover, impermeable horizons such as the Upper Aalenian, partly the Bajocian and the Middle Vesulian were distinguished, and their extents were determined. The Callovian was referred to the reservoir rocks associated with the Malm.

i „Marja III” odpowiadają pod względem białości wypełniaczom według wymagań normy Przemysłu Papierniczego do papierów gatunku lepszego, z „Czerwonej Wody” zaś gorszego.

Instytut Przemysłu Szkła i Ceramiki kontynuuje obecnie prace w zakresie wybielenia surowców kaolinowych, a celem ich jest dobranie najlepszej i najekonomiczniejszej metody, która umożliwi ograniczenie importu tego surowca i uprawni do wykorzystania w pełni własnej bazy surowców.

LITERATURA

1. Archiwum Mineralogiczne, 1947, t. XIII.
2. Grimm R. E. — Mineralogia, Glin. 1965.
3. Görlich E. — Chemia krzemianów z podstawami krystalochemii i geochemii krzemianów. Wyd. Geol. 1957.
4. Gruner E. — Zur Kenntnis in den Tonen enthaltenes organischen Substanz. II Die Geochemische Bedeutung der organischen Substanz der Tone. Ber. DGK 32, 1955.
5. Kostecki J. — Gliny ceramiczne i ogniotrwałe w Polsce, Biul. IG, nr 164, 1961.
6. Krauze O., Titze H. — Über den Bindungszustand der Eisenoxys in keramischen Tonen. Ber. DGK 14, 1933.
7. Menert M. J. — Le deferrage des matieres premières ceramiques son influence sur leurs propriétés physicochimiques. Bull. de la Societe Francaise de Ceramique 1957, nr 34.
8. Patent Angielski Nr 242 358 (1925).
9. Patent Angielski Nr 242 357 (1925).
10. Patent USA nr 2 974 054 (1961).
11. Patent USA nr 2 255 371 (1941).
12. Patent USA nr 3 001 852 (1961).
13. Petzold A., Lange S. — Tonindustrie Zeitung. 1956 nr 23/24 i 9/10, Eisen in Kaolin und Ton I, II, III, IV.
14. Stoch L. — Iron in Kaolinite Clays. Bull. de l'Academie Polonaise des Sciences. Vol. IX, No 2, 1961.

РЕЗЮМЕ

Коллекторские свойства пород доггера Центральной Польши рассматриваются в увязке с палеогеографической обстановкой. В общем произведено 220 определений объемного веса, эффективной пористости и проницаемости в образцах из 5 буровых скважин.

На основании результатов определений и геологических данных были выделены стратиграфо-фациальные горизонты с такими физическими признаками, которые благоприятствуют миграции и аккумуляции углеводородов. К ним относятся: верхняя часть нижнего аалена, байос и нижний везуль, средний и верхний бат. Определены также непроницаемые слои и их распространение. Они представлены верхним ааленом, частично байосом и средним везулем. Келловей отнесен к коллекторским породам мальма.