

Andrzej JASIŃSKI, Maciej WIŚNIEWSKI, Barbara WITEK

Instytut Chemii Nieorganicznej i Metalurgii
Pierwiastków Rzadkich Politechniki Wrocławskiej

Marek KUBAN, Andrzej SZCZYTOWSKI, Bożena TOMYS

Zakłady Doświadczalne HYDRO-MECH
Politechniki Wrocławskiej, Kowary

USZLACHETNIANIE SUROWCA KWARCOWEGO Z OLESZNEJ PODGÓRSKIEJ DLA CELÓW HUTNICTWA SZKŁA KWARCOWEGO

Wstęp

Wzrastające zastosowanie surowca kwarcowego w różnych gałęziach przemysłu, a zwłaszcza elektronice, miało w ostatnich latach poważny wpływ na prace związane z jego poszukiwaniem. Takie właściwości kwarcu jak mała rozszerzalność termiczna, wysoka odporność chemiczna i cieplna, izolacyjność elektryczna i przepuszczalność sprawiają, że kwarc nie może być zastąpiony innym surowcem. Szczególne wymagania technologiczne w zakresie wysokiej czystości surowca kwarcowego, wykorzystywanego do produkcji szkła kwarcowego w przemyśle elektronicznym spełniają tylko niektóre z jego naturalnych form występowania (kryształ górski, młeczne kwarcy żyłowe).

Wzrost zapotrzebowania na szkło kwarcowe w przemyśle stwarza konieczność posiadania bazy surowcowej odpowiedniej jakości. Dotychczasowe warunki zakupu sprowadzanego do tych celów brazylijskiego kryształu górskiego uległy niekorzystnej dla ekonomiki naszego kraju zmianie. W tej sytuacji powstał problem braku odpowiedniego surowca kwarcowego przydatnego do produkcji szkła kwarcowego. Podjęto więc próby znalezienia w kraju złóż kwarcu zapewniających otrzymanie surowca kwarcowego wysokiej czystości.

Na podstawie wstępnie przeprowadzonych badań kilku złóż kwarcu w rejonie Sudetów wskazano na złożo kwarcu żyłowego w Olesznej Podgórskiej koło Lubomierza jako najbardziej perspektywiczne pod względem możliwości uzyskania odpowiedniego surowca [1]. Badania te wykazały, że złożo w Olesznej Podgórskiej posiada stosunkowo niskie koncentracje zanieczyszczeń takimi składnikami jak Fe_2O_3 , TiO_2 i Al_2O_3 . Sugerowały one, że złożo to można uznać za jedyne w Polsce, które po odpowiednim uszlachetnieniu może znaleźć zastosowanie jako surowiec w hutnictwie dla potrzeb przemysłu szkła kwarcowego [1, 2].

Olatego też podjęto badania mające na celu określenie możliwości uzyskania krajowego surowca kwarcowego wysokiej jakości. Przeprowadzono badania laboratoryjne, a następnie w skali półtechnicznej uszlachetniania kwarcu ze złoża w Olesznej Podgórskiej. Opracowano efektywną i wydajną metodę oczyszczania surowca kwarcowego. Pozwala ona na uzyskanie produktu o parametrach chemicznie zbliżonych do kwarcu brazylijskiego, stosowanego do produkcji szkła kwarcowego bez wstępnej obróbki chemicznej.

1. Charakterystyka geologiczna złoża kwarcu żyłowego w Olesznej Podgórskiej

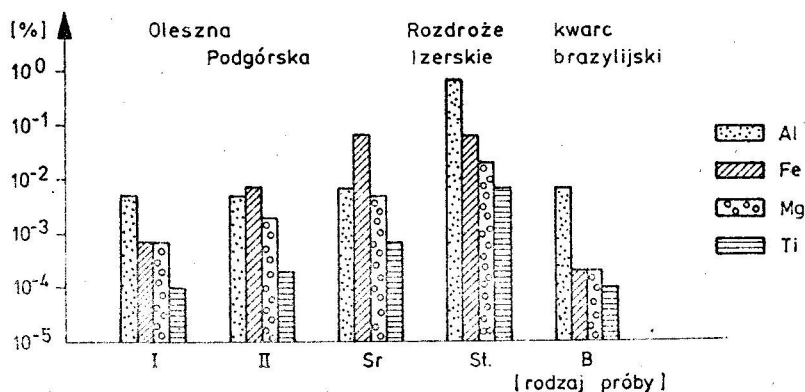
Złoże kwarcu żyłowego w Olesznej Podgórskiej leży w obrębie Pogórza Izerskiego koło Lubomierza, w strefie granicznej serii izerkiej i łupkowej serii kaczawskiej. Przyjmuje się tu istnienie dużej strefy tektonicznej tzw. dyslokacji śródsudeckiej [3], poprzecinanej poprzecznymi uskokami. W pobliżu jednego z nich na granicy między łupkami łyszczykowymi od NE a leukogranitem od SW występuje na przestrzeni około 100 m omawiana żyła kwarcu w Olesznej Podgórskiej. Powstała ona zdaniem Smulikowskiego [1] wskutek zabliźnienia otwierającej się tensyjnie szczeliny przez hydrotermalne roztwory krzemionkowe. Utworzenie żyły kwarcu w otwartej szczelinie warunkowało swobodną krystalizację i niewielki lub całkowity brak zanieczyszczeń pochodzących z asymilacji skał osłony. Wzdłuż strefy granicznej występują w obrębie łupków infiltracyjne przeławicenia kwarcu, natomiast od strony centralnej partii żyły stwierdzono jedynie drobne soczewkowate przerosty materiału łupkowego. Brak rozpoznania geologicznego uniemożliwia dokonanie szczegółowej oceny zasobów oraz granic złoża, większość jego ocenia się na około 20 m. Przybliżone określenie formy i wymiarów żyły pozwala założyć, że istnieją pełne perspektywy zabezpieczenia bazy surowcowej dla hutnictwa szkła kwarcowego przy planowanym przerobie rocznym około 1000 ton kwarcu.

Omawiana żyła kwarcu odsłania się na powierzchni w postaci stromiej od SW skałki o wysokości około 5 m, gdzie przeprowadzono jednokrotny odstrzał około 10 ton surowca, poddanego dalszym badaniom. Żyła kwarcu zbudowana jest z masywnych, nieregularnie spękanych brył z znacznym stopniem zabarwionych powierzchniowymi skupieniami wodorotlenków żelaza na kolor rdzawo-brunatny. Udział partii silnie rdzawego, częściowo zrehabilitowanego kwarcu stanowi około 1/2 masy skały.

Rozmieszczenie stref zanieczyszczonych tlenkami żelaza jest nieprawidłowe, co uniemożliwia wstępną selekcję surowca podczas eksploatacji. Dające się wyróżnić megaskopowo w złożu odmiany kwarcu białego i rdzawego badano oddzielnie tylko w fazie wstępnych prac laboratoryjnych. W dalszym etapie badań kolejnym operacjom oczyszczania w skali laboratoryjnej poddano próby reprezentujące uśredniony materiał, pochodzący z jednorazowo pobranej próby przemysłowej. Stanowiła ona surowiec do otrzymania mieliwa, oczyszczanego następnie na skalę półtechniczną.

2. Rodzaj i ilość zanieczyszczeń oraz metody ich oznaczania

Szczegółowe określenie rodzaju i ilości zanieczyszczeń przeprowadzono na podstawie analiz mikroskopowych, oznaczeń spektralnych oraz metodą absorpcji atomowej. Obserwacje mikroskopowe pozwoliły na określenie form oraz rozmieszczenia pozastrukturalnych zanieczyszczeń kwarcu, występujących w formie wrostków stałych (głównie muskowitu, rzadziej odbarwionego biotyту i sporadycznie rutylu) oraz inkluzji ciekłych (substancje alkaliczne). Oznaczenia spektralne stanowiły podstawę oceny wielkości zanieczyszczeń podstawowymi pierwiastkami, stanowiącymi szkodliwe domieszki w procesie ich przemysłowego wykorzystania (Fe, Al, Ti, Mg). Jako substancją wzorcową posługiwano się naturalnym brazylijskim kryształem górskim, głównie ze względu na zastosowanie go jako surowca bez wstępnej obróbki chemicznej. Dokładność wyników analiz spektralnych sprawdzono kontrolnymi analizami oraz oznaczeniami metodą absorpcji atomowej, które wykazały dość dobrą zgodność wyników. Dostatecznie dobra powtarzalność wyników analiz spektralnych była podstawą stosowania tej metody jako kontroli zanieczyszczeń prób poddawanych kolejnym operacjom oczyszczania.



Rys. 1. Koncentracja zanieczyszczeń w kwarcu

Koncentracje zanieczyszczeń w kwarcu podstawowymi pierwiastkami jak żelazo, glin, tytan i magnez, które przedstawiono na rys. 1 reprezentują średnie wartości z oznaczeń metodą spektralną z klikunas-tu prób. Dla porównania przedstawiono graficznie także dane dla wzor-cowych prób kwarcu brazylijskiego oraz kwarcu o odmiennej genezie z Rozdroża Izerskiego.

Wyniki analiz wskazują na wyraźne różnice w zawartości głównie żelaza a w mniejszym stopniu koncentracji glinu, tytanu oraz magnezu w kwarcu białym i rdzawym. Ilość głównych zanieczyszczeń w kwarcu z Olesznej Podgórskiej także średniej w próbie przemysłowej jest jednak znacznie mniejsza aniżeli w kwarcu z Rozdroża Izerskiego. Wynika to z odmiennej genezy obydwu złóż; kwarc z Rozdroża Izerskiego powstał z roztworów hydrotermalnych przy częściowej metasomatycznej metamorfo-zie skał otaczających.

Z przeprowadzonych obserwacji mikroskopowych kwarcu z badanego złoża w Olesznej Podgórskiej oraz badań geochemicznych innych autorów [4,5] wynika, że zarówno glin, jak żelazo oraz tytan występują w prze-ważającej części w postaci domieszek pozastrukturalnych w formie wro-stków stałych. Żelazo występuje głównie w postaci uwodnionych minera-lów tlenowych, gromadzących się wzdłuż systemu szczelin między zra-stającymi się kryształami, w mikrospekaniach; mogą one także w formie molekularnej grubości warstewek wypełniać nieciągłości strukturalne[5]. Występowanie składników szkodliwych głównie w formie domieszek poza-strukturalnych decydowało o kierunku przyjętego postępowania w proce-sie uszlachetniania kwarcu.

3. Metodyka badań laboratoryjnych i wybór metody oczyszczania

Badania nad oczyszczaniem kwarcu z Olesznej Podgórskiej miały na celu obniżenie zawartości jego głównych zanieczyszczeń Al, Fe, Mg przy stosowaniu stosunkowo prostych operacji chemicznych, które moż-liwe byłyby do zastosowania na skalę przemysłową.

Dotychczasowe prace Smulikowskiego [1], Bakun-Czubarowej [2] oraz badania wykonane przez laboratoria przemysłowe firmy Toshiba Ce-ramics (Japonia), mimo zadowalających rezultatów, nie stwarzały moż-liwości ich przemysłowego zastosowania. W badaniach tych oczyszczono jednorazowo małe próby kwarcu stosując zbyt skomplikowane metodyczn-ie i aparaturowo operacje.

W pierwszym etapie badań [6] sprawdzono skuteczność oczyszczania surowca kwarcowego według kilkunastu wariantów, i na tej podstawie wytypowano do sprawdzenia w skali wielkolaboratoryjnej schemat polegający na stosowaniu następujących operacji:

- kruszenie materiału,
- mycie,
- prażenie połączone z gwałtownym oziębianiem (tzw. w dalszej części pracy "szok cieplny"),
- trawienie kwarcu odczynnikami chemicznymi.

Próby kwarcu pobrane ze złoża w formie brył kilkudziesięciocentymetrowych wstępnie rozbijano i kruszono na łamaczu szczękowym a następnie klasyfikowano surowiec. Materiał o uziarnieniu poniżej 5 mm stanowiący około 20% całości traktowano jako odpad z powodu możliwości koncentrowania się w nim kruchych materiałów łuszczykowych i innych, stanowiących główne zanieczyszczenia kwarcu.

Pokruszony surowiec kwarcowy poddawano myciu 0,5% roztworem wodnym rokaferolu, aby oczyścić kwarc powierzchniowo od luźno związanych z nim zanieczyszczeń w postaci wodorotlenków żelaza, drobnych wtrąceń materiału łupkowego, pochodzących ze skały otaczającej.

W tabeli 1 umieszczono wyniki oznaczeń spektrograficznych surowca i próby poddanej operacjom kruszenia i mycia.

T a b e l a 1

Zawartości zanieczyszczeń w % wagowych

Pierwiastek	Mg	Mn	Fe	Al	Li	Ti	Cu	Ag
Surowiec	10^{-2}	10^{-3}	10^{-2}	10^{-2}	10^{-1}	10^{-4}	10^{-4} 10^{-3}	10^{-3}
Kruszenie + mycie	10^{-4} - 10^{-3}	10^{-3}	10^{-2}	10^{-3} 10^{-2}	10^{-1}	10^{-4}	10^{-4}	10^{-3}

Oczyszczony zewnętrznie materiał po wysuszeniu (343 K) poddawano prażeniu w temperaturze 1073 K w czasie 1 h. Rozgrzany kwarc gwałtownie oziębiano poprzez wrzucenie go do wody. W trakcie tego procesu następowało przebudowywanie struktury kwarcu powyżej temp. 843 K (przemiana polimorficzna β w α). Powyższa przemiana oraz duże różnice współczynników rozszerzalności termicznej pomiędzy SiO_2 i minerałami zanieczyszczającymi powodowały pękanie kwarcu wzdłuż płaszczyzn nagromadzeń zanieczyszczeń.

Kwarc po szoku cieplnym poddawano trawieniu następującymi odczynnikami: 18 i 36% HCl, 15 i 20% HF, 20% H₂SO₄ oraz nasyconym roztworem H₂C₂O₄. Wyniki oznaczeń spektrograficznych zanieczyszczeń kwarcu po trawieniu kwasami przedstawiono w tabeli 2. Wynika z niej, że stosowanie kwasu fluorowodorowego wydatnie wpływa na obniżenie zawartości Mg, Mn i Ti. Użycie H₂SO₄ i H₂C₂O₄ nie dawało pozytywnych wyników. Natomiast dotrawianie gorącym (363 K) nasyconym roztworem H₂C₂O₄ kwarcu uprzednio trawionego kwasem fluorowodorowym w zasadniczy sposób zmniejszyło zawartość żelaza, jak również pozostałych zanieczyszczeń w badanych próbach, co przedstawiono w tabeli 3.

T a b e l a 3

Zawartość zanieczyszczeń w % wagowych

Pierwiastek	Mg	Mn	Fe	Al	Li	Ti	Cu	Ag
Próba po dotrawianiu H ₂ C ₂ O ₄	10 ⁻⁴ -10 ⁻³	-	10 ⁻⁴	10 ⁻³ ₊	10 ⁻³	1-10 ⁻⁴	10 ⁻⁴	10 ⁻⁴

Stwierdzono brak wpływu czasu trawienia powyżej 1 h na obniżenie się zawartości zanieczyszczeń w kwarcu. W wypadku trawienia kwasem fluorowodorowym następował około 60% ubytek kwarcu.

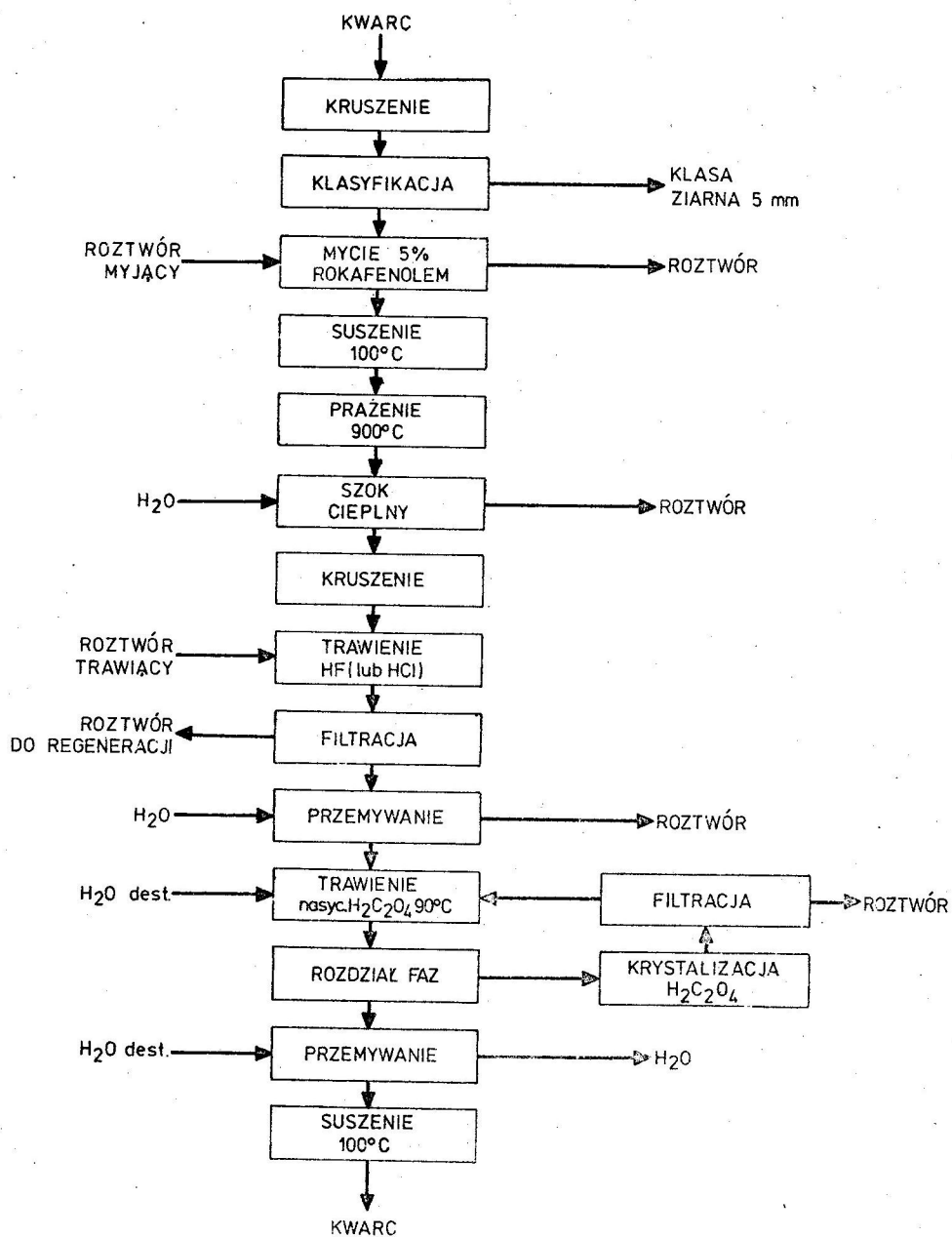
4. Oczyszczanie surowca kwarcowego w skali półtechnicznej

Oczyszczanie surowca kwarcowego w skali półtechnicznej przeprowadzono w Zakładach Doświadczalnych Politechniki Wrocławskiej "HYDRO-MECH" w Kowarach. Schemat ideowy procesu przedstawiono na rysunku 2.

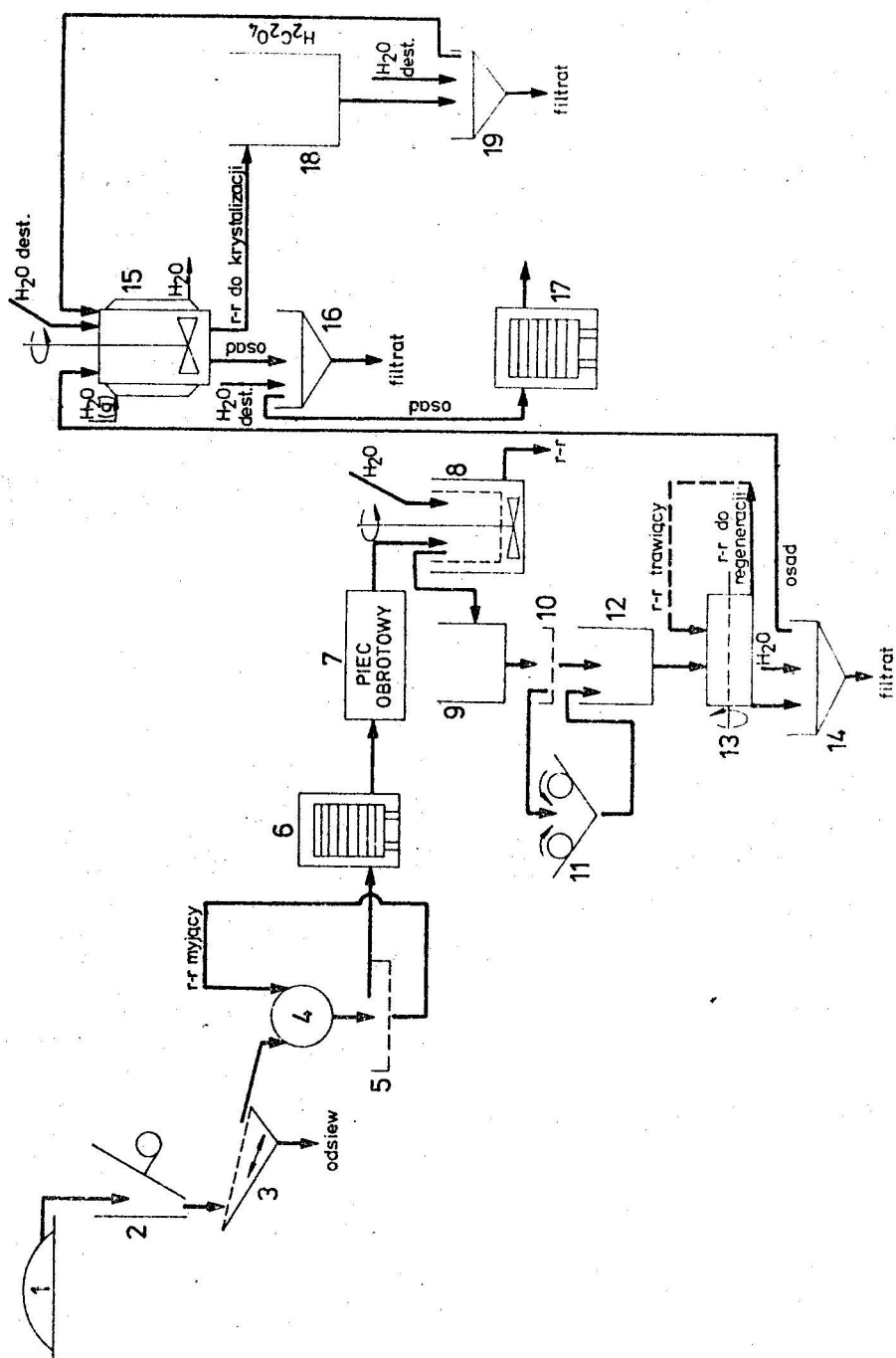
Schemat technologiczny procesu uszlachetniania kwarcu przedstawiono na rysunku 3.

Surowiec kwarcowy podawany był na łamacz szczękowy (2) o rozstawie szczęk kruszących 40 mm. Kwarc po kruszeniu klasyfikowano na sicie potrząsальnym (3). Klasę ziarnową -5 mm traktowano jako odpad, natomiast klasę +5 mm poddawano myciu w zbiorniku obrotowym (4), odsączano na sicie (5) i suszono w suszarce (6). Wykruszony kwarc prażono w piecu obrotowym (7). Materiał kwarcowy wibracyjnie podawano do rur kwarcowych ogrzewanych gazem koksowniczym wzbogaconym powietrzem.

Przesuwanie się kwarcu w rurach osiągnęto przez ruch obrotowy rur nachylonych pod kątem. Rozgrzany kwarc ulegał szokowi cieplnemu w wodzie w zbiorniku (8) zaopatrzonym w mieszadło i okresowo opróżniany



Rys. 2. Schemat ideowy procesu uszlachetniania kwarcu



Rys. 3. Schemat technologiczny procesu uszlachetniania kwarcu

kosz sitowy. Kwarce po szoku przesiewano przez sito (10). Klasę +5 mm dokruszano na kruszarce walcowej (11). Kruszywo poddawano trawieniu kwasem fluorowodorowym w obrotowym zbiorniku (13). Po trawieniu kwarc płukano wodą demineralizowaną do zaniku odczynu kwaśnego na nuczycy filtracyjnej (14). Z nuczycy kwarc podawano do zbiornika (15) zaopatrzonego w płaszczyznę grzejną i mieszadło, gdzie dotrawiano go nasyconym gorącym roztworem kwasu szczawiowego. Roztwór $H_2C_2O_4$ kierowano do zbiornika (18) w celu krystalizacji kwasu. Kwarce natomiast dwukrotnie płukano w reaktorze (15) gorącą wodą demineralizowaną, a następnie na nuczycy filtracyjnej (16) do zaniku odczynu kwaśnego. Po wysuszeniu w suszarce (17) otrzymywano produkt finalny.

6. Wnioski

W pracy przedstawiono rezultaty oczyszczania w skali półtechnicznej surowca kwarcowego do produkcji szkła kwarcowego na przykładzie złoża z Olesznej Podgórskiej.

Wyniki przeprowadzonych badań laboratoryjnych pozwoliły na ustalenie optymalnych warunków procesu oczyszczania (dobór kolejności operacji, stosowanych odczynników). Stanowiły one podstawy wyboru schematu ideowego procesu (rys. 2), który sprawdzono w skali półtechnicznej. Opisaną w niniejszej pracy metodą otrzymano 4000 kg oczyszczonego surowca kwarcowego. Z każdej pięćdziesięciokilogramowej partii materiału pobierano próby do analizy. Ocenę stopnia czystości kwarcu oparto na porównaniu go z kwarcem brazylijskim, używanym do produkcji szkła kwarcowego bez wstępnego oczyszczania. Wyniki oznaczeń zanieczyszczeń w kwarcu wykonane metodą analiz spektrograficznych i kontrolne metodą absorpcji atomowej zestawiono w tabelach 4 i 5.

T a b e l a 4

Wyniki oznaczeń koncentracji pierwiastków met. analizy spektrograficznej.

Pierwiastek	Zawartość zanieczyszczeń w % wagowych			
	Fe	Kg	Al	Ti
Brazylijski kryształ	10^{-4}	10^{-4}	10^{-2}	$1 \cdot 10^{-4}$
Uszlachetniony kwarc	10^{-4}	10^{-4}	$10^{-3} - 10^{-2}$	10^{-4}
Surowiec	10^{-2}	10^{-2}	10^{-2}	10^{-4}

T a b e l a 5

Wyniki oznaczeń koncentracji pierwiastków metodą absorpcji atomowej

Pierwiastek	Zawartość składnika w % wagowych			
	Fe	Mg	Al	Ti
Brazylijski kryształ	$42,7 \cdot 10^{-4}$	$6,2 \cdot 10^{-4}$	$162 \cdot 10^{-4}$	$50 \cdot 10^{-4}$
Uszlachetniony kwarc	$11 \cdot 10^{-4}$	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$211 \cdot 10^{-4}$	$37 \cdot 10^{-4}$

Z przedstawionych danych wynika, że otrzymany kwarc stanowi pod względem czystości surowiec równorzędny z kwarcem brazylijskim. Ostatecznym jednak potwierdzeniem słuszności zastosowanej metody powinien okazać się wytop szkła kwarcowego w skali przemysłowej.

Otrzymane wyniki sugerują możliwość oczyszczania kwarcu pochodzącego ze złóż o podobnej genezie z rejonu Sudetów.

LITERATURA

- 1 SMULIKOWSKI W., Złoże kwarcu żyłowego w Olesznej Podgórskiej na tle innych złóż kwarcu w północnej okrywie granitu Karkonoszy, *Przegl.geol.*, 17, nr 11, s. 566-572, 1969.
- 2 BAKUN-CZUBAROW N., Nowa metoda uszlachetniania surowca kwarcowego, *Przegl.geol.*, 17, nr 11, s. 576-578, 1969.
- 3 OBERC-DZIEDZIC T., Kontakt krystaliniku izerskiego z paleozoikiem kaczawskim. W: *Z geologii Ziemi Zachodnich*, PWN, Wrocław, s. 139-168, 1969.
- 4 KARWOWSKI Ł., KOZŁOWSKI A., Thermogravimetric Method of Determination of Decrepitation Temperature, *Bull.Acad.Pol.Sci., Ser. Sc. de la Terre*, 20, nr 1, s. 11-18, 1972.
- 5 WALEŃCZAK Z., Geochemia pierwiastków rozproszonych w kwarcach, *Arch.Mineral.*, 28, z.2, s. 189-326, 1969.
- 6 Opracowanie technologii oczyszczania kwarcu żyłowego z Olesznej Podgórskiej oraz kwarcu bułgarskiego. Raport Inst.Chemii Nieorg. i Met.Pierw.Rzad. PWr., nr I-5/R-64/75 r.