

MAKSYMILIAN KRANZ
UAM w Poznaniu
BOGUSŁAW MIECZYŚLAWSKI
WSP w Bydgoszczy

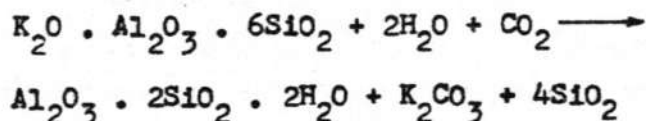
BADANIA NAD NIEKTÓRYMI WŁAŚCIWOŚCIAMI POLSKICH KAOLINÓW

I. CZĘŚĆ TEORETYCZNA

1. Ogólna charakterystyka kaolinu

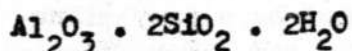
1.1. Pochodzenie

Kaolin jest produktem naturalnego wietrzenia skał magmowych i zmetamorfizowanych granitów, gnejsów, porfirów kwarcowych itd. zasobnych w glinokrzemiany /miki, skalenie, zeolity/. Wskutek długotrwałych działań atmosferycznych, glinokrzemian potasu ulega rozpadowi pod wpływem wody i dwutlenku węgla:



W procesie tym alkalia razem z częścią SiO_2 i pierwiastkami ziem alkalicznych są w postaci węglanów usuwane, a kwarc i inne chemicznie odporne minerały, pozostają w postaci domieszek w masie ilastej, zwanej kaolinem lub iłem kaolinowym.

Nazwa kaolin pochodzi od chińskiej nazwy wysokiego wzgórza Kao-ling; znajdującego się w pobliżu miasta Jauckau-Fu, gdzie surowiec ten był od dawna eksploatowany. Głównym składnikiem kaolinu jest minerał kaolinit, który jest wodzianem glinokrzemianu o wzorze:



Zawartość kaolinitu w kaolinie wynosi 40 - 60 %. Poza tym kaolin zawiera 39,5 % Al_2O_3 , 46,5 % SiO_2 , 14 % H_2O . Zawartość poszczególnych składników wykazuje pewne wahania. Najbardziej powszechną domieszką kaolinu jest krzemionka lub kwarc.

Oprócz krzemionki, najczęściej spotykanymi zanieczyszczeniami kaolinu są: tlenki żelaza /0,4 - 2,0 % w przeliczeniu na Fe_2O_3 /, węglany lub siarczany wapnia i magnezu /łącznie do 1,5 % w przeliczeniu na $CaO + MgO$ /, związki tytanu /do 2,0 % w przeliczeniu na TiO_2 /, sole sodu i potasu /do 1,3 % w przeliczeniu na $Na_2O + K_2O$ /. Związki miedzi i manganu w kaolinie występują bardzo rzadko [18].

1.2. Budowa i własności

Do niedawna uważano, że kaolin składa się w znacznej mierze z substancji bezpostaciowej. Jego strukturę krystaliczną potwierdzono jednak bezspornie metodami rentgenograficznymi. Przypuszcza się, że charakterystyczne dla kaolinu i innych uwodnionych glino-krzemianów, własności plastyczne i zdolności sorpcyjne, nie są zależne od obecności i udziału substancji amorficznych, ale raczej są to własności charakterystyczne dla składników krystalicznych, np. kaolinitu [18].

Kaolinit krystalizuje w układzie jednoskośnym, w klasie daszka jednoskośnego. Kryształy jego mają postać heksagonalnych płytek, w których stosunek długości do ich grubości wynosi około 10:1. Kaolinit należy do tzw. krzemianów warstwowych. Czworosiennne grupy krzemowo-tlenowe, związane są trzema wierzchołkami w warstwę zwykłej sieci sześciokątnej. Każdy czwarty wierzchołek obsadzony tlenem, bierze udział w budowie niższej warstwy hydrargilitowej, zwanej też gibbsytową [1].

Warstwy metalo-tlenowe, stanowią element strukturalny wodorotlenków metali. Zbudowane są z oktaedrów, wewnątrz których znajdują się jony Al^{3+} , a naroża obsadzone są przez grupy OH. Warstwa taka ma periody identyczności, równe warstwie krzemowo-tlenowej, gdyż w obu przypadkach tleny stanowią gęsto ułożone dwie warstwy, a w lukach pomiędzy jonami tlenu, znajdują się kationy. Jony krzemu leżą w lukach tetraedrycznych, a jony glinu zajmują luki oktaedryczne. Wolne naroża tetraedrów SiO_4^{4-} występujące w warstwie krzemowo-tlenowej wiążą kationy Al^{3+} , które otaczają się jonami O^{2-} lub OH^- tworząc warstwę gibbsytową, przy czym pewna ilość jonów O^{2-} jest wspólna dla obu warstw.

W takich przypadkach w dwuwarstwowych zespołach ogólny ujemny ładunek anionu zespolonego i anionów hydroksylowych, kompensuje się prawie całkowicie dodatnim ładunkiem kationów glinu. Na styku każdego zespołu warstw z następnym, z jednej strony znajdują się grupy hydroksylowe, a z drugiej - jony tlenu przylegającej warstwy czworościanów.

Warstwowa budowa kryształów kaolinitu, wyjaśnia ich doskonałą łupliwość i łatwą podzielność na cienkie płytki. W obrębie zespołów dwuwarstwowych działają wiązania jonowo-kwantowe, między zespołami natomiast, wiązania pochodzące od „sił Wan der Waalsa” oraz od mostków wodorowych powstających pomiędzy grupami wodorotlenowymi warstwy gibbstowej i tlenami warstwy krzemowo-tlenowej [8].

Woda występuje w kaolinie w stanie wolnym w ilości około 13,4 - 14,5 %. Kaolin ogrzany do temperatury 400 do 600°C traci wodę chemicznie związaną, a przez to właściwość tworzenia z wodą plastycznej masy. Taki kaolin nazywany jest kalcynowanym.

Kaolin nie rozpuszcza się w wodzie o temperaturze pokojowej, jest słabo rozpuszczalny w rozcieńczonych kwasach i zasadach, a w stężonych mocnych kwasach rozpuszcza się na gorąco, tworząc sól glinową i koloidalną krzemionkę. pH wody po wytrząsaniu jej z kaolinem i odfiltrowaniu, zależy od stężenia kaolinu w zawiesinie. Najniższe pH wykazują kaoliny mielone /ok. 4,5/, podczas gdy pH kaolinu szlamowego wynosi około 7.

Zależnie od rodzaju i ilości zanieczyszczeń, a przede wszystkim od ilości związków żelaza, kaolin ma barwę białą, kremową lub szarżółtą. Jego gęstość wynosi 2,58 - 2,60 g/cm³, wielkość cząstek po dokładnym zmieleniu 0,5 - 2 mm; twardość w skali Mohsa - około 1; temperatura topnienia 1790°C; współczynnik refrakcji kaolinitu $n_d = 1,56$ [1].

1.3. Występowanie

Kaolin jest szeroko rozpowszechniony w przyrodzie, jednak większych jego złóż o odpowiednich zasobach i dogodnie usytuowanych do eksploatacji jest niewiele.

Rozróżnia się złoża kaolinów: pierwotne - tzn. takie, w których kaolin występuje na miejscu powstania ze skały macierzystej

i wtórne - znajdujące się w pewnej odległości od skały macierzystej, powstałe w wyniku osadzenia się kaolinu wypłukiwanego przez wodę ze złożeń pierwotnego.

Kaoliny ze złożeń pierwotnego i wtórnego, różnią się dość znacznie składem, zawartością i rodzajem domieszek oraz zanieczyszczeń. W złożu pierwotnym znajdują się obok kaolinu produkty częściowego zwietrzenia skał oraz kwarc i mika. Wydajność kaolinu o wartości przemysłowej z takiego złoża wynosi 10-40 %. Kaoliny osadowe, chociaż zwykle nie tak białe jak ze złożeń pierwotnego, w wyniku naturalnej hydraulicznej klasyfikacji cząstek, zawierają 80 - 90 % materiału o wartości przemysłowej. Są one wolne od zanieczyszczeń twardych, jakie zwykle występują w kaolinie ze złożeń pierwotnego.

Bogate złoża kaolinu występują w: Stanach Zjednoczonych Ameryki Północnej /Stan Georgia i Południowa Karolina/, Wielkiej Brytanii /Kornwalia, Devonshire/, Czechosłowacji /Sedlice/, Austrii, Francji, Niemczech, ZSRR, Chinach i Japonii.

W Polsce złoża kaolinu występują w sąsiedztwie dolnośląskich masywów granitowych i gnejsowych, w rejonach: 1/ Strzegom-Sobótka, 2/ Strzelin-Ziębice, 3/ Gór Izerskich, 4/ Gór Sowich. Największe kopalnie znajdują się w Żarowie, Ruprechtowie, Gąszycach i w Gołej. Grubość pokładów dochodzi do 30 metrów.

1.4. Klasyfikacja kaolinów

Kaoliny dzieli się na twarde i miękkie. Klasyfikacja ta nie ma związku ze składem chemicznym kaolinu ani z formacją geologiczną, w której on występuje, a różnice w wielkości cząstek są wyraźne [11].

Prawie wszystkie eksploatowane złoża na świecie dostarczają kaolinu miękkiego. Jedynie w Stanach Zjednoczonych Ameryki Północnej w rejonie miasta Langley Stan Karolina, występują złoża tzw. kaolinu twardego [11].

2. Metody otrzymywania kaolinu

Kaolin otrzymuje się przez odpowiedni przerób surowego produktu, który polega przede wszystkim na usuwaniu domieszek i wydzielaniu frakcji o odpowiedniej wielkości. W tym celu poddaje się go

szeregowi operacji. Dobór metody separacji i rozdrabniania zależy od rodzaju i pochodzenia obrabianego surowca.

2.1. Metoda mielenia na sucho

Wstępne ujednorodnienie surowca odbywa się na przenośniku taśmowym, gdzie przez dobór załadunku ulega on wymieszaniu. Kaolin w bryłach poddawany jest rozdrabnianiu do grubości ziarna ok. 25 mm za pomocą gniotowników o żłobkowanych walcach. Rozdrobniony kaolin suszy się w suszarni obrotowej do zawartości wilgoci ok. 1 %. Należy przy tym zwrócić uwagę, aby temperatura w suszarni nie była wysoka, co mogłoby spowodować wydzielenie wody związanej z kaolinu, w wyniku czego staje się on mniej aktywny.

Dalszy proces rozdrobnienia zachodzi w młynach z separatorem powietrznym do mechanicznego usuwania piasku i innych zanieczyszczeń gruboziarnistych. Po przejściu przez separator 99,9 % kaolinu, przesiewa się go przez sito o wymiarze oczka kwadratowego 44 μm . Pył separatora powietrznego kieruje się do cyklonów, z których wydzielony kaolin spada grawitacyjnie do zbiorników magazynowych. Głównym celem mielenia i flotacji powietrznej jest raczej usunięcie gritu i niekaolinowych zanieczyszczeń, a nie rozdrabnianie [11].

2.2. Metoda oczyszczania i klasyfikacji na mokro

Kaolin łatwo dysperguje w wodzie i dlatego często stosowaną metodą wzbogacenia i rozdziału kaolinu na frakcje jest pławienie. Proces rozdzielania kaolinu na poszczególne cząstki nazywany peptyzacją lub deflokulacją następuje szybciej, jeżeli do wody doda się LiOH, NaOH, Na_2CO_3 , K_2CO_3 , KOH, RbOH lub szkła wodnego. Optymalną ilość deflokulatora dla każdego rodzaju surowca i każdego rodzaju upłynniacza wyznacza się doświadczalnie. Istotne znaczenie ma też temperatura wody.

Działanie odwrotne wykazują dodatki kwasów, powodujące skupienie się cząstek kaolinu w większe agregaty i szybkie ich opadanie w zawiesinie.

Istotę tych zjawisk można tłumaczyć w oparciu o teorię wymiany jonowej, która dotyczy luźnego wiązania jonów, głównie kationów,

niezbędnych do zubożenia ładunku elektrycznego ziarn. Adsorbowanie jonów przez cząstki kaolinitu, zachodzi pod wpływem nienasycenia ich powierzchni ładunkami lub w wyniku niezrównoważenia ładunków w sieci minerału, na skutek podstawień izomorficznych kationów o innej wartościowości - stopni utleniania, np. jonów Si^{4+} , przez Al^{3+} , rzadziej przez Fe^{3+} , lub Al^{3+} czy Mg^{2+} .

W układzie kaolinit-woda, cząstki kaolinitu mają ładunek ujemny. Jeżeli koncentracja jonów w wodzie jest dostateczna, to w pobliżu i na powierzchni cząstek gromadzą się jony dodatnie, które tworzą wokół cząstki "chmurę", przez co częściowo neutralizują jej ładunek ujemny.

Ostatnio stwierdzono, że cząstki gliny mają miejsca naładowane dodatnio i ujemnie. Przy małej wartości pH /poniżej 6/, krawędzie płytki kaolinitu mają ładunki dodatnie, podczas gdy ich płaszczyzny głównie - ujemne. W wyniku takiego rozkładu ładunków zachodzi między ziarnami koagulacja typu krawędź-ściana. Ten rodzaj koagulacji daje osad pulchny o dużej objętości.

Przy większej wartości pH /około 7/, zanika ładunek na krawędziach, podczas gdy na ścianach pozostaje ładunek ujemny. Te ujemne cząstki kaolinitu w roztworze zdysocjowanym przyciągają kationy, otaczając się ich chmurą. Wzajemne odpychające oddziaływanie tych chmur, daje w efekcie deflokulację. Dalsze zwiększenie stężenia upłynniacza /pH powyżej 8/ lub wprowadzenie jonów o wyższej wartościowości i stopniu utleniania / Ca^{2+} , Mg^{2+} /, powoduje koncentrację chmury.

W tych warunkach następuje koagulacja typu ściana do ściany. Błazki kaolinitu przylegają do siebie dużymi ścianami. Daje to osad zwarty i gęsty.

Celem pławienia jest usunięcie grubych zanieczyszczeń z surowych kaolinów. Metodę tę opracowano na podstawie prawa Stokesa zgodnie z którym ciało kuliste opadając wewnątrz lepkiego środowiska pod wpływem siły ciężkości proporcjonalnej do masy ciała, uzyskuje stałą prędkość proporcjonalną do kwadratu jego promienia.

Bryły surowego kaolinu rozdrabnia się za pomocą kruszarek odśrodkowych lub walcowych, a następnie urabia z nadmiarem wody zawierającej środki dyspergujące.

Wodna zawiesina kaolinu poddawana jest oczyszczaniu wstępnemu przez cedzenie, a następnie rozdzielaniu na frakcje za pomocą odstojników lub płuczek mechanicznych.

Płuczki mechaniczne przy jednorazowym przepuszczeniu surowca oddziałają tylko grube ziarna zanieczyszczeń. Dlatego pracują one zwykle w zespołach. Wymagają dodatkowego rozrzedzenia gęstwy.

Gęstwę po płuczkach kieruje się do rynien, w których osadza się drobny piasek, a następnie do osadników w celu zagęszczenia. Zagęszczoną masę odwadnia się w prasach filtracyjnych, a później suszy w przeciwprądowych suszarniach tunelowych.

Innym urządzeniem do wzbogacania kaolinu jest hydrocyklon. Gęstwa jest pompowana do hydrocyklonu pod ciśnieniem 1,8 do 3,0 atm. zależnie od jego średnicy. Im mniejsza średnica, tym wyższe ciśnienie. W cylindrze przy zmianie kierunku przepływu cięższe ziarna są wyrzucane na obwód i wzdłuż ścian, opadają w dół, skąd są odprowadzane dyszą dolną.

Granica rozdziału zależy od średnicy hydrocyklonów /od kilku do kilkunastu μm /. Tak samo pozostałość na sicie /0,063 μm /, dla hydrocyklonów o małych średnicach jest rzędu setnych procentu, dla hydrocyklonów większych - rzędu dziesiątych procentu.

Oczyszczona w hydrocyklonie gęstwa jest odprowadzana do osadników, a potem do pras filtracyjnych w celu odwodnienia. Hydrocyklony można łączyć w równoległe baterie, aby zwiększyć ich przepustowość.

Fakt, że cząstki kaolinu mają w zawieszynie wodnej ujemny ładunek elektryczny, został wykorzystany do elektrosmotycznego wzbogacania kaolinu. Jeżeli bowiem przez tę zawiesinę popłynie prąd stały, to nastąpi wędrówka ujemnie naładowanych cząstek do anody i tu będzie się wydzielać kaolin [1-14].

II. CZĘŚĆ DOSWIADCZALNA

1. Materiały wyjściowe

Do badań użyto krajowych kaolinów ze źródeł:

- Kalno
- Maria I
- Turów

Były one wstępnie szlamowane przez producenta. Przed przystąpieniem do badań, kaolin Kalno dosuszono w temperaturze 105°C do utraty wilgoci poniżej 1,0 %. Natomiast wszystkie surowce rozdrobniono w młynku porcelanowym i przesiano przez sito o wymiarze oczek 0,063 mm.

2. Metodyka badań

2.1. Szlamowanie

Wyżej wymienione kaoliny szlamowano:

- przy użyciu wody o temperaturze pokojowej,
- w wodzie o temperaturze 50°C.

We wszystkich przypadkach stosowano na 1 część wagową kaolinu 5 części wagowych wody pochodzącej z instalacji wodociągowej. Kaolin z wodą mieszano mieszadłem elektrycznym przez 1 godzinę. Mieszalinę pozostawiono do odstania na 24 godziny. Zawiesinę kaolinu odsączono na nuczycy, stosując pompę wodną. Maksymalnie odsączone placki kaolinu suszono na tacach emaliowanych w temperaturze 105°C do zawartości wilgoci poniżej 1,0 %. Tak wysuszony kaolin rozcierano w młynku i przesiewano przez sito o średnicy oczek 0,063 mm w celu rozpulchnienia.

2.2. Badanie własności fizyko-chemicznych kaolinów

Własności fizyko-chemiczne kaolinów, takie jak: ciężar właściwy, zawartość wilgoci, pozostałości nierozpuszczalne w 15 % HCl, zawartość żelaza, zawartość manganu, odczyn, straty po prażeniu, gęstość nasypowa, punkt spływania, oznacza się zwykle na podstawie wymagań norm dla poszczególnych przemysłów, które zainteresowane są zwykle ściśle określonym asortymentem.

W niniejszej pracy metodykę badań wyżej wymienionych oznaczeń, oparto na normie T.W.T. Instytutu Przemysłu Gumowego, z wyjątkiem punktu spływania, który oznaczono według normy indyjskiej IZN 1958/1961 /oraz gęstości nasypowej, której pomiar przeprowadzono zgodnie z BN-69/6016-18/ Zjednoczenia Przemysłu Nieorganicznego/. Wyniki oznaczeń przedstawiono w tabelach 1 - 7.

Tabela 1. Własności fizyko-chemiczne kaolinów Kalno, Maria I i Turów - wyniki średnie trzech oznaczeń

Lp.	Rodzaj oznaczenia	Jednostka	Kalno	Maria I	Turów	Norma
1	ciężar właściwy	g/cm ³	2,41	2,46	2,48	2,4 - 2,6
2	zawartość wilgoci	%	0,73	0,44	0,71	1,0
3	pozostałość nierozpuszczalna w 15 % HCl	%	85,9	87,0	89,5	95,0
4	zawartość Fe ³⁺	%	0,087	0,094	0,067	0,1
5	zawartość Mn ⁷⁺	%	0,008	0,0072	0,0086	0,01
6	odczyn	pH	6	6	6	obojętny
7	straty po prażeniu	%	12,83	11,08	11,08	max 13
8	gęstość nasypowa	g/l	305	382	424	-

Tabela 2. Własności fizyko-chemiczne kaolinów szlamowanych w temperaturze 25°C, Kalno, Maria I, Turów - wyniki średnie z trzech oznaczeń

Lp.	Rodzaj oznaczenia	Jednostka	Kalno	Maria I	Turów	Norma
1	ciężar właściwy	g/cm ³	2,41	2,47	2,48	2,4 - 2,6
2	zawartość wilgoci	%	0,84	0,49	0,59	1,0
3	pozostałość nierozpuszczalna w 15 % HCl	%	86,2	87,8	90,0	95,0
4	odczyn	pH	6	obojętny	obojętny	obojętny
5	straty w prażeniu		12,80	11,02	11,05	max. 13
6	gęstość nasypowa	g/l	326	399	435	—

Tabela 3. Własności fizyko-chemiczne kaolinów szlamowanych w temperaturze 50°C Kalno, Maria I, Turów - wyniki średnie z trzech oznaczeń

Lp.	Rodzaj oznaczenia	Jednostka	Kalno	Maria I	Turów	Norma
1	ciężar właściwy	g/cm ³	2,43	2,49	2,50	2,4 - 2,6
2	zawartość wilgoci	%	0,60	0,75	0,80	1,0
3	pozostało nierozpuszczalne w 15 HCl	%	86,8	89,0	93,0	95,0
4	odczyn	pH	6	obojętny	obojętny	obojętny
5	straty po prażeniu	%	12,59	11,0	10,99	max. 13
6	gęstość nasypowa	g/l	400	422	466	—

Tabela 4. Oznaczenie punktu spływania kaolinów

Lp.	Rodzaj kaolinu	Punkt spływania /ml/			
		1	2	3	średni
1	Kalno	24,5	25,0	25,0	24,8
2	Maria I	22,0	21,0	21,5	21,5
3	Turów	27,5	27,0	27,5	27,3

Tabela 5. Oznaczanie stopnia białości kaolinów

Lp.	Rodzaj kaolinu	Procentowy stopień białości
1	Kalno	70,2
2	Maria I	60,9
3	Turów	66,4

Tabela 6. Oznaczanie wielkości cząstek kaolinów

Lp.	Rodzaj kaolinu	Zakres rozmiarów mierzonych ziaren	Ziarna występujące	
			najczęściej	najrzadziej
1	Kalno	3-100 μm	3 oraz 18 μm	100 μm
2	Maria I	1- 95 μm	6 μm	95 μm
3	Turów	1-108 μm	1 μm	108 μm

Tabela 7. Rozdział wielkości cząstek kaolinów oznaczony metodą sedymentacji - %

Lp.	Rodzaj kaolinu	Ciężar właśc. /g/cm ³ /	% wagowy frakcji o średnicy cząstek w μm							
			30	20-30	10-20	5-10	3-5	2-3	2	
1	Kalno	2,41	6,1	2,0	4,5	5,4	11,3	19,0	51,7	
2	Kalno szlam. w 25°C	2,41	7,2	2,7	14,0	6,8	30,1	39,2	-	
3	Kalno szlam. w 50°C	2,43	18,1	13,0	15,7	2,3	2,2	2,0	46,7	
4	Maria I	2,46	6,5	2,0	2,9	5,0	12,5	18,9	52,2	
5	Maria I szlam. w 25°C	2,47	6,3	2,1	2,9	6,1	3,5	24,0	55,1	
6	Maria I szlam. w 50°C	2,49	6,8	7,8	13,9	9,2	5,9	12,9	43,5	
7	Turów	2,48	12,7	3,9	6,5	9,9	14,1	8,0	44,9	
8	Turów szlam. w 25°C	2,48	12,9	2,3	10,2	8,2	7,1	9,1	50,1	
9	Turów szlam. w 50°C	2,50	14,1	18,1	62,3	2,5	3,0	-	-	

Oznaczenie ciężaru właściwego - piknometrycznie.

Jako ciecz imercyjną stosowano etanol.

Oznaczenie zawartości wilgoci - wagowo.

Oznaczenie pozostałości nierozpuszczalnych w 15 % HCl - wg normy TWT Instytutu Przemysłu Gumowego [12].

Oznaczenie zawartości żelaza - miareczkowo przy użyciu rodanku amonu.

Oznaczenie zawartości manganu - fotokolometrycznie [12,7].

Oznaczenie odczynu - w znany sposób [12].

Oznaczenie strat po prażeniu - wagowo - prażąc próbkę w tyglu porcelanowym w temperaturze 650°C.

Oznaczenie gęstości nasypowej - według BN-69/6016-18 [13].

Oznaczenie punktu spływania - według IZN 1958/1961/ [14].

Punkt spływania może być metodą określającą stopień hydrofilności lub hydrofobowości.

Oznaczenie białości

Barwa kaolinów zależy od barwnych zanieczyszczeń chemicznych, głównie związków żelaza - znajdujących się w złożach. Wartość tego parametru ma duże znaczenie, gdyż kaoliny są używane w dużych ilościach do wyrobów białych lub o jasnych kolorach.

Ocena stopnia białości - przy pomocy leukometru C. Zeissa [3].

2.3. Oznaczenie wielkości cząstek

Analiza sedymentacyjna Andreasena - przy użyciu pipety Andreasena o znormalizowanych wymiarach.

Oznaczenie wielkości cząstek przy pomocy mikroskopu

Pomiar wykonano w mikroskopie optycznym produkcji FZO typ ML-5, przy pomocy okularu mikrometrycznego OK 15 KM.

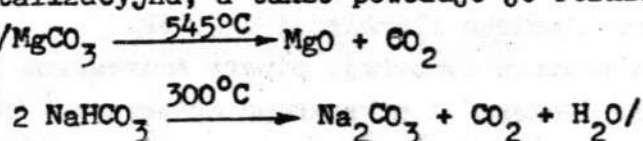
3. Omówienie wyników

Wszystkie przeprowadzone badania, mające na celu określenie podstawowych własności fizycznych i chemicznych kaolinów szlamowanych wykonano według norm przemysłu gumowego na kaolin i porównywano je z odpowiednimi wymaganiami tych norm.

1. Ciężar właściwy badanych kaolinów wynosi od 2,41 g/cm³ /Kalno - kaolin surowy/ do 2,50 g/cm³ /Turów - szlamowany w wodzie o temp. 50°C/. Wartości te są zgodne z normą T.W.T Instytutu Przemysłu Gumowego, według której powinny one mieścić się w granicach 2,4 - 2,6 g/cm³.

Próby tego samego kaolinu po szlamowaniu miały ciężar właściwy nieco większy /o około 0,02 g/cm³/. Wyjaśnić można to zjawiskiem zachodzącej w trakcie szlamowania klasyfikacji, w wyniku której kaolin wzbogaca się w fazę podstawową, kosztem zanieczyszczeń, głównie krzemionki usuwanej z zawiesiny.

2. Udział substancji rozpuszczalnych w 15 % HCl jest większy niż przewiduje w/w norma, określająca go na maximum 5 % /pozostałość nierozpuszczalna: minimum 95 %/. Badano kaoliny zawierające zaledwie od 85,9 % /Kalno/ do 95 % /Turów/ czystego minerału. Należy przypuszczać, że badane próby zawierają stosunkowo duże ilości łatwo rozpuszczających się w kwasach związków sodu, potasu, wapnia, żelaza, magnezu i innych.
3. Najmniej związków żelaza /oznaczonego w postaci Fe³⁺ /stwierdzono w kaolinie Turów - 0,067 %, najwięcej w kaolinie Maria I - 0,094 %. Ilość związków manganu /oznaczona w postaci Mn⁷⁺ / wynosiła od 0,0072 % /Maria I/ do 0,0086 % /Turów/ i 0,0087 % /Kalno/. Ilości te nie przekraczają granicy określonej przez w/w normę na max Fe - 0,1 %, max Mn - 0,01 %.
4. Straty po prażeniu wynoszą od 10,99 % dla kaolinu Turów, szlamowanego w temp. 50°C do 12,83 % dla surowego kaolinu Kalno. Norma T.W.T I.P. Gumowego dopuszcza maksymalne straty po prażeniu w ilości 13 %. Na straty te składa się woda higroskopijna i krystalizacyjna, a także powoduje je rozkład niektórych węglanów



i innych zanieczyszczeń np. zeolitów, które są trwałe tylko do temperatury 40°C.

5. Gęstość nasypowa ma najmniejszą wartość dla kaolinu Kalno /305 g/l/, a największą dla kaolinu Turów /424 g/l/.
Po dodatkowym szlamowaniu wartość tego parametru wzrasta dla kaolinu Kalno o 95 g/l, Maria I o 41 g/l, Turów o 42 g/l.
Pozwala to wnioskować, że po szlamowaniu zwiększa się udział cząstek mniejszych, a co za tym idzie, staje się możliwe ich ściślejsze upakowanie. Nie bez znaczenia jest także wzrost ciężaru właściwego.
6. Oznaczając rozdział wielkości cząstek kaolinów metodą sedymentacji, przy użyciu wody destylowanej jako cieczy suspensyjnej, zaobserwowano charakterystyczne zwiększenie się procentowego udziału frakcji o większych średnicach cząstek, zwłaszcza dla kaolinu Kalno szlamowanego w wodzie o temperaturze 50°C.
7. Zastosowanie mikroskopu optycznego do oznaczenia wielkości cząstek kaolinu umożliwia, zwłaszcza przy zastosowanym powiększeniu 170x, obserwację jedynie aglomeratów cząstek. Metodą obliczenia średnich stwierdzono, że najlepsze stosunkowo rozdrobnienie cechuje kaolin Turów, najgorsze zaś kaolin Kalno.

4. Wnioski

1. Stwierdzono, że wymaganiom normy T.W.T Instytutu Przemysłu Gumowego odpowiadają następujące własności badanych kaolinów krajowych: ciężar właściwy, zawartość żelaza, zawartość manganu, straty po prażeniu.
2. Zawartość czystego kaolinu w badanych próbach jest niższa, niż określone w wyżej wymienionej normie minimum.
Konieczne jest więc przeprowadzenie procesu wzbogacania kaolinu surowego.
3. Szlamowanie, zwłaszcza w temperaturze podwyższonej /50°C/, powoduje zwiększenie stopnia dyspersji kaolinów, równocześnie jednak z powodu zmian o charakterze fizycznym, pogłębia się typowe dla kaolinu zjawisko flokulacji cząstek.
4. Zastosowanie do pomiaru dyspersji pipety Andreasena /metoda oparta na prawie Stokesa/ i mikroskopu optycznego, pozwala prze-

przewodzić porównawcze badania rozkładu cząstek - aglomeratów, umożliwiające obiektywną ocenę rozdrobnienia badanych preparatów.

5. Badane kaoliny, po dalszym ich wzbogaceniu czy to na drodze pławienia, z postępującą klasyfikacją hydrauliczną, czy przy pomocy hydrocyklonów, względnie metodą elektroosmozy, mogą znaleźć zastosowanie jako tanie i dobre napełniacze nieorganiczne.

LITERATURA

- [1] Bietiechtin A.G., Podstawy mineralogii, Wyd. Geolog. Warszawa 1955
- [2] Cybulski K., Panek, Analiza zagadnienia jasnych napełniaczy w krajowym przemyśle gumowym, Cz. I i II I.P.G 1960
- [3] Danielczyk J., Wyniki badań nad własnościami fizyko-chemicznymi i technologicznymi kred krajowych oraz węglanów wapnia dla przemysłu gumowego, praca doktorska, UAM Poznań 1969
- [4] Firlus L., Bob R., Jasne napełniacze krzemowe, Chemik 1971 t. 24 nr 7 i 8
- [5] Kordek M., Technologia ceramiki, PWSZ Warszawa 1979
- [6] Lauer O., Feinheitsmessungen den technischen Stöben, Alpine AG Augsburg 1963
- [7] Minczewski J., Marczenko Z., Chemia analityczna, PWN Warszawa 1965
- [8] Penkala T., Elementy mineralogii i krystalografii, PWN Warszawa 1965
- [9] Stephansen E., Papier Journalen 23, 244 1935
- [10] Szyszko E., Analiza instrumentalna, PZWL Warszawa 1966
- [11] Żarczyński A., Dmowska A., Napełniacze mieszanek gumowych, WNT Warszawa 1970
- [12] Norma T.W.T Instytutu Przemysłu Gumowego
- [13] BN-69/6016-18
- [14] IZN 1958/1961

RESEARCH ON SOME PROPERTIES OF POLISH KAOLIN TYPES

Summary

The physico-chemical properties of some selected polish kaolins, especially Maria I, Turów and Kalno and their elutriation possibilities in aspect to using them as fillers in the rubber industry were examined. It was proved, that such properties like specific gravity, the content of iron, manganese and loss on ignition are nothing at all with the specifications of the rubber industry. The content of pure kaolin in the examined samples was lower in compare with the standards of the Institute of Rubber Industry. Ekstration in raising temperature /150°/ is very advantageous for the typical for kaolin phenomenon of flocculation of their particles.

ИССЛЕДОВАНИЯ НЕКОТОРЫХ СВОЙСТВ ПОЛЬСКИХ КАОЛИНОВ

Резюме

Проведено исследования отмучивания и определено физико-химические свойства польских каолинов Мария I, Туров и Кально с точки зрения затребования их в качестве наполнителей для резиновой промышленности. Установлено, что требованиям этой промышленности соответствуют такие свойства каолинов как: удельный вес, содержание железа, марганца и потери кальцинации. Участие чистого каолина в исследуемых пробах ниже, чем определяют это нормы Института резиновой промышленности. Отмучивание в повышенной температуре /150/ углубляет типичное для каолина явление флокуляции молекул.