
Z Zakładu Chemii Fizycznej Wydziału Mat.-Fiz.-Chem. U. M. C. S
Kierownik: prof. dr Andrzej Waksmundzki

Andrzej WAKSMUNDZKI i Janusz BARCICKI

Odwapnione utwory kredowe jako ziemia odbarwiająca

**Декальцифированные меловые отложения,
как обесцвечивающая земля**

**The bleaching properties of
„decalcinated chalk deposits”**

Jedną z pospolitych metod oczyszczania różnych produktów ciekłych (a także i gazowych), szeroko stosowaną w przemyśle jest metoda adsorpcji.

Dla przeprowadzenia bardzo wielu, częstokroć różnych procesów stosuje się cały asortyment różnych adsorbentów (1). Użycie odpowiedniego adsorbenta do przeprowadzenia danego procesu zależy od wielu czynników, głównie od natury i aktywności adsorpcyjnej adsorbenta oraz własności fizyko-chemicznych układów, w których adsorpcja zachodzi.

Po przeprowadzonym procesie, adsorbenty ulegają dezaktywacji. Istnieją różne sposoby regeneracji adsorbenta (1), w celu ponownego użycia go do danego procesu. Jednakowoż zregenerowany adsorbent posiada z reguły znacznie mniejsze zdolności adsorpcyjne. Stąd proces adsorpcji i regeneracji adsorbentów jest ograniczony i nie można go prowadzić w sposób cykliczny.

Duże zużycie adsorbentów w procesach technologicznych wynika z ich szerokiego stosowania z jednej strony, z drugiej zaś jest spowodowane ich dezaktywacją i trudnością regeneracji. Wypływa stąd konieczność szukania materiałów tanich, dostępnych w dużych ilościach,

któreby posiadały w dużym stopniu własności sorpcyjne i mogły służyć jako tania adsorbenty. Tego rodzaju własności wykazują niektóre gliny tzw. ziemie odbarwiające.

Istnieją dwa rodzaje ziemi odbarwiających:

- 1) naturalne, które w stanie surowym wykazują duże własności sorpcyjne i wymagają tylko suszenia i zmielenia;
- 2) ziemie aktywowane, które uzyskują zwiększone własności sorpcyjne przez poddanie ich pewnym procesom aktywacji.

Obydwa rodzaje ziemi odbarwiających znalazły duże zastosowanie głównie w przemyśle naftowym i tłuszczowym.

Do naturalnych ziemi o dużym znaczeniu przemysłowym należą: ziemie fuller, ziemia krzemkowa, bentonit, bauksyt, permutyty. Nazwą ziemi fuller określa się zwykle wszystkie glinki, wykazujące w stanie surowym wysokie własności sorpcyjne.

Skład chemiczny tych ziemi zmienia się na ogół w dość szerokich granicach, pod względem zaś mineralogicznym ziemie fuller należą do glin, które składają się w 90% z minerałów montmorillonitu lub attapulgitu, uwodnionych krzemianów glinu, żelaza, magnezu, o dużym rozdrobnieniu cząstek.

Do aktywacji nadają się przede wszystkim te gliny, w których głównym minerałem jest montmorillonit. Niekiedy otrzymuje się również dobre ziemie odbarwiające przez aktywację nie montmorillonitowych glin (2).

Czasem aktywację prowadzi się stosując kwas o mniejszym stężeniu celem obniżenia własności zatrzymywania oleju przez ziemię.

Na podstawie składu chemicznego nie można jednak z góry przewidzieć ani siły odbarwiającej danej glinki, ani wnioskować o jej przydatności do celów odbarwiania, ani też o wynikach procesu aktywacji.

Na ogół ziemie odbarwiające muszą odznaczać się poza dużą zdolnością odbarwiania, znaczną zdolnością filtracyjną, oraz małą zdolnością zatrzymywania odbarwianej cieczy. Istnieją pewne ogólne kryteria (3), po których można orientacyjnie wnioskować o tym, czy dana glinka nadawać się będzie do odbarwiania, najważniejszym jednak sprawdzianem jest oznaczenie doświadczalne jej własności bielących na danym materiale.

W Polsce zapotrzebowanie na ziemie odbarwiające (4), głównie dla przemysłu naftowego i tłuszczowego obliczano przed wojną na

20.000 ton rocznie. Częściowo zapotrzebowanie to pokrywały fabryki ziem bielących w Ligocie i Łaziskach, reszta pochodziła z importu. Problem produkcji ziem odbarwiających z surowców krajowych jest nadal aktualny. Do tej pory zwracano głównie uwagę na gliny, które po aktywacji mogłyby dać dobre ziemie bielące. W tym kierunku prowadzono wiele prac zmierzających zarazem do ustalenia kryteriów, które z glin nadają się do aktywacji, w jaki sposób przeprowadzać proces aktywacji i na czym polega jego istota.

W ostatnich latach na terenie Lubelszczyzny zostały zbadane przez W. P o ź a r y s k i e g o (5) pokłady tzw. odwapnionych utworów kredowych, zwanych także odwapnioną opoką. Odwapniona opoka powstała drogą zwietrzenia utworów kredowych, przykrytych osadami oligoceńskimi w postaci piasków glaukonitowych. W miejscach, w których erozja nie usunęła osadów zachowały się pokłady odwapnionej opoki. Pokłady te występują w wielu miejscach nad Wisłą, w okolicach Zawichosta, Puław, Frampola, Piotrkowa Lubelskiego, Józefowa nad Wisłą i Ilży.

Pokłady odwapnionej opoki znajdują się zwykle na głębokości $1/2$ do 3 m od powierzchni gleby, a grubość pokładów wynosi niekiedy do 3 m.

Odwapniona opoka przedstawia się jako utwór o strukturze zbitej barwy białej, dający się łatwo proszkować (proszek wysypany na powierzchnię wody pływa po niej). Proszek badany pod mikroskopem przy 600 x powiększeniu, nie wykazuje szkieletu okrzemek charakterystycznych dla ziemi okrzemkowej.

Pod względem składu chemicznego odwapniona opoka zawiera głównie SiO_2 , nieco Al_2O_3 ze zmiennymi domieszkami Fe_2O_3 , które nadają jej barwę żółtą. Tabl. I podaje skład chemiczny badanej przez nas ziemi.

Tabl. I.
Analiza chemiczna ziemi

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	H_2O związ.
87,7%	2,6%	0,8%	0,54%	0,78%	1,6%

Ze względu na przeważającą ilość krzemionki ziemię tę możnaby nazwać ziemią krzemionkową, w odróżnieniu od ziemi okrzemkowej. Zarówno jej skład chemiczny jak i struktura przemawiają za tym, że wykazywać ona będzie duże własności odbarwiającej. Ponieważ na podstawie składu chemicznego nie można z góry ocenić zdolności tej ziemi do celów bielenia, należało przeprowadzić oznaczenie jej własności odbarwiających.

Część doświadczalna

Ziemia krzemionkowa użyta do doświadczeń pochodziła z okolic Łachówka koło Rejowca. Celem przyrządzenia adsorbenta ziemię tę po przesuszeniu na powietrzu rozcierano w móżdżerze i następnie suszono w suszarce w temperaturze 105°C. Analiza przesiewu, polegająca na przesianiu zmielonego i wysuszonego materiału przez komplet standardowych sit dała wyniki przedstawione w tabl. II.

Tabl. II.
Analiza przesiewu ziemi

Frakcje o wymiarach ziarna	0,6 mm	0,5 mm	0,4 mm	0,3 mm	0,2 mm	0,14 mm	0,1 mm	Reszta
% zawartości frakcji	22,4%	19,5%	14,5%	22,0%	6,8%	10,8%	3,3%	1,0%

Własności odbarwiającej ziemi krzemionkowej zbadano przeprowadzając odbarwianie surowego oleju rzepakowego, stosując najpierw nie przesiewaną ziemię, a następnie frakcję przesiewu od 0,4 mm do 0,1 mm. Użyty olej rzepakowy był nieoczyszczonym, surowym olejem, barwy ciemno-brunatnej, jaki otrzymany został przez wyciśnięcie go z nasion. Olej ten nie był odwadniany.

Stosując zmieloną ziemię przeprowadzono pomiary zdolności odbarwiania oleju rzepakowego. Odbarwianie wykonano zadając odważoną ilość ziemi, oznaczoną objętość (15 ml.), ogrzanego do temperatury 100° oleju. Po dokładnym wymieszaniu ziemi z olejem ogrzewano zawartość na łaźni wodnej w temp. około 100°C przez 30 minut. W czasie ogrzewania mieszano co pewien czas zawartość naczynia, a następnie odsączano olej na lejku Schotta G 3, przy użyciu pompy

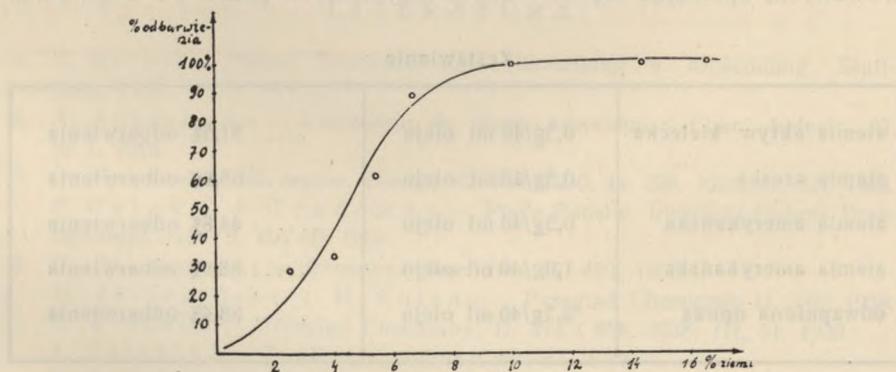
próżniowej. Procent odbarwienia oznaczano za pomocą kolorymetru Dubosqua w stosunku do oleju surowego, który stanowił ciecz porównawczą, dla której wartość zabarwienia przyjmowano za 10 jednostek. W ten sposób przeprowadzono odbarwianie próbek oleju rzepakowego o jednakowej objętości, dodając do każdej coraz to większe ilości adsorbenta i oznaczając dla każdej próbki procent odbarwienia.

Wyniki odbarwiania oleju rzepakowego ziemią krzemionkową podaje tab. III.

Tabl. III.

Ilość g ziemi na 15 ml oleju	0,375	0,600	0,800	1,000	1,500	2,000	2,500
% ziemi w 15 ml oleju	2,5%	4%	5,4%	6,6%	10%	14,4%	16,6%
% odbarwienia	28,36%	33,4%	60,0%	88,4%	99,2%	99,4%	99,5%

Na rys. 1 przedstawiono przebieg odbarwiania w postaci tzw. krzywej odbarwiania, która ujmuje zależność procentu odbarwienia od ilości użytego adsorbenta.



Rys. 1.

Z otrzymanych danych widać, że przy niskich stosunkach ziemi odbarwiającej do ilości oleju odbarwionego, otrzymujemy niezbyt wysokie wartości odbarwienia. Jednakowoż począwszy od 1 g na 15 ml

oleju stopień odbarwienia jest znaczny i wynosi 88,4%, a przy 1,5 g adsorbenta na tę samą ilość oleju osiąga odbarwienie 99,24%. Odbarwiony olej jest prawie bezbarwny, klarowny i bezwonny.

Z kolei przeprowadzono odbarwienie oleju stosując frakcje przesiewu o wielkości ziarna od 0,4 do 0,1 mm. W wyniku uzyskano 53,5% odbarwienia przy użyciu 1 g na 15 ml oleju, czyli wartość niższą aniżeli przy stosowaniu nieodsiewanej ziemi. Z tego wynika, że największą zdolność odbarwiania nadają ziemi cząstki o wymiarach poniżej 0,1 mm.

Następnie przeprowadzono próbę aktywacji badanej ziemi. Do aktywacji użyto frakcji przesiewu 0,4—0,1 mm, zadając ją 5% HCl i ogrzewając przez trzy godziny w temp. 110°C. Po wymyciu i wysuszeniu użyto tak aktywowaną ziemię do odbarwiania oleju. Stosując jak poprzednio 1 g ziemi aktywowanej na 15 ml oleju, uzyskano 62,8% odbarwienia. Z powyższego wynika, że proces aktywacji nie wiele podnosi (bo zaledwie 10%) zdolności odbarwiającej badanej ziemi. Wartość odbarwienia uzyskana przy stosowaniu frakcji przesiewu aktywowanego, pozostaje niższa od wartości jaką uzyskuje się przy stosowaniu nieodsiewanej, nieaktywowanej ziemi. Jest możliwe, że ze wzrostem stężenia HCl użytego do aktywacji, wzrośnie również zdolność odbarwiająca. Dla uwydatnienia przedstawiono w zestawieniu własności odbarwiającej odwapnionej opoki z własnościami niektórych ziem aktywowanych, opierając się na danych uzyskanych przez F. P o l a k a.

Zestawienie

ziemia aktyw. kielecka	0,5g/40 ml oleju 51,5% odbarwienia
ziemia czeska	0,5g/40 ml oleju 65,8% odbarwienia
ziemia amerykańska	0,5g/40 ml oleju 44,8% odbarwienia
ziemia amerykańska	1,0g/40 ml oleju 88,0% odbarwienia
odwapniona opoka	2,5g/40 ml oleju 88,4% odbarwienia

Celem dalszej charakterystyki badanej ziemi krzemionkowej jako ziemi odbarwiającej przeprowadzono według przyjętych norm (6) dalsze określenie własności tej ziemi.

- a) pozorny ciężar właściwy ziemi krzemionkowej wynosi 0,53 g/ml,
- b) pH 10 ml wody, w której rozbełtano 1 g ziemi wynosi 6,4,

- c) kwasowość hydrolityczna — 23,4 ml 0,1 n KOH (100 g ziemi wstrząsano z 250 ml 0,1 n CH_3COONa przez 1 godzinę i po odsączeniu miareczkowano 0,1 n KOH wobec fenoltaleiny),
- d) ciepło zwilżania: 10 g ziemi zmieszane w naczyniu Devara z 30 g oleju wywołuje podniesienie temperatury o $1,3^\circ$,
- e) pojemność adsorpcyjna ziemi, czyli ilość oleju w mililitrach jaką może odbarwić 1 g ziemi wynosi 5 ml,
- f) zdolność zatrzymywania oleju (objętość oleju w ml. zatrzymana przy sączeniu przez 2 g ziemi, 10 ml ogrzanego oleju) dla badanej ziemi wynosi: 1,5 ml.

Przeprowadzone badania pozwalają przypuszczać, że ziemia krzemionkowa (odwapniona opoka) bez aktywowania jej, tylko po zmiełeniu i wysuszeniu, mogłaby znaleźć zastosowanie jako ziemia odbarwiająca lub jako dodatek do innych ziem aktywowanych.

Kilka przeprowadzonych prób wykazało, że ziemia ta ponad to może znaleźć również zastosowanie jako adsorbent w adsorpcji chromatograficznej.

W pracy powyższej brała również udział mgr Kazimiera Obalek.

L I T E R A T U R A

1. F. Krczil — *Aktive Tonnerde, ihre Herstellung u. Anwendung*. Stuttgart, 1938.
 2. A. Ackermann — *L'industrie de terres adsorbantes* Chim. Industr. 61, nr 1, 1949.
 3. O. Eckard — *Zf. angew. Chemie*, 42, 939, 1930; 44, 326, 1931; 47, 821, 1934.
F. Polak i J. Trądówna — *Prace Państw. Instytutu Chemii Przemysłowej*, zes. 3, str. 59, 1951.
 4. B. Piaskowski — *Przemysł Chemiczny* 22, 450, 1938.
M. Jaroszyńska i H. Kolano — *Przegląd Chemiczny* II, 478, 1938.
E. Erdheim — *Przegląd Chemiczny*: II, 475 i 658, 1938; III, 51, 1939.
J. Zatoński — *Przegląd Chemiczny*, str. 41, 1948.
F. Polak: l. c.
 5. W. Pożaryski — *Biuletyn Państw. Instytutu Geolog.* 7, Warszawa, 1951.
 6. C. L. Mantell — *Adsorption*, str. 319. N. York, 1945.
-

РЕЗЮМЕ

Авторами были произведены исследования над обесцвечивающими свойствами земли, называемой „декальцифированной породой“, выступающей в значительных количествах на территории Люблинского воеводства. Объектом для обесцвечивания послужило необезвоженное сурепное масло в сыром состоянии. Произведенные исследования свидетельствуют, что неактивированная земля обесцвечивает масло в 88,4% при употреблении земли, в соотношении: на 100 масла 6,6 ч земли. Активация исследуемой земли при помощи HCl лишь в незначительной степени повышает ее обесцвечивающие свойства. Кроме того были изучены еще и другие свойства, характеризующие исследуемую землю, как обесцвечивающую.

SUMMARY

The experiments were made on the determination of the bleaching properties of the earth, called „decalcinated chalk deposits, which appears in large layers of Lublin province. The chemical composition of this earth is given in tab. I.

The raw, not drained rape-oil was decolorized by adding to it some of this earth, ground and dried only. It was shown, that nonactivated earth decolorized this oil in 88,4%, when usig 6,6%, of earth in proportion to the oil.

The activation of investigated earth by treating it with 5% HCl only imperceptibly increases (10%) their bleaching power.

In further examinations of the earth properties, were determined, which characterize this earth as the bleaching earth.