ZESZYTY NAUKOWE POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ 1969
Seria: GÓRNICTWO z. 41 Nr kol. 269

Prof. dr inż. Tadeusz Laskowski
Mgr inż. Janusz Lekki
Mgr inż. Sławomir Sobieraj

WZBOGACANIE I USZLACHETNIANIE IŁÓW BENTONITOWYCH WG METODY OPRACOWANEJ PRZEZ KATEDRĘ PRZERÓBKI MECHANICZNEJ KOPALIN

Streszczenie: Przedstawiono metodę oraz układ urządzeń do wzbogacania i uszlachetniania iłów bentonitowych.

Istota metody wzbogacania polega na zmianie struktury bentonitu w roztworach kwasów przed procesem wzbogacania. Po wzbogacaniu drogą wtórnej wymiany jonowej następuje odbudowanie struktury, co nadaje produktowi żądaną jakość i jest procesem uszlachetniania. Dobierając właściwe urządzenia do powyższych operacji opracowano technologię wzbogacania i uszlachetniania iłów bentonitowych.

1. Wstęp

1.1. Bentonity

Nazwa bentonit została wprowadzona przez W.C. Kuighta (w 1898 r. na określenie skały ilastej znalezionej w warstwach wieku kredowego w pobliżu fortu "Benton" w stanie Wyoming (USA). Najczęściej skały te występują wśród osadów górnokredowych i trzeciorzędowych [1].

Głównym składnikiem bentonitów jest montmorylonit, a w mniejszych ilościach towarzyszą mu inne minerały ilaste, jak np. kaolinit czy illit, niekiedy haloizyt, chloryty, a z niektórych składników nieilastych: mika, kwarc, chalcedon, skalenie, kalcyt, piryt, gips i inne.

W Polsce bentonity występują w pobliżu miejscowości Opoka Wielka nad Wisłą, w Zagórzu k/Sanoka, Polany k/Grzybowa oraz w okolicy Chmielnika. O skałach ilastych zasobnych w montmorylonit, a towarzyszących pokładom węgla kamiennego w Zagłębiu

Górnośląskim pisali prof. J. Kuhl (1955) i L. Chodyniecka (1962) [1].
W 1960 r. prof. Z. Stopa stwierdził występowanie iłów montmorylonitowych w kop. "Radzionków" k/Bytomia. W późniejszym okresie stwierdzono występowanie podobnych iłowców w innych kopalniach węgla np. w kop. "Czeladź", "Bytom", "Julian", "Chorzów", "Grodziec", "Milowice".

1.2. Zastosowanie bentonitów

Bentonity a także pokrewne im skały montmorylonitowe posiadają duże znaczenie w takich gałęziach przemysłu jak przemysł chemiczny, odlewniczy, naftowy, gumowy, ceramiczny, rolniczy, jak również przemysł kosmetyczny, farmaceutyczny i wiele innych.

O przydatności bentonitu decyduje głównie procentowa zawartość montmorylonitu, dlatego surowe iły bentonitowe rzadko kiedy znajdują bezpośrednie zastosowanie. Stąd droga prowadząca od surowej kopaliny do produktu odpowiadającego normom branżowym jest skomplikowana choć składa się w zasadzie z dwóch etapów:

- wzbogacanie kopaliny w minerał użyteczny (montmorylonit),
- uszlachetnianie półproduktu w celu poprawy jego fizykochemicznych własności.

2. Metody wzbogacania iłów bentonitowych

Proces wzbogacania iłów bentonitowych można prowadzić w zasadzie dwoma sposobami.

Pierwszy z nich polega na skruszeniu kopaliny do odpowiedniej wielkości ziarn i następnie wykorzystując różnice w ciężarach właściwych minerałów wchodzących w skład bentonitu - rozdzieleniu na frakcje w separatorach pneumatycznych.

W przypadku bentonitu krajowego sposób ten jest mało efektywny, gdyż montmorylonit występuje w postaci ciągłych przerostów, a różnice w ciężarach właściwych minerałów towarzyszących są niewielkie.

Drugi sposób wzbogacania polega na rozmywaniu bentonitu w wodzie, po czym otrzymaną zawiesinę wzbogaca się grawitacyjnie. Składniki nieilaste opadają szybko na dno natomiast zawiesina stanowi koncentrat wzbogacony odpowiednio w montmorylonit. Prace prowadzone w różnych ośrodkach badawczych w Polsce wskazują na przydatność jedynie tej metody do wzbogacania karbońskich iłów bentonitowych.

2.1. Omówienie wyników badań w świetle ich przydatności

W Katedrze PMK przeprowadzono próby wzbogacania metodą mokrą, stwierdzając, że tą drogą można otrzymać koncentraty o wysokiej zawartości montmorylonitu, jednak przy minimalnym wychodzie koncentratu, bo dochodzącym zaledwie do 15%.

Próby rozmywania na sitach z zadaniem usprawnienia procesu wzbogacania nie dały pożądanych efektów. Analizując wyniki prac stwierdzono, że metoda mokra nie nadaje się do przemysłowego zastosowania, ponieważ olbrzymia trwałość struktury wodnych zawiesin bentonitowych powoduje oklejanie urządzeń przeróbczych. Wychody koncentratów są bardzo małe, a ich zagęszczanie przebiega bardzo wolno uniemożliwiając wręcz prowadzenie procesu.

Po przeprowadzeniu szeregu doświadczeń wymienionymi metodami stwierdzono, że dodatnie wyniki wzbogacania można uzyskać jedynie po zniszczeniu struktury rozmytego surowca. Szczególną uwagę zwrócono na zmianę struktury wodnych zawiesin bentonitowych podczas wymiany jonowej. Jak wiadomo montmorylonit wodorowy posiada formę jonowymienną niesprzyjającą tworzeniu się struktury zawiesiny. Energia podstawienia kationu (H^+) do montmorylonitu jest największa z wszystkich innych kationów (2).

Przeprowadzone badania wymiany jonowej na organicznych wymieniaczach jonowych oraz w roztworach elektrolitów pozwoliły na następujące stwierdzenia (3):

a) Wymianę jonową bentonitu w roztworach kwasów można prowadzić w takich warunkach, aby montmorylonit nie uległ rozłożeniu.

b) Wodna zawiesina bentonitu wodorowego szybko sedymentuje, wobec czego jest podatna na operacje wzbogacania.
c) Istnieje możliwość kierowania własnościami otrzymanego bentonitu wodorowego na drodze wtórnej wymiany jonowej.

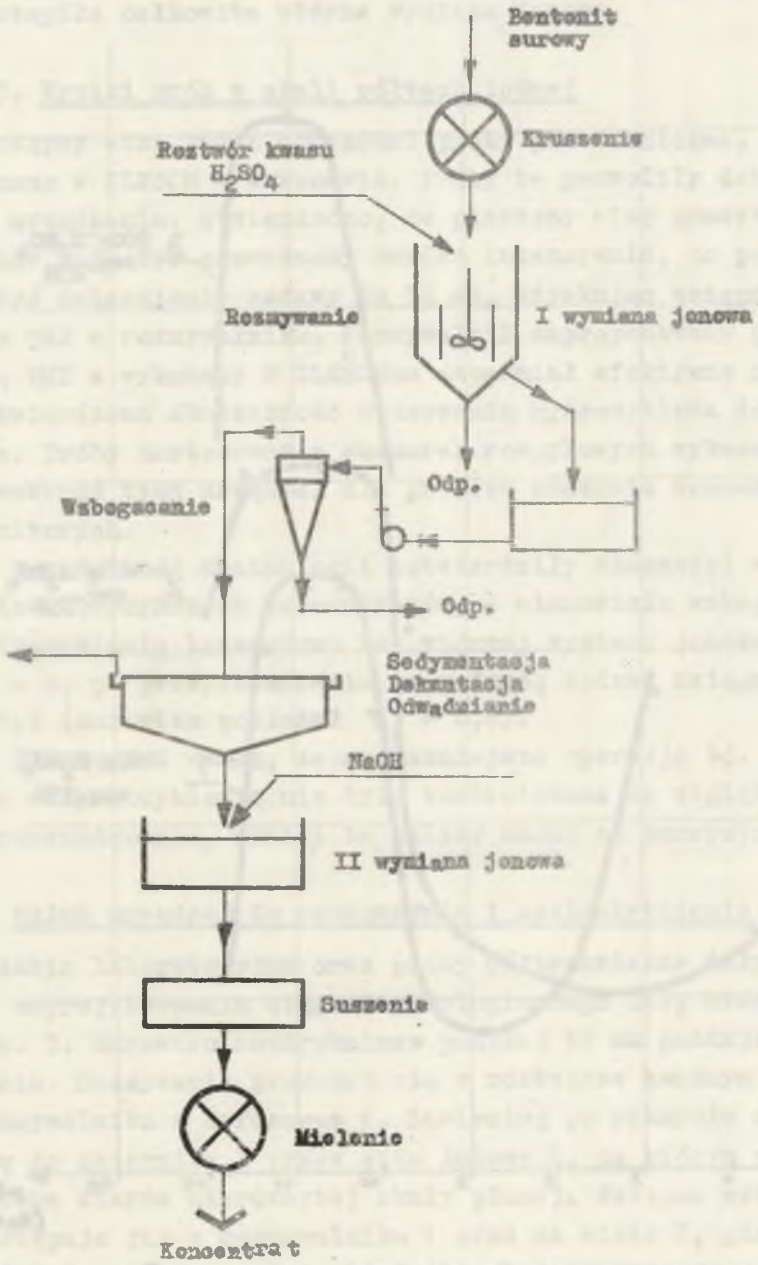
Stwierdzenia te pozwoliły opracować roboczy schemat wzbogacania bentonitów z jednoczesnym ich uszlachetnianiem (rys. 1).

2.2. Wpływ podstawowych czynników procesu wymiany jonowej na wzbogacanie i uszlachetnianie

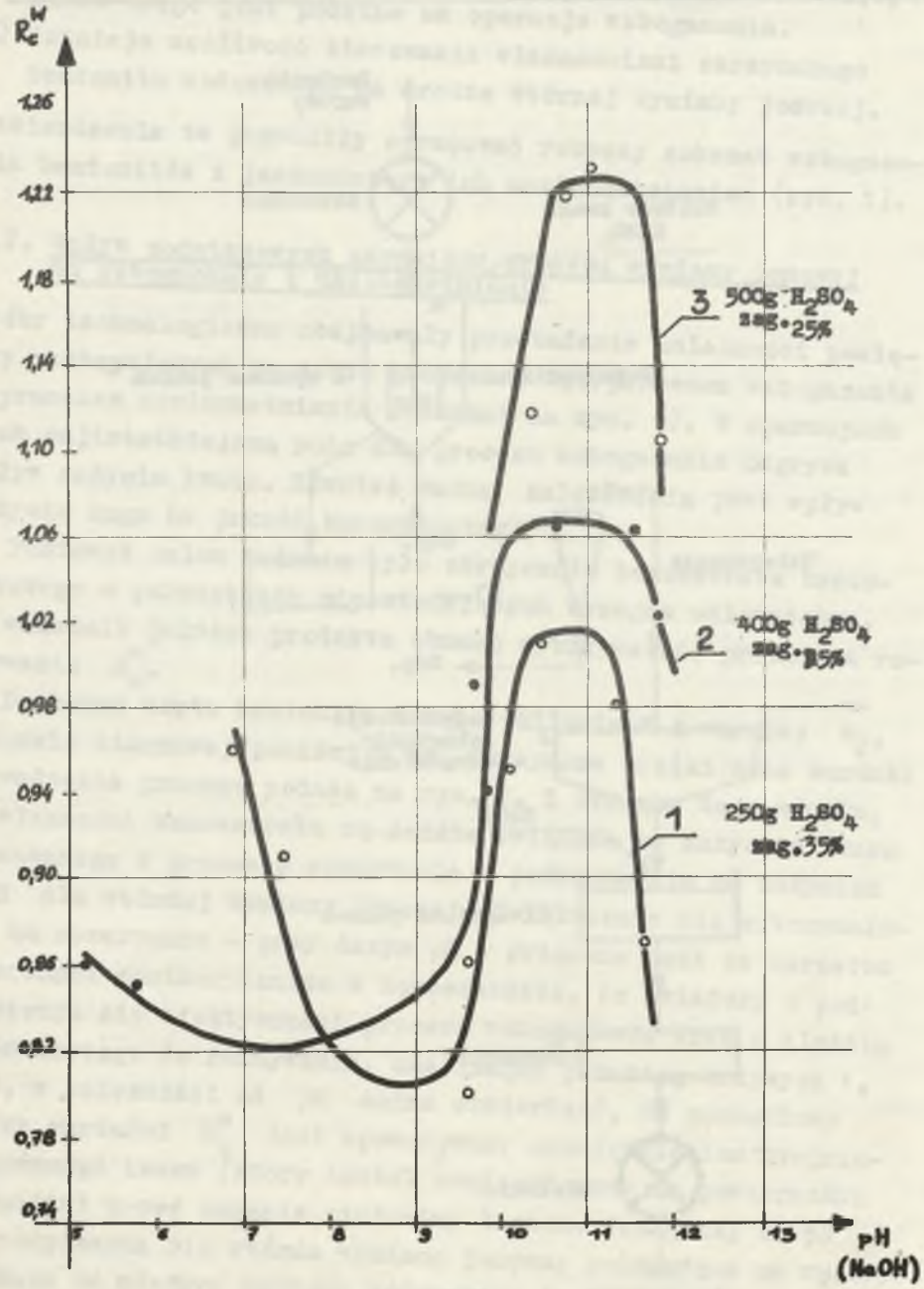
Próby technologiczne obejmowały przebadanie zależności pomiędzy następującymi po sobie procesami tj. procesem wzbogacania a procesem uszlachetniania (schemat na rys. 1). W operacjach tych najistotniejszą rolę dla procesu wzbogacania odgrywa wpływ zużycia kwasu. Również ważną zależnością jest wpływ zużycia ługu na jakość koncentratów.

Ponieważ celem badania było otrzymanie koncentratu bentonitowego o parametrach odpowiadających wymogom odlewnictwa, za wskaźnik jakości produktu obrano wytrzymałość próbki na rozerwanie R_c^w.

Do badań użyto bentonitu z kop. "Milowice" z warstwy M_2, w klasie ziarnowej poniżej 5 mm. Otrzymane wyniki oraz warunki prowadzenia procesu podano na rys. 2. Z rysunku tego wynika, że własności koncentratu są ściśle związane ze zużyciem kwasu stosowanego w procesie rozmywania i jednocześnie ze zużyciem NaOH dla wtórnej wymiany jonowej. Zwiększenie się wytrzymałości na rozerwanie - przy danym pH - związane jest ze wzrostem zawartości montmorylonitu w koncentracie, co świadczy o podniesieniu się efektywności procesu wzbogacania wraz z ilością kwasu użytego do rozmywania. Analizując przebieg krzywych 1, 2, 3, w zależności od pH można stwierdzić, że początkowy spadek wartości R_c^w jest spowodowany zobojętnieniem nieprzereagowanego kwasu (który został zaadsorbowany na powierzchni bentonitu) przez zadanie zawiesiny ługiem. Począwszy od pH 7-9 rozpoczyna się wtórna wymiana jonowa, polegająca na wprowadzeniu na miejsce kationu wodorowego jonu Na^+, co sprzyja wzrostowi parametru R_c^w. Optimum na krzywych wskazuje, że naj-



Rys. 1. Schemat prowadzenia prób laboratoryjnych



Rys. 2. Zależność wytrzymałości na ściskanie R_c^w od stężenia kwasu użytego do rozmywania oraz od pH wtórnej wymiany jonowej

lepsze własności wytrzymałościowe posiada koncentrat, w którym nastąpiła całkowita wtórna wymiana jonowa.

2.3. Wyniki prób w skali półtechnicznej

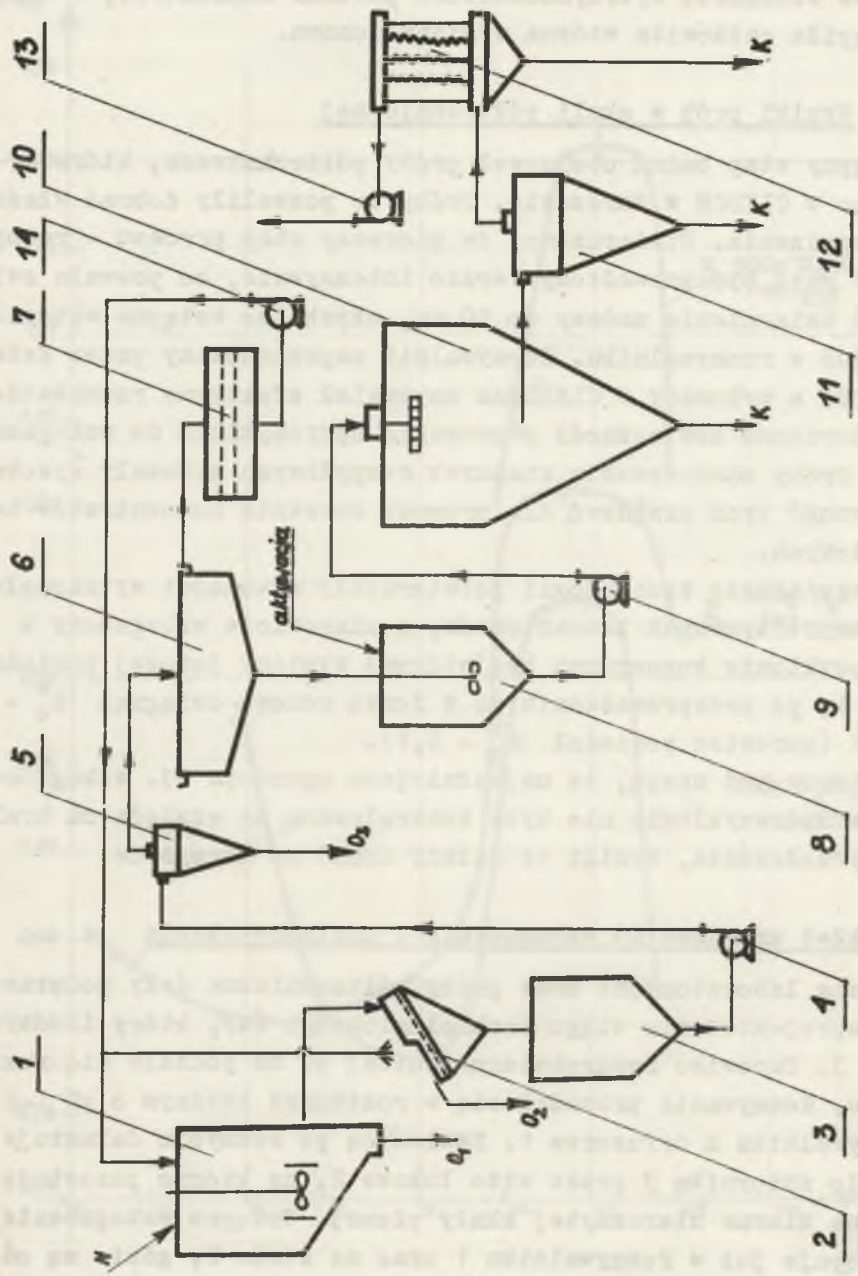
Następny etap badań obejmował próby półtechniczne, które wykonano w CLKSCH w Warszawie. Próby te pozwoliły dobrać właściwe urządzenia. Stwierdzono, że pierwszy etap procesu - rozmywanie musi być prowadzony bardzo intensywnie, co pozwala zwiększyć uziarnienie nadawy do 50 mm, uzyskując wstępne wzbogacenie już w rozmywalniku. Rozmywalnik zaproponowany przez Katedrę PMK a wykonany w CLKSCHem zapewniał efektywne rozmywanie. Potwierdzono skuteczność stosowania hydrocyklonu do wzbogacania. Próby zastosowania suszarek rozpyłowych wykazały wysoką sprawność tych urządzeń dla procesu suszenia koncentratów bentonitowych.

Przydatność technologii potwierdziły własności wytrzymałościowe otrzymanych koncentratów, a mianowicie wzbogacony w hydrocyklonie koncentrat bez wtórnej wymiany jonowej posiadał $R_c^w = 1$, po przeprowadzeniu go w formę sodową osiągnął $R_c^w = 1,2$ (surowiec posiadał $R_c^w = 0,6$).

Biorąc pod uwagę, że najważniejsza operacja tj. wzbogacanie w hydrocyklonie nie była kontrolowana ze względu na brak oprzyrządowania, wyniki te należy uznać za korzystne.

3. Układ urządzeń do wzbogacania i uszlachetniania

Badania laboratoryjne oraz próby półtechniczne dały podstawę do zaprojektowania ciągu technologicznego (4), który ilustruje rys. 3. Surowiec rozdrobniony poniżej 50 mm poddaje się rozmywaniu. Rozmywanie prowadzi się w roztworze kwaśnym o pH 1-2 w rozmywalniku z dyfuzorem 1. Zawiesinę po rozmyciu dekantuje się do zbiornika 3 przez sito łukowe 2, na którym pozostają drobne ziarna nierozmytej skały płonej. Wstępne wzbogacenie następuje już w rozmywalniku 1 oraz na sicie 2, gdzie są oddzielane nierozmywalne składniki skał towarzyszących.



Rys. 3. Układ urządzeń do wzbogacania i uszlachetniania iłów bentonitowych

Właściwe wzbogacanie następuje w procesie klasyfikacji w hydrocyklonach 5 zasilanych przez pompę 4. Przelew hydrocyklonów jako właściwy koncentrat kierowany jest do osadnika mechanicznego, gdzie jest poddany zagęszczeniu.

Klarowny roztwór poddawany jest procesowi wymiany jonowej w wymieniaczu jonowym 7 i kierowany pompą 14 do rozmywania oraz natrysków na sicie 2. Wylew z osadnika kierujemy do zbiornika z mieszadłem 8, w którym koncentrat poddany jest wtórnej wymianie jonowej na odpowiednie postacie np. sodowy, wapniowy itp. Otrzymany produkt kierowany jest pompą 9 do suszarki rozpyłowej 10, gdzie następuje odparowanie wody. W części stożkowej suszarki zbiera się wysuszony produkt natomiast odchodzące z suszarki gazy w celu odpylenia przepuszcza się przez cyklon 11, filtr workowy 12; wentylator 13 kieruje je do atmosfery.

Przedstawiony układ urządzeń pracujących bardzo selektywnie umożliwia prowadzenie sprawnego procesu wzbogacania. Zastosowanie wtórnej wymiany jonowej pozwala na regulację własności produktu. Zastosowanie zaś suszarki rozpyłowej eliminuje kłopotliwe operacje suszenia, kruszenia i mielenia. Przedstawiony sposób wzbogacania i uszlachetniania bentonitów jest pierwszym procesem przeróbczym, w którym zastosowano taką specyficzną reakcję jak wymiana jonowa.

Praca Katedry PMK jest ogniwem w całości badań prowadzonych przez wiele placówek naukowych nad zagadnieniem wzbogacania i uszlachetniania karbońskich iłów bentonitowych, przedstawia problem niezwykle ważny dla gospodarki narodowej. Uzyskane przez nas rezultaty mogą się okazać cennym materiałem dla rozwiązania omawianego problemu.

LITERATURA

[1] MICHAŁEK Z.: Iły montmorylonitowe z Radzionkowa na Górnym Śląsku. AGH Zeszyty Naukowe nr 103, Kraków 1965.

[2] AMFLETT Cz.: Nieorganiczeskije jonity. Izd. Mir., Moskwa 1966.

[3] Zgłoszenie patentowe nr 127336.

[4] Zgłoszenie patentowe nr 131796.