

Mgr inż. Sławomir Sobieraj
Mgr inż. Janusz Lekki
Katedra Przeróbki
Mechanicznej Kopalni

WYMIANA JONOWA, I JEJ ZNACZENIE W PROCESIE USZLACHTNIANIA KARBONSKICH IŁÓW BENTONITOWYCH

W artykule omówiono zagadnienie dotyczące określenia wpływu wymiany jonowej na zmianę własności strukturalnych wodnych zawiesin bentonitów oraz na zmianę parametrów wytrzymałościowych mas formierskich. Wymianę jonową prowadzono w kierunku otrzymania bentonitu o formach jonowych wapniowej oraz sodowej, gdyż tylko takie znajdują zastosowanie w przemyśle odlewniczym.

Podjęcie niniejszego tematu wynikało z konieczności dostarczenia założeń do opracowania technologii wzbogacania i uszlachetniania karbońskich iłów bentonitowych, prowadzącej do otrzymania wysokojakościowego lepiszcza mas formierskich.

Wymiana kationów oraz jej wpływ na fizykochemiczne własności bentonitów

Zjawisko wymiany jonowej w układach niejednorodnych zostało po raz pierwszy zaobserwowane w roku 1850 przez I.T. Waya i H.S. Thompsona (1). Stwierdzili oni eksperymentalnie, że przy kontaktowaniu roztworów soli z glebą następuje zmiana ilościowa i jakościowa kationów tych roztworów. W wyniku tego odkrycia przeprowadzono szereg badań, w których wykazano specyficzny fizykochemiczny charakter jonowymiennego procesu oraz stwierdzono, że jest on uwarunkowany obecnością w glebie kompleksu sorbującego - układu silnie zdyspergowanego, zdolnego do wymiany jonów. Takim układem sorbującym, występującym w glebie jest grupa minerałów, w skład której wchodzi uwodnione glinokrzemiany - ziemie odbarwiające, gliny, bentonity, glaukonity i zeolity.

Z wymienionych minerałów szczególnie dobre własności kationowymierne i sorpcyjne posiadają bentonity. Własności te wiążą się z zawartością w nich montmorylonitu, charakteryzującego się wysokim stopniem dyspersji i dużą powierzchnią właściwą. Montmorylonity należą do nielicznych minerałów o sieciach pęczniejących; chłonąc wodę stają się plastyczne i posiadają właściwość tworzenia zawieszin tiksotropowych.

Według wielu autorów siatka krystaliczna montmorylonitu jest zbudowana z pakietów elementarnych warstw złożonych z ośmiokątów Al_2O_3 , zawartych między dwoma warstwami elementarnych czworokątów SiO_2 . Tetraedryczne i oktaedryczne płytki są ułożone w ten sposób, że wierzchołki tetraedrów SiO_2 i jedna z warstw wodorotlenowych płytki oktaedrycznej tworzą jedną warstwę. Wspólnymi atomami dla obu tetraedrycznych i oktaedrycznych warstw są atomy tlenu. Przy nakładaniu się agregatów krzem - glin - krzem, warstwy tlenowe każdego z nich przylegają do warstw tlenowych sąsiednich jednostek; rezultatem tego jest słabe wiązanie i całkowite rozszczepienie między pakietami. Substytucyjne podstawienie glinu kationami o niższej wartościowości w warstwie oktaedrycznej oraz krzemu - glinem i fosforem w warstwie tetraedrycznej prowadzą do powstania niedoboru ładunku sieci, który wyrównuje się dzięki wymiennym kationom odsorbowanym pomiędzy pakietami i krawędziami poszczególnych jednostek. Według Edelmana i Favjee [2] obecność grup hydroksylowych na powierzchni warstw może również przyczyniać się do dużej zdolności wymiennej montmorylonitu. Dobra dyfuzja jonów z roztworu w przestrzeń siatki krystalicznej, szczególnie jeśli są to jony o niewielkiej średnicy, jak jony Ca^{++} lub Na^+ pozwala na przeprowadzenie prawie całkowitej wymiany jonów w siatce krystalicznej [3]. Według Miobałka [4], który dokonał obszernej analizy literatury dotyczącej tego zagadnienia, uzupełnionej licznymi własnymi badaniami, niezrównoważone ładunki wewnątrz sieci krystalicznej w warstwie oktaedrycznej oddziałują przez większe odstępny, niż ładunki powstałe w wyniku podstawień w warstwie tetraedrycznej. W związku z tym kationy zaadsorbowane w wyniku podstawień w tetraedrach będą moc-

niej związane niż w oktaedrach. Dlatego też w montmorylonitach podstawieniami, które warunkują pojemność wymienną kationów, są podstawienia w warstwach oktaedrycznych.

Najczęściej występującymi w montmorylonitach kationami wymiennymi są Na^+ i Ca^{++} ; określenie takie jednak nie jest zupełnie ścisłe, gdyż w miejsce wapnia czy sodu można wprowadzić inne kationy.

Znana jest reguła, że im większa wartościowość jonu, tym większa jest jego energia wejścia na pozycję wymienną. Przy niezmienniej wartościowości kationów, zdolność wymienna zwiększa się ze wzrostem liczby atomowej i promienia jonowego. Znane są jednak odstępstwa od tej reguły i tak energia wejścia kationu H^+ na pozycję wymienną jest około 10-krotnie większa od kationu Ca^{++} [3].

Kationy, których wymiary odpowiadają średnicy wolnych przestrzeni w podstawowej warstwie tlenowej, ulegają szczególnie trwałemu wiązaniu. Stąd też potas i bar, których średnice 2,66 i 2,68 Å odpowiadają tym wolnym przestrzeniom, trudno się wymieniają, co niewątpliwie stanowi jedną z przyczyn, że bentonity zawierające w znacznych ilościach te właśnie kationy wykazują małą podatność na podstawienie ich sodem.

Pakietowe ułożenie warstw oraz obecność kationów wymienionych są w szczególności czynnikami decydującymi o zdolności rozszerzania się siatki w obecności rozpuszczalników o charakterze polarnym [5].

Kationy wymienne wpływają na grubość uporządkowanej warstwy wody w głównej płaszczyźnie cząstek. Niepłynna woda w montmorylonicie sodowym posiada grubość trzech warstw, a w montmorylonicie wapniowym grubość czterech warstw molekularnych (około 10 Å). W montmorylonicie sodowym istnieje stopniowe przejście wody w stan ciekły powyżej grubości 7,5 Å i tu pewien stan uporządkowania utrzymuje się jeszcze na obszarach dochodzących do 100 Å. Natomiast przejście wody w stan ciekły w montmorylonicie wapniowym jest nagłe i żadna struktura nie utrzymuje się na obszarach powyżej 15 Å.

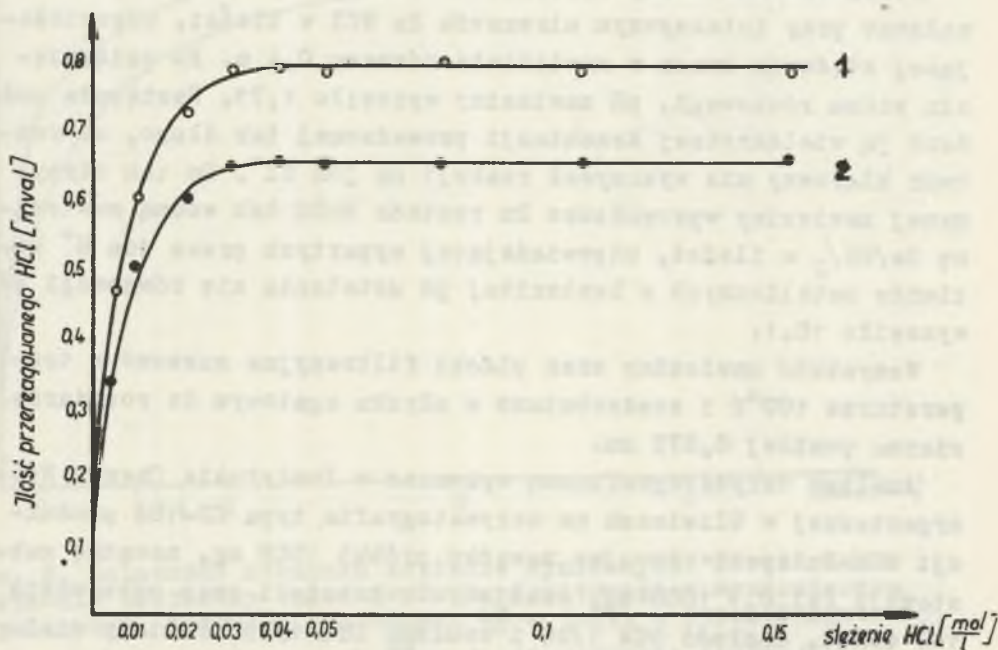
Znajomość zdolności wymiennej bentonitu pozwala na pełniejsze określenie jego własności, stanowiąc uzupełniające kryterium jakości [6]. Rodzaj oraz ilość kationów wymiennych jest czynnikiem, który determinuje stopień uporządkowania warstw wody w bliskim kontakcie z płytkami montmorylonitu. Dlatego też dokonując wymiany jonowej w bentonicie możemy w szerokim zakresie zmieniać jego własności tworzenia struktury, właściwości sorpcyjne, ciepło zwilżania oraz wiele innych właściwości fizykochemicznych. I tak obecność Ca^{++} , Mg^{++} lub Na^+ warunkuje sieć pęczniejącą, posiadającą jednocześnie dobre własności sorpcyjne. Wprowadzenie natomiast K^+ w sieć tego minerału powoduje utratę własności pęczniejących oraz pogorszenie się własności sorpcyjnych (4).

Metodyka badań

Badania prowadzone używając jako materiału wejściowego najczystszych okazów ilu bentonitowego z kopalni "Milowice", wyselekcjonowanego ręcznie z warstwy M_1 . Surowiec ten był barwy biało-różowej i nie posiadał widocznych wtrąceń obcych minerałów. Analiza wykazała, że zawierał on około 60% montmorylonitu. Il bentonitowy skruszono do rozmiarów ziarna poniżej 10 mm i uśredniono. Następnie rozmywano go w wodzie destylowanej stosując zagęszczenie 10% części stałych. Opierając się na próbach wstępnych ustalono czas rozmywania na trzy godziny oraz czas sedymentacji na 24 godziny. Zawiesinę koncentratu bentonitowego zlewano ostrożnie znad osadu i suszono w temperaturze 100°C . Suchy koncentrat zmielono w młynku agatowym do uziarnienia poniżej 0,075 mm. Analizy ilościowe na zawartość montmorylonitu wykonywano według normy branżowej BN-66/4024-12.

Względną zdolność wymienną kationów oraz ich wzajemny stosunek w koncentracie bentonitowym oznaczono metodą zaproponowaną przez autorów na podstawie przesłanek literaturowych [7, 8, 9, 10]. Metoda ta opiera się na znanym fakcie, że zimne rozcieńczone kwasy nieorganiczne nie naruszają podstawowej więzby sieciowej minerałów ilastych, wypierając jedynie metale będące na pozycjach wymiennych. Znajduje to pełne potwierdzenie

w przeprowadzonych badaniach. Wykazano, że zdolność wymienna koncentratu bentonitowego jest proporcjonalna do zawartości montmorylonitu, minerału decydującego o tej wartości (rys. 1). Zawartość sodu, wapnia i potasu oznaczone na fotometrze płomieniowym f-my Zeissa.



Rys. 1. Wymiana jonowa w układzie bentonit - HCl. Naważka bentonitu 1 g, objętość roztworu HCl 100 ml. Krzywa 1 - koncentrat bentonitowy o zawartości montmorylonitu około 84%. Krzywa 2 - koncentrat bentonitowy o zawartości montmorylonitu około 65%

Wymianę jonową prowadzono na koncentratkach bentonitowych trzema sposobami:

1) 10% zawiesinę bentonitu w wodzie destylowanej mieszano mechanicznie z intensywnością 400 obr/min przez określoną ilość czasu z jonitem organicznym, użytym w stosunku objętościowym 1:10. W pracy używano ZEROLITU - 225 w postaci sodowej lub wapniowej o granulacji 0,5 mm. Jonit ten oddzielano następnie na sicie od zawiesiny.

2) Koncentrat bentonitowy rozmywano w roztworach NaCl i CaCl_2 cz.d.a. przy zagęszczeniu 10% części stałych, stosując różne stężenia tych związków. Otrzymane zawiesiny sączono po 24 godzinach pod próżnią, po czym przemywano placek filtracyjny wodą destylowaną do chwili, gdy przesącz nie wykazywał reakcji na jon Cl^- .

3) Do 10% zawiesiny bentonitu w wodzie desztylowanej wprowadzono przy intensywnym mieszaniu 2n HCl w ilości, odpowiadającej stężeniu kwasu w zawieszynie równemu 0,1 n. Po osiągnięciu stanu równowagi, pH zawiesiny wynosiło 1,75. Następnie poddano ją wielokrotnej dekantacji prowadzonej tak długo, aż roztwór klarowny nie wykazywał reakcji na jon Cl^- . Do tak otrzymanej zawiesiny wprowadzono 2n roztwór NaOH lub wodną zawieszynę $\text{Ca}/\text{OH}/_2$ w ilości, odpowiadającej wypartych przez jon H^+ kationów metalicznych z bentonitu; po ustaleniu się równowagi pH wynosiło 10.1.

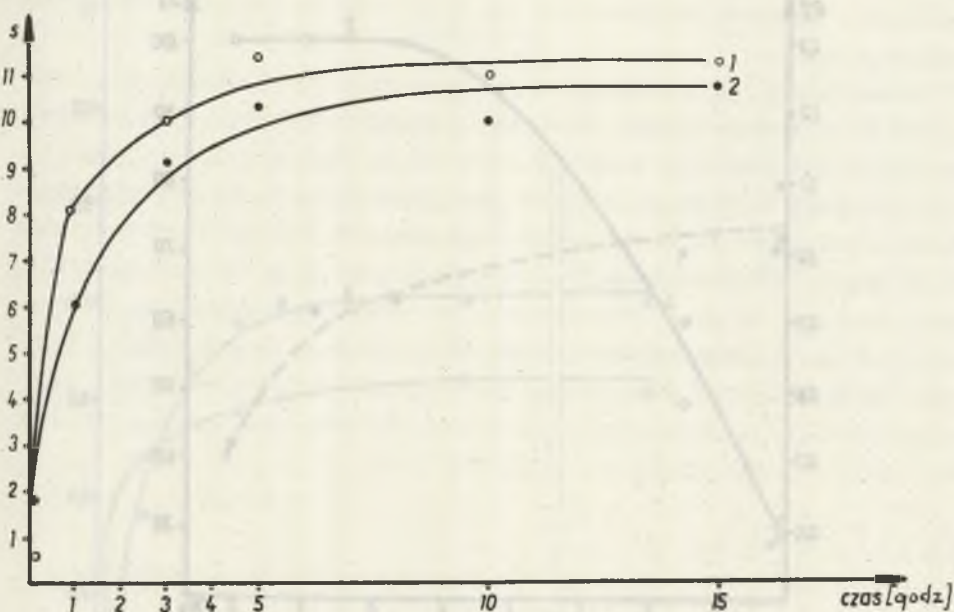
Wszystkie zawiesiny oraz plaacki filtracyjne suszono w temperaturze 100°C i rozdrabniano w młynku agatowym do rozmiarów ziarna poniżej 0,075 mm.

Analizę derywatograficzną wykonano w Instytucie Chemii Nieorganicznej w Gliwicach na derywatografie typu OD-102 produkcji MOM-Budapest stosując naważkę próbki 1000 mg, naważkę substancji (Al_2O_3) 1000 mg, czas obrotu kasety i czas ogrzewania 100 minut, osułość DTA 1/20 i osułość DTG 1/15. Pomiar wielkości R_c^w oraz S_s^s wykonano w Katedrze Odlewnictwa Pol. Śląskiej dla mas formierskich o składzie 90% piasku wzorcowego, 10% bentonitu z dodatkiem 3% wcdy.

Wymiana jonowa na organicznym wymienniaczu jonowym

Wymiana jonowa w bentonicie połączona z równoczesnym, stechiometrycznym usuwaniem wypartych kationów możliwa jest przy zastosowaniu organicznego wymienniacza jonowego. Tak prowadzony proces zapewnia nienaruszenie struktury sieciowej montmorylonitu i minerałów towarzyszących eliminując równocześnie wpływ koagulacyjno-peptyzującego oddziaływania kationów wymiennych w bentonicie. Prowadzenie kontrolnego procesu wymiany jonowej na

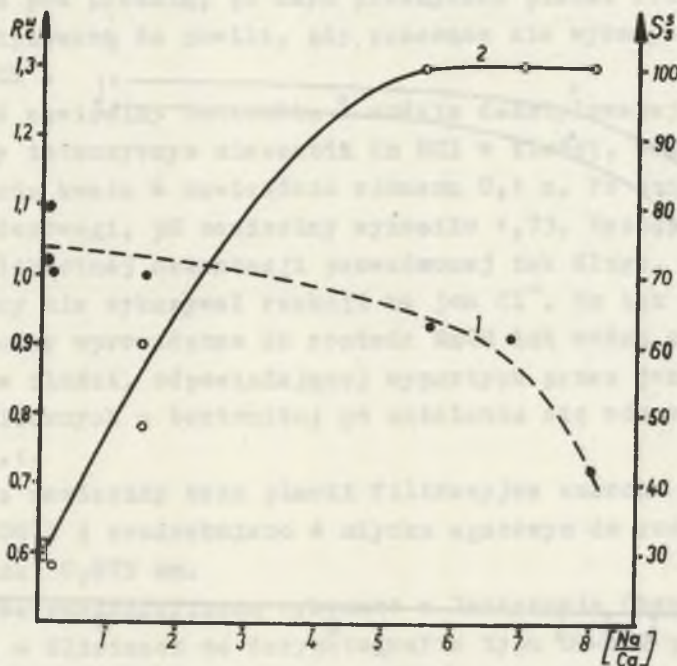
organicznym wymienniaczu jonowym wymagało przebadania kinetyki tej reakcji. Wyniki przedstawiono na rys. 2. wskazują, że obie



Rys. 2. Zależność stosunku kationów wymiennych "S" od czasu mieszania zawiesiny koncentratu bentonitowego z wymienniaczem organycznym. Krzywa 1 - stosunek $\frac{Na}{Ca}$ - jonit w formie wapniowej. Krzywa 2 - stosunek $\frac{Na}{Ca}$ - jonit w formie sodowej.

reakcje wymiany będą z podobną szybkością i po upływie czasu około 5 godzin ustala się stan równowagi jonowymiernej. Otrzymano szereg próbek o stosunku Na : Ca w granicach 0,02 - 8 dla których wartości R_o^w i S_s^s przedstawiono na rys. 3. Wyniki te wskazują, że wartości parametrów odlewniczych pozostają w ścisłym związku z rozpatrywanym stosunkiem kationów wymiennych. Bentonit wapniowy wykazuje bardziej korzystne własności od bentonitu sodowego, co nie znajduje pełnego potwierdzenia w danych literaturowych. Należy jednak zaznaczyć, że tamci autorzy nie prowadzili badań dla ilów bentonitowych pochodzenia karbońskiego, które powstały w odmiennych warunkach od bentonitów młod-

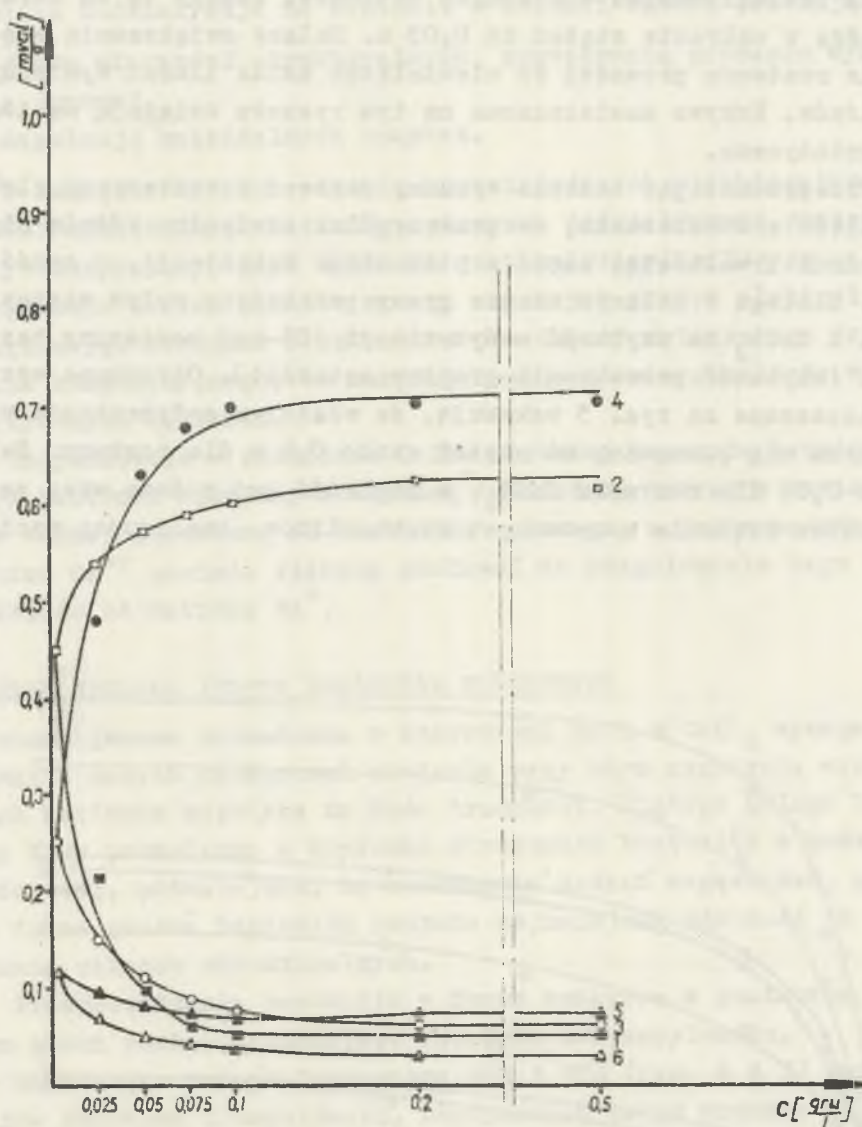
szych formacji geologicznych; to może być przyczyną tych anomalii.



Rys. 3. Wpływ wymiany jonowej na wartości R_o^W i S_o^S masy formierskiej. Krzywa 1 - zmiana wytrzymałości R_o^W . Krzywa 2 - zmiana osypliwości S_o^S

Wymiana jonowa w roztworach elektrolitów

Wymiana jonowa przy użyciu organożelaznych wymienniczy jonowych z uwagi na duży koszt tej operacji nie nadaje się do przemysłowego zastosowania. Dlatego też prowadzono badania przebiegu wymiany jonowej w roztworach NaCl i CaCl₂ stosując stężenia od 0,025 n do 0,5 n, co odpowiadało stechiometrycznej ilości wprowadzonych kationów 0,25 - 5 mval/g bentonitu. Wybrany obszar stężeń pozwalał na dokładne prześledzenie stanu równowagi jonowymiennej reakcji. Otrzymane rezultaty podano na rys. 4. Analiza ich prowadzi do następujących wniosków: Wymiana jonowa w roztworach NaCl i CaCl₂ powoduje duże zmiany wzajemnego sto-

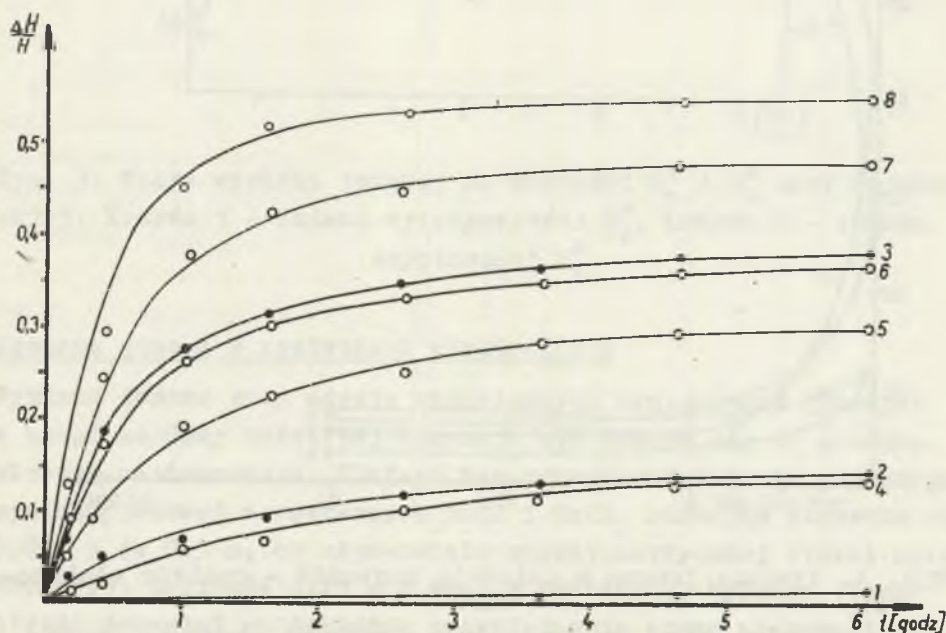


Rys. 4. Wymiana jonowa w układzie bentonit - roztwór elektrolitu

Krzywa 1	-	zmiany ilości wapnia	w funkcji stężenia	NaCl
Krzywa 2	-	"	"	NaCl
Krzywa 3	-	"	"	NaCl
Krzywa 4	-	"	"	CaCl ₂
Krzywa 5	-	"	"	CaCl ₂
Krzywa 6	-	"	"	CaCl ₂

sunku rozpatrywanych wymiennych kationów. Zmiany te są bardzo wyraźne w zakresie stężeń do 0,05 n. Dalsze zwiększanie stężenia roztworu prowadzi do niewielkich zmian ilości wymiennych kationów. Krzywe zamieszczone na tym rysunku osiągnęły wartości asymptotyczne.

Przeprowadzając badania wymiany jonowej w roztworach elektrolitów zaobserwowano, że poszczególne zawiesiny różnią się znacznie trwałością; część z nich ulega dekantacji, a część nie. Dlatego w dalszym etapie pracy przebadano wpływ stężenia NaCl i CaCl₂ na szybkość sedymentacji 10%-wej zawiesiny bentonitu (szybkość przesuwania granicy mętności). Otrzymane wyniki zamieszczone na rys. 5 wskazują, że właściwa sedymentacja rozpoczyna się począwszy od stężeń około 0,2 n dla roztworu NaCl oraz 0,05 dla roztworu CaCl₂, a szybkość jej rośnie wraz ze wzrostem stężenia stosowanych elektrolitów. Analizując wyniki



Rys. 5. Kinetyka procesu sedymentacji w roztworach elektrolitów. H - początkowa wysokość słupa zawiesiny. ΔH - wysokość słupa zawiesiny po czasie t . Krzywe 1, 2, 3 - roztwory NaCl; 0,1 n; 0,2 n; 0,5 n. Krzywe 4, 5, 6, 7, 8 - roztwory CaCl₂ 0,05 n; 0,075 n, 0,1 n, 0,2 n, 0,5 n

zamieszczone na rys. 4 i 5 możemy wnioskować, że roztwór elektrolitu oddziałuje na bentonit w dwojaki sposób powodując:

- zmianę własności strukturalnych, spowodowaną procesem wymiany jonowej,
- koagulację koloidalnych cząstek.

W zakresie niskich stężeń, odpowiadających stechiometrycznej ilości wymienianych kationów, pierwsze oddziaływanie posiada wpływ decydujący, gdyż bentonit jest koloidemliofilowym, a koagulacja takich układów wymaga znacznych stężeń elektrolitu. Zwiększając stężenie elektrolitu powodujemy zwiększenie działania koagulacyjnego, co znajduje pełne odzwierciedlenie w otrzymanych wynikach.

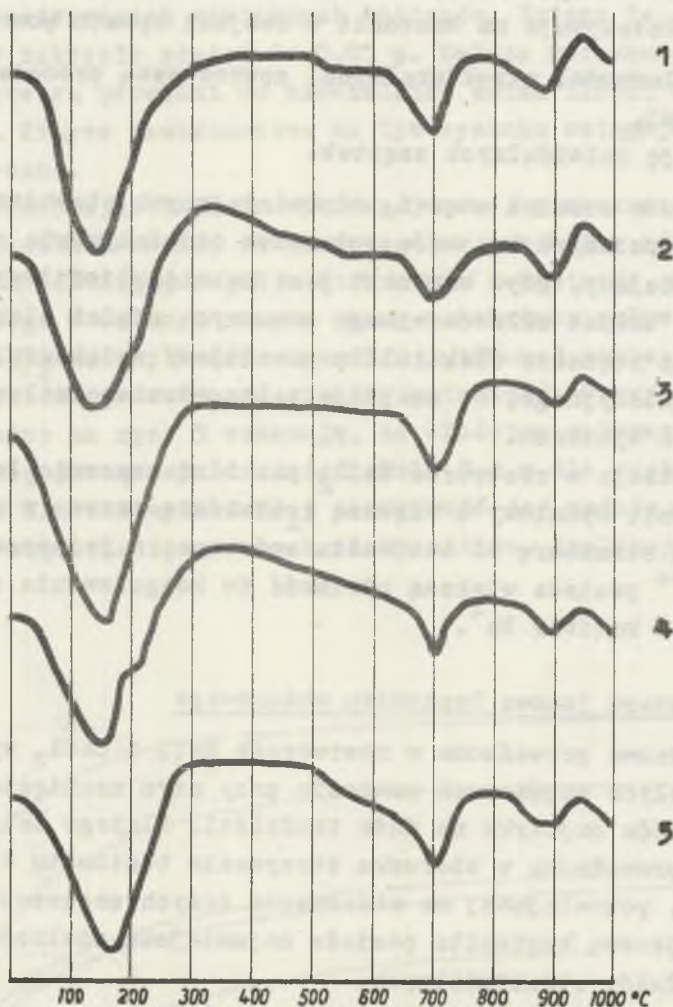
Sedymentacja w roztworze CaCl_2 zachodzi znacznie łatwiej, gdyż bentonit wpaniowy z większą trudnością tworzy w zawiesinie wodnej strukturę od bentonitu sodowego, a jednocześnie kation Ca^{++} posiada większą zdolność do koagulowania tego typu koloidów od kationu Na^+ .

Wtórna wymiana jonowa bentonitu wodorowego

Wymiana jonowa prowadzona w roztworach NaCl i CaCl_2 wymaga stosowania małych zagęszczeń zawiesin przy czym usunięcie wypartych kationów napotyka na duże trudności. Dlatego dalsze badania były prowadzone w kierunku otrzymania bentonitu w postaci wodorowej, pozwalającej na stosowanie dużych zagęszczeń, gdyż ta forma jonowa bentonitu posiada najmniejszą zdolność do tworzenia układów strukturalnych.

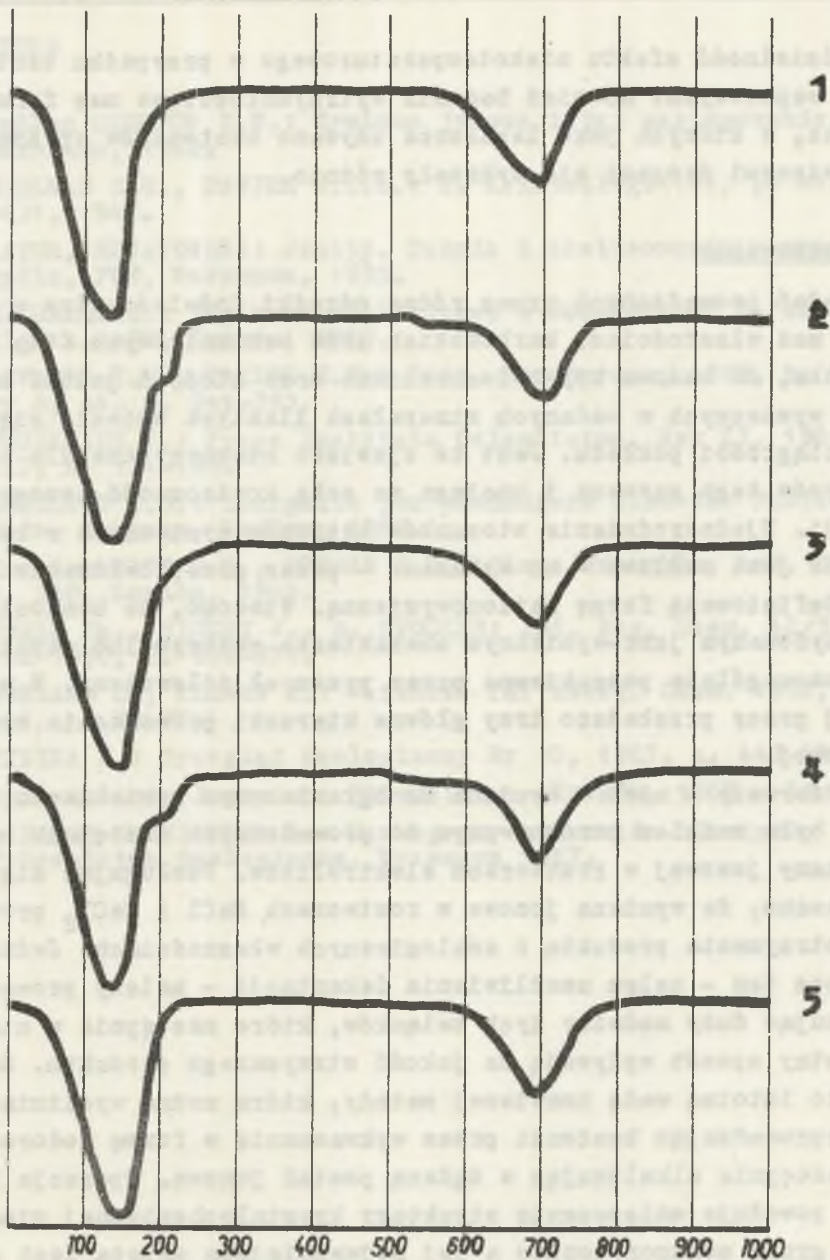
Przeprowadzenie bentonitu w formę wodorową w roztworze kwaśnym grozi niebezpieczeństwem rozkładu montmorylonitu.

Analizując jednak termogramy DTA i DTG (rys. 6 i 7) bentonitów sodowych i wapniowych, otrzymanych przez wymianę na wymienniaczu organicznym, roztworach NaCl i CaCl_2 i drogą wtórnej wymiany z bentonitu wodorowego, możemy stwierdzić, że zjawisko to nie zachodzi w widoczny sposób. Charakterystyczne dla montmorylonitu efekty endotermiczne (krzywe DTA) i wagowe różnicowe (krzywe DTG) nie ulegają zmianom. Następuje jedynie wyraźna



Rys. 6. Analiza termiczna różnicowa DTA

krzywa 1 - bentonit o naturalnych kationach wymiennych, krzywa 2 - bentonit poddany wymianie jonowej na organicznym wymienia-
 czu w formie wapniowej, krzywa 3 - bentonit poddany wymianie
 jonowej na organicznym wymienia-
 czu w formie sodowej



Rys. 7. Analiza wagowa różnicowa DTG. Oznaczenia jak na rys. 6

dwudzielność efektu niskotemperaturowego w przypadku bentonitów wapniowych. Również badania wytrzymałościowe mas formierskich, w których jako lepiszcza używano bentonitów otrzymanych omówionymi drogami nie wykazały różnic.

Podsumowanie

Z badań prowadzonych przez różne ośrodki doświadczalne w Polsce nad własnościami karbońskich ilów bentonitowych (11, 12) wynika, że budowa krystalochemiczna oraz ilość i jakość kationów wymiennych w badanych minerałach ilastych zmienia się po rozciągnięciu pokładu. Jest to zjawisko niekorzystne dla odbiorców tego surowca i pociąga za sobą konieczność homogenizacji. Ujednorodnienie stosunków kationów wymiennych w bentonicie jest możliwe - co wykazano - przez przeprowadzenie go w zdefiniowaną formę kationowymienną. Wiadomo, że bentonity o zdecydowanym jono-wymiennym charakterze sodowym lub wapniowym są szczególnie poszukiwane przez przemysł odlewniczy. W niniejszej pracy przebadano trzy główne kierunki prowadzenia wymiany jonowej.

Pierwszy z nich - wymiana na ograniczonym wymienniczu jonowym była modelem porównawczym do prowadzonych następnie badań wymiany jonowej w roztworach elektrolitów. Posługując się nim wykazano, że wymiana jonowa w roztworach NaCl i CaCl₂ prowadzi do otrzymania produktu o analogicznych własnościach. Jednak proces ten - celem umożliwienia dekantacji - należy prowadzić stosując duży nadmiar tych związków, które następnie w niekorzystny sposób wpływają na jakość otrzymanego produktu. Stanowi to istotną wadę omawianej metody, którą można wyeliminować przeprowadzając bentonit przez wykwazanie w formę wodorową, a następnie alkalizując w żadaną postać jonową. Operacja ta nie powoduje zniszczenia struktury krystalochemicznej minerałów grupy montmorylonitu a jej najważniejszą zaletą jest możliwość stosowania dużych zagęszczeń zawiesiny.

LITERATURA

- [1] Według CZMUTOW K.W.: Wymiana jonowa i jej zastosowanie. PWN Warszawa, 1962.
- [2] EDELMAN C.H., FAVJEE J.C.L.: Z. Kristallog. 102, p. 417-431, 1940.
- [3] TATUR, NOWAKOWSKI: Jonity. Teoria i zastosowanie w przemyśle, PWT, Warszawa, 1955.
- [4] MICHAŁEK Z.: Iły montmorylonitowe z Radzionkowa na Górnym Śląsku. AGH, Kraków, 1965.
- [5] NAVARRO I.M., TAYLOR H.F.: Brit. Foundryman, 1959, t. 57, nr 8, A4, s. 341-355.
- [6] BUCIEWICZ J.: Prace Instytutu Odlewnictwa. Rok XI, 1961, z.2, s. 174-185.
- [7] AMPHLETT C.B.: Inorganic ion exchangers Elsevier Publishing Company, London, 1964.
- [8] Van der WATT H.H., BODMAN G.B.: Clays Minerals, vol. 9, s. 569, London, 1962.
- [9] TOMAS Ch., HICKEY J., G. STOCKER: Ind. Eng. Chem. 42/5, rok 1950, s. 866-871.
- [10] HOFMANN U., KLEMEN R.: Zeitschr. für Anorg. Chem. 1952, 262, s. 95-99.
- [11] RYSZKA J.: Przegląd Geologiczny Nr 10, 1967, s. 447-452.
- [12] Sprawozdania Instytutu Odlewnictwa. Kraków, 1967 - 68.
- [13] LANGIER-KUŹNIAROWA A.: Termogramy minerałów ilastych. Wydawnictwa Geologiczne, Warszawa 1967.