

Piotr SOBEL

## DYSPERGOWANIE ZAWIESIN KAOLINU ZE ZŁOŻA MARIA II

**Streszczenie.** Jednym z ważniejszych problemów związanych z zagospodarowaniem polskich złóż kaolinu jest opracowania technologii jego wzbogacania.

Warunkiem skutecznego prowadzenia tego procesu jest uzyskanie stabilnej zawiesiny kaolinu.

Niniejszy artykuł przedstawia wyniki badań nad dyspergowaniem zawiesiny kaolinowej. W tym celu przebadano szereg związków dyspergujących, określając optymalne ich zużycie.

Badane dyspergatory testowano w szerokim zakresie pH = 5,0-10,5.

Do prowadzenia testów wykorzystano wagę sedymentacyjną. Przyjęta metoda analizy wykresów uzyskanych za pomocą wagi sedymentacyjnej pozwoliła określić skuteczność badanych dyspergatorów.

Krajowe złoża kaolinu zawierają surowce, których cechą charakterystyczną są zanieczyszczenia związkami żelaza oraz tytanu. Kaolin z tych złóż wymaga poddania go skomplikowanym procesom wzbogacania i uszlachetniania. Występujące w kaolinie zanieczyszczenia powodują jego dyskwalifikację, a co najmniej ograniczają możliwości jego zastosowania.

Kaolin surowy używany jest w Polsce do produkcji wyrobów kwarcowo-szarnotowych. Kaolin szlaczony jest w 60% importowany. Na jego zakup wydaje się aż 1/4 wszystkich środków przeznaczonych na import surowców niemetalicznych [2, 3]. Z przedstawionych powyżej faktów wynika, że jednym z bardziej ważkich problemów wymagających rozwiązania jest uszlachetnianie krajowych surowców kaolinowych.

Jednym z parametrów określających jakość surowca kaolinowego jest jego białość [1, 2]. Głównymi składnikami, które decydują o stopniu białości kaolinu są tlenki żelaza i tytanu. Zanieczyszczenia te nie tylko pogarszają jego białość, ale obniżają jego wartość użytkową i ograniczają jego zastosowanie [3, 4].

Warunkiem podstawowym, który należy spełnić w celu umożliwienia usunięcia niepożądanych zanieczyszczeń, jest właściwe zdyspergowanie zawiesiny kaolinowej. Jest to warunek zapewniający dalsze efektywne operacje wzbogacające prowadzone na tak przygotowanej nadawie. Miara dyspersji jest wzrost stabilności zawiesiny przy jednoczesnym zmniejszaniu lepkości. Dobór odpowiedniej jakości dyspergatorów, które zapewniłyby odpowiednią stabilność zawiesiny kaolinu, był przedmiotem prowadzonych badań.

### Część doświadczalna

Materiał do badań stanowił surowiec ze złoża Maria II. Występuje on w towarzystwie piasku w postaci grudek o średnicy około 10-150  $\mu\text{m}$ . Średnia zawartość minerałów ilastych wynosi około 20%. Do prób użyto kaolinu ręcznie wzbogaconego, a następnie poddanego wstępnemu wzbogaceniu przez rozmywanie. Tak przygotowany materiał posiadał następującą charakterystykę:

barwa	- biała z odcieniem kremowo-złotym,
gęstość	- 2,47 $\text{g}/\text{cm}^3$ ,
zawartość $\text{Fe}_2\text{O}_3$	- ok. 0,7%,
zawartość $\text{TiO}_2$	- ok. 0,5%.

Próbka używana do badań przechowywana była w postaci zawiesiny o zagęszczeniu ok. 500  $\text{g}/\text{dm}^3$ .

### Metodyka pomiarów stabilności zawiesiny

Miarą procesu dyspergowania jest wzrost stabilności zawiesiny przy jednoczesnym uwzględnieniu zmiany lepkości. Pomiar lepkości oraz pomiar czasu sedimentacji ziarn służą do określenia intensywności tego zjawiska.

W naszym konkretnym przypadku konwencjonalne metody pomiaru, takie jak szybkość przesuwania się granicy mętności czy kompresji, są niemożliwe lub bardzo mało dokładne. W związku z powyższym do pomiaru stabilności zawiesiny wykorzystano wagę sedimentacyjną firmy METTLER. Otrzymane krzywe sedimentacyjne zostały bezpośrednio wykorzystane do oceny procesu. Podstawą oceny procesu były wzorcowe krzywe sedimentacyjne uzyskane na próbkach bez dyspergatorów i przy naturalnym pH ośrodka. Na podstawie tych krzywych określano czas opadania ziarn o dwóch podstawowych wymiarach 30 oraz 20  $\mu\text{m}$ . Wartości czasów opadania ziarn obliczano wg wzoru (1),

$$t = 1,835 \frac{h \cdot \eta}{(d_m - d_c) D^2} \quad (1)$$

gdzie:

- t - czas opadania ziarna w (s),
- h - wysokość słupa cieczy (m), h = 0,2 m
- $\eta$  - lepkość cieczy (Pa.s),  $\eta = 0,001$
- $d_m$  - gęstość materiału badanego ( $\text{kg}/\text{m}^3$ ),  $d_m = 2470$
- $d_c$  - gęstość wody destylowanej ( $\text{kg}/\text{m}^3$ ),  $d_c = 999$
- D - średnica założonych ziarn (m),  $D_1 = 30 \cdot 10^{-6}$ ,  $D_2 = 20 \cdot 10^{-6}$

Prowadząc próbę w warunkach wzorcowych, otrzymano wartości:

$$t_1 = 273,6 \text{ s} \quad \text{dla} \quad D_1 = 30 \cdot 10^{-6} \text{ (m)}$$

$$t_2 = 626,84 \text{ s} \quad \text{dla} \quad D_2 = 20 \cdot 10^{-6} \text{ (m)}$$

Przeprowadzone w trakcie prób pomiary lepkości cieczy, podczas używania dyspergatorów oraz zmiany pH, nie wykazały zmian poza zakresem błędów pomiaru. W związku z powyższym, wartość lepkości cieczy przyjęto za stałą równą 0,001 (Pa · s).

W poniższej pracy przedstawiono wyniki badań dyspergatorów otrzymanych na bazie kwasu poliakrylowego o ciężarach cząsteczkowych

- 1) 23000 - oznaczony umownym symbolem "160",
- 2) 170000 - oznaczony umownym symbolem "162",

na tle typowego dyspergatora, sześciometafosforanu sodu  $(\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7)_6$ .

Ze względu na kwasowy charakter dyspergatorów typu "160" i "162", podawano je w postaci roztworów w wodzie destylowanej oraz w ługu sodowym (pH 11).

### Wyniki badań

W tabeli 1 przedstawiono czasy opadania ziarn  $D_1$  i  $D_2$  w zależności od pH ośrodka.

Tabela 1

Zależność czasu opadania ziarn  
o wym. 20  $\mu\text{m}$  i 30  $\mu\text{m}$  od pH ośrodka

pH ośrodka	Czas opadania dla ziarn o wymiarach	
	20 $\mu\text{m}$	30 $\mu\text{m}$
5,8	627 s	279 s
7,0	780 s	300 s
9,0	888 s	300 s

### Opóźnienie wyników oraz wnioski

Wyniki zamieszczone w tabeli 1 wykazują, że samo podwyższenie pH zawiesiny kaolinowej z wartości 5,8 do 9,0 zwiększa w wyraźnym zakresie jej stabilność. Czas sedimentacji ziarn o wymiarach 20  $\mu\text{m}$  zwiększa się o około 40%, natomiast ziarn o wymiarach 30  $\mu\text{m}$  o około 5%. Na podstawie tych i po-

Tabela 2

Czas opadania ziarn o średnicy  $D_1$  i  $D_2$  w zależności od pH ośrodka i zużycia sześciometafosforanu sodu

pH ośrodka	$D_1$ i $D_2$ ( $\mu\text{m}$ )	Czas opadania przy użyciu dyspergatora w (g/lg) kaolinu			
		500	1000	2000	3000
5,8	20	720 s	660 s	660 s	684 s
	30	306 s	300 s	306 s	306 s
7,0	20	900 s	912 s	1200 s	1050 s
	30	300 s	300 s	336 s	348 s
9,0	20	1056 s	1020 s	1092 s	1440 s
	30	324 s	324 s	336 s	408 s
10,5	20	1356 s	1368 s	1320 s	1668 s
	30	360 s	384 s	372 s	384 s

Tabela 3

Czasy opadania ziarn o średnicy  $D_1$  i  $D_2$  w zależności od pH ośrodka i zużycia dyspergatora: typu "160" rozpuszczonego w wodzie i sześciometafosforanu sodu

pH ośrodka	$D_1$ i $D_2$ ( $\mu\text{m}$ )	Czas opadania ziarn w (s) przy zużyciu dyspergatora w (g/lg)			
		500	1000	2000	3000 <sup>x</sup>
5,8	20	744	840	768	
	30	288	288	300	
7,0	20	912	924	960	
	30	312	312	324	
9,0	20	960	1164	1368 s	1140
	30	312	360	360	336
10,5	20	1116	1260	1080	1416
	30	336	318	348	384

3000<sup>x</sup> - zużyto 2000 g/lg dyspergatora typu "160" oraz 1000 g/lg sześciometafosforanu sodu.

Tabela 4

Czasy opadania ziarn o średnicy  $D_1$  i  $D_2$  w zależności od pH ośrodka oraz zużycia dyspergatora: typu "160" rozpuszczonego w ługu sodowym oraz sześciometafosforanu sodu

pH	$D_1$ i $D_2$ ( $\mu\text{m}$ )	Czas opadania ziarn w (s) przy zużyciu dyspergatora w (g/Mg)			
		500	1000	2000	3000 <sup>x</sup>
5,8	20	816	816	720	
	30	288	300	348	
7,0	20	924	936	1080	
	30	312	300	330	
9,0	20	1044	1128	1296	1248
	30	312	324	348	372
10,5	20	1224	1200	1368	1416
	30	360	360	372	360

3000<sup>x</sup> - zużyto 2000 g/Mg dyspergatora typu "160" oraz 1000 g/Mg sześciometafosforanu sodu.

Tabela 5

Czasy opadania ziarn o średnicy  $D_1$  i  $D_2$  w zależności od pH ośrodka oraz zużycia dyspergatora: typu "162" rozpuszczonego w wodzie oraz sześciometafosforanu sodu

pH	$D_1$ i $D_2$ ( $\mu\text{m}$ )	Czas opadania ziarn w (s) przy zużyciu dyspergatora w (g/Mg)			
		500	1000	2000	3000 <sup>x</sup>
5,8	20	804	930	876 s	
	30	300	336	324	
7,0	20	810	912	972	
	30	300	300	300	
9,0	20	900	1132	1320	1350
	30	300	348	360	336
10,5	20	1200	1320	1320	1320
	30	348	360	348	336

3000<sup>x</sup> - zużyto 2000 g/Mg dyspergatora typu "162" oraz 1000 g/Mg sześciometafosforanu sodu.

Tabela 6

Czasy opadania ziarn o średnicy  $D_1$  i  $D_2$  w zależności od pH ośrodka oraz zużycia dyspergatora: typu "162" rozpuszczonego w kugu sodowym i sześciometafosforanu sodu

pH ośrodka	$D_1$ i $D_2$ ( $\mu\text{m}$ )	Czas opadania ziarn w (s) przy zużyciu dyspergatora w (g/Mg)			
		500	1000	2000	3000 <sup>x</sup>
5,8	20	876	912	900	
	30	300	300	300	
7,0	20	912	960	972	
	30	312	300	300	
9,0	20	1050	1050	1308	1296
	30	312	312	360	348
10,5	20	1140	1224	1332	1200
	30	312	348	360	360

3000<sup>x</sup> - zużyto 2000 g/Mg dyspergatora typu "162" oraz 1000 g/Mg sześciometafosforanu sodu.

zostałych wyników należy stwierdzić, że do dyskusji uzyskanych wyników należy brać pod uwagę ziarna o wymiarach 20  $\mu\text{m}$ . Ziarna większe o wymiarach, np. 30  $\mu\text{m}$  mają tak dużą masę w stosunku do sił jakie na nie oddziałują w wyniku działania dyspergatorów i innych czynników, że wynikające z nich zmiany prędkości sedimentacji są znikome, a najczęściej mieszczą się w granicach błędu pomiaru. Dlatego w dyskusji wyników skupimy się na wynikach dotyczących ziarn o wymiarach 20  $\mu\text{m}$ .

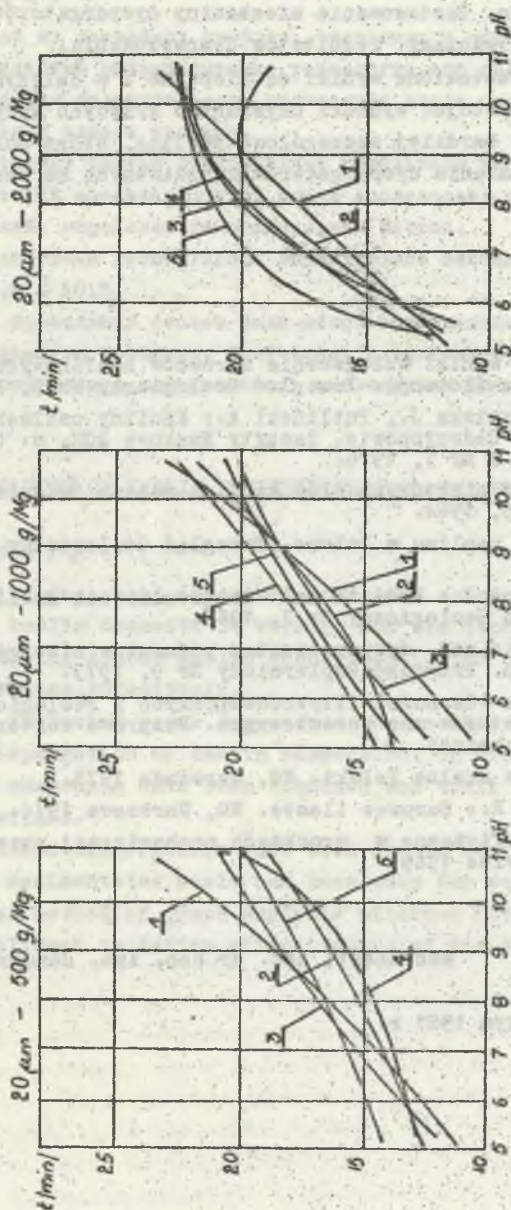
Analizując wydruki uzyskanych krzywych sedimentacyjnych należy stwierdzić, że zaobserwowane zjawiska dotyczące ziarn 20 mikronowych pogłębiają się w sposób zdecydowany dla ziarn o jeszcze mniejszych wymiarach.

Oceniając w sposób bardzo ogólny stabilizujące działanie badanych dyspergatorów należy stwierdzić, że najlepsze efekty uzyskano stosując sześciometafosforan sodu, przy zużyciu w ilości około 3000 g/Mg przy pH równym ok. 10.

Na uwagę zasługuje zaskakujące oddziaływanie dyspergatora typu "160" i w mniejszym stopniu typu "162".

Przy zużyciu w ilości 2000 g/Mg i wysokim pH ich oddziaływanie jest porównywalne z sześciometafosforanem sodu.

Ze zbiorczych wykresów przedstawionych na rys. 1 wyraźnie wynika, że badane dyspergatory typu "160" i "162" nie tylko dorównują, ale przewyższają swoimi własnościami stabilizującymi wzorcowy w tym przypadku sześciometafosforan sodu, szczególnie w zakresie pH = 5-9, przy pH powyżej 9 własności dyspergatorów typu "160" i "162" oraz wzorcowego sześciometafosforanu sodu są zbliżone.



Rys. 1. Zależność czasu opadania ziarna kaolinu od pH ośrodka dla różnych dyspergatorów przy tym samym ich zużyciu

krzywa 1 - sześciometefosforan sodu, krzywa 2 - dyspergator "160" rozpuszczony w wodzie, krzywa 3 - dyspergator "160" rozpuszczony w żużu sodowym, krzywa 4 - dyspergator "162" rozpuszczony w wodzie, krzywa 5 - dyspergator "162" rozpuszczony w żużu sodowym

Fig. 1. Dependence of time of kaolin grain fall on pH centre for different dispersing agents at the same consumption of them  
 curve 1 - hexametaphosphate of sodium, curve 2 - dispersing agent "160" dissolved in water, curve 3 - dispersing agent "160" dissolved in soda lye, curve 4 - dispersing agent "162" dissolved in water, curve 5 - dispersing agent "162" dissolved in soda lye

W badanym zakresie zużycia dyspergatorów najkorzystniejsze efekty stabilizacji zawiesiny kaolinowej uzyskano przy najwyższych stosowanych zużyciach, tj. 3000 g/Mg oraz 2000 g/Mg stosując dyspergatory otrzymane na bazie kwasu poliakrylowego. Zastosowanie mieszaniny dyspergatorów nie polepszyło, zgodnie z oczekiwaniami, rezultatów dyspergowania.

Należy zaznaczyć, że przedstawione wyniki są niepełne i w dalszym etapie przewiduje się, że wykorzystując wydruki uzyskanych krzywych sedimentacyjnych, przeprowadzi się bardziej szczegółową analizę, która może pozwoli wyjaśnić mechanizm działania dyspergatorów uzyskiwanych na bazie kwasu poliakrylowego.

#### LITERATURA

- [1] Biernat J.: Niektóre wyniki wzbogacania surowców kaolinowych z Dzierżkowa i Rostoki metodą flotacji. *Przeгляд Geologiczny* Nr 9, 1964.
- [2] Brzęczykowski J., Kowalska J., Putliński A.: Kaoliny uszlachetnione ze złoża Maria III w Odrzychowie. *Zeszyty Naukowe AGH, s. Geologia*, WG, Warszawa-Kraków, Z Nr 7, 1976.
- [3] Budkiewicz M.: Geneza niektórych złóż kaolinu rejonu Świdnicy. *Przeгляд Geologiczny* Nr 5, 1964.
- [4] Budkiewicz M.: Złoża kaolinu w Polsce. *Przeгляд Geologiczny* Nr 5, 1964.
- [5] Budkiewicz M.; Biernat J.: Badania nad wzbogacalnością kaolinu metodą flotacji. *Przeгляд Geologiczny* Nr 7, 1965.
- [6] Drzewiński E.: Badania nad dyspergowaniem pigmentów nieorganicznych do powlekania papieru. *Przeгляд Papierniczy* Nr 9, 1973.
- [7] Izak P.: Modyfikacja własności fizykochemicznych i reologicznych zawieszin oraz granulatorów mas ceramicznych. *Rozprawa doktorska AGH, Zakład Ceramiki Szlachetnej*.
- [8] Kozłowski F.: *Surowce skalne Polski*. WG, Warszawa 1975.
- [9] Kozydra Z., Wyrwicki R.: *Surowce ilaste*. WG, Warszawa 1974.
- [10] Łaskowski J.: *Chemia fizyczna w procesach mechanicznej przeróbki kopalín*. Śląsk, Katowice 1969.

Recenzent: doc. dr hab. inż. Janusz GIRCZYS

Wpłynęło do Redakcji w lutym 1987 r.



## ДИСПЕРГИРОВАНИЕ ВЗВЕСЕЙ КАОЛИНА ИЗ ЗАЛЕЖИ МАРИЯ

## Резюме

Одной из важнейших проблем, связанных с освоением польских залежей каолина является разработывание технологии его обогащения.

Условием положительного проведения этого процесса является получение стабильной взвеси каолина.

Настоящая статья представляет результаты исследований по диспергированию взвесей каолина. С этой целью исследовано несколько диспергирующих состояний, определяя их оптимальный расход.

Исследуемые диспергаторы подвергались тестам в широком диапазоне  $pH = 5,8 - 10,5$ .

Для проведения тестов были использованы седиментационные весы. Принятый метод анализа графиков, полученных с помощью седиментационных весов, позволил определить эффективность исследуемых диспергаторов.

## DISPERGATION OF KAOLIN SUSPENSIONS FROM THE DEPOSIT MARIA II

## Summary

One of the most important problems connected with development of Polish kaolin deposits is working out the technology of its enrichment.

Obtaining stable kaolin suspension is the condition of carrying out this process effectively.

The following paper represents the results of the experiments concerning dispergation of kaolin suspension. In order to do that many dispergating compounds have been examined and their optimal consumption has been defined.

Examined dispergators have been tested at the wide range  $pH = 5,8-10,5$ .

The sedimentated scale has been used for conducting the tests. The accepted method of graph analysis obtained with the help of sedimentated scale allowed to define effectiveness of the dispergators being examined.