

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

OPIS PATENTOWY

130 400

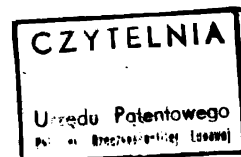
Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 80 09 19 /P.226830/

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 82 03 29

Opis patentowy opublikowano: 1986 06 30



Int. Cl.³ B03D 3/00

Twórcy wynalazku: Wanda Bogdaniak-Sulińska, Jerzy Mejsner

Uprawniony z patentu: Instytut Chemii Przemysłowej, Warszawa /Polska/

SPOSÓB WYDZIELANIA MONTMORILLONITU ZE SKAŁ

Przedmiotem wynalazku jest sposób wydzielania montmorillonitu ze skał na drodze selektywnej flokulacji.

Montmorillonity są cennym minerałem mającym bardzo szerokie zastosowanie w przemyśle chemicznym, spożywczym, rolnictwie, do produkcji nawozów sztucznych i środków owadobójczych, do reaktywacji gleb. Poza tym montmorillonity są stosowane w przemyśle ceramicznym, budownictwie, odlewnictwie, wiertnictwie, przemyśle tekstylnym i gumowym oraz w farmacji.

Montmorillonity występują prawie we wszystkich skałach ilastych pochodzenia lądowego i morskiego. Występują m.in. w produktach wietrzenia skał magmowych, w kaolinach, glinach kaolinowych, w glinach ogniotrwałych, w produktach wietrzenia granitów, w marglach i innych skałach węglanowych.

Montmorillonitowi towarzyszą inne minerały takie jak kwarc, smektyt, illit, kaolinit. Minerały te o podobnym uziarnieniu często tworzą struktury mieszane i trudno jest je oddzielić od siebie na drodze sedymentacji. Rozdzielanie minerałów przez sedymentację jest długotrwałe, dochodzące do 40 dni, wymaga stosowania dużych zbiorników sedymentacyjnych i nie doprowadza do wydzielenia czystych minerałów.

Gliny kaolinowe oczyszczą się przez traktowanie zawiesiny wodnej skały roztworami wodnych soli kationów dwuwartościowych w obecności krzemianu potasowego, następnie rozdzielaniu za pomocą polimerów w zakresie pH 8 do 9,5. Można też glinę kaolinową oczyszczać przez flokulację polimerem, następnie deflokulację przez dodatek wodorotlenku sodowego oraz pirofosforanu sodowego i następnie po 30 minutowej sedymentacji wydzieli się sflokulowaną glinę. Znany jest sposób wydzielania kaolinitu ze skał ilastych przez sflokulowanie kaolinitu za pomocą polimerów ze skał zdyspersgowanych wobec dyspersantów w zakresie pH 11,6 - 11 i następnie przy pH 5,95 - 3,8.

W przypadku skał zawierających obok kwarcu, muskowitu, kaolinitu, smektytu również montmorillonit znane są metody wytwarzania koncentratów montmorillonitowych. Metody te

polegają na rozdrobnieniu skały zawierającej od 60-70% montmorillonitu i podsuszaniu do 100°C, następnie zdyspergowaniu w obecności amoniaku, pozostawieniu na 12 godzin w celu wydzielenia frakcji ilastej minerałów, którą oddziela się od pozostałych składników mineralnych. Do oddzielonej zawiesiny dodaje się chlorku sodowego i po 24 godzinach sedymentacji wydziela się żelowatą frakcją ilastą, suszy w temperaturze 100°C do wilgotności 4%. Wydzielona frakcja ilasta zawiera do 85% montmorillonitu.

Inny sposób wzbogacania koncentratów montmorillonitowych polega na rozdrobnieniu skały w młynie autogenicznym wraz z wodą obiegową i związkiem powierzchniowo czynnym chlorowodorkiem imidazoliny, następnie wydzieleniu frakcji zawiesiny poniżej 35 μ - w separatorze mechanicznym - zawierającej 80% minerału montmorillonitowego. Po wstępnym zagęszczeniu i odwodnieniu na wirówkach sedymentacyjnych do 55% części stałych na dm^3 , pulpę suszy się w suszarce rozpyłowej utrzymując temperaturę gazów odlotowych w 150°C.

Wszystkie te dotychczas stosowane metody polegają na wzbogacaniu wydzielonej pulpy ilastej w montmorillonit od 80 do 85% a nie na wydzielaniu czystego minerału montmorillonitu. Poza tym są to metody pracochłonne i kosztowne, wymagają bowiem dwukrotnego suszenia w 100 i w 150°C jak też wielogodzinnej sedymentacji minerałów ilastych. Nieoczekiwanie okazało się, że ze skał zawierających od kilku do kilkudziesięciu procent montmorillonitu można wydzielić czysty minerał montmorillonit a nawet wydzielić dwa rodzaje montmorillonitu o innej liczbie warstw w przestrzeniach międzypakietowych, zawierających jedno i dwuwartościowe kationy.

W tym celu, sposobem według wynalazku, skałą ilastą zawierającą od kilku do kilkudziesięciu procent montmorillonitu rozdrabnia się w wodzie i po 5 minutach sedymentacji grubych ziarn kwarcu, miki itp. oddziela się przez zlewarowanie zawiesiny minerałów ilastych i drobnoziarnistego kwarcu. Zawiesinę dysperguje się z dodatkiem dyspersanta np. sześciometapolifosforanu sodowego w środowisku alkalicznym otrzymanym za pomocą NaOH i po dwugodzinnej sedymentacji grubszych ziaren kwarcu, smektytu, illitu, kaolinitu /ziarna powyżej 40 μ / oddziela się zawiesinę minerałów ilastych przez zlewarowanie. Do zawiesiny minerałów o $\text{pH} > 11,8$ dodaje się jako flokulanta liniowego anionowego poliakrylanu lub poliakryloamidu posiadających dużą liczbę grup karboksylowych o nazwie handlowej np. superflok 214 lub 1202 w ilości 0,03% i po wymieszaniu za pomocą mieszadła pozostawia się na 2 godziny do sedymentacji montmorillonitu zawierającego jednowartościowe kationy. Po zmianie kwasowości zawiesiny w zakresie pH od 11,7 do 3,8 i dawce flokulanta w ilości 0,05% wydziela się selektywnie minerały kaolinitu, illitu i drobnoziarnistego kwarcu. Okazało się, że po selektywnym wydzieleniu wymienionych wyżej minerałów ilastych w granicach pH 3,70 - 2,5 w obecności flokulanta anionowego w ilości 0,02% wydziela się flokuły montmorillonitu zawierające tylko dwuwartościowe kationy.

Sposób według wynalazku pozwala na wydzielenie czystego montmorillonitu oraz rozdzielanie różnych rodzajów montmorillonitu jak też rozdzielanie i wydzielenie pozostałych w skale minerałów.

P r z y k ł a d I . Do umieszczonej w cylindrze skały /ił poznański/ w ilości 150 g dodaje się 250 cm^3 wody i po 10 minutowym wymieszaniu mieszadłem elektrycznym przy szybkości obrotów 700 na minutę pozostawia się do sedymentacji grubszych ziaren kwarcu, miki, smektytu i innych na okres 5 minut. Zawiesinę lewruje się. Do 15% zawiesiny minerałów dodaje się 1,5% dyspersanta sześciometapolifosforanu sodowego i po zalkalizowaniu do pH 11,9 dysperguje się w czasie 10 minut elektrycznym mieszadłem z szybkością 700 obrotów na minutę. Zdyspergowaną zawiesinę pozostawia się na 2 godziny do sedymentacji frakcji o uziarnieniu powyżej 40 μ . Po zlewarowaniu do zawiesiny minerałów o uziarnieniu poniżej 40 μ dodaje się 0,03% liniowego anionowego poliakrylanu o dużej liczbie grup karboksylowych Superflok 214 i po zlewarowaniu i dwugodzinnej sedymentacji wydziela się czysty montmorillonit zawierający jednowartościowe kationy. Ilość wydzielonego montmorillonitu wynosi w stosunku do skały wyjściowej 1,5%. Następnie po zmianie odczynu środowiska za pomocą kwasu solnego do pH 11,6 i po dodaniu 0,02% flokulanta Superflok 214 wydziela się flokuły kaolinitu. Dalsze obniżanie odczynu środowiska do pH 3,8 w

obecności 0,03% flokulanta doprowadza do selektywnego wydzielenia illitu, kwarcu i drobnoziarnistego kaolinitu. Po dodaniu flokulanta w ilości 0,02% i obniżeniu pH od 3,7 do 2,5 po godzinnej sedymentacji wydziela się montmorillonit zawierający kationy dwuwartościowe, w ilości 5,4% w stosunku do skały wyjściowej. Wydzielony montmorillonit zawiera od 25 do 30% wody.

P r z y k ł a d II . Do 15% zawiesiny minerału ilastego z kopalni Milowice, po oddzieleniu frakcji mineralnej o uziarnieniu grubszym, jak w przykładzie I dodaje się dyspersanta - trójsodowego polifosforanu i NaOH do pH 11,8 i dysperguje w czasie 5 minut. Po sedymentacji frakcji powyżej 40 do zlewarowanej zawiesiny dodaje się liniowego poliakrylanu anionowego o dużej liczbie grup karboksylowych i wysokiej aktywności - Superfloc 1202. Dalszy sposób postępowania i wydzielania montmorillonitu ze skał zawierających kwarc, muskowit, kaolinit jak w przykładzie I.

Z a s t r z e ż e n i e p a t e n t o w e

Sposób wydzielania montmorillonitu ze skał zdyspergowanych w wodzie w obecności środków dyspergujących, z n a m i e n n y t y m , że do zdyspergowanej skały po oddzieleniu grubszych ziaren kwarcu i innych minerałów dodaje się środka dyspergującego i po zalkalizowaniu do pH = 11,8 i zdyspergowaniu pozostawia się do sedymentacji frakcji minerałów o uziarnieniu powyżej 40 μ , po czym do zlewarowanej mieszaniny minerałów dodaje się jako flokulanta anionowego poliakrylanu lub poliakryloamidu posiadających dużą liczbę grup karboksylowych w ilości 0,03% i po sedymentacji wydziela się czysty montmorillonit zawierający jednowartościowe kationy, następnie po zmianie odczynu środowiska za pomocą mineralnego kwasu w zakresie pH od 11,7 do 3,8 i dodaniu flokulanta w ilości 0,05% wydziela się selektywnie pozostałe minerały i po dodaniu flokulanta w ilości 0,02% i obniżeniu odczynu środowiska do pH = 3,70 - 2,5 wydziela się montmorillonit zawierający dwuwartościowe kationy.