

C01B 32/205 (2017.01)
C01B 32/215 (2017.01)

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: 2020-378
(22) Přihlášeno: 29.06.2020
(40) Zveřejněno: 05.01.2022
(Věstník č. 1/2022)
(47) Uděleno: 18.09.2024
(24) Oznámení o udělení ve věstníku: 30.10.2024
(Věstník č. 44/2024)

(56) Relevantní dokumenty:
ES 2156503 A1; US 5560892 A; CN 105197920 A; CN 102861661 A.

(73) Majitel patentu:
Česká geologická služba, Praha 1, Malá Strana, CZ
(72) Původce:
Ing. František Ptíčen, Praha 8, Kobylisy, CZ
RNDr. Michal Poňavič, Praha 4, Chodov, CZ
Ing. Petr Bohdálěk, Křečovice, CZ
RNDr. Jan Pašava, CSc., Nové Strašecí, CZ
(74) Zástupce:
Mgr. Ing. Stanislav Babický, Ph.D., patentový
zástupce, Žatecká 2470/13, 434 01 Most

(54) Název vynálezu:
Způsob obohacování grafitové horniny a
získávání jemných živců

(57) Anotace:
Způsob obohacování grafitové horniny grafitem a zároveň získávání jemných živců, zejména vápenatosodných, sodnovápenatých a draselných živců, sodných, sodnodraselných až draselných živců spočívá v tom, že se grafitová hornina s proměnlivým množstvím grafitu C_{graf} nejprve podrobí delaminaci s rozrušením agregátů grafitu, silikátových minerálů a nečistot, například sulfidů a karbonátů, poté se drtí na zrnitostní frakci v rozmezí 0 až 10 mm s možností magnetické separace. Grafitová surovina nebo nemagnetický podíl se hrubě namele a třídí na zrnitostní frakci do 2 mm se získáním užité frakce grafitu 63 až 300 μm, načež se postupem vybraným ze skupiny zahrnující mechanické třídění v suspenzi nebo za sucha, mechanicko-chemické třídění, tepelný šok nebo zahřívání, mikrovlnný ohřev nebo ultrazvuk, uvolňují volné balastní minerály, vybrané ze skupiny zahrnující typy živců, křemene, pyritu, kaolinitu, biotitu, dolomitu, vápence, chloritu a minerálů železa, které se separují od grafitu tříděním.

Způsob obohacování grafitové horniny a získávání jemných živců

Oblast techniky

Předmětem vynálezu je způsob zpracování, získávání a využití chudých grafitových hornin, špatně upravitelných, většinou kyselých grafitových surovin, ale i silikátových zbytků (báze) po flotaci kvalitních grafitových surovin, odpadů po získávání čistého grafitu, bohatých na využitelné silikátové minerály typu živců a křemene.

Dosavadní stav techniky

Grafitová hornina obsahuje většinou velmi proměnlivé množství grafitu C_{graf} nejčastěji v rozmezí asi 2 až 30 % hmotn. z jihočeských ložisek a k získání koncentráту grafitu se upravuje rozduřováním flotací, kdy se po přidavku flotačního činidla do suspenze hrubě rozemleté grafitové horniny v zrnitostní frakci 0,063 až 0,300 mm vytváří pěna, která vynáší v určité zrnitostní frakci, nejčastěji 0,063 až 0,1 mm, resp. 0,1 až 0,2 mm apod., nesmáčivý (hydrofobní) užitečný minerál grafit C_{graf} a ve vznikající bázi se oddělují balastní silikátové minerály jako je křemen, živce atd., ale i sulfidy, karbonáty, pyroxen, slidy a jiné nečistoty. Silně kolísavé množství spalitelných látek, resp. C_{graf} v grafitové surovině a zhoršená delaminovatelnost grafitových vloček v aglomerátech grafitu zhoršují hmotnostní výnosy separace grafitu, kvalitu produktů (koncentrátů), ale i účinnost několikanásobné flotace. Využití podílů živců, křemene dalších využitelných silikátových minerálů obsažených v grafitové surovině nebo bázi po flotaci suroviny i koncentráту grafitu nebo i jinak získaných silikátových podílů z grafitu není známo. Nevhodné nebo hůře zpracovatelné grafitové horniny s obsahem C_{graf} cca 0 až 8 % hmotn. se pro výrobu grafitu zpravidla nevyužívají. Přitom však obsahují často ve velkých množstvích velmi ceněnou směs sodných, vápenatosodných, sodnodraselných, draselnosodných a draselných živců použitelných pravděpodobně bez anebo po následné úpravě, nejčastěji magnetickou separací, například při výrobě obkladaček, slinuté dlažby, sanitární keramiky, užitkové keramiky, skla, při výrobě omítkových směsí a štuků všude tam, kde se vyžaduje při tepelném zahřívání (výpalu) jejich roztavení, snížení nákladů na energii a využití jejich reaktivity (sodný živec albit) a jiných výhodných chemicko-mineralogických a technologických vlastností.

Cílem předloženého vynálezu je vytvoření grafitem obohaceného vstupního koncentráту pro úpravu rozduřováním flotací v suspenzi či suchou metodou a získávání jemných, především reaktivnějších Ca-albitických a draselných živců, ale podle charakteru suroviny i sodných, sodnodraselných a draselnosodných živců po jejich následné technologické úpravě magnetickou separací.

Podstata vynálezu

Vynález se týká způsobu obohacování grafitové horniny grafitem za současného získávání jemných živců, zejména vápenatosodných, sodnovápenatých a draselných živců, sodných, sodnodraselných až draselných živců a křemene.

Podstata vynálezu spočívá v tom, že grafitová hornina s proměnlivým množstvím grafitu C_{graf} se nejprve mechanicky, mrazem, chemicky nebo biologicky podrobí dlouhodobé delaminaci s rozrušením agregátů grafitu, silikátových minerálů a nečistot, například sulfidů a karbonátů, poté se drtí na zrnitostní frakci v rozmezí 0 až 10 mm s možností magnetické separace, s tím, že grafitová surovina nebo nemagnetický podíl se hrubě namele a třídí na zrnitostní frakci do 2 mm se získáním užité frakce grafitu 63 až 300 μm , načež se mechanicky třídí v suspenzi, případně za sucha, nebo se mechanicko-chemicky třídí, tepelným šokem nebo zahříváním, mikrovlnným

ohřevem nebo ultrazvukem, čímž se uvolňují volné balastní minerály využitelné v průmyslu typu živců, křemene, pyritu, kaolinitu, biotitu, dolomitu, vápence, chloritu a minerálů železa.

5 Separování volných balastních minerálů od grafitu tříděním se provádí na hydrocyklonu nebo
cyklonu, elektrostaticky pomocí odlišného náboje, vodivostně, gravitačně nebo síťováním, čímž
vzniká základní grafitový koncentrát s koncentrací C_{graf} , použitelný pro čištění grafitu flotací,
suchou separační metodou nebo chemickou úpravou, a dále živcový nebo živcokřemenný
10 produkt s koncentrací Ca-albitického a draselného živce, případně sodných, albitických a
sodnodraselných živců se zvýšeným obsahem živcoviny, který se dále upravuje mechanicky
otírkou, tříděním se změnou mineralogického složení, zastoupení typu živců v zmitostní frakci a
snížením obsahu barvicích minerálů železa a titanu nebo i množství minerálů zahrnujících
karbonáty, sulfidy magnetickou separací.

Navrženým technologickým způsobem obohacování grafitové horniny grafitem C_{graf} a zároveň
15 i způsobem získávání jemných, především Ca-albitických (vápenatosodných, popř. sodno-
vápenatých) a draselných živců a u některých grafitů i sodných, sodnodraselných až draselných
lze grafitovou horninu, a to i méně hodnotnou z pohledu minimálního množství C_{graf} , komplexně
využít. Získá se obohacená grafitová surovina s konstantním a výrazně zvýšeným obsahem C_{graf} ,
která se stává základem pro efektivní a ekonomickou úpravu flotací, suchou cestou nebo
20 chemickým čištěním se získáním koncentráту grafitu s obsahem C_{graf} až 95 % hmotn. Zároveň se
navrženou technologií úpravy negrafitové části grafitové suroviny získá jemná a často pouze
rozplavitelná směs živců s převahou reaktivnějšího sodného živce albitu až Ca-albitu, resp.
i draselných živců, která bez anebo po provedené účinné magnetické separaci snižováním obsahu
sloučenin železa, titanu a jiných zmagnetizovatelných minerálů, prvků a sloučenin, poskytuje
25 vysoce zajímavý zmitostně upravený produkt, který na českém odběratelském trhu chybí.
Současně se získá z původní nebilanční nebo chudé grafitové suroviny koncentrát grafitu, který
lze efektivně použít jako vstupní před upravený produkt pro získávání koncentrátů grafitu flotací,
která se tím zlevňuje snížením počtu nutných přečišťovacích flotačních cyklů. V některých
případech je možné takto obohacený koncentrát grafitu použít rovnou pro finální chemickou
30 výrobu super čistého grafitu s obsahem grafitu C_{graf} až 99,9 % hmotn.

Úpravou grafitové horniny za sucha anebo za mokra v suspenzi podle tohoto vynálezu se
obohacuje původně chudá surovina na C_{graf} z jihočeských ložisek na základní produkt (vstupní
koncentrát) s výrazně zvýšeným výnosem C_{graf} , např. v rozmezí 25 až 55 % hmotn., resp.
35 v rozmezí cca 50 až 75 % hmotn. z moravských ložisek, který pak slouží k provedení účinné a
efektivní flotace anebo jiné separační metody (např. elektrostatická, nábojová separace,
zmitostní, chemická a magnetická separace apod.) se získáním kvalitního koncentráту čistého
grafitu. Navržený postup úpravy grafitové suroviny, resp. směsi grafit-balastní silikátové a jiné
využitelné příměsi (např. živce, křemen) a způsob úpravy jemných živců umožňuje její
40 komplexnější využití v průmyslu. Zahuštěním (zkonzentrováním) grafitu C_{graf} se výrazně zlepší
jeho další úpravy, např. flotací a chemickým čištěním atd. Jemné živce v zmitostní frakci
například 0 až 300 μm jsou velmi zajímavé pro průmyslové využití jako tavidla a ostřiva. Sodné
(albitické), resp. i sodnovápenaté a vápenatosodné živce jsou oproti draselným živcům více
reaktivní a umožňují snižovat energetickou náročnost vypalovacích procesů v keramickém,
45 sklářském, žáruvzdorném, chemickém a jiném průmyslu. Nespornou výhodou takových jemných
a čistých živcových produktů se zvýšeným obsahem živcoviny, popř. i křemenných směsí po
úpravě magnetickou separací je navíc jejich granulometrické složení, které umožňuje bez
nutnosti drahého ultra jemného mletí takové reaktivní, živcové produkty pouze rozplavovat a
upravovat v suspenzi, například jako kaolin. Tím výrazně zlevní technologii jejich zpracování u
50 odběratele v průmyslu. Budou tak definovány užité vzory obohacené grafitové horniny se
zvýšeným množstvím C_{graf} a také jemná a reaktivní živcová směs jako vynikající jemné tavidlo a
ostřivo.

Technologický postup úpravy grafitové horniny spočívá v tom, že se surovina nejprve
55 mechanicky, mrazem, chemicky nebo biologicky podrobí dlouhodobé dekompozici (delaminaci)

s rozrušením agregátů grafitu, silikátových minerálů a jiných nečistot (např. sulfidy, karbonáty atd.), poté se drtí na zrnitostní frakci v rozmezí 0 až 10 mm, může se anebo nemusí podrobit magnetické separaci, s tím, že se grafitová surovina nebo nemagnetický podíl hrubě namele a třídí na zrnitostní frakci v rozmezí 0 až 2 mm, nejčastěji se získáním užité frakce grafitu 63 až 300 μm . Potom se mechanicky tříděním v suspenzi nebo za sucha, mechanicko-chemicky, tepelným šokem či zahříváním, mikrovlnným ohřevem, ultrazvukem apod. uvolní volné balastní minerály typu živců, křemene, pyritu, kaolinitu, biotitu, dolomitu, vápence, chloritu, minerálů železa apod., které se poté oddělí (separují) od grafitu tříděním na hydrocyklonech či cyklónu, elektrostaticky pomocí odlišného náboje, vodivostně, gravitačně, síťováním apod. Tím vzniká základní grafitový produkt (koncentrát) s koncentrací C_{graf} , který je výhodně použitelný pro čištění grafitu flotací, suchou separační metodou či chemickou úpravou a živcový, popř. živco-křemenný produkt s koncentrací Ca-albitického a draselného živce, popř. z některých moravských ložisek až sodných, albitických a sodnodraselných živců se zvýšeným obsahem živcoviny, který je dále technologicky upravován například mechanicky otírkou, tříděním se změnou mineralogického složení, zastoupení typu živců v zrnitostní frakci a snížením obsahu barvicích minerálů železa a titanu, resp. i množství minerálů jako jsou karbonáty, sulfidy, ekologicky nežádoucí minerály a sloučeniny apod. magnetickou separací.

Výslednými produkty předloženého vynálezu jsou tedy:

- a) obohacený grafitový produkt (koncentrát) zbavený volných balastních minerálů s výrazně zvýšeným obsahem C_{graf} použitelný po delaminaci k čištění a získávání koncentráту grafitu flotací nebo jinou technologickou metodou za sucha, popř. i chemickou úpravou; a
- b) ultra jemný živce s převahou reaktivnějšího živce Ca-albitu, v některých popsáných případech, až sodného albitu, resp. směs živců s obsahem Fe-nečistot, barevně se pálících anebo po následné její úpravě magnetickou separací čisté živce světle až bílé se pálící s extrémně nízkým obsahem Fe_2O_3 a jiných nežádoucích příměsí, včetně zbytkového grafitu.
- Navržený postup technologické úpravy grafitové horniny umožňuje výhodné zpracování a využití i běžně nevyužívaných grafitových surovin s extrémně nízkým obsahem grafitu (C_{graf}), dále špatně upravitelných, silně kyselých surovin, s vysokým podílem báze již po 1. flotaci a s nízkým výnosem grafitového koncentráту, ale i dosud nevyužívaných odpadních produktů při získávání grafitu flotací (báze) a odpadních produktů vznikajících při chemické a suché úpravě surovin a koncentrátů grafitu.

Flotace s použitím obohaceného vstupního koncentráту grafitu, zbaveného většiny volných balastních minerálů, s částečně delaminovanými dekompozity grafitových vloček, probíhá pak příznivě se snížením počtu stupňů přechistek flotace a s vyšší efektivitou úpravářského postupu získávání čistého grafitu. Tím dochází i k optimalizaci rozdruzování grafitu flotací v suspenzi či za sucha jinou úpravářskou metodou.

Příklady uskutečnění vynálezu

Příklad 1

Chudá grafitová hornina Český Krumlov, Městský vrch s obsahem celkového uhlíku C^d 4,7 % hmotn. a s malým, nebilančním množstvím grafitu C_{graf} 2,1 % hmotn., s vysokým obsahem popeloviny (89,6 % hmotn.), znečištěná sulfidy /pyrit/ s obsahem celkové síry 3,84 % hmotn. byla podrcena v čelistovém mlýně na frakci pod 5 mm, hrubě namleta v kladivovém mlýně, rozplavena a gravitačně tříděna se získáním frakce 0,25 až 2 mm v množství 82,5 % hmotn. Po provedení difrakční analýzy byl zjištěn obsah Ca-albitického živce v množství 35 % hmotn. a 11 % hmotn. draselného živce ortoklasu, tj. byla získána balastní směs, která obsahovala 46 % hmotn. živcoviny znečištěné hlavně minerály železa (obsah Fe_2O_3 7,5 %

hmotn.). Po této úpravě byl získán obohacený hrubý koncentrát grafitu s obsahem C_{graf} asi 26,2 % hmotn. Hlavním produktem úpravy byl barevně se pálící živec třídy Ž45CaNa800 a vedlejším produktem obohacený koncentrát grafitu jako vstup pro rozdružování flotací.

5 Příklad 2

Báze, získaná v množství 65,5 % hmotn. po 1. flotaci grafitové suroviny Lazec, jako odpadní produkt v zrnitostní frakci 0,063 až 10 mm obsahovala 5,5 % hmotn. plagioklasu typu sodného živce Ca-albitu, 16,5 % hmotn. draselného živce mikroklinu, 29,0 % hmotn. křemene, 3,5 % hmotn. apatitu, 36,0 % hmotn. pyroxenu a 9,5 % hmotn. skapolitu. Směs obsahuje asi 22 % hmotn. živcoviny a jde tedy o chudý živec. Hlavním produktem úpravy byl grafitový koncentrát v množství 34,5 % hmotn. po 1. flotaci s obsahem C_{graf} 59,6 % hmotn. (z původní grafitové suroviny s obsahem grafitu C_{graf} 20,3 % hmotn.), který již po 2. flotaci koncentrátu grafitu, s předchozí úpravou pomocí delaminace koncentrátu grafitu ultrazvukem (frekvence 40 kHz, doba 3 min.), měl hmotnostní výnos až 95,6 % hmotn. při získání vysoce kvalitního čistého grafitu s obsahem C_{graf} až 90,9 % hmotn. V tomto případě byl hlavní produkt úpravy grafitové horniny čistý koncentrát grafitu a vedlejším využitelným produktem směs živců a křemene a především Fe-minerálů v bázi.

20 Příklad 3

Silně kyselá grafitová surovina Český Krumlov, Městský vrch s pH 3,5 a s obsahem C_{graf} 20,6 % hmotn. byla rozdrvena a namleta za sucha na frakci 0,25 až 1,5 mm, která byla podrobena suché magnetické separaci na pasu bubnového magnetu při indukci magnetického pole 0,8 až 1 Tesla. Byl získán nemagnetický podíl grafitu, který po rozemletí a vytrídění byl ve frakci 0,063 až 0,30 mm upraven za sucha elektrostaticky při nabíjecím napětí 20 kV a napětím na vybíjecí elektrodě asi 10 kV. Byl tak získán hlavní produkt jako živcová směs s obsahem plagioklasu typu sodno-vápenatého až vápenatosodného živce Ca-albitu v množství až 51 % hmotn. a 14 % hmotn. draselného živce ortoklasu (obsah živcoviny 65 % hmotn.), 8 % hmotn. křemene a dále malého množství slíd, pyritu, dolomitu, pumpellyitu-Fe apod. Získaný živec je kvality Ž65CaNa300 s obsahem Fe_2O_3 2,84 % hmotn., který po následné, opakované úpravě magnetickou separací byl zhodnocen až na kvalitní, vysoce procentní živec třídy Ž65NaCa40 až Ž65CaNa60, navíc ve výhodně mleté frakci 0,063 až 0,30 mm. Vedlejším produktem je obohacený grafitový koncentrát s obsahem grafitu C_{graf} 35,2 % hmotn. vhodný jako vstupní, částečně delaminovaný obohacený produkt pro rozdružování grafitu za mokra flotací nebo jinou metodou úpravy za sucha.

Příklad 4

Grafitová, dobře delaminovatelná a čistá surovina Malé Tresné, bez sloučenin síry i Ca-karbonátů s obsahem C_{graf} asi 35 % hmotn. se podrobila dlouhodobé biologické dekompozici pomocí bakterií po dobu několik měsíců na deponii s cílem rozrušení aglomerátů grafitu, silikátových minerálů a případných jiných nečistot. Potom se drtila a za mokra v bubnovém mlýně mlela a třídila na vibračním síti na zrnitostní frakci v rozmezí 0,063 až 0,300 mm. Grafitová suspenze s uvolněnými balastními, tvrdšími a těžšími silikátovými minerály obsahující především sodné a draselné živce a křemen byla gravitačně tříděna na hydrocyklónové stanici s vytríděním těžších volných balastních silikátů v propadové frakci odstředivou silou a v lehčí, přepadové frakci byly separovány částečně delaminované vločky grafitu. Byl tak získán obohacený koncentrát grafitu výborné kvality s obsahem C_{graf} 50,4 % hmotn. v množství asi 40 % hmotn. přímo použitelný pro získávání koncentráту grafitu flotací a dále v množství si 60 % hmotn. výborný živcový koncentrát s obsahem poměrně čistých sodných a draselných živců, nejčastěji kvality Ž55Na60 až Ž55NaK100, resp. i Ž55KNa100. Tato kvalita živce v zrnitostní frakci 0,063 až 0,30 mm je v podstatě ihned využitelná v masové výrobě světlé slinuté dlažby, v sanitární keramice apod. Vysoko intenzivní magnetickou separací živcového koncentrátu byl dále získán nesmírně zajímavý, reaktivní a čistý produkt třídy Ž65Na10 až Ž65NaK10, resp. Ž65KNa10 s maximálním

obsahem Fe_2O_3 pouze 0,10 % hmotn. a s výbornými tavicími účinky, použitelný například pro výrobu užitkového porcelánu, glazur a skla.

Příklad 5

5

Grafitová surovina Český Krumlov, Městský vrch s obsahem C_{graf} 22,4 % hmotn. byla nejprve mleta za mokra v kontinuálním kulovém mlýně za přídavku $\text{Ca}(\text{OH})_2$ s možností třídění na zrnitost grafitu 0 až 0,5 mm. Takto vzniklá suspenze rozplaveného grafitu se v kontinuálním gravitačním třídíči za přídavku malé dávky flotačního činidla Montanol 508 upravila sedimentací tak, že došlo k oddělení hydrofobního grafitu na hladině v přepadu třídíče od hydrofilních, těžších částic balastních silikátových minerálů (živců, křemene), sulfidů, karbonátů atd., které se sedimentací separovaly u dna gravitačního třídíče. Po zahuštění a odvodnění vloček grafitu byl získán obohacený koncentrát grafitu s obsahem C_{graf} 45,2 % hmotn. jako vstupní produkt pro úpravu flotací a směs živcového plagioklasu (40 % hmotn. Ca-albitu), draselného živce mikroklinu či ortoklasu (16 % hmotn.), křemene a dalších příměsí, který byl podroben účinné vysoko intenzivní magnetické separaci v suspenzi při síle vnějšího magnetického pole 1,9 Tesla. Byl tak získán nemagnetický podíl živců třídy Ž55CaNa40 jako druhý produkt úpravy grafitové hominy.

Příklad 6

Grafitová hornina z ložiska Velké Tresné s obsahem C_{graf} 60,4 % hmotn. byla za sucha namleta, upravena malým přídavkem flotačního činidla a tříděna na zrnitostní frakci 0,063 až 0,50 mm, která se dále podrobila suché vzduchové separaci na vzduchovém třídíči ALPINE-HOSOKAWA s cyklónem na hranici třídění 150 až 200 μm s oddělením nejjemnějších částic bohatých na vločky grafitu nejčastěji 0,063 až 0,15 mm, resp. 0,063 až 0,20 mm v propadu cyklónu a s vytríděním hrubších částic balastních živců a křemene, popř. i minerálů železa ve frakci 0,15 až 0,50 mm, resp. 0,20 až 0,50 mm. Obohacený koncentrát grafitu obsahoval asi 85,6 % hmotn. C_{graf} a je vhodný jako vstup na rozdužování flotací nebo chemickým čištěním. Živcová frakce s křemenem byla čištěna od zbytkového grafitu na základě větší vodivosti grafitu na separačním, elektricky nabitým bubnu, kdy grafitové vločky zůstaly přichyceny na bubnu a nevodivé částice živců a křemene odpadávaly od bubnu. Byl tak získán jako hlavní produkt vynikající grafitový vstup na úpravu flotací či chemickým a tepelným způsobem a jako vedlejší produkt poměrně čistý draselnosodný až sodný živec kvality Ž55KNa60, resp. až Ž55Na60 v množství asi 35 % hmotn.

Příklad 7

Nadrčená a jemně namletá, kyselá grafitová hornina Český Krumlov, Městský vrch s obsahem C_{graf} pouze asi 8 % hmotn. a vlhkostí v rozmezí 0 až 5 % hmotn. byla v zrnitostní frakci 0,063 až 0,50 mm tříděna s tepelným šokem ve vibrační, kontinuální fluidní sušárně na teplotu asi 100 až 400 °C. Při sušení a třídění ve vznosu (fluidní vrstvě) došlo při vibraci k oddělení těžších, eplastických hydrofilních podílů Ca-albitu, ortoklasu (mikroklinu), křemene, pyritu atd., které se hromadily ve spodní části a byly vynášeny šnekem ze sušárny. Jemnější a lehčí částice grafitu ve frakci asi 0,063 až 0,200 mm byly ze sušené fluidní vrstvy průběžně odtahovány a vznikl tak v množství asi 26,5 % hmotn. suchý, obohacený koncentrát grafitu s obsahem C_{graf} 30,2 % hmotn. (vedlejší produkt), vhodný pro elektrostatické čištění podle náboje částic za sucha nebo jako vstup pro rozdužování flotací. Hlavním produktem úpravy byl znečištěný živcový koncentrát ve frakci asi 100 až 500 mikronů, v množství přes 70 % hmotn. s obsahem 49 % hmotn. plagioklasu Ca-albitu a 11 % hmotn. draselného živce mikroklinu, který se po účinné, opakované, suché magnetické separaci podařilo zbavit Fe-nečistot se získáním kvalitního vápenatosodného živce třídy Ž55CaNa60. Zajímavým vylepšením uvedeného úpravárenského postupu pak byla aplikace malé dávky flotačního činidla do sušené směsi surového grafitu. Vlivem uvolněné vodní páry a flotačního činidla došlo k nalepení a shlukování částic grafitu

„suchou flotací“ a kontinuálním odběrem (odtahem) jemnější a lehčí grafitové části pomocí vzduchu byl tak získán obohacený koncentrát grafitu s vyšším obsahem C_{graf} 38,2 % hmotn.

Příklad 8

5

Po nadrcení a namletí „horší“ grafitové horniny Velké Tresné s obsahem grafitu C_{graf} 45,3 % hmotn. v zrnitostní frakci 0 až 1 mm byl uplatněn nový postup úpravy pomocí kombinované metody s využitím třídící fluidní sušárny s vibrací s kontinuálním dočištěním suché frakce grafitu o zrnitosti 0,1 až 0,3 mm na elektrostatickém nebo elektricky nabitým separačním bubnu, kdy se za sucha vzduchem opakovaně odtahovaly jemné částice surového grafitu o zrnitosti asi 63 až 350 μm na separační, vodivostně nabitý válec, kde se odděloval čistý grafit s obsahem C_{graf} až 92,5 % hmotn. přilnutím na bubnu a jemná směs sodných a draselných živců s křemenem s malým znečištěním Fe-minerály odpadají od separačního bubnu. Hrubý negrafitový podíl o zrnitosti cca 0,3 až 1,0 mm obsahující hlavně živce a křemen byl vynášen ve spodní části vibrační fluidní sušárny šnekem, zbaven zbytkového grafitu nábojovou, elektrostatickou separací na ihned využitelný jako hlavní suchý produkt živce Ž65KNa60, resp. až Ž65Na40. Hmotnostní bilance získaného jemného i hrubého podílu sodného, popř. sodnodraselného nebo draselnosodného živce činí si 50 % hmotn. základní grafitové suroviny a poskytuje výborný vstup pro jeho čištění magnetickou separací za sucha se získáním excelentního sodného živce bez nebo po suché vzduchové separaci s možností měnit poměr mezi čistým sodným živcem albitem a draselným živcem mikroklinem. Produkt vysoce kvalitního, reaktivního glazurového živce Ž85Na10 s obsahem živcoviny přes 85 % hmotn. a s obsahem Fe_2O_3 do 0,10 % hmotn. na českém a evropském trhu naprosto chybí a musí se dovážet.

25 Příklad 9

Chudá grafitová hornina z grafitických břidlic ložiska Konstantin (DP Velké Vrbno) s obsahem C_{graf} kolem 55 % hmotn. byla podrcena a hrubě namleta, upravena mechanicko-chemicky mísením s malou dávkou si 0,5 % hmotn. jedlé sody NaHCO_3 . Tepelným šokem rychlého zahřívání v sušárně do teplot kolem 250 až 300 $^{\circ}\text{C}$ byly potom uvolněny od částic aglomerátů grafitu rozprsknutím volné balastní minerály typu živců, křemene, pyritu, slíd, dolomitu, vápence, chloritu, minerálů železa apod., které byly následně odděleny gravitačně v cyklónu. Byl tak získán suchý, obohacený produkt grafitu jako vstup na získávání koncentráta grafitu flotací nebo elektrostaticky na základě rozdílné vodivosti grafitu a jemných balastních, méně vodivých příměsí s C_{graf} 70,8 % hmotn. v množství asi 35 % hmotn. a směs balastních minerálů s převahou tavicích složek typu dolomitu, vápence, ale i živců, která po účinné magnetické separaci poskytuje levnou směs tavidel, navíc ve výhodné zrnitosti 0,1 až 0,3 mm a tvoří tak průmyslově využitelný vedlejší produkt zpracování grafitové horniny.

40 Příklad 10

Grafitová surovina z grafitických břidlic Petříkov u Ramzové hojně obsahuje kromě grafitu i živce typu plagioklasu a grafitová surovina získaná z okolních z hald obsahuje především muskovitové ruly se složením: křemen, plagioklas, K-živec, muskovit, biotit apod. Jejich zpracováním technologickou úpravou drcením, hrubým a jemným mletím a tříděním v suspenzi s následným působením tvrdého ultrazvuku o frekvenci kmitů 20 kHz a době působení 3 minut byly uvolněny dekompozicí aglomerátů grafitu volné a částečně i vázané balastní minerály, které byly odděleny od hydrofóbních částic grafitu v turbomíchači po přidavku flotačního činidla v dolní části gravitačního tříděče (turbomíchače) a v horní, přepadové části se odděloval ve vznikající pěně obohacený grafit. Koncentrát grafitu získaný po sedimentaci má koncentraci C_{graf} asi 65,8 % hmotn. je vhodný pro dočištění jako vstup pro flotaci. Balastní minerály bohaté na sodné až vápenatosodné plagioklasy a draselný živec byly po účinné úpravě magnetickou separací v suspenzi při síle magnetického pole až 5 Tesla po odstranění minerálů železa ve slídách atd. a zahuštění odvodněny. Tím byl získán vedlejší průmyslově využitelný produkt s obsahem živců s 35 až 55 % hmotn. živcoviny.

Příklad 11

Velmi chudá grafitová hornina Český Krumlov, Městský vrch s obsahem C_{graf} asi 5 % hmotn. byla po rozdrčení v čelistovém mlýně a namletí v suspenzi v kontinuálním bubnovém mlýně s přídavkem vápna CaO na zrnitost 0,1 až 0,350 mm podrobena působením mikrovlnných vln krátkodobému, prudkému zahřátí do varu. Tím se uvolnily od částic grafitu balastní silikátové písky a jiné minerály jako například sulfidy a karbonáty, které byly potom z grafitové suspenze odstraněny po magnetické separaci pomocí kontinuálního gravitačního usazováku. Byl tak získán v množství si 80 % hmotn. negrafitový produkt s hlavním obsahem křemene a živců (Ca-albit a mikroklin), který po účinné magnetické separaci poskytl využitelný produkt s vysokým obsahem tavných složek (živec Ž45CaNa50) s obsahem Fe_2O_3 do 0,50 % hmotn. po vysušení. Vedlejším produktem byl po zahuštění produkt koncentrované suspenze grafitu s obsahem C_{graf} asi 30 % hmotn., který lze husté suspenzi použít k získávání čistého koncentráту grafitu flotací.

Příklad 12

Grafitová hornina Lazec ve směsi se surovinou Český Krumlov, Městský vrch v poměru 2:1 s obsahem C_{graf} 23,8 % hmotn. byla po vysušení nadrcena a namleta na zrnitostní frakci 0 až 1 mm, resp. 0 až 0,5 mm a podrobena za sucha vzduchové separaci na kaskádovém třídíči ZIG-ZAG, kde lehčí částice grafitu se specifickou hmotností (hustotou) cca $2,1 \text{ g/cm}^3$ byly vynášeny (vyfouknuty) vzduchem proudícím zespoda třídíče a těžší balastní minerály typu křemene, živců, karbonátů, minerálů železa apod. s hustotou $2,6 \text{ g/cm}^3$ a více padaly po kaskádových přepážkách do spodní části třídíče. Vznikal lehčí grafitový podíl jako obohacený koncentrát grafitu s C_{graf} 40,2 % hmotn. (produkt 1) a balastní produkt 2 obsahující křemen, živce, karbonáty a minerály železa, který bylo možné dále upravovat a využít v průmyslu.

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Způsob obohacování grafitové horniny grafitem C_{graf} a současného získávání jemných živců zahrnující následující kroky:

5 a) rozdružení grafitové suroviny dlouhodobou dekompozicí, drcení na frakci o zmitosti až 10 mm, magnetická separace s drcením a tříděním nemagnetického podílu na koncentrát grafitu o zmitosti až 2 mm, nejlépe 0,063 až 0,30 mm, s uvolněním a separací volných balastních minerálů obsahujících jemné živce za sucha anebo v suspenzi,

vyznačující se tím, že

10 b) rozdružení grafitové horniny z kroku a) se provádí mechanicky drcením a mletím, mrazem, chemicky nebo biologicky;

c) uvolnění volných balastních minerálů obsahujících jemné živce tříděním, mechanicko-chemicky s využitím flotačního činidla, tepelným šokem či zahříváním ve fluidní vrstvě, mikrovlnným ohřevem nebo ultrazvukem; a

15 d) separování volných balastních minerálů obsahujících živce z grafitové horniny po provedení kroku c) se provádí gravitačně na splavu, v gravitačním třidiči, tříděním na cyklónu nebo hydrocyklónu, ve fluidní sušárně, na vzduchovém třidiči, na sítích nebo vodivostně podle elektrostatického náboje,

20 za vzniku koncentráту grafitové horniny s navýšeným obsahem grafitu C_{graf} a koncentráту balastních minerálů obsahujících jemné živce.

2. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že vzniklý koncentrát grafitové horniny s navýšeným obsahem grafitu C_{graf} se dále čistí flotací, suchou separační metodou nebo chemickou úpravou.

25 3. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že vzniklý koncentrát balastních minerálů obohacujících jemné živce se dále upravuje mechanicky otírkou, tříděním se změnou mineralogického složení, snížením obsahu barvicích minerálů železa a titanu nebo i množství minerálů zahrnujících karbonáty a sulfidy magnetickou separací.