

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ АКТИВАЦИИ БЕНТОНИТОВЫХ ГЛИН

Основным потребителем природных глин и продуктов на их основе является промышленность – металлургическая, литейная, буровая, химическая, нефтехимическая, строительная, керамическая, пищевая, фармацевтическая, техническая экология и др. Согласно структуре потребления, до 25 % бентонитов в мире используется для приготовления формовочных смесей, до 60 % – в производстве адсорбентов, буровых растворов, железорудных окатышей. Развитие базы высококачественного бентонитового сырья и разработка технологий подготовки природного сырья с учетом особенностей химико-минералогического состава, физико-химических свойств, области применения бентонитов, является важной научной и практической задачей.

Глинистые породы состоят из различных первичных минералов, входящих в состав изверженных пород (кварц, полевой шпат, слюды и др.) и вторичных минералов (группы каолинита, монтмориллонита и др.), возникших из первичных минералов в результате их химического выветривания.

Одной из характерных особенностей глинистых пород является их механическая неоднородность: сцепление между структурными элементами кристаллической решетки частиц, слагающих глинистые породы, значительно выше, чем сцепление этих частиц между собой [1].

В мировой практике к бентонитовым глинам принято относить тонкодисперсные глины, состоящие не менее чем на 70% из минералов группы смектита (монтмориллонита, бейделита, нонтронита, сапонита и гекторита), которые обладают высокой связующей способностью, термической устойчивостью, а также адсорбционной активностью.

Специфика химического состава и строение определяет высокую поглощательную способность бентонитовых глин. Бентонитовые глины активно поглощают воду, ионы солей, органические молекулы, тем самым, обуславливая широкие возможности их практического применения [2-4].

Рассматривая структуру монтмориллонита, по данным работы можно заключить, что он представляет собой трёхслойный (2:1) пакет (рис. 1): два слоя кремнекислородных тетраэдров, обращённые вершинами друг к другу, с двух сторон покрывают слой алюмогидроксильных октаэдров [5].

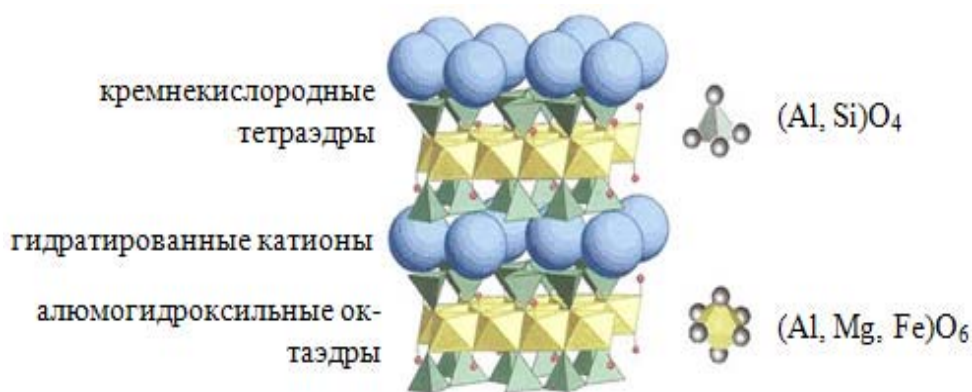


Рис. 1 – Структура монтмориллонита

Толщина элементарного пакета составляет 0,96 нм. Свойства кристалла монтмориллонита не постоянны и зависят от ионообменных реакций в тетраэдрическом и октаэдрическом слоях. В тетраэдрах возможно замещение Si⁴⁺ на Al³⁺, в октаэдрах Al³⁺ и Fe³⁺ на Mg²⁺.

Замещение катионов в тетраэдрах и октаэдрах на ионы меньшей валентности приводит к тому, что элементарные слои приобретают отрицательный заряд. Благодаря тому, что поверхность пакета электростатически заряжена, он не может существовать в природе самостоятельно. Отрицательный заряд компенсируется за счет положительно заряженных ионов, которые в свою

очередь притягивают следующий пакет. Таким образом, возникает глинистая частица и далее агрегат глинистых частиц.

В промежутке между пакетами монтмориллонита располагаются катионы металлов (Na^+ , Li^+ , Ca^{2+} , K^+ , Mg^+ и иногда группа NH_3^+), уравнивающие отрицательный заряд слоев. В зависимости от преобладания одного обменного катиона, например, Na^+ , или группы катионов (Ca^{2+} , Mg^{2+}) в природе встречаются натриевый и кальциево-магнезиальный монтмориллониты соответственно. Помимо обменных катионов, в межслоевом пространстве всегда присутствуют молекулы связанной воды. Содержание воды в минерале зависит от валентности межслоевого катиона и от относительной влажности окружающей среды. Величина промежутка между пакетами для воздушно-сухого Na^+ -монтмориллонита при относительной влажности 40-60% составляет 0,28-0,30 нм, для Ca^+ -монтмориллонита – 0,58-0,60 нм. Характерной величиной для слоистых силикатов является межплоскостное (межпакетное) расстояние, которое включает в себя толщину элементарной пластинки и межпакетного промежутка. Протяженность слоев монтмориллонита изменяется от нескольких десятков нм до 1 мкм в зависимости от условий формирования минерала и в среднем составляет 0,2-0,3 мкм. Расположенные параллельно пакеты образуют кристаллиты, каждый из которых содержит от 10 до 100 элементарных пакетов минерала.

В результате вхождения молекулярной воды в межслоевое пространство, частицы минерала разбухают. Наибольшей гидратационной способностью обладают ионы щелочных металлов и, в первую очередь, натрий. Значительно меньшую гидратационную способность имеют ионы щелочноземельных металлов – кальций и магний.

Все глинистые минералы обладают определенной емкостью катионного обмена. Эта величина является важной характеристикой минерала и обозначает количество обменных катионов (выраженное в мг·эквивалентах), способных к замещению на катионы другого типа в расчете на 100 г глины. Монтмориллонит обладает самой высокой среди глинистых минералов емкостью катионного обмена (до 90-120 мг·экв/100 г сухой глины).

По составу обменных катионов бентонитовые глины подразделяют на щелочные, когда основным компонентом обменного комплекса являются катионы натрия, и щелочноземельные (кальциевые, магниевые, кальциево-магниевые и магниевые-кальциевые), где больше 50% обменных катионов принадлежат кальцию и магнию.

Лучшими технологическими свойствами обладают глины, основной минерал которых – монтмориллонит, содержит преимущественно катионы натрия. Между тем, месторождения природно-натриевых бентонитовых глин встречаются редко. Практически все они являются кальциево-магниевыми. Щелочноземельные бентонитовые глины, как правило, уступают по качеству щелочным бентонитам. Они характеризуются меньшей гидрофильностью и связующей способностью.

Для улучшения технологических свойств таких глин их активируют – обогащают катионами более подвижного элемента [2-5]. Таким образом, щелочноземельные бентонитовые глины при их активации (модификации) натриевыми препаратами преобразуются в щелочные, с присущими им свойствами.

Процесс активации можно производить различными методами. Наиболее широкое применение получили три метода: «мокрый», «сухой» и активация в суспензии. При «мокрой» активации готовят пасту из бентонитовой глины, воды и заданного количества соды, высушивают смесь, а затем ее измельчают. При этом получают активированный бентонит и осадок из нерастворимых и слаборастворимых солей типа CaCO_3 и MgCO_3 .

«Сухую» активацию осуществляют путем механического перемешивания соды с бентонитовой глины в определенной пропорции. Активация в этом случае происходит за счет естественной влажности глины.

Метод активации в суспензии заключается в роспуске глины в шаровой мельнице с водой и содой [2].

Известен также способ активации глинистых минералов, заключающийся в смешивании влажной бентонитовой глины, с натрийсодержащими реагентами-активаторами при влажности глины, равной 20-45% с последующим нагревом смеси до температуры 40-75°C. Нагрев может осуществляться паром или горячим воздухом. Время активации совпадает со временем,

необходимым для нагрева смеси до заданной температуры, что обусловлено технологическими регламентами процесса. Но гидротермальная обработка требует достаточно сложного аппаратного оформления.

Многими исследователями изучалось влияние воздействия различных электролитов на свойства бентонитов [2]. При активации используются электролиты насыщенные различными катионами, например раствором NaCl. Результаты активации раствором поваренной соли близки к результатам, характерным бентонитам, активированным содой.

Также распространена кислотная активация. Как правило, при кислотной активации используется 15-20% H_2SO_4 или 10-15% HCl, взятых в количестве 50% от воздушно-сухой навески, длительность обработки составляет 2-6 часов. Ее механизм сводится к растворению и вымыванию катионов щелочных и щелочноземельных металлов из каркаса минерала. Кроме того, ионы водорода, проникая внутрь структуры минерала, частично ее разрушают. Недостатками процесса является удаление значительного количества оксида алюминия из матрицы сорбента, а также потеря его механической прочности [6].

Активация глинистых материалов происходит за счет изменения их коллоидно-химических свойств. Основным процессом при активации глины является замена двухвалентных ионов кальция и магния на одновалентный ион щелочного металла. Ионы, главным образом, адсорбируются на базальных поверхностях, но они также адсорбируются и на ребрах кристалла. Разрыв кристаллической структуры происходит по ребру и в дополнение к физической адсорбции, на ребре могут происходить определенные химические реакции, в том числе и хемосорбция. Заряд на ребре кристалла меньше заряда на базальной поверхности и он может быть положительным или отрицательным.

Обычно для активации глин используется кальцинированная сода. Важным моментом является не только необходимость вводить оптимальное количество соды в среднем по отношению к массе глины, но и равномерность ее распределения, как микрообъеме, так и в микрообъеме частиц глины.

Существенным преимуществом выбранного в исследованиях метода активации по отношению к другим является простота аппаратного оформления, возможность создания одинаково оптимальных технологических условий активации и сравнительно невысокая себестоимость процесса.

Активация бентонитовых глин кальцинированной содой. Модификации подвергались три бентонитовых глины с различным содержанием монтмориллонита (74,0; 44,0 и 48,0%) и отличающимися исходными реологическими свойствами, такими как способность глин к набуханию (5,9; 4,7 и 2,0 раз), коллоидальность (23,2; 16,7 и 13,3%), водопоглощение (265; 233 и 164%). Для проведения исследований по активации (модификации) бентонитовых глин последние были специально подготовлены по крупности, гранулометрический состав которых представлен, в основном, классом крупности минус 12,0 мм.

Модификацию глин осуществляли путем ввода в шихту в заданном соотношении (на сухую массу) кальцинированной технической соды, характеристика которой приведена в табл. 1.

Таблица 1
Характеристика соды кальцинированной технической (ГОСТ 5100-85)

Показатели	Значения показателей
1 Внешний вид	порошок белого цвета
2 Массовая доля основного вещества, %	99,0
3 Массовая доля основного вещества в пересчете на необожженный продукт, % не менее	98,2
4 Потери при прокаливании, % (270-300°C)	0,8
5 Хлориды, %	0,5
6 Железо, %	0,003
7 Вещества нерастворимые в воде, %	0,04
8 Сульфаты (SO_4), %	0,05

Подготовленные бентонитовые глины смешивали с активатором (кальцинированной содой) в количестве от 1,0 до 5,0% от массы общей навески.

Для обеспечения одинаковых условий испытаний массовую долю влаги смеси активатора и бентонита необходимо выдерживать на строго заданном уровне.

Массовая доля влаги смеси составляет 20,0-30,0% и поддерживается постоянной для всех серий испытаний. Пробы выдерживаются весь период активации в условиях, исключающих потерю влаги.

Через заданные промежутки времени производится отбор проб, сушка до массовой доли влаги 5,0% и определение качественных характеристик.

Критерием оценки эффективности процесса активации принят показатель набухания. Отбор проб и определение набухания осуществляли через заданные для испытаний промежутки времени в интервале от 0,125 до 28 суток. Кроме того, для оценки результатов активации определяли такие реологические характеристики, как индекс свободного набухания, динамическую вязкость, коллоидальность, водопоглощение, а также эффективность ионного обмена, которая оценивалась по количеству обменных катионов в глине после активации (табл. 2).

Таблица 2

Замещение катионов Ca^{2+} и Mg^{2+} на Na^+ в огнеупорных глинах при активации 3% соды

Марка глины	Концентрация реагента-активатора, %	Число катионов в обменном комплексе неактивированной глины, мг-экв/100г		Реакция	Катионы		
					Незамещенные, мг-экв/100г	Замещенные	
						мг-экв/100г	%
ИИ	3,0	Ca^{2+}	52,0	$Ca^{2+} \rightarrow Na^+$	38,0	14	26,9
		Mg^{2+}	23,0	$Mg^{2+} \rightarrow Na^+$	18,0	5	21,7
2КП	3,0	Ca^{2+}	53,0	$Ca^{2+} \rightarrow Na^+$	17,0	36	67,9
		Mg^{2+}	19,0	$Mg^{2+} \rightarrow Na^+$	14,0	5	26,3
3К	3,0	Ca^{2+}	36,0	$Ca^{2+} \rightarrow Na^+$	15,0	21	58,3
		Mg^{2+}	24,0	$Mg^{2+} \rightarrow Na^+$	6,0	18	25,0

Экспериментально определено влияние количества ввода кальцинированной соды и длительности процесса активации на реологические свойства глин (рис. 2-4). Из полученных данных определено, что показатель набухания глины марки 1 увеличился в 3,2 раза (с 5,9 раз в исходной пробе до 18,8 раз) при продолжительности активации 0,125 суток и 2-3% ввода активатора. Набухание глины марки 2 возросло в 3,8 раза (с 4,7 раз в исходной пробе до 18,0 раз) за 1 сутки активации и 3% ввода активатора. Глина марки 3 при продолжительности активации 0,125 суток и 3% ввода активатора имела показатель набухания в 9,1 раза выше от исходного (с 2,0 раза до 18,2 раза).

Таблица 3

Физические и водно-реологические свойства глин

Показатели	Исходные			Бентонит						Активированные		
	Марка глины			Греческий	Дашук-ковский	Григорьевский	Хакасский	Индийский	Болгарский	Марка глины		
	1	2	3							1	2	3
1 Массовая доля влаги исходной ОГ, %	15,2	5,3	24,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2 Массовая доля влаги подготовленной ОГ, %	6,8	5,7	7,5	4,2	-	-	-	-	-	5,0	5,0	5,0
3 Массовая доля монтмориллонита, %	74,0	44,0	48,0	66,6	65,0	н.д.	н.д.	н.д.	н.д.	86,0	53,0	57,0
4 Уровень pH	6,64	9,01	9,53	н.д.	н.д.	н.д.	н.д.	н.д.	н.д.	9,28	10,12	10,15
5 Динамическая вязкость, мПа·с	2,0	1,0	0,5	37,5	21,7	28,53	н.д.	н.д.	н.д.	27,5	4,3	4,5
										20,0	4,25	3,75
6 Набухание, раз	5,9	4,7	2,0	14,4	15,3	16,9	18,5	18,2	19,0	18,0	14,0	14,0
										18,6	16,0	18,2
7 Индекс свободного набухания, мл/2г	12,0	8,0	3,5	27,0	н.д.	н.д.	н.д.	н.д.	н.д.	29,0	27,0	18,0
										35,0	29,0	19,0
8 Коллоидальность, %	23,2	16,7	13,3	н.д.	66,7	76,3	41,5	64,1	59,5	96,7	93,3	93,3
										96,7	93,3	93,3
9 Водопоглощение, %	265	233	164	476	341	н.д.	345	354	331	463	413	417
										460	386	394

Примечание: 1 Водно-реологические свойства по пп. 3-9 таблицы определены для подготовленных к активации глин;

2 В числителе - продолжительность активации проб 1 и 3 - 0,125 суток, пробы 2 - 1 сутки; в знаменателе - продолжительность активации проб - 28 суток;

3 н.д. - нет данных

4 В работах по активации и получению сырых окатышей принимали участие:

инженер 2 кат. - Сапига О.А., инженер - Сакун В.В., старший лаборант - Шапран О.Д.

В табл. 3 приведены реологические свойства активированных бентонитовых глин, полученные при оптимальных условиях их активации 3% кальцинированной соды, а для сравнения показатели активированного Греческого бентонита, Дашуковского, Григорьевского и других месторождений.

Если число катионов щелочноземельных металлов в обменном комплексе не активированных глин составляло 75,0; 72,0 и 60,0 мг·экв/100г для глин марок 1, 2 и 3 соответственно, то после активации концентрация обменных катионов кальция и магния значительно снижается и составляет 56,0; 31,0 и 21,0 мг·экв/100г, что свидетельствует о произошедшем ионном обмене (табл. 2). Более высокое замещение натриевыми катионами катионов кальция и магния наблюдается у глин марок 2 и 3 в сравнении с глиной марки 1. У глины марки 2 катионами Na^+ заместилось 67,9% катионов Ca^{2+} и 26,3% Mg^{2+} , а для глины марки 3 эти значения составляют 58,0 и 25,0%, соответственно. Замещение катионов Ca^{2+} и Mg^{2+} натриевыми катионами у глины марки 1 составляет 26,9 и 21,7%.

Высокие значения показателя набухания всех проб зафиксированы при 2-3% вводе реагента-активатора и уже на 0,125-1 сутки продолжительности активации и дальнейшее повышение количества ввода кальцинированной соды и продолжительности активации не приводит к существенному росту качественных показателей бентонитовых глин. Такое поведение закономерно, так как способность поглощать воду напрямую зависит от величины нескомпенсированных электрических зарядов на поверхности глинистых минералов и внутренних слоях монтмориллонита. Избыток одновалентных катионов натрия, по-видимому, существенно изменяет (снижает) суммарный заряд частиц. Все это приводит к тому, что эффективное притяжение полярных частиц воды становится минимальным. Таким образом, можно заключить, что использование повышенных концентраций реагента-активатора - свыше 3,0% по сути, не является рациональным и эффективным.

Получение сырых окатышей. Пробы глин с наилучшими качественными характеристиками после активации использованы при производстве железорудных окатышей.

Подготовленные компоненты шихты дозировали в заданном соотношении. Смешивание компонентов шихты осуществляли в сухом виде в барабанном смесителе с шарами. После сухого смешивания и увлажнения шихту протирали через сито и помещали в эксикатор на 30 минут. Сырые окатыши получали в чашевом окомкователе диаметром 0,5 м. Подача шихты в окомкователь осуществлялась в непрерывном режиме. Полученные окатыши взвешивали и затем определяли их прочностные характеристики.

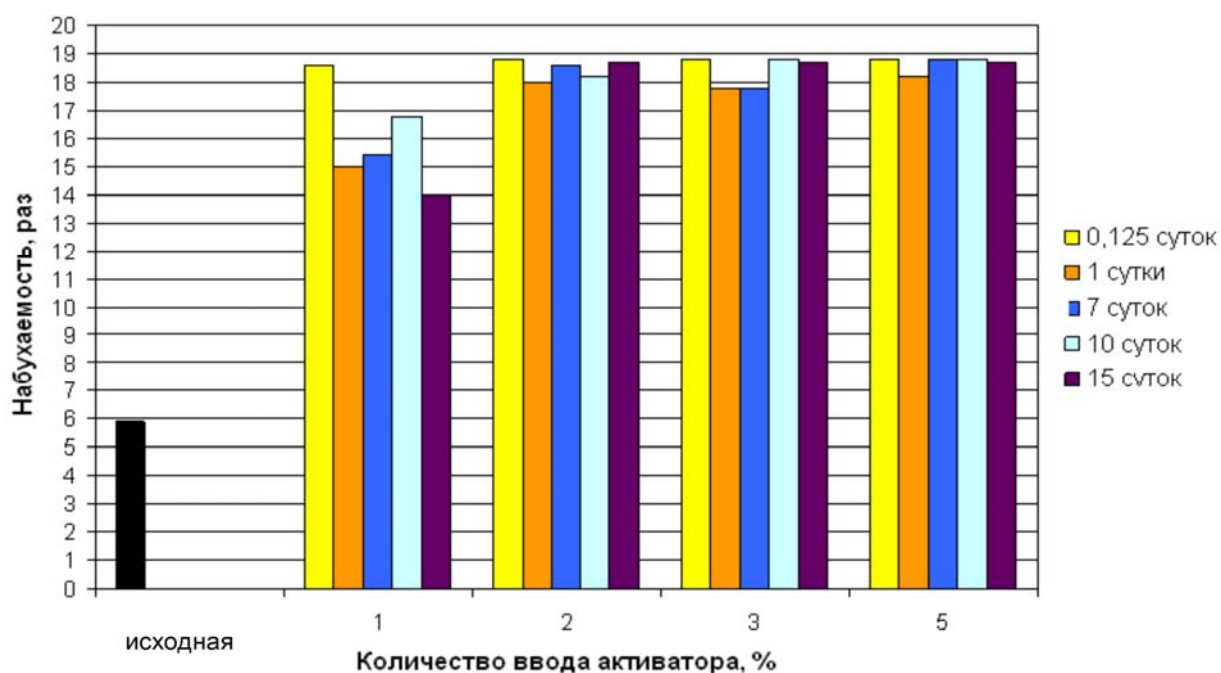


Рис. 2 – Влияние продолжительности активации и количества ввода активатора на величину набухания глины марки 1

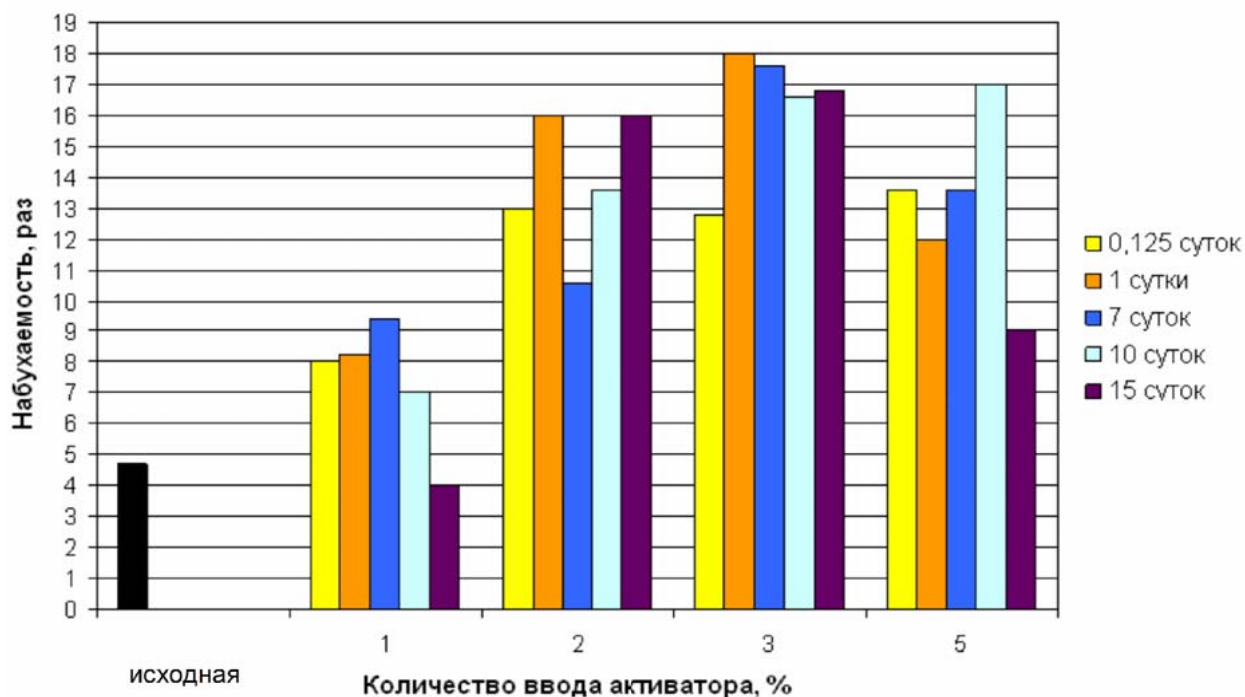


Рис. 3 – Влияние продолжительности активации и количества ввода активатора на величину набухания глины марки 2

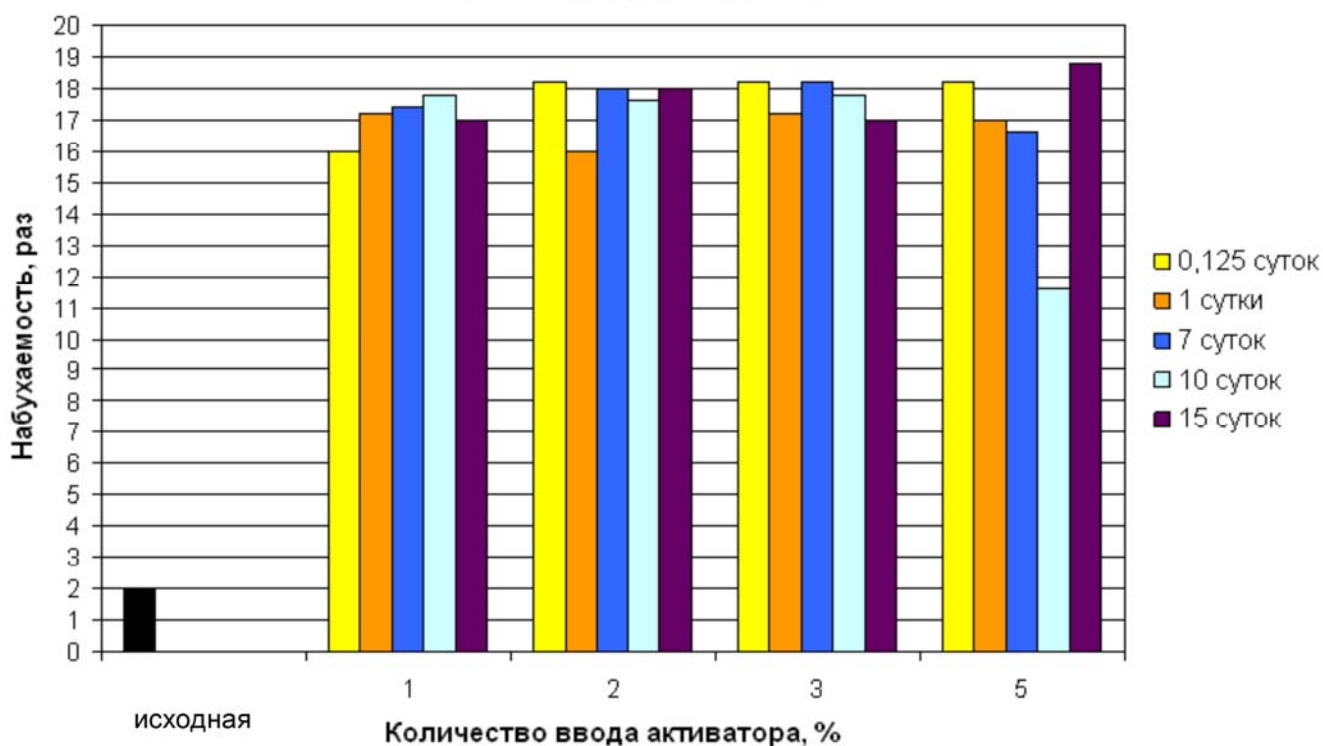


Рис. 4 – Влияние продолжительности активации и количества ввода активатора на величину набухания глины марки 3

Испытания по получению сырых окатышей и определению их качества проводили на шихте, состоящей из 99,3% концентрата и 0,7% связующей добавки.

Процесс получения сырых окатышей с применением в шихте окомкования в качестве связующего активированных глин протекал удовлетворительно. Внешний вид окатышей имел равномерную гладкую поверхность. Выход годного класса (9,0-15,0 мм) в сырых окатышах для всех испытуемых в качестве связующего глин был практически одинаков и равен 96,0-96,5%. Однако, следует отметить, что с повышением продолжительности активации глин до 28 суток при прочих равных условиях показатели качества сырых окатышей возрастают в сравнении с использованием глин, активированных при тех же условиях при продолжительности активации

0,125-1 сутки. При этом в процессе окомкования шихт наблюдается в сырых окатышах повышение содержания более крупного класса (12,0-15,0 мм) до 83,1-84,7% (табл. 4).

Таблица 4

Номер опыта	Тип связующего	Массовая доля влаги, %	Крупность окатышей, %				Прочность на сброс, раз	Прочность на сжатие, кг/окат.						Температура «шока», °С
			минус 9,0 мм	+9,0-12,0 мм	+12,0-15,0 мм	+15,0 мм		Сырых			Сухих			
								средн	min	max	средн	min	max	
база	Греческий бентонит	7,4	-	5,9	84,1	10,0	4,7	1,38	1,20	1,51	3,40	3,00	4,50	570
1	Глина марки 1	7,5	4,0	90,2	5,8	-	2,8	1,23	1,14	1,43	5,02	4,08	6,0	560
2	Глина марки 2	7,3	3,8	90,2	6,0	-	3,0	1,18	1,02	1,37	2,85	2,22	3,26	610
3	Глина марки 3	7,3	3,5	90,4	6,1	-	2,7	1,14	0,93	1,27	2,25	1,44	2,9	более 600
4	Глина марки 1	7,1	-	5,1	83,1	9,8	6,9	1,58	1,46	1,67	4,92	4,0	5,73	570
5	Глина марки 2	7,3	-	6,3	84,4	9,3	4,9	1,26	1,14	1,41	2,63	1,98	2,99	более 600
6	Глина марки 3	7,2	-	5,8	84,7	9,5	5,2	1,30	1,14	1,38	3,27	2,98	3,53	580

Примечание: Опыты 1-3 – продолжительность активации проб 1 и 3 - 0,125 суток, пробы 2– 1 сутки; опыты 4-6 - продолжительность активации проб всех марок - 28 суток.

Изменение качественных показателей окатышей при использовании нового связующего, по-видимому, обусловлено природой глинистой составляющей активированных глин, в которой прочность зависит от размера сцепления между частицами, числа частиц, числа контактов в пределах единицы объема. Чем больше число контактов глинистых частиц, чем меньше размеры, слагающие ее частицы, тем больше связность этой глины. Повышение длительности активации (до 28 суток) способствовало созданию новой более прочной структуры глинистой составляющей глины. Формирование новых структурных связей глинистой составляющей активированных глин, по-видимому, можно отнести к механизму тиксотропного упрочнения, при котором происходит увеличение прочности связей (сцеплений) как между частицами микрообъема окатыша, так и в целом его объеме.

При использовании в шихте окомкования активированных глин с оптимальными реологическими свойствами прочность сырых окатышей на сброс несколько выше в сравнении с окатышами, содержащими активированный Греческий бентонит. При этом прочность на сжатие сырых окатышей, содержащих в качестве упрочняющей добавки глины марок 2 и 3 практически одинакова с окатышами, содержащими Греческий бентонит. Для окатышей, содержащих глины марки 1, показатели прочности как сырых, так и сухих окатышей несколько выше в сравнении с окатышами с Греческим бентонитом и окатышами, содержащими глины марок 2 и 3.

ВЫВОДЫ:

1. Экспериментально определено влияние концентрации (расхода) соды, продолжительности активации на реологические и технологические свойства бентонитовых глин при их использовании в качестве упрочняющей добавки в шихте окомкования железорудных концентратов и в литейном производстве.

2. Установлены оптимальные параметры активации. Экспериментально установлено, что при расходе 2-3% кальцинированной соды на процесс активации глин при их влажности 20-30% и продолжительности активации до 28 суток существенно повышаются реологические и технологические свойства бентонитовых глин, что, по-видимому, обусловлено тиксотропным механизмом упрочнения их коллоидных частиц.

3. Особенностью данного вида сырья является высокая предельная температура сушки сырых окатышей, полученных с его использованием (на уровне 570-600°С), значения которой несколько выше в сравнении с применением в шихте окомкования импортных бентонитовых глин.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Денисов Н.Я. О природе деформации глинистых пород. -М.: Изд. Мин. речного флота СССР, 1961.

2. Горюшкин В.В. Технологические свойства бентонитов палеоцена Воронежской антеклизы и возможности их изменения // Вестник Воронежского университета. Геология. -2005.- №1.- С.166-177.
3. Котов Ю.А. Ионы и ионный обмен.- М.: Химия, 1980, 162с.
4. Бортников С.В. Активация щелочноземельного бентонита карбонатом натрия. Режим доступа: www/gramota/net/materials/1/2012/2/24.html.
5. Наседкин В.В., Кваша Ф.С., Стаханов В.В. Бентонит в промышленности России.- М.: Геос, 135 с.
6. Зеленцов В.И., Дацко Т.Я. Электрообработка природных сорбентов // Институт прикладной физики АН РМ, 2006.