

Г. Г. Мингазова, Т. Р. Шакиров

КОЛЛОИДНО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БЕНТОНИТОВ ОРЕНБУРГСКОЙ ОБЛАСТИ*Ключевые слова:* бентонит, смектит, монтмориллонит, буровой раствор, реология, модифицирование.

При оценке качества бентонита необходимо учитывать следующие его свойства: содержание бентонит-образующего минерала монтмориллонита или бейделлита; коллоидальность бентонита с образованием устойчивой во времени суспензии тонких гибких частиц, равномерно обволакивающих зерна рудного концентрата; тиксотропные свойства, определяемые соотношением реологических свойств в системе суспензия-гель; эффективная вязкость; термостойкость бентонита с возможностью сохранения связующих свойств на стадиях термической обработки до 500⁰С; набухаемость, как один из главнейших признаков, используемого при окомковании. В данной работе проведены исследования касающиеся изучения вещественного состава и реологии бентонитов Оренбурга для определения возможности использования в качестве глинопорошков для нефтехимической промышленности. Для определения вещественного (минералогического, химического) состава исходных компонентов и промежуточных продуктов модифицирования использовался метод рентгенографического количественного фазового анализа при помощи порошкового дифрактометра Адвин, определение катионно-обменной емкости с применением системы капиллярного электрофореза «Капель-205», а также титрование и гравиметрические методы. Для бентонитового глинистого сырья в программу испытаний согласно ГОСТ 25796.0-83 - ГОСТ 25796.5-83 «Сырье глинистое в производстве глинопорошков для буровых растворов. Методы испытаний» включаются: определение выхода глинистого раствора (ГОСТ 25796.1-83); определение показателей модифицируемости (ГОСТ 25796.5-83). Для проведения испытаний исходные глины подготовили до величины частиц не более 0,25 мм с остатком на сите № 01 не менее 80 %. По реологии, пробы, характеризуются невысоким выходом бурового раствора (менее 4,5 м³/т). Отмечено, что пробы имеют высокий показатель модифицируемости ПМ2 (более 130 град), что характеризует их как легко модифицируемые глины и позволяет отнести их к марке Б-9. Согласно проведенным аналитическим и технологическим испытаниям, бентониты характеризуются богатым содержанием монтмориллонитового компонента, более 50%. Высокая дисперсность и реологические свойства рекомендуют использование бентонита в качестве глинопорошков в нефтехимической отрасли. По показателям ПМ 1 и ПМ 2 следует отметить, что бентониты хорошо реагируют на модифицирование магнезитом, но недостаточно эффективно на модифицирование содой. Модификация бентонитов Оренбургской области каустическим магнезитом с последующей пластической механоактивацией, может улучшить их реологические свойства и использовать в качестве бентопорошков, что делает их более эффективными в различных промышленных применениях. Исходный бентонит характеризуется хорошей удельной поверхностью с мезопористой структурой и может быть использован в качестве сырья для производства адсорбентов без модифицирования. На основании проведенных исследований намечен определенный задел для дальнейших работ по разработке технологии производства модифицированных глинопорошков.

G. G. Mingazova, T. R. Shakirov

COLLOIDAL AND CHEMICAL PROPERTIES OF BENTONITES FROM THE ORENBURG REGION*Keywords:* bentonite, smectite, montmorillonite, drilling mud, molding mixture, modification.

When assessing the quality of bentonite, the following properties must be taken into account: content of the bentonite-forming mineral montmorillonite or beidellite; colloidal of bentonite with the formation of a stable suspension of fine flexible particles uniformly enveloping the grains of the ore concentrate; thixotropic properties determined by the ratio of rheological properties in the suspension-gel system; effective viscosity; heat resistance of bentonite with the ability to retain binding properties at the stages of heat treatment up to 500⁰С; swelling, as one of the most important features used in pelletizing. In this paper, studies were conducted on the study of the material composition and rheology of Orenburg bentonites to determine the possibility of using them as clay powders for the petrochemical industry. To determine the material (mineralogical, chemical) composition of the initial components and intermediate modification products, the following were used: quantitative phase X-ray analysis using an Advin powder diffractometer, determination of cation-exchange capacity using a Kapel-205 capillary electrophoresis system, and titration and gravimetric methods. For bentonite clay raw materials, the testing program according to GOST 25796.0-83 - GOST 25796.5-83 "Clay raw materials in the production of clay powders for drilling fluids. Test methods" includes: determination of the yield of clay solution (GOST 25796.1-83); determination of modifiability indicators (GOST 25796.5-83). For testing, the initial clays were prepared to a particle size of no more than 0.25 mm with a residue on sieve No. 01 of at least 80%. According to rheology, the samples are characterized by a low yield of drilling mud (less than 4.5 m³/t). It is noted that the samples have a high modifiability index PM2 (more than 130 degrees), which characterizes them as easily modified clays and allows them to be classified as grade B-9. According to the analytical and technological tests, bentonites are characterized by a rich content of the montmorillonite component, more than 50%. High dispersion and rheological properties recommend the use of bentonite as clay powders in the petrochemical industry. According to the PM 1 and PM 2 indicators, it should be noted that bentonites respond well to modification with magnesite, but are not effective enough for modification with soda. Modification of bentonites of the Orenburg region with caustic magnesite with subsequent plastic mechanical activation can improve their rheological properties and use them as bentonite powders, which makes them more effective in various industrial applications. The original bentonite is characterized by a good specific surface with a mesoporous structure and can be used as a raw material for the production of adsorbents without modification. Based on the conducted studies, a certain reserve for further work on the development of technology for the production of modified clay powders has been outlined.

Введение

Бентониты представляют собой важную группу глинистых пород, обладающих уникальными свойствами благодаря своему составу, в основном состоящему из смектитов. Основным минералом в этой группе является монтмориллонит $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, который определяет ключевые характеристики бентонитовых глин, такие как высокая адсорбционная способность, набухаемость и способность к катионному обмену. Эти свойства делают бентониты незаменимыми в различных отраслях, включая нефтедобычу, химию, фармацевтику и строительство.

В дополнение к монтмориллониту, в бентонитах могут встречаться и другие глинистые минералы, такие как гидрослюда и каолинит, которые могут влиять на их свойства. Например, наличие значительного количества второстепенных минералов может уменьшать связующую способность и тиксотропию бентонитовых суспензий [1,2].

Применение бентонитов зависит в большей степени от вещественного состава, в частности от содержания щелочных (K^+ , Na^+) и щелочноземельных катионов (Mg^{2+} , Ca^{2+}). В зависимости от состава катионного комплекса проявляются различия по основным физическим показателям бентонитов (дисперсность, пластичность, пористость, набухаемость, коллоидальность, реология, тиксотропность). Щелочные разновидности бентонитов обладают высокими связующими свойствами, при смешивании с водой из них получаются стойкие суспензии с малым содержанием твердой фазы. Щелочноземельные типы бентонитов в большей степени обладают адсорбционными свойствами.

Получение щелочной разновидности бентонитов проводится модифицированием. В качестве реагентов-модификаторов используют солевые добавки – карбонат натрия или оксид магния.

Карбонат натрия, как активный гидрофильный стабилизатор, способствует обмену катионов Ca^{2+} на катионы Na^+ . Это изменение может привести к улучшению стабильности системы и изменению ее физико-химических свойств. В результате этого обмена происходит изменение дисперсности частиц, что может быть полезно в различных технологических процессах.

Оксид магния, в свою очередь, при наличии влаги образует одновалентный ион $[\text{MgOH}]$, который не только не препятствует, но и способствует распаду кристаллитов. Это может быть связано с тем, что ионы Mg^{2+} могут облегчать процесс диффузии ионов Na^+ в систему, что также влияет на ее свойства [3-16].

В работе рассматривали модификацию бентонитов Оренбургского месторождения в качестве буровых растворов.

Экспериментальная часть

Объектом исследования являются бентониты Оренбургского месторождения. Для исследований использовалась выборка проб в количестве 100 штук.

Вещественный (минералогического, химического) состав компонентов определяли методом рентгеногра-

фического количественного фазового анализа при помощи порошкового дифрактометра Адвин. Катионный и анионный состав водных суспензий определяли системой капиллярного электрофореза «Капель-205».

Согласно фазовому рентгенографическому составу, бентониты характеризуются, в основном, содержанием в глинистой части смектита (54-77%), иллита (4-8%), каолинита (3-8%), неглинистая часть представлена, в основном, кварцем (9-18%). В составе бентонита преобладает монтмориллоновый компонент от 10 до 60%.

В бентоните содержание катионов щелочных и щелочноземельных ионов составляет, мг-экв: Ca^{2+} 30,30; Mg^{2+} 8,58; Na^+ 1,95; K^+ 1,56. Преобладающее содержание кальция характеризует щелочноземельный тип бентонитов. Из литературы [5, 7] известно, что такой тип бентонитов при приготовлении буровых растворов необходимо модифицировать.

Дисперсный состав глинистого сырья исследован методом лазерного сканирования на лазерном анализаторе измерения размеров частиц Horiba LA 950, в котором заложена оптическая система, работающая в широком динамическом диапазоне определения размерности частиц (10 нм - 3000 мкм).

По дисперсному составу, определенному методом лазерной дифракции, глинистое сырье относится, в основном, к высоко и средне - дисперсному сырью, со следующим содержанием частиц >1 мкм 42,15%; 1-5 мкм 18,40%; 5-10 мкм 15,88%; 10-63 мкм 19,58%; >63 мкм 4,00%; средний размер 10,31 мкм; выход фракции <10 мкм 76,43%; площадь поверхности 10 690 $\text{см}^2/\text{см}^3$.

На синхронном термоанализаторе модификации STA 3000 методами ТГ-ДТГ, ДСК в условиях динамического нагрева со скоростью 10 К/мин определены термические эффекты. Общая потеря массы, характеризующая термоактивность образца, составляет порядка 10% масс. В низкотемпературной области регистрируется удаление слабосвязанной воды (дегидратация). Значения потери массы в интервале температур 30-320°C характеризуют содержание в глинах монтмориллонита, которое варьирует в пробах от 58 до 63%.

В интервале температур 320-600°C наблюдается широкий, средней интенсивности эндотермический эффект, соответствующий удалению структурной воды, характерной для присутствующих минеральных компонентов в виде цеолита, монтмориллонита и каолинита. Перекрытие эффектов не позволяет оценить содержание каждого из них.

Показатель модифицируемости бурового раствора определяли в соответствии с ГОСТ 25796.5-83.

В программу испытаний для бентонитового глинистого сырья включаются методы определения выхода глинистого раствора и показателей модифицируемости, что позволяет оценить их пригодность для использования в буровых растворах [1, 8].

Для проведения испытаний исходные бентонитовые глины измельчали до величины

частиц не более 0,25 мм с остатком на сите № 01 не менее 80 %. Затем в пробах определялся выход глинистого раствора с определением угла закручивания на вискозиметре ВСН-3 (образец ПМ0). Модификацию исходного сырья проводили с использованием растворов карбоната натрия концентрацией 3 мас % (образец ПМ1) и карбонат натрия с оксидом магния (образец ПМ2) в соответствии с ГОСТ 25796.5-83.

Полученные экспериментальные данные обработаны в программе Excel и построены соответствующие зависимости. Результаты по определению угла закручивания бентонита в зависимости от массовой доли монтмориллонита представлены на рисунках 1 и 2.

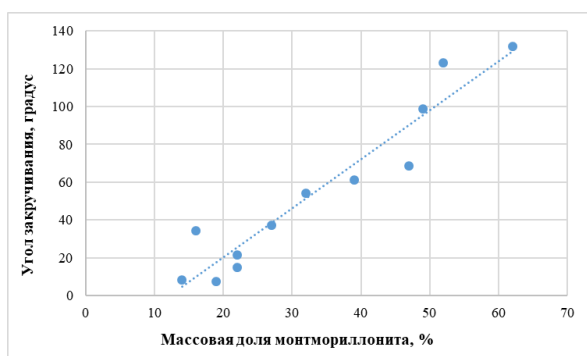


Рис. 1 – Зависимость угла закручивания исходного бентонита ПМ0 от содержания монтмориллонита

Fig. 1 – Dependence of the twist angle of the initial PM0 bentonite on the montmorillonite content

Результаты ПМ0 (рис. 1) показывают, что большинство проб исходного бентонита имеют низкие углы закручивания, менее 80 градусов. В соответствии с ГОСТ 25796.1 глинопорошки для нефтехимической отрасли должны иметь угол закручивания пружин ротационного вискозиметра более 80 градусов. Согласно литературным данным [5, 7] бентониты с низким углом закручивания требуют предварительной модификации.

После модификации пробы в растворе карбоната натрия (образец ПМ1) угол закручивания составляет 78 градусов. Образцы обработанные в смеси растворов карбоната натрия и оксида магния (образец ПМ2) имеют высокий показатель модифицируемости (более 130 град), что характеризует их как легко модифицируемые глины (рис.2).

Модифицирование пробы смесью карбоната натрия и оксида магния повышает значения угла закручивания видимо происходит замещение ионов натрия ионами магния, что способствует повышению связующих свойств бентонита. Это улучшает свойства глинопорошков для буровых растворов. Данные пробы в соответствии с ГОСТ 25795-83 можно отнести к марке Б-9.

Согласно литературным данным [1-2] отмечено, что щелочноземельный тип бентонитов, что соответствует объекту исследования может быть использован в качестве сырья для получения адсорбентов. Авторами работы проверены адсорбционные свойства исходного и модифицированного бентонита.

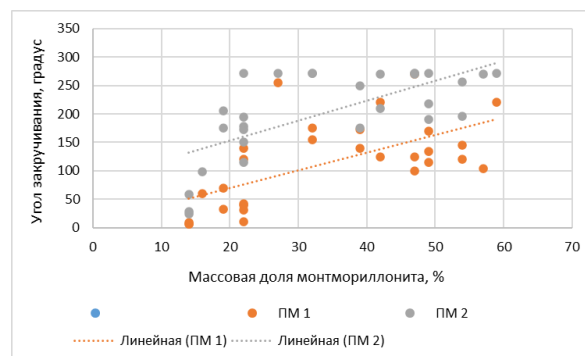


Рис. 2 – Зависимость показателей модифицируемости от массовой доли монтмориллонита

Fig. 2 – Dependence of modifiability indicators on the mass fraction of montmorillonite

Определение характеристик пористой структуры исходного бентонита (образец ПМ1) и после модифицирования (образец ПМ2) проводилось на анализаторе удельной поверхности и размеров пор «TOP 200» (Altamira Instruments, LLC) статическим волюметрическим методом низкотемпературной адсорбции азота. Перед испытаниями порошки дегазировались при температуре 300°C в течении 8 часов в условиях вакуума.

Исходный бентонит характеризуется следующими адсорбционными свойствами: удельная поверхность БЭТ 53,24 м²/г; объем пор 0,09 см³/г; размер пор 7,21 нм. После модифицирования: удельная поверхность БЭТ 21,48 м²/г; объем пор 0,08 см³/г; размер пор 16,42 нм.

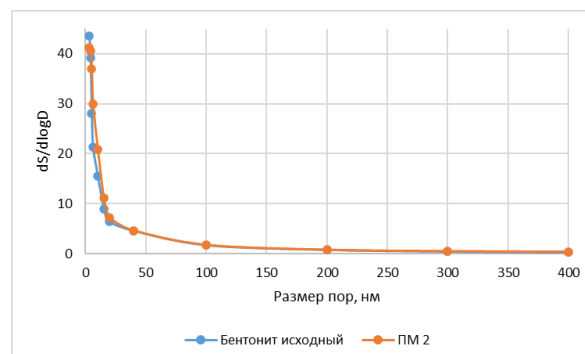


Рис. 3 – Дифференциальные кривые распределения объема пор в зависимости от их размера в образцах бентонита до и после модифицирования

Fig. 3 – Differential curves of pore volume distribution depending on their size in bentonite samples before and after modification

Результаты определения адсорбционных свойств показывают, что исходный бентонит характеризуется хорошей удельной поверхностью с мезопористой структурой и может быть использован в качестве сырья для производства адсорбентов без модифицирования. Модифицирование бентонита снижает удельную поверхность и повышает размер пор.

Заключение

Таким образом, бентониты Оренбургского месторождения можно рекомендовать как буровые растворы марки Б-9 после модифицирования в смеси растворов карбоната натрия и оксида магния.

Бентониты могут быть использованы в качестве адсорбентов в различных отраслях промышленности.

Работы по аналитическим и технологическим исследованиям проведены в лаборатории Современных минеральных удобрений ПИИ «Промхимтех» кафедры Технология неорганических веществ и материалов ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет».

Литература

1. Сабитов А.А., Руселик Е.С., Трофимова Ф.А., Тетерин А.Н. *Экономика и управление*, 5, 8-17 (2010).
2. Сабитов А.А. *Георесурсы*, 4, Т. 1, 38-43 (2015).
3. Дистанов У.Г., Аксенов Е.М., Сабитов А.А. *Фанерозойские осадочные палеобассейны России: проблемы эволюции и минерализации неметаллов*. М.: Геоинформатика. 2000.
4. Наседкин В.В., Кваша Ф.С., Стаханов В.В. *Бентониты в промышленности России*. М.: ГЕОС. 2001.
5. Наседкин В.В., Ширинзаде Н.А. (2008). *Даш-Салахлинское месторождение бентонита. Становление и перспективы развития*. Геос, 2008.
6. Ватин Н.И., Чечевичкин В.Н. и др. *Magazine of Civil Engineering*, 2, (2013).
7. Осипов В.И., Соколов В.Н. *Глины и их свойства. Состав, строение и формирование свойств*. М.: ГЕОС. 2013.
8. Сабитов А.А., Беляев Е.В. *Разведка и охрана недр*, 3, 19-26 (2018).
9. Евсеев В.Ф., Лапшин А.Г., Речкин А.Н. *Разведка и охрана недр*, 7, 16-21 (2007).
10. Калбаев А.М., Абдикамалова А.Б., Артикова Г.Н. *Universum: химия и биология*, 8, Т. 50, 15-18 (2018).
10. Белоусов П.Е., Покидько Б.В., Закусин С.В., Крупская В.В. *Георесурсы*, 3, Т. 22, 38-47 (2020).
11. Radmanesh F., Rijnaarts T., Moheb A., Sadeghi M. *Journal of Colloid and Interface Science*, 553, 658-670 (2019).
12. Меньшова И.И., Заболотная Е., Челноков В.В., Гарабаджиу А.В. *Изв. вузов. Химия и хим. Технология*, 8, Т. 64, 131-138 (2021).
13. Buruga K., Song H., Shang J., Bolan N. *Hazard. Mater.*, 379, 120584 (2019).

14. Прокофьев В.Ю., Гордина Н.Е., Захаров О.Н., Цветова Е.В., Колобкова А.Е. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*, 6, Т.63, 44-49 (2020).
15. Асламова В.С., Шалунц Л.В., Обуздина М.В., Грабелных В.А. *Изв. вузов. Приклад. химия и биотехнология*, 2, Т.9. 351-359 (2019).
16. Круглицкий Н.Н. *Физико-химическая механика дисперсных минералов*. Киев, Наукова думка, 243 с. (1974).

References

1. Sabitov A.A., Ruselik E.S., Trofimova F.A., Teterin A.N. *Economics and Management*, 5, 8-17 (2010).
2. Sabitov A.A. *Georesources*, 4, Vol. 1, 38-43 (2015).
3. Distanov U.G., Aksenov E.M., Sabitov A.A. *Phanerozoic sedimentary paleobasin of Russia: problems of evolution and mineral genesis of non-metals*. Moscow: Geoinformatics. 2000.
4. Nasedkin V.V., Kvasha F.S., Stakhanov V.V. *Bentonites in Russian industry*. Moscow: GEOS. 2001.
5. Nasedkin V.V., Shirinzade N.A. (2008). *The Dash-Shalakhlin bentonite deposit. Formation and prospects for development*. Geos, 2008.
6. Vatin N.I., Chechevichkin V.N. et al. *Magazine of Civil Engineering*, 2, (2013).
7. Osipov V.I., Sokolov V.N. *Clays and their properties. Composition, structure and formation of properties*. Moscow: GEOS. 2013.
8. Sabitov A.A., Belyaev E.V. *Exploration and Protection of Mineral Resources*, 3, 19-26 (2018).
9. Evseev V.F., Lapshin A.G., Rechkin A.N. *Exploration and Protection of Mineral Resources*, 7, 16-21 (2007).
10. Kalbaev A.M., Abdikamalova A.B., Artikova G.N. *Universum: Chemistry and Biology*, 8, Vol. 50, 15-18 (2018).
10. Belousov P.E., Pokidko B.V., Zakusin S.V., Krupskaya V.V. *Georesources*, 3, Vol. 22, 38-47 (2020).
11. Radmanesh F., Rijnaarts T., Moheb A., Sadeghi M. *Journal of Colloid and Interface Science*, 553, 658-670 (2019).
12. Menshova I.I., Zabolotnaya E., Chelnokov V.V., Garabadzhiu A.V. *Izvestiya VUZov. Chemistry and Chemical Technology*, 8, Vol. 64, 131-138 (2021).
13. Buruga K., Song H., Shang J., Bolan N. *Hazard. Mater.*, 379, 120584 (2019).
14. Prokofiev V.Yu., Gordina N.E., Zakharov O.N., Tsvetova E.V., Kolobkova A.E. *Izvestiya VUZov. Chemistry and Chemical Technology*, 6, Vol. 63, 44-49 (2020).
15. Aslamova V.S., Shalunts L.V., Obuzdina M.V., Grabelnykh V.A. *Izvestiya VUZov. Applied Chemistry and Biotechnology*, 2, Vol. 9. 351-359 (2019).
16. Kruglitsky N.N. *Physico-chemical mechanics of dispersed minerals*. Kiev, Naukova Dumka, 243 p. (1974).

© Г. Г. Мингазова – к.х.н., доцент кафедры Технологии неорганических веществ и материалов (ТНВМ), Казанский национальный исследовательский технологический университет (КНИТУ), Казань, Россия, mingazova_gg@mail.ru; Т. Р. Шакиров – к.т.н., доцент кафедры ТНВМ, КНИТУ.

© G. G. Mingazova – PhD (Chemical Sci.), Associate Professor of the Department of Technology of Inorganic Substances and Materials (TISM), Kazan National Research Technological University (KNRTU), Kazan, Russia, mingazova_gg@mail.ru; T. R. Shakirov – PhD (Technical Sci.), Associate Professor of the TISM department, KNRTU.

Дата поступления рукописи в редакцию – 14.01.25.

Дата принятия рукописи в печать – 30.04.25.