

ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АКТИВАЦИИ ВОДНЫХ СУСПЕНЗИЙ ГЛИНИСТЫХ МИНЕРАЛОВ

В.А. Смолко, Е.Г. Антошкина

Рассмотрено влияние электрофизических методов активации на реологические свойства водных суспензий, приготовленных из бентонитовой глины Зырянского месторождения. Показано, что механоактивация бентонитовой глины, а также обработка глинистых суспензий ультразвуком вызывает диспергацию глинистых агрегатов и позволяет получать глинистые растворы с улучшенными реологическими характеристиками. Обработка электромагнитными импульсами бентонитовой глины приводит к уменьшению вязкости и увеличению дисперсности частиц.

Ключевые слова: глинистые минералы, электрофизические методы активации.

Введение

Бентониты применяются как адсорбенты в химии и связующие материалы в строительстве, металлургии, при добыче нефти и газа, а также в других отраслях. В зависимости от цели и задач получения необходимых технологических параметров глин и суспензий применяют несколько способов изменения структуры и физико-механических свойств суспензий. Для управления свойствами дисперсий глин и глинистых минералов возможны следующие пути:

1. Активация, под которой понимают безреагентное воздействие на структуру и свойства суспензий (механоактивация, ультразвук, электромагнитная обработка).

2. Модификация (регулирование толщины гидратных пленок и дисперсности частиц с использованием катионного обмена и введения малых количеств модифицирующих реагентов, перестройка кристаллических структур глинистых минералов).

3. Совмещенный метод с использованием активации и модифицирования.

Объект исследования

Бентонитовые глины Зырянского месторождения Курганской области относятся к щелочно-земельным. Они состоят, в основном, из монтмориллонита с преобладанием кальций-магниевого катионов в обменном комплексе. В зависимости от места отбора проб содержание монтмориллонита может изменяться в широких пределах от 60 до 75 %. В таблице приведена характеристика данного бентонита.

В строительстве, литейном производстве требуется получение суспензий, обладающих опреде-

ленной связующей способностью при минимальном расходе бентонитов, в нефтехимии – получение тампонажных и промывочных суспензий с требуемой вязкостью, плотностью и другими тиксотропными свойствами структурированных систем.

Целью настоящей работы было исследование влияния электрофизических способов активации на реологические свойства водных суспензий бентонитов Зырянского месторождения для последующего получения глинистых суспензий в соответствии с требуемыми технологическими регламентами на применение растворов.

Экспериментальная часть

Измельчение кусков бентонитовой глины производилось на конусной дробилке КНД-100 с последующим рассевом на стандартных ситах. Для исследования из отобранных образцов глины фракции 016 были приготовлены суспензии с отношением твердой и жидкой фазы 1 : 1,25. Для этого навески глины диспергировали при комнатной температуре и атмосферном давлении в расчетном количестве воды в течение 2 ч до образования однородной массы. Полученные суспензии структурировались в течение 24 ч, после чего были использованы в эксперименте.

Механоактивацию глинистых суспензий осуществляли на установке МЛ-2 при фиксированном числе оборотов 1000 об/мин. Ультразвуковую активацию проводили на приборе Elmasonic S 40 Н мощностью 340 Вт и частотой ультразвука 37 кГц. Установка позволяет распределять ультразвук равномерно по всему объему и осуществлять дегазацию. Активацию несинусоидальными электромагнитными импульсами проводили с использованием генератора мощностью 2 МэВ и амплитудой

Содержание монтмориллонита, объем и состав обменного комплекса, коллоидальность, содержание примесей (средние значения)

Содержание монтмориллонита, %	Объем и состав обменных катионов, мг-экв/100 г глины					Коллоидальность	Водопоглощение, %	Карбонаты, %	Сульфиды, %	Оксиды железа, %	Глинистая составляющая, %
	Сумма	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺						
61,2	74,66	23,4	41,26	8,6	1,4	15,13	2,65	4,2	0,022	3,6	76,3

дой 10 кВ. Для изучения влияния ультразвуковой и электромагнитной активации на реологические свойства глинистых суспензий пробы объемом 50 мл подвергались воздействию в течение 5, 10 и 15 мин. Для сравнения результатов активации различными способами время обработки было оптимизировано и составило 15 мин, так как уменьшение или увеличение времени не приводило к наблюдаемым значительным изменениям параметров глинистых суспензий и даже приводило к их коагуляции.

Условную вязкость определяли на приборе ВЗ-2, рН глинистых суспензий на приборе рН-150 МИ с погрешностью измерения $\pm 0,05$. Удельную электрическую проводимость σ и общую минерализацию определяли на кондуктометре ЭКСПЕРТ-002. Результаты измерений приводились к температуре 298 К (погрешность $\pm 0,5$ °С). Пределы допускаемой абсолютной погрешности измерений удельной электрической проводимости ± 2 %.

Результаты исследований и обсуждение

Механоактивация бентонита в воде в течение 24 ч показала, что рН глинистой суспензии составляет 9,4, плотность – 1,175–1,200 г/мл, условная вязкость – 52 с, удельная электрическая проводимость – 954 мкСм/см, общая минерализация – 934 мг/л. После 48 ч набухания рН глинистой суспензии составила 9,37–9,4, плотность – 1,2 г/мл, условная вязкость – 55 с, удельная электрическая проводимость – 1006 мкСм/см, общая минерализация – 1006 мг/л.

Экспериментально установлено, что механоактивация в течение 48 ч привела к увеличению удельной электрической проводимости на 5,1–5,2 %, плотность и рН практически не изменились, условная вязкость возросла на 5,5–5,6 %, общая минерализация увеличилась на 5,7–6,0 %.

Дальнейшее увеличение времени обработки не привело к значительным изменениям рассматриваемых параметров, что связано с тем, что в глинистой суспензии находятся частицы кварцевого песка и других твердых частиц, которые не подвергаются диспергированию.

При механоактивации в мешалках пропеллерного типа, дезинтеграторах, вибраторах, разрыхлителях происходит «расшатывание» структуры минералов по наиболее слабым местам-дефектам, которое сопровождается хрупким разрушением агрегатов частиц. При измельчении крупных твердых частиц глины происходит образование мелких агрегатов с раскрытием базальных поверхностей и активных центров у бентонитов [1].

При получении глинистых суспензий различного назначения большое применение получили комплексные методы ввода глинистых материалов (наряду с вводом сухих порошков) и влажных кусков крупного размера непосредственно в дисперсионную среду с последующим набуханием и активацией в различных агрегатах.

Ультразвуковая активация суспензий может быть отнесена к механической динамической активации. Диспергирование глин зависит от частоты и времени ультразвуковой обработки, так для монодисперсных монтмориллонитовых глин это частоты 13–15 кГц и время обработки до 10–12 мин (в зависимости от дисперсности материала), для каолиновых глин 40–100 кГц [2].

Обработку суспензий после набухания в течение 24 ч проводили 15 мин при частоте 37 кГц. В результате обработки были получены следующие результаты: рН уменьшилось на 1,5–1,8 %, одновременно увеличилась условная вязкость на 4–5 %, удельная электрическая проводимость – на 10–12 %, общая минерализация на 15–16 %.

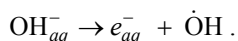
В начальный период озвучивания (0–1 мин) ударное воздействие ультразвуковой волны, интенсивные колебания частиц и столкновения их друг с другом вызывают кавитационный разрыв связей между дисперсной фазой и дисперсионной средой и образование более совершенных гидратных оболочек. Одновременно происходит некоторое диспергирование частиц. В процессе эксперимента наблюдалось повышение температуры раствора в ванне на 2 °С, что характерно для процессов кавитации [2].

Ультразвуковые колебания в процессе диспергирования частиц до определенной величины и соответствующего их расположения в объеме создают большое увеличение свободной поверхностной энергии, более чем в 10 раз, при этом возросшие силы молекулярного действия начинают препятствовать дальнейшему разрушению кристаллов. Диспергирование замедляется, образуется определенная коагуляционная структура. При дальнейшей обработке суспензии начинается процесс укрупнения частиц или так называемой автокоагуляции. Это наблюдалось в процессе эксперимента: увеличилась условная вязкость, плотность.

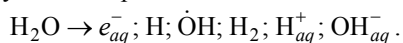
Для полидисперсного бентонита данного месторождения это критическое время увеличивается до 30 мин и более в зависимости от времени предварительного набухания, чем оно больше, тем время озвучивания уменьшается.

Обработка суспензий электромагнитными импульсами в течение 15 мин приводит к снижению условной вязкости на 7,3–7,4 %. Это снижение вязкости сохраняется и через 48 ч после набухания.

При облучении электромагнитными импульсами возникает большое количество ионов гидроксония H_3O^+ , что сопровождается уменьшением рН суспензии на 1,5–2,1 %. Процессы, которые происходят в дисперсионной среде – воде под действием излучения обычно называют радиолизом. Известно, что разрыв связи в молекуле воды в газовой фазе требует энергии 15,95 эВ, а в жидкой – этот процесс протекает без дополнительной активации [3]. Образовавшийся ион OH^- диссоциирует с образованием гидратированного электрона e_{aq}^- и свободного радикала $\dot{\text{O}}\text{H}$:



Возможно образование других частиц. Процесс воздействия излучения на воду можно выразить следующим образом:



Гидратированный электрон является сильным восстановителем [4]. Он быстро реагирует со многими веществами, в том числе и с ионами металлов в суспензии.

Образующиеся частицы взаимодействуют с ионами кальция, магния и натрия и с другими частицами с образованием пространственных и пространственно-временных структур, что влияет на тиксотропные свойства суспензии.

Выводы

Результаты исследований показали:

1. Применение электрофизических методов может быть использовано для управления реологическими свойствами водных глинистых суспензий в зависимости от требований технологического процесса и области применения.

2. Механоактивация позволяет активировать суспензии для многотоннажного производства (металлургия, литейное производство, строительные материалы), изменяя связующие свойства, текучесть и уплотняемость систем за счет изменения параметров суспензий.

Смолко Виталий Анатольевич, д-р техн. наук, профессор, заведующий кафедрой неорганической химии, Южно-Уральский государственный университет (г. Челябинск); smolko-2007@mail.ru.

Антошкина Елизавета Григорьевна, канд. техн. наук, доцент кафедры неорганической химии, Южно-Уральский государственный университет (г. Челябинск); aeg-2007@mail.ru.

Поступила в редакцию 30 января 2014 г.

**Bulletin of the South Ural State University
Series "Metallurgy"
2014, vol. 14, no. 1, pp. 24–27**

ELECTROPHYSICAL METHODS OF ACTIVATION OF CLAY MINERALS AQUEOUS SUSPENSIONS

V.A. Smolko, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation,
smolko-2007@mail.ru,

E.G. Antoshkina, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation,
aeg-2007@mail.ru

The article considers the effect of electrophysical methods of activation on rheological properties of bentonite suspensions. It was shown that processing of clay suspensions by mechanical activation and ultrasound treatment causes dispergation of clay aggregates and allows producing clay solutions with improved rheological characteristics. Processing of clay suspensions by electromagnetic pulses reduces viscosity and increases dispersed particles.

Keywords: clay minerals, electrophysical methods of activation.

References

1. Ovchinnikov P.F., Kruglitskiy N.N., Mikhaylov N.V. *Reologiya tiksotropnykh sistem* [Rheology of Thixotropic Systems]. Kiev, Naukova Dumka Publ., 1972. 120 p.
2. Kruglitskiy N.N. *Fiziko-khimicheskie osnovy regulirovaniya svoystv dispersiy glinistykh mineralov* [Physico-Chemical Basics of Regulation of Properties of Clay Mineral Dispersions]. Kiev, Naukova Dumka Publ., 1968. 320 p.
3. Kloss A.I. [Electron-Radical Dissociation and Water Activation Mechanism]. *Doklady AN SSSR* [Reports of the USSR Academy of Science], 1989, vol. 303, no. 6, pp. 1403–1407. (in Russ.)
4. Hart E.J., Anbar M. *The Hydrated Electron*. Wiley-Interscience Publ., New York, 1970. 267 p.

Received 30 January 2014