

Кварц-полевошпатовые продукты в достаточных объемах можно получить после извлечения мелкозернистой слюды при переделе техногенных образований от выборки крупнокристаллической слюды (на примере ГОКа «Карелслюда»). По результатам прямых испытаний они пригодны для производства технического и оконного стекла, санитарно-керамических изделий, отделочных и облицовочных плит, легких композиционных материалов с объемной плотностью от 110 до 350 кг/м³ и в других направлениях [8].

Кварцевые и кварц-полевошпатовые концентраты, образующиеся после извлечения мелкозернистого мусковита при переделе отходов обогащения каолинов Южно-Ушкотинского месторождения, согласно нормативам соответствующих ГОСТ отвечают требованиям промышленности. Ориентировочная суммарная цена их превышает стоимость слюдяного концентрата на 16 % (соответственно 12.4 и 10.7 ф. ст.).

Комплексное использование вскрышных пород. Применение вскрышных пород может носить различный характер. Во-первых, в них может присутствовать основное полезное ископаемое при содержании ниже бортового. Такие слюдосодержащие породы неизбежно могут попадать в обогатительный передел в качестве разубоживающих пород при отработке приконтактных тел основного полезного ископаемого. Частично они специально направляются на обогащение совместно с добываемыми чрезмерно богатыми по содержанию слюдой рудами. В другом случае, вмещающие породы (например, каолинит и монтмориллонит Саздинского слюдоносного объекта) являются пригодными в качестве минерального сырья для производства тех или иных строительных и другого вида материалов.

Геолого-технологическое картирование месторождений

Геолого-технологическое картирование (ГТК) месторождений является обязательным при оценке качества минерального сырья.

При геолого-технологическом картировании (ГТК) определяются природные разновидности, выделяются технологические типы и сорта слюдосодержащего сырья, закономерности размещения и количественного соотношения их в объеме месторождения, устанавливается их состав, технологические свойства, распределение ценных и вредных компонентов по минеральным формам.

К технологическому картированию месторождений слюды можно отнести работы по определению содержания слюды, технологический процесс которых базируется на принципах обогащения слюдяных руд и позволяет определять не только общее содержание полезного минерала, но и распределение его по фракциям крупности.

В целом ГТК месторождений слюды можно подразделить на два вида – полное ГТК, включающее операции по определению содержания и определения технологических свойств, и сокращенное (неполное) ГТК, состоящее из операции по определению содержания полезного компонента.

ЛИТЕРАТУРА

1. Государственный баланс запасов полезных ископаемых Российской Федерации на 01.01. 2004 г. Вып. 56. Мусковит мелкозернистый. М.: Российский Федеральный геологический фонд, 2004. - 40с.
2. Инструкция по применению классификации запасов к месторождениям слюды (мусковита, флогопита, вермикулита). М.: ГКЗ СССР, 1983.
3. Лузин В.П., Горбачев Б.Ф. Мелкозернистые слюды // Нетрадиционные виды нерудного минерального сырья. М.: Недра, 1990. - С. 248-257.
4. Романович И.Ф. Месторождения неметаллических полезных ископаемых. М.: Недра, 1986.
5. Патент 2139529 (Россия). Способ определения природных разновидностей слюд / Лузин В.П., Лузина Л.П. – Заявл. 11.09.97;опубл. 10.10.99. Бюл. № 28.
6. А.с. 1344419 (СССР). Способ обогащения мелкозернистого мусковита / Лузин В.П., Лузина Л.П. – Заявл. 25.11.85; опубл. 15.10.87. Бюл. № 38.
7. Патент 2051752 (Россия). Способ обогащения мелкозернистого мусковита /Лузин В.П., Лузина Л.П., Ведерников Н.Н. – Заявл.14.09.93; опубл. 10.01.96. Бюл. № 1.
8. Патент 2110538 (Россия). Состав для композиционного материала / Кузнецова О.Н., Архиреев В.П., Лузин В.П., Лузина Л.П. Дударева Е. С. – Заявл. 16.07. 96 г.; опубл,10.05.98. Бюл. № 13.

ВЛИЯНИЕ МЕХАНОАКТИВАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ НА ИЗМЕНЕНИЕ КОЛЛОИДНЫХ И РЕОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ БЕНТОНИТОВЫХ ГЛИН

*Трофимова Ф.А., Лыгина Т.З., Сабитов А.А., Губайдуллина А.М.,
Пермяков Е.Н., Шамсемухаметова И.В., Шинкарев А.А.*

ФГУП ЦНИИГеолнеруд, г. Казань; root@geolnerud.mi.ru

Бентониты – это глинистые породы, обладающие высокой связующей способностью, ионообменными, поглощающими и отбеливающими свойствами, а их водные суспензии – тиксотропией. Эти ценные практи-

ческие свойства обуславливают широкий спектр использования бентонитов во многих областях народного хозяйства и предъявляют к ним высокие требования по качеству.

Месторождения высококачественных бентонитов и созданные на их базе горнодобывающие и перерабатывающие предприятия остались за пределами России – в Закавказье, в Средней Азии, на Украине. Балансовые запасы бентонитов в России на 01.01.2005 г. составляют 27,5 млн. т (или более 0,5% мировых), из них разведанные – 20,7 млн.т. В настоящее время Россия производит около 200 тыс.т щелочных бентопродуктов (порошки и активированный комовый бентонит). Собственное производство не удовлетворяет потребности России в бентонитах и примерно 300 тыс.т ежегодно импортируется из стран СНГ, Греции, Индии, Болгарии, Польши, Венгрии, Германии. К 2020 г. потребности металлургического, машиностроительного и нефтегазового комплексов в щелочном бентоните могут превысить 2 млн.т., что может быть обеспечено собственным производством лишь на 30%.

Создавшаяся ситуация вынуждает не только увеличивать объем поисковых и поисково-оценочных работ, но и разрабатывать новые эффективные технологии модифицирования щелочноземельных бентонитовых глин с целью повышения качества бентонитовой продукции. Исследования последних лет и мировая практика показали, что применение специальных методов модифицирования позволяют получить из щелочноземельных бентопорошков высококачественные тонкодисперсные глинопорошки.

Дисперсность глинистых минералов – преимущественный критерий, определяющий их основные физико-химические свойства: способность к сорбции, ионному обмену, каталитическому действию, тиксотропному коагуляционному структурообразованию, т.е. свойства, связанные с эффективной поверхностью кристаллов. Вместе с тем важно отметить, что гидрофильность, ионообменная способность становятся тем более высокими, чем несовершенной кристаллическая структура глинистого минерала, и наоборот, эти значения минимальны для совершенных по структуре кристаллов. Такая зависимость благоприятна для регулирования свойств глинистых минералов.

В данной работе показано влияние на коллоидно-химические свойства глин механоактивационных процессов, при которых не только возрастают дисперсность и удельная поверхность глинистых частиц, но и повышается их реакционная способность.

Для регулирования свойств глинистых минералов в процессе механоактивации важно детально изучить кристаллическую структуру монтмориллонита, являющегося основным пороодообразующим компонентом.

Кристаллическая структура монтмориллонита (ММ) представляет взаимосвязь трех составляющих элементов матрицы – силикатного слоя с избыточным отрицательным зарядом, положительно заряженных компенсаторов этого заряда – внеслоевых (обменных) катионов и молекулярносвязанной воды, выполняющей функцию нейтрализатора (-) и (+) зарядов [1].

Молекулярносвязанная вода в структуре монтмориллонита наиболее изменчива в количественном отношении, поскольку монтмориллонитовые глины являются открытыми системами, весьма чувствительными к концентрации паров воды в воздухе. Единство и устойчивость триадной структуры ММ обеспечивается активной ролью молекул воды в компенсации как (+) зарядов обменных катионов (координационные связи), так и (-) зарядов силикатных слоев (донорно-акцепторные –гидроксильные связи).

В структуре ММ молекулярносвязанная вода представлена в виде трех форм. Молекулы первой формы – наиболее прочно связанной воды частично погружены в гексагональные углубления кремнекислородной сетки и образуют донорно-акцепторную связь с ионами кислорода гидроксильной группы, несущими избыточный (-) заряд. Эти молекулы воды не только компенсируют (-) заряд в октаэдрической сетке, но и служат мостиком между силикатным слоем и молекулами воды межслоевых промежутков, благодаря образованию дополнительных водородных связей. Вторая форма – молекулы воды, координационно связанные межслоевыми катионами с образованием аквакатионов. Молекулы третьей формы воды формируются в виде пространственной сетки гидратно-ионных слоев при достаточной влажности. Молекулы третьей формы воды образуют между собой и с молекулами других форм воды водородные связи.[2]

Степень диспергирования глинистых частиц в процессе механоактивации во многом определяется энергетическим состоянием минеральной системы и дефектностью кристаллической структуры. Дефектность структуры монтмориллонита может возникать за счет замещения Si^{4+} на Al^{3+} в тетраэдрических позициях и Al^{3+} и Fe^{3+} на Mg^{2+} в октаэдрических положениях, за счет наличия вакансий в структуре диоктаэдрического слоя и искажения анионной кислородной сетки. Таким образом, при механическом диспергировании глины разрушение происходит сначала по дефектным зонам срастания зерен минерала, а при более тонком и сверхтонком диспергировании при наличии дефектных зон в кристаллической структуре глинистого минерала, описанных выше, идет процесс разрушения структуры кристаллитов. [3]

Влияние механоактивационного воздействия на коллоидные и реологические свойства исследовано на примере щелочного бентонита Тихменевского месторождения (о-в Сахалин), щелочно-щелочноземельного бентонита месторождения Десятый Хутор (Республика Хакасия), щелочноземельной бентонитоподобной глины Березовского месторождения (Республика Татарстан), отличающиеся по минеральному и химическому составу.

Состав и свойства бентонитов и глины были изучены с применением комплекса аналитических методов, включающего химический силикатный анализ, определение состава катионного обменного комплекса, рентгенографический фазовый анализ, термоаналитические исследования, метод ядерно-магнитного резонанса (ЯМР) и адсорбционный люминесцентный анализ (АЛА).

Основным источником информации о минеральном составе явились результаты рентгенографического анализа. Исследования проводились на рентгеновском дифрактометре D8.ADVANCE (фирма Bruker) с использованием монохроматизированного $\text{CuK}\alpha$ -излучения. Дифрактории ориентированных препаратов приведены на рис 1.

В бентонитовой глине Тихменевского месторождения, помимо монтмориллонита, фиксируются примеси неглинистых минералов – кристобалита, кварца, плагиоклаза. Содержание монтмориллонита по данным рентгенографического количественного анализа (метод внутреннего стандарта, аналитический рефлекс монтмориллонита $06,33$ с $d=0,1496$ нм, внутренний стандарт - корунд) составляет $75\pm 3\%$ масс. На дифрактограммах как неориентированных, так и ориентированных воздушно-сухих препаратов отчетливо наблюдается рефлекс со значением $2,2-2,3$ нм (рис 1А), следующий интенсивный базальный рефлекс имеет значение $d=1,25$ нм. Остальные базальные рефлексы являются широкими, сильно размытыми и не образуют целочисленной серии. Это свидетельствует о смешаннослойной природе описываемого минерала, обусловленной чередованием в его структуре с тенденцией к упорядочению пакетов с различным содержанием слоев воды между силикатными 2:1 – слоями. В пользу такого предположения свидетельствуют дифракционные картины препаратов, насыщенных глицерином и прокаленных при 300°C . В обоих случаях фиксируются строгие целочисленные серии базальных рефлексов, типичные для монтмориллонит-глицеринового комплекса и дегидратированного монтмориллонита (рис 1А).

Бентонитовая глина месторождения Десятый Хутор сложена монтмориллонитом ($74\pm 3\%$ по данным рентгенографического количественного анализа) с примесью 7-10% каолинита. Неглинистые минералы представлены кварцем, полевыми шпатами. Значение первого базального рефлекса в воздушно-сухом состоянии равно $1,32-1,33$ нм. Со стороны малых углов наблюдается слабое размытое плечо со значением примерно $2,1-2,0$ нм, что, как и в предыдущем случае указывает на слабую степень смешаннослойности. После насыщения препаратов глицерином и прокаливании при 300°C на дифрактограммах образуются целочисленные серии базальных рефлексов, типичные для монтмориллонита (рис. 1Б).

Для бентонитоподобной глины Березовского месторождения характерен полиминеральный состав глинистой фракции. Доминирующей фазой является монтмориллонит ($52\pm 3\%$), кроме того, присутствует слюда ($7\pm 2\%$), каолинит ($5\pm 1\%$), хлорит ($2\pm 1\%$). Неглинистые минералы представлены кварцем и плагиоклазом. Первое базальное отражение имеет значение $d_{001}=1,45$ нм. После насыщения глицерином и прокаливании при 300°C на дифрактограммах фиксируются целочисленные серии базальных рефлексов (рис. 1В).

Монтмориллонитовые минералы в глинах всех трех рассматриваемых месторождений – диоктаэдрические, значения параметров b_0 колеблются в пределах $0,902-0,898$. Термоаналитические исследования бентонитовых глин изучаемых месторождений проводились на синхронном термоанализаторе STA 409 PC Luxx (фирма Неч, Германия).

Для этих образцов регистрируются в низкотемпературной области эндотермический эффект дегидратации и в высокотемпературной области – эндотермический эффект дегидроксилизации (рис.2). Сравнительная оценка типа обменного комплекса производится по соотношению величин потери массы в процессе дегидратации при двух разных влажностях воздуха ПМ^{0,92} и ПМ^{0,43}. Такой подход позволяет определить состав катионного комплекса монтмориллонита в бентонитовом сырье методами термического анализа с помощью параметра $K_1 = \text{ПМ}^{0,92}/\text{ПМ}^{0,43}$

Несмотря на кажущуюся однотипность термического поведения изученных бентонитовых глин, детальный анализ конфигурации, интервалов температур и значений потери массы образцами в выделенных интервалах проявляются индивидуальные особенности каждого типа (табл.1, рис.3). Так сопоставление дифференциальных термических (ДТГ) кривых (рис.3), позволяет выявить различие в интервалах дегидроксилизации. Глина Березовского месторождения характеризуется двухэтапной низкотемпературной дегидроксилизацией (интервал $271-413^\circ\text{C}$ и $420-700^\circ\text{C}$). Бентонитовая глина месторождения Десятый Хутор проявляет двухэтапную высокотемпературную дегидроксилизацию (интервал $371-564^\circ\text{C}$ и $564-807^\circ\text{C}$). Бентонитовая глина Тихменевского месторождения отличается тем, что проявляет одноэтапную высокотемпературную дегидроксилизацию (интервал $542-786^\circ\text{C}$).

Дополнительную информацию по кристаллохимическим особенностям монтмориллонита дает метод адсорбционного люминесцентного анализа (АЛА) [4] (табл.2). Метод АЛА, после определения величины обменной емкости (ОЕ) и обменной способности (ОС) глин, позволяет рассчитать среднее число силикатных слоев в единичной микрочастице:

$$N = \text{ОЕ}/\text{ОС},$$

и величину активной поверхности $S_{\text{акт}}$ глиномассы в отношении осмотического набухания и адсорбции:

$$S_{\text{акт}} = \text{ОС}/\text{ОЕ} * 750 \text{ м}^2/\text{г}$$

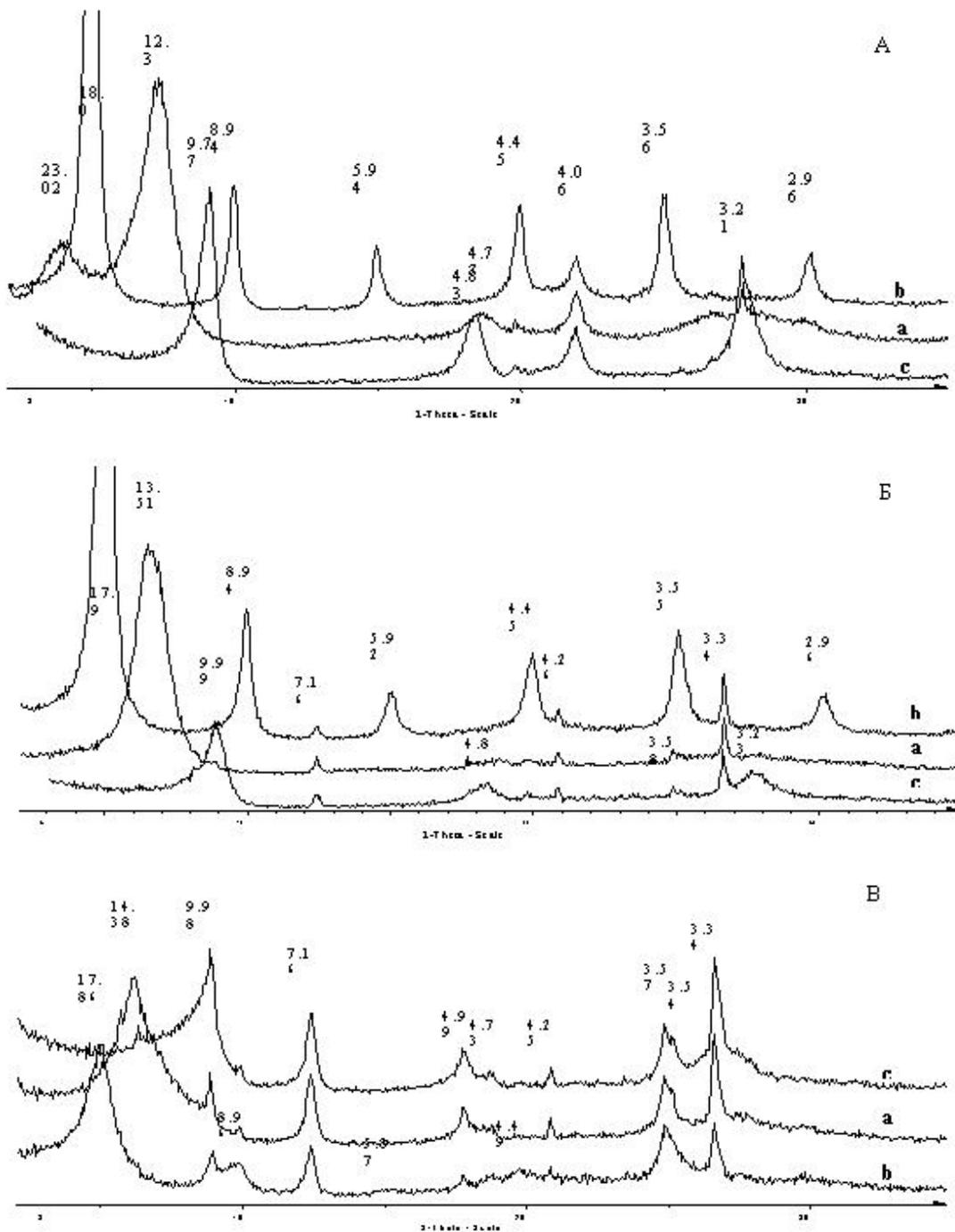


Рис.1. Дифрактории бентонитовых глин:
А – Тихменевского месторождения; Б – месторождения Десятый Хутор; В – Березовского месторождения.
 а – ориентированные в воздушно-сухом состоянии; б – сольватированные глицерином; с – прокаленные при 300°С 1 час.

Таблица 1

Результаты ТГ-ДСК исследований

Месторождение	Потеря массы,%, в интервале температур 30-350°С		Содержание Монтмориллонита, % масс.	K ₁	Тип обменного комплекса	Температурный интервал дегидроксилизации °С	Интегральная потеря массы (30-1000° P/P ₀ =0,43)
	P/P ₀ =0,43	P/P ₀ =0,92					
Березовское	8,83	13,83	41	1,5	Щ-з	384-602	11,30
Десятый Хутор	7,27	12,35	48	1,7	Щ-щ-з	543-778	14,64
Тихменевское	9,87	19,57	75	2,0	Щ	563-757	15,53

Величина обменной емкости (ОЕ) высокая у глины Тихменевского месторождения – 77 мг.экв., число глинистости – более 400 усл.ед., высота всплывающего коагулята достигает 27 мм, обменная способность глины – 57 мг.экв., это указывает на то, что в пробе содержится высокодисперсный монтмориллонит с высокой адсорбционной способностью, имеющий развитую активную поверхность 560 м²/г, при минимальном количестве силикатных слоев (1-2) в единичной матрице глины, разделенных одновалентными обменными катионами.

Бентонитовая глина месторождения Десятый Хутор имеет ОЕ равную 67 мг.экв., число глинистости высокое – 188 усл.ед, высота всплывающего коагулята – 18 мм. Однако ОС у данной глины невысокая – 27мг.экв., всплывающий коагулят отсутствует, наблюдается лишь осевший коагулят высотой 4 мм. Это свидетельствует о том, что при достаточно высокой активной поверхности 330 м²/г, раскрывающейся при обработке глины Na-содержащей солью, строение микрочастиц - тактоидов ограничено двумя-тремя силикатными слоями (N=2-3), межслоевые обменные катионы – смешанного характера (Na,K,Ca, Mg).

Глина Березовского месторождения имеет низкую обменную емкость – 52 мг.экв., число глинистости – 94 усл.ед., высоту всплывающего коагулята – 12 мм, Обменная способность ее равна 13 мг.экв., имеется небольшая осевший коагулят – 3 мм. Это щелочномеленная глина в составе обменных катионов преимущественно ионы Ca²⁺ и Mg²⁺, микрочастицы – многослойные кристаллиты (N>4) с низкой величиной активной поверхности – 190 м²/г. Кроме того такие кристаллиты в глиняном пласте образуют водопрочные микроагрегаты и даже агрегаты.

По данным статической влагоемкости (СВ) глина Тихменевского месторождения при давлении паров P/P₀=0,92, когда происходит завершение формирования мономолекулярного гидратного слоя на всех базальных силикатных поверхностях, поглощает воды больше, чем глины двух других изучаемых месторождений.

Повышенный коэффициент $K = \frac{H_2O(p/p_0 = 0,92)}{H_2O(p/p_0 = 0,43)}$ у глины Тихменевского месторождения так же го-

ворит о явно выраженной микропористости структуры и поглощении микрокапиллярной воды.

Роль воды является очень важной для повышения эффективности механоактивации глинистых частиц. Вода необходима в диспергируемой глине в количестве, достаточном для достижения предельно-гидратированного состояния разбухающих слоев и гидрофилизации новой поверхности, что соответствует влажности, близкой к гигроскопической при относительном давлении паров воды, равном единице.

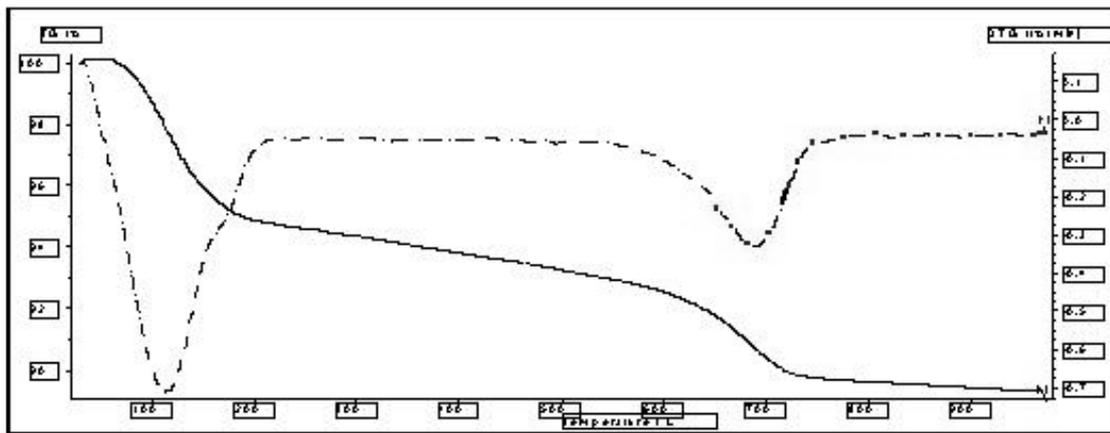
В глинопорошках при наличии достаточной доли коагуляционной фазы в межслоевых промежутках некоторой части микрочастиц формируются гидратно-ионные слои, включающие пространственную сетку третьей формы молекулярносвязанной воды, толщина которой превышает диаметр аквакатиона. Значительная доля этой воды приходится на адсорбционно-связанную, которая при механической активации исполняет роль расклинивающего фактора. Вследствие этого аквакатионы оказываются смещёнными относительно раннее локализованных положений. В результате силы сцепления между силикатными слоями ослабляются, и соответствующие силикатные слои и микрочастицы получают импульс скольжения с повышенной амплитудой колебания на сетке молекул воды третьей формы. Участвуют в колебательном движении и межслоевые катионы. Этот механизм проявляется и в многослойных кристаллитах, благодаря чему, хотя и кратковременно, по крайней мере, у части силикатных слоёв, обнажаются базальные поверхности и находящиеся на них катионы Ca²⁺, которые можно обменять на энергетически более выгодные одновалентные катионы Na⁺.

Таким образом, пространственная сетка из молекул воды третьей формы выполняет ряд важных функций: является перераспределителем кинетической энергии на аквакатионы и силикатные слои, повышает колебательное движение и поверхностное скольжение смежных силикатных слоёв, служит каналом для перемещения катионов и обмена их на одновалентные катионы.

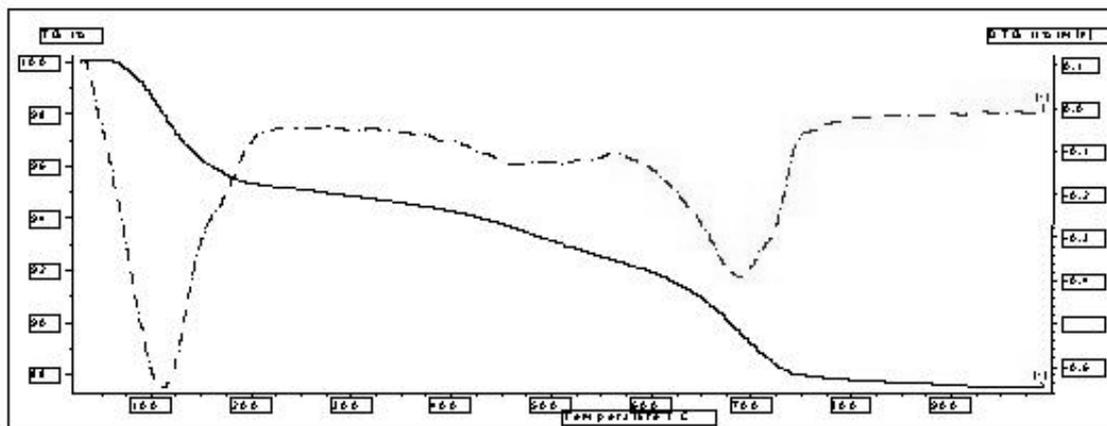
На основе механизма воздействия давления сдвига разработан способ получения эффективных глинопорошков для буровых растворов путем одновременного истирания в вибромельнице смеси глинопорошка, включающего коагуляционную фазу с добавкой карбоната натрия и оксида магния. [5] Для обеспечения оптимальной влажности смеси во время активации, карбонат натрия вводят взбрызгиванием водного раствора в глину, что облегчает и ускоряет активное их взаимодействие и изменение свойств глинистых частиц: ионы Na⁺ замещают обменные ионы Ca²⁺. После помещения такой глины в водный раствор, глинистые частицы переходят в высокодисперсное состояние с максимальной активной поверхностью для связывания воды, что влечет за собой набухание глинистых частиц и рост вязкости глинистого раствора.

При меньшей влажности глины и, особенно, использование воздушно-сухих образцов при измельчении в вибромельнице почти не идет обмен Ca²⁺ на Na⁺. Их взаимодействие идет только после помещения глинопорошка в воду, но механически поглощенные соли в этих условиях слабо взаимодействуют с глинистыми частицами; выход бурового раствора в несколько раз ниже, чем у глинопорошков подвергнутых механоактивации при более высокой влажности. На примере глины Березовского месторождения показана зависимость выхода бурового раствора от влажности, при которой производится механохимическая активация (табл.3).

А



Б



В

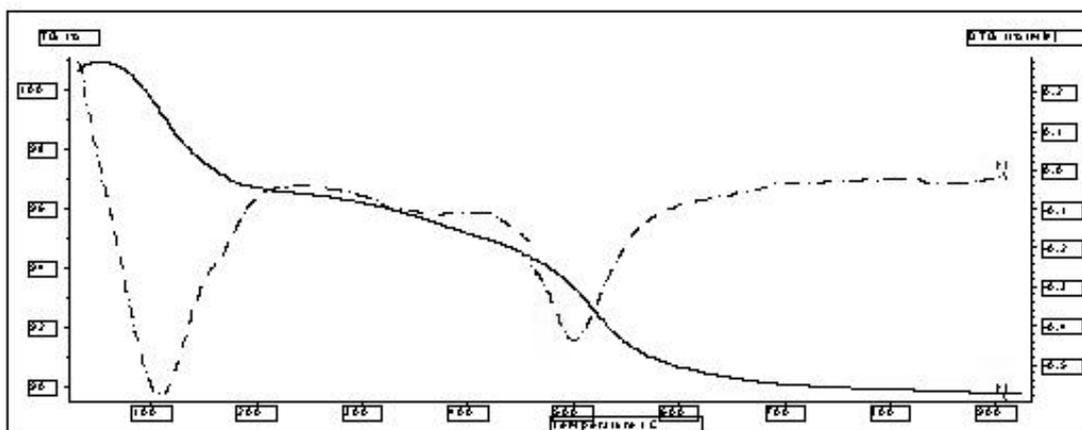


Рис.2. ТГ-ДТГ кривые бентонитов различных кристаллохимических типов:

А – Тихменевское месторождение; Б – месторождение Десятый Хутор; В – Березовское месторождение.

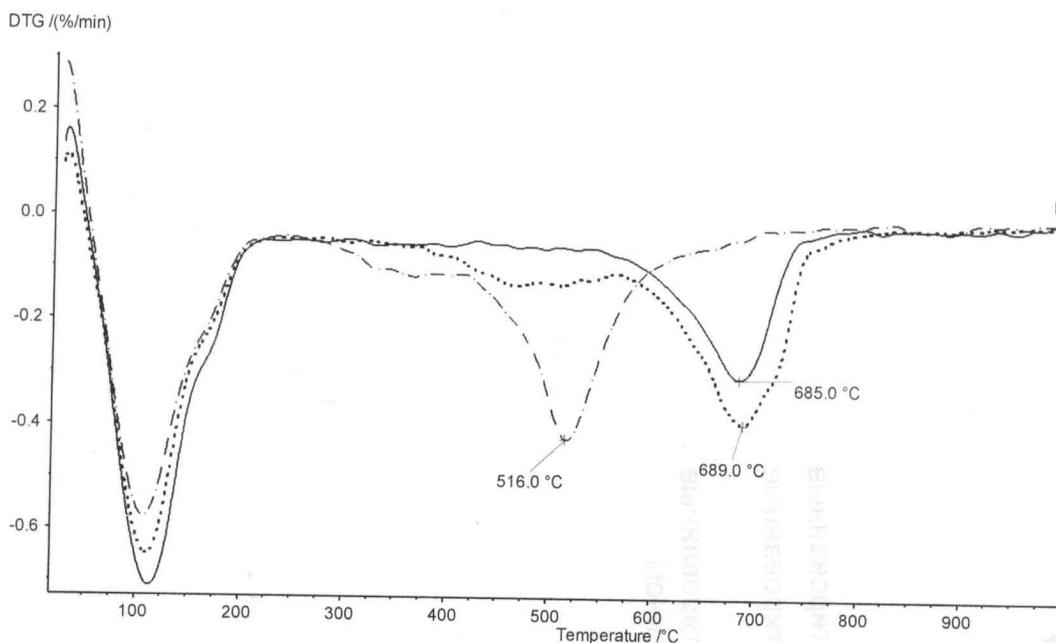


Рис.3. Сопоставление дифференциальных термических (ДТГ) кривых

Таблица 2

Минералого-технологические характеристики глинистого сырья

Место-рождение	АЛЖ							СВ			Активная поверхность $S_{акт}$, м ²	Число силикатных слоев, п, ед.	Коло Идальность, %
	ОЕ, мг-экв	$\chi_{гль}$, усл. ед.	H ₁ , мм	H ₂ , мм	ОС, мг-экв	H ₁ , мм	H ₂ , мм	H ₂ O% при p/p ₀ =0,92	К	МК, %			
Тихменевское	77	425	27	-	57	10	-	24,58	2,28	777	560	1-2	93
Десятый Хутор	67	181	18	-	27	-	4	17,75	1,93	568	330	2-4	41
Березовское	52	94	12	-	13	-	3	18,63	1,85	553	190	>4	12

Таблица 3

Зависимость выхода бурового раствора от влажности глинопорошка в процессе механохимической активации на примере глины Березовского месторождения

Пример	Влажность глинопорошка, %	Выход бурового раствора, м ³ /т
1	7,7	5,0
2	11,0	5,8
3	13,0	14,0
4	15,0	20,0

Одним из важных условий более эффективного модифицирования бентонитов и глин является необходимость наложения на систему глина-модификаторы высоких внешних механических воздействий. Энергонапряженность механических воздействий должна быть достаточна не только для преодоления сил сцепления между глинистыми частицами через прослойки адсорбционно-связанной воды, но и для появления активных центров и закрепления на них адсорбатов, в том числе и воды.

Реакция перевода щелочноземельного бентонита в Na-форму проходит значительно быстрее и эффективнее при наложении на систему глина-модификаторы давления сдвига, например, при измельчении глинопорошков в вибромельницах и дезинтеграторах. Для вибрационных мельниц характерны сжатие и срез (истирание), вследствие чего аморфизации подвергаются преимущественно поверхностные слои частиц. При измельчении в них, вероятнее всего, происходит возникновение пластических деформаций в поверхностных зонах разломов и трещин под действием сдвиговых напряжений. При механоактивации в вибромельнице в твердодисперсной глинистой системе происходит расщепление тактоидов и кристаллитов и адсорбции на вновь образуемой поверхности воды и реагентов. Связь процесса деформации измельчаемого материала с одновременным вводом химических реагентов, являющихся активными гидрофильными стабилизаторами, создает более благоприятные условия для модификации значительно большей поверхности глинистого материала, чем на необработанной в механоактивационном режиме поверхности твердого тела.

Так, при стандартной технологии модифицирования включающей тонкий помол глины совместно с натрий-содержащими солями в шаровых и роliko-маятниковых мельницах технологические параметры значительно ниже, чем у глин, обработанных способом механохимической активации (табл.4).

Таблица 4

Результаты реологических характеристик бентонитов в зависимости от способа модифицирования

Месторождение	Способ модифицирования	Коллоидальность, %	Эффективная вязкость, Па	Выход бурового раствора, м ³ /т
Тихменевское	Стандартный, 4,4%Na ₂ CO ₃	95,0	28,0	12,0
	Механоактивация, 3% Na ₂ CO ₃ , 3% MgO, W=14,6%	100	82,15	31,0
Десятый Хутор	Стандартный, 3% Na ₂ CO ₃	60	11,5	9,7
	Механоактивация, 3% Na ₂ CO ₃ , 3% MgO, W=15,7%	100	81,5	30,0
Березовское	Стандартный, 6% Na ₂ CO ₃	12,5	3,50	6,6
	Механоактивация, 3% Na ₂ CO ₃ , 3% MgO, W=13%	60,0	30,6	14,5

Таким образом, роль высоких внешних механических воздействий на систему глина-модификаторы очевидна, поскольку в результате давления сдвига, сил трения и пластических деформаций, приводящих к разрыву химических связей и образованию дефектов в структуре, происходит более полное и эффективное взаимодействие глины с химическими реагентами.

Физико-химические и структурные изменения зависят от длительности измельчения и определяются кристаллохимической структурой минерала. Исследуемые объекты были подвергнуты механическому истиранию в вибромельнице с различной продолжительностью времени – 3, 5, 10 и 15 минут. Дисперсность и удельная поверхность, определенные на лазерном дифракционном микроанализаторе размеров частиц «Анализетте-22», у исследуемых образцов при продолжительности механоактивации до 10 минут увеличилась, при увеличении времени активации до 15 минут эти показатели начинают снижаться (рис.4).

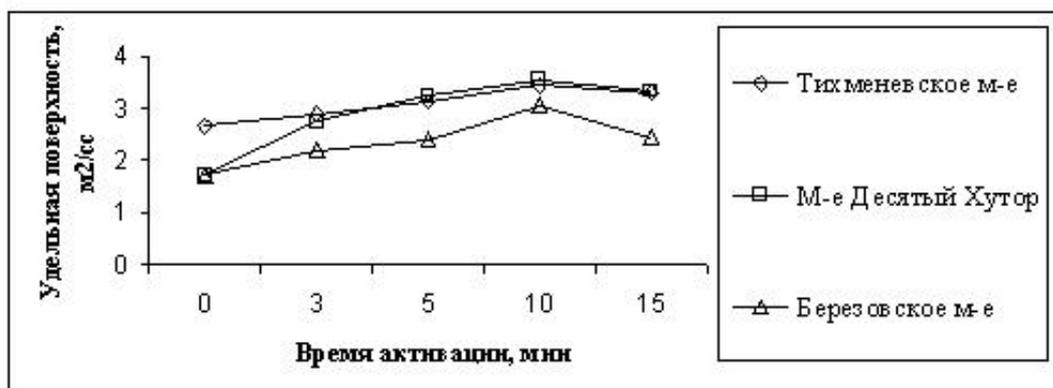


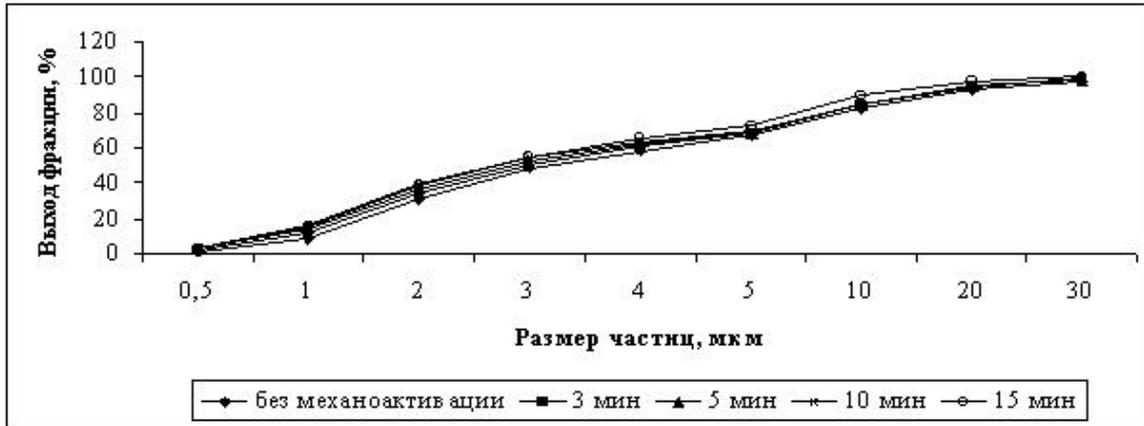
Рис.4. Зависимость удельной поверхности от времени активации

Следует отметить, что исходное глинистое сырье месторождений Березовского и Десятый Хутор относится к среднedisперсному сырью (ФР<10мкм – до 60%), после механоактивации фр<10мкм составляет более 80%, что соответствует высокодисперсному сырью (рис.5 – В, Б). Исходное глинистое сырье Тихменевского месторождения высокодисперсное, фр<10мкм более 90%, поэтому время механического истирания практически не влияет на дисперсность глинистых частиц (рис.5 – А).

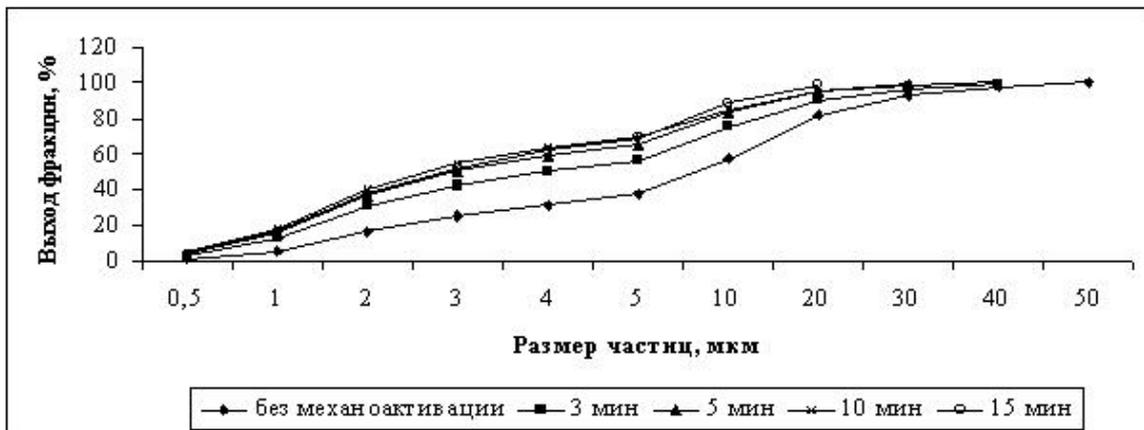
Методом адсорбционного люминесцентного анализа изучено влияние продолжительности механоактивационных процессов на физико-химические свойства природных объектов (табл.5). Глинистое сырье Тихменевского месторождения высокодисперсное, содержание монтмориллонитового компонента 77%, имеет в составе обменного комплекса преимущественно щелочные Na⁺-катионы. Обменная емкость монтмориллонита составляет 82 мг.экв. После механического воздействия продолжительностью до 10 минут величина активной

поверхности глинистых частиц возрастает, увеличивается обменная емкость активированного бентонита до 92 мг.экв, обменная способность до 67 мг.экв., коэффициент К, свидетельствующий об увеличении микропористости структуры возрастает до 2,70. Однако, сырье, имеющее высокие коллоидальные свойства в исходном состоянии и достигающее после 5 минут активации 100% коллоидальности, после 15 минут механического воздействия резко изменяет физико-химические показатели : коллоидальность падает до 72%, обменная способность уменьшается до 62 мг.экв., число глинистости до 140 усл.ед.

А



Б



В

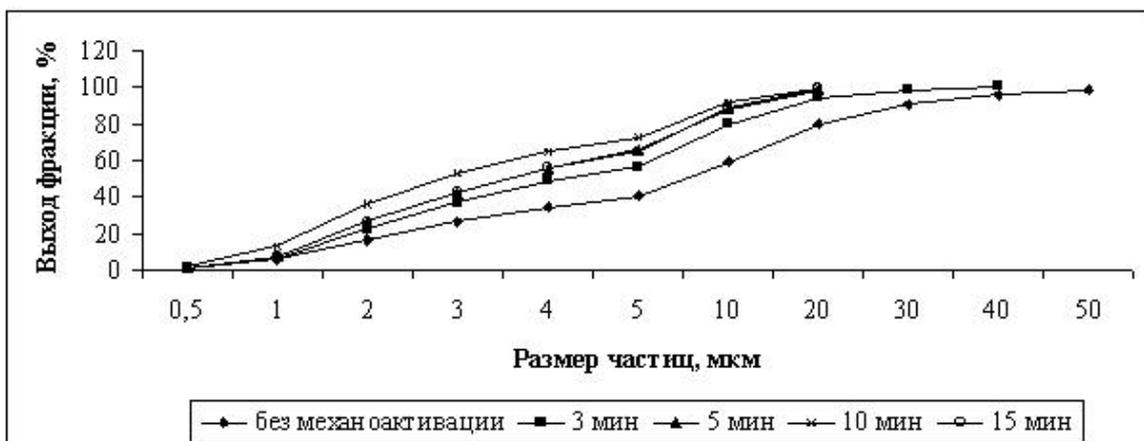


Рис. 5. Зависимость дисперсности глинистых частиц от времени обработки в вибрационной мельнице исходных глин:

А – Тихменевское месторождение; Б – месторождение Десятый Хутор; В – Березовское месторождение

Влияние механоактивации на минералого-технологические параметры бентонитосодержащих пород

Место-рождение	Способ обработки	АЛА								СВ			Коллоидальность, %
		ОЕ, мг.экв	С _{гн}	Н ₁	Н ₂	ОС мг.экв	С _{гн}	Н ₁	Н ₂	p/p=0,43	p/p=0,92	К	
Березовское	Исх.	52	94	12	–	13	4	–	3	10,17	18,63	1,85	12,67
	3 мин акт	52	138	15	5	18	5	–	3	10,36	19,02	1,84	19,00
	5 мин акт	57	111	13	–	18	6	–	4	10,42	19,49	1,87	19,20
	10 мин акт	57	111	15	–	18	6	–	4	10,53	19,75	1,87	19,77
	15 мин акт	57	180	18	5	18	6	–	4	10,96	20,76	1,89	19,80
Десятый Хутор	Исх.	67	181	18	–	23	9	–	4	9,16	17,75	1,93	41,33
	3 мин акт	67	271	27	–	27	27	4	4	8,70	18,88	2,17	58,67
	5 мин акт	72	400	37	–	32	54	8	5	8,85	19,46	2,19	61,33
	10 мин акт	62	250	27	–	27	21	2	5	8,81	19,30	2,19	49,33
	15 мин акт	52	186	20	–	23	9	–	3	8,72	19,11	2,19	29,33
Тихменевское	Исх.	82	332	27	–	57	86	10	–	10,72	24,58	2,28	93,3
	3 мин акт	92	530	35	–	62	186	20	–	9,23	24,3	2,63	100
	5 мин акт	92	540	30	–	67	350	35	–	9,20	24,85	2,70	100
	10 мин акт	87	390	30	–	62	170	18	–	9,20	24,80	2,69	98
	15 мин акт	82	320	26	–	62	130	14	–	9,19	24,79	2,69	72

Эти изменения можно объяснить тем, что при длительной продолжительности истирания возникает локальное точечное увеличение температуры, третья форма воды удаляется, вода первой формы прочно входит в гексагональные углубления кислородной сетки тетраэдрического слоя, смежные силикатные слои подходят друг к другу на достаточно близкое расстояние, происходит агрегация и спаивание глинистых частиц. Таким образом, при механоактивации воздушно-сухих образцов Тихменевского месторождения самым оптимальным является вариант с продолжительностью активации 5 минут. Данные рентгеновского анализа также показывают, что при 15 минутной активации интенсивность первого базального рефлекса уменьшается, что можно объяснить изменением физических свойств образца и, вероятно, частичным переходом в аморфное состояние (рис.6).

Такая же картина наблюдается и у глинистого сырья месторождения Десятый Хутор. При истирании воздушно-сухих образцов в течение 3 и 5 минут у активированных образцов наблюдается увеличение обменной емкости, числа глинистости монтмориллонита, повышается его обменная способность, что свидетельствует о расщеплении тактоидов, и как следствие увеличение активной поверхности и ее гидрофилизации (коллоидальность возросла до 61% после 5 минут активации, тогда как у исходной глины эта величина составляла 41%.) Однако, также как и у образца Тихменевского месторождения, после 15 минут активации такие технологические показатели как обменная емкость, обменная способность и коллоидальность уменьшаются, что вероятнее всего также связано с агрегацией частиц после длительного воздействия на глинистую систему высоких механических напряжений, сил трения и пластических деформаций.

Рентгеновский анализ показывает, что после механического воздействия значение полуширины первого базального рефлекса увеличивается, а величина его интегральной интенсивности начинает снижаться уже после 5 минут активации, что вероятнее всего связано с агрегацией частиц, которые после обработки в механоактивационном режиме теряют гидрофильные свойства и не дают хорошо ориентированных препаратов. (рис.7).

Природное глинистое сырье Березовского месторождения с относительно малым содержанием монтмориллонита 52%, структура которого состоит из многослойных кристаллитов, содержащих межслоевые щелочно-земельные катионы, слабо реагирует на механическое воздействие. Обменная емкость активированного бентонита возрастает до 57 мг.экв., обменная способность практически не изменяется, адсорбционные свойства ММ по количеству воды, адсорбированной при высокой влажности при $P/P_0 = 0,92$ и при влажности, близкой к воздушно-сыхому состоянию при $P/P_0=0,43$ увеличиваются незначительно и, как следствие, гидрофильные свойства глины Березовского месторождения, представленные числом коллоидальности, изменяются от 12,7% для исходного образца до 19,8% для активированного.

Рентгеновский анализ показал, что Березовская бентонитоподобная глина среднedisперсного состава при механическом истирании в вибромельнице претерпевает лишь разрушение по дефектным зонам срастания зерен минералов, что также подтверждается увеличением полуширины первого базального рефлекса. Значение интегральной интенсивности дифракционного рефлекса 001 с увеличением времени активации уменьшается, что, скорее всего, связано с трудностью приготовления хорошо ориентированных препаратов, т.к. глина имеет низкие гидрофильные свойства (рис.8). Для качественного изменения свойств Березовской глины необходимо дополнительно с процессом механоактивации вводить химические реагенты обладающие гидрофильными стабилизирующими свойствами. Так при механоактивации глины Березовского месторождения в присутствии 3%Na₂CO₃ и 3%MgO в течение 5 минут при влажности этой смеси 11%, адсорбционные свойства по воде увеличились $K=2,16$, а коллоидальность возросла до 45%. По данным рентгеновского анализа значение интегральной интенсивности дифференциального рефлекса увеличилась до 1342 (у исходного образца она составляла 1138), полуширина первого базального рефлекса увеличилась до 1,50 (у исходного –

1,28), что свидетельствует о том, что в результате механоактивации глины совместно с химическими реагентами у части силикатных слоев обнажаются базальные поверхности, находящиеся на них межслоевые катионы Ca^{2+} в присутствии солей обмениваются на Na^{+} –катионы, которые притягивают к себе больше молекул воды, что приводит к возрастанию гидрофильной способности глины.

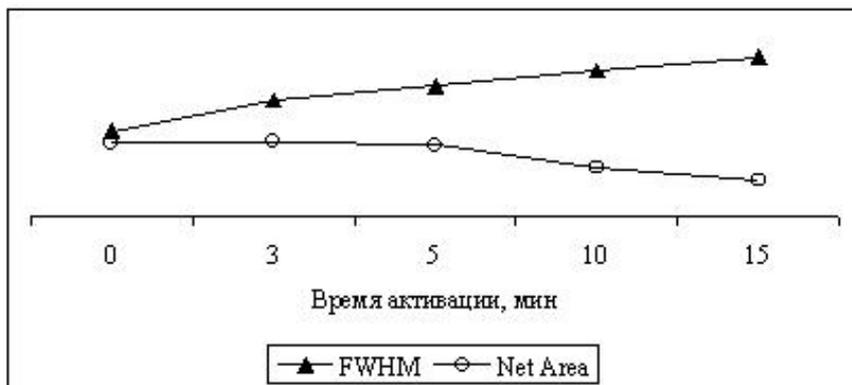


Рис. 6. Зависимость интегральной интенсивности (Net Area) и полуширины дифракционного рефлекса 001 (FWHM) от времени активации для пробы Тихменевского месторождения.

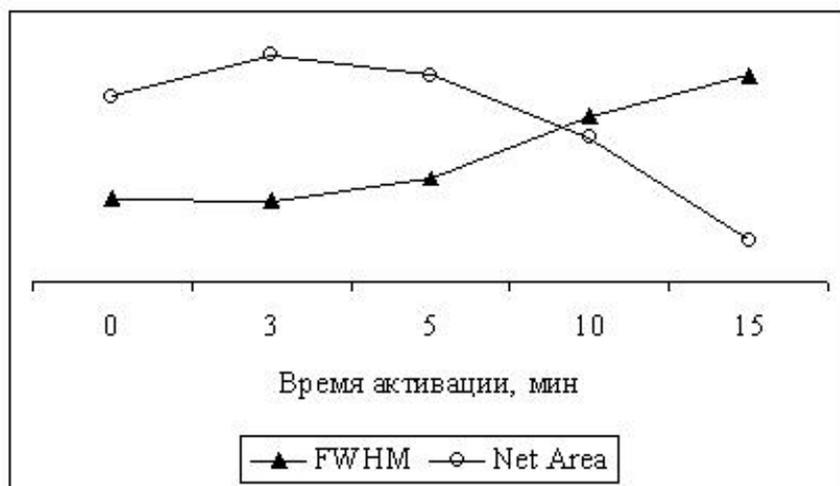


Рис. 7. Зависимость интегральной интенсивности (Net Area) и полуширины дифракционного рефлекса 001 (FWHM) от времени активации для пробы месторождения Десятый Хутор

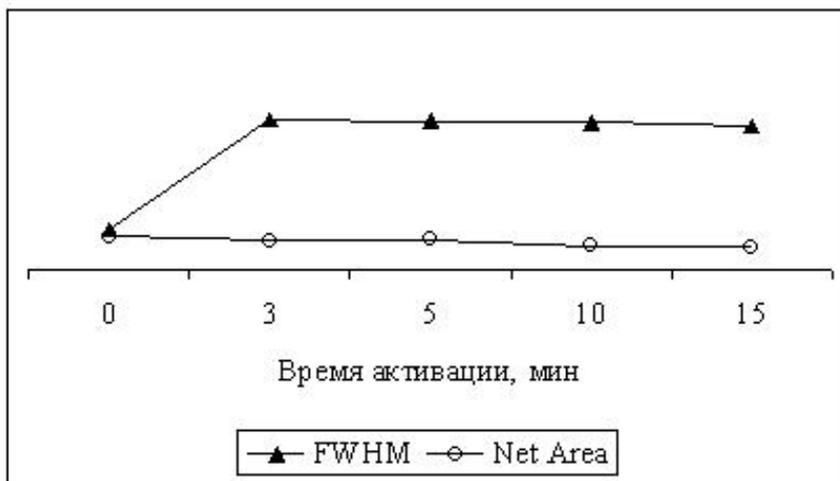


Рис.8. Зависимость интегральной интенсивности (Net Area) и полуширины дифракционного рефлекса 001 (FWHM) от времени активации для пробы Березовского месторождения

На рис.9 показаны изменения физико-химических и реологических показателей в результате механической активации исследуемых глин в присутствии химических реагентов.

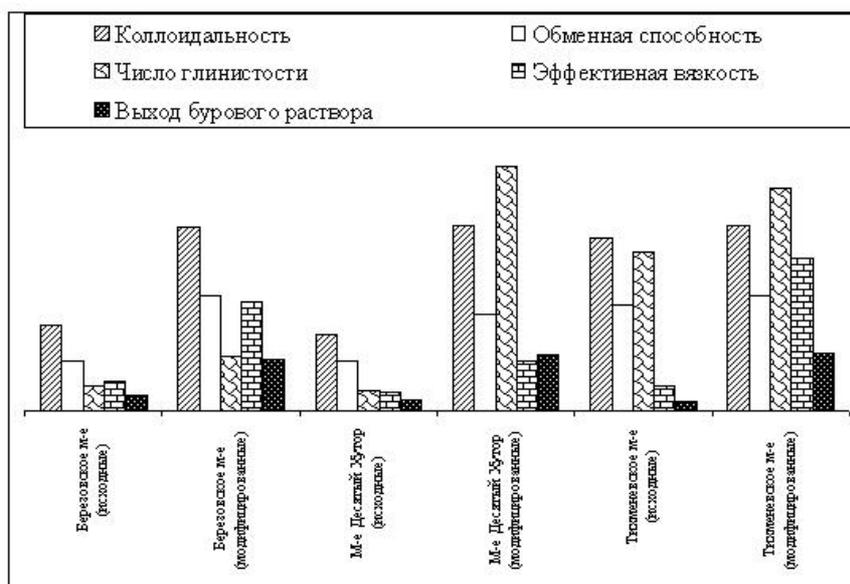


Рис.9. Зависимость физико-химических и реологических показателей от механохимических воздействий

Таким образом, отчетливо наблюдается влияние механоактивационных процессов на физико-химические и технологические свойства бентонитовых глин: величины обменной способности, числа глинистости, коллоидальности и эффективной вязкости возрастают. Выход бурового раствора как основной показатель качества глинопоршка для использования его в промысловых жидкостях, достиг значения более 16 м³/т у всех исследуемых объектов, что свидетельствует о высокой диспергируемости глинистого раствора, а следовательно высоким качестве глинопоршков, приготовленных способом механохимической активации.

Работа выполнена по государственному контракту по ПФО, тема №136 и в рамках договора №312 с Сахалинской ГРЭ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Грим Р.Э. Минералогия и практическое использование глин. М.: Мир, 1967. 512 с.
2. Эйриш М.В., Пермяков Е.Н. Кристаллохимические и структурные особенности монтмориллонита и их влияние на свойства бентонитовых глин // Сборник статей «Бентониты». М.: Наука, 1980. С. 53-58.
3. Молчанов В.И., Юсупов Т.С. Физические и химические свойства тонко-диспергированных минералов. М.: Недра, 1981. 161 с.
4. Лыгина Т.З., Сабитов А.А., Трофимова Ф.А. Бентониты и бентонитоподобные глины. Казань: ФГУП «ЦНИИгеолнеруд», 2005. С. 25-28.
5. Патент РФ №2191794. Способ получения глинопоршка для буровых растворов. Авторы: Эйриш М.В., Трофимова Ф.А., 25.07.2000.

МЕТОДИЧЕСКАЯ СХЕМА ОЦЕНКИ ГЕОЛОГО-ЭКОНОМИЧЕСКОЙ ЗНАЧИМОСТИ ПРОГНОЗНО-ПОИСКОВЫХ ОБЪЕКТОВ КВАРЦЕВОГО СЫРЬЯ

Ю.А. Шатнов, А.В. Турашева

Всероссийский научно-исследовательский институт синтеза минерального сырья
ВНИИСИМС, г. Александров Владимирской обл.; e-mail: geo@vniisims.ru

Геолого-экономическая и стоимостная оценки месторождений твердых полезных ископаемых с 1997 года проводится по единому стандарту, согласно укрупненным технико-экономическим показателям (ВИ-ЭМС, 1997, 2002 г.г.) [3]. Для площадей с подсчитанными прогнозными ресурсами, при отсутствии многих требуемых качественных и затратных параметров, данная методика не всегда применима. В качестве рекомендаций по учету природных особенностей объектов при передаче в недропользование инвестиционно привлекательных участков недр предлагается методическая схема, позволяющая определить геолого-экономическую значимость проявлений кварцевого сырья на ранних стадиях ГРП.