

**НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК АЗЕРБАЙДЖАНА
ИНСТИТУТ ХИМИЧЕСКИХ ПРОБЛЕМ
им. АКАДЕМИКА М.Ф. НАГИЕВА**

*На
правах рукописи*

НАТИГ АХМЕД оглы ШИРИНЗАДЕ

**СТРУКТУРНО- ХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ И
ТЕХНОЛОГИЯ ПЕРЕРАБОТКИ БЕНТОНИТОВ ДАШ-
САЛАХЛИНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ**

Специальность: 2303.01 – *«Неорганическая химия»*

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
доктора философии по технике

БАКУ-2013

Работа выполнена в Институте Химических Проблем им.
Академика М.Ф.Нагиева

Научный руководитель
д. х. н., профессор:

Д.М. Ганбаров

Официальные оппоненты:

чл. корр. НАНА,
д.т.н., профессор:

Ахмедов М.М.

доктор философии по технике,
доцент:

Атаев М.Ш.

Ведущая организация: Институт Нефте-Химических Процессов
им.Ю.Мамедалиева НАН Азербайджана (лаборатория
функциональных олигомеров)

Защита диссертации состоится 27/ 09 2013 г. в ____ час на
заседании Диссертационного Совета Д.01.02.1 при Институте
Химических Проблем им.акад.М.Ф.Нагиева НАН
Азербайджана по адресу: AZ 1143. г. Баку. пр. Гусейн Джавида,
29.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института
Химических Проблем им. Академика М.Ф.Нагиева НАН
Азербайджана

Автореферат разослан2013 г.

Ученый секретарь
Диссертационного Совета,

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Необычайно широкий спектр физико-химических и технических свойств бентонитов, обусловленный минералогическим и химическим составом делает их весьма важным объектом для всестороннего исследования и применения в различных отраслях народного хозяйства.

Весьма перспективным направлением является классификация бентонитов по составу, структурно-химическим особенностям и ряду важных свойств, что определяет конкретную область применения и позволяет предсказать пути и условия их переработки.

Благодаря ряду важных физико-химических, технологических, реологических и др. свойств, бентониты широко применяются в литейном производстве (для изготовления формовочных смесей), металлургической промышленности (при окомковании железорудных концентратов), нефтеперерабатывающей, химической, энергетической, пищевой промышленности (в качестве адсорбентов), сельском хозяйстве (при производстве комбикормов гранулированных удобрений), производстве строительных материалов, медицине, фармакологии и т.д.

Обладание этими свойствами, дает возможность применения бентонитов в тех или иных отраслях народного хозяйства, в основном диктуется это их химическим и минералогическим составом. Этим и вызвана необходимость изучения структурно-химических особенностей бентонитов выбранного месторождения с целью их классификации, а следовательно и определение областей применения.

Для достижения успешного применения этих глин по назначению, необходимо систематическое и тщательное

исследование корреляционной зависимости состав – структура – свойства глинистых минералов и, в целом глин.

Цель и задачи работы. Систематическое структурно-химическое исследование бентонитов Даш-Салахлинского месторождения и основного глинообразующего минерала, их структурно-текстурная классификация и разработка технологии переработки, а также применение этих глин в промышленности.

Для этого поставлены и решены следующие задачи:

1. Изучение фазового и химического состава и текстуры с последующим выделением основных разновидностей бентонитов Даш-Салахлинского месторождения.

2. Термический анализ разновидностей бентонитов из различных участков месторождения и установление характера их дегидратации в зависимости от ассоциации минералов в составе глин.

3. Изучение технологических и реологических свойств бентонитов.

4. Получение огнеупорного керамического материала на основе низкосортного бентонита.

5. Переработка бентонитовых глин из различных участков новым способом активации и разработка соответствующей технологии.

Научная новизна работы. Изучением структурно-текстурных особенностей бентонитовых пород из различных участков данного месторождения выделено пять основных разновидностей, которые отличаются друг от друга не только по цвету, макро-, и текстурными особенностям, но по и минералогическому составу. Установлено, что основным глинообразующим минералом в них является монтмориллонит. Изучен ряд важных технических, технологических и реологических свойств бентонитов и установлена их зависимость от минералогического и химического состава. Сравнительные физико-химические свойства естественных, химически и механически активированных бентонитов

показывают, что активация значительно влияет на эффективную вязкость и набухающую способность глин.

Установлена зависимость между химическим составом, в том числе содержанием и природой катионов, и физико-химическими свойствами (пластичность, набухающая способность, вязкость, прочность, влагоемкость, водопоглощение и т.д.) бентонитов «Даш-Салахлы».

Изучены последовательные стадии процессов дегидратации и поведения бентонитовых глин при нагревании в зависимости от природы и соотношения обменных катионов и ассоциирующих минералов, установлен характер и выяснен механизм этих процессов.

Реализована возможность получения огнеупорных керамических материалов в системе бентонит – серпентинит – доломит на основе низкосортной глины.

Практическая ценность работы. Разработан новый способ активации бентонитов. Показана возможность применения рентгенографического анализа в качестве экспрессного метода анализа для определения степени активации этих же глин.

Изучением зависимости состав – свойства бентонитов реализована возможность их применения в промышленности.

Бентониты были применены в металлургической промышленности для производства железорудных окатышей и литейном производстве для изготовления формовочных смесей.

На основе выбранных составов из системы бентонит – серпентинит – доломит получен огнеупорный керамический материал.

Предложена принципиально новая технологическая схема переработки бентонитов с дополнительным блоком активации.

Положения, выносимые на защиту.

1. Выделение основных разновидностей бентонитов из трех участков месторождения, отличающихся между собой, в

основном структурно-химическими и структурно-текстурными особенностями пород.

1. Установление характера и механизма дегидратации бентонитовых глин в зависимости от минералогической ассоциации в бентонитах.

2. Выявление зависимости физико-химических и технических свойств бентонитов от их химического состава.

3. Технология переработки и способ активации бентонитов, и возможность получения огнеупорных керамических материалов.

4. Применение активированных бентонитов в металлургической промышленности и литейном производстве.

Достоверность работы. Достоверность экспериментальных исследований, на которые опираются научные положения, вынесенные на защиту, основывается на результатах известных физико-химических методов и проведенных подходов. Основными методами исследования фазового и химического состава природных бентонитов и продуктов их структурно-химических, термических превращений являлись рентгенографический, девираграфический, рентгеноспектральный, микроскопический и ИК–спектроскопический.

С целью выявления корреляции между структурно-химическими особенностями и свойствами бентонитов и установление областей их применения были использованы методы изучения технических, технологических и реологических свойств.

Апробация работы и публикации. Основные результаты докладывались и обсуждались на XVII Международной Конференции «Физика прочности и пластичности материалов» (Самара, 2009), III Международной Конференции «Ультрабазит-Базитовые комплексы складочных областей и связанные с ними месторождения» (Екатеринбург, Качканарь, 2009), LI Международной Конференции «Актуальные проблемы прочности» (Харьков, 2011).

Основное содержание диссертации опубликовано в 10 работах.

Объем и структура работы. Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав и основных выводов. Она включает 159 стр. компьютерного текста, содержит 34 рисунков, 18 таблиц и в 148 наименованиях список цитируемой литературы и приложений.

Содержание работы

Во введении дано обосновывание актуальности темы исследования, сформулированы научные положения, которые выносятся на защиту, дана оценка новизны и значимости полученных результатов.

Первая глава диссертации посвящена рассмотрению и обсуждению материалов, касающихся состава, структурных особенностей и свойства бентонитовых глин из различных месторождений мира.

Анализ структурных данных показывают, что кристаллы основного минерала бентонита – монтмориллонита существует в виде нескольких разновидностей по составу и сообщают им различные свойства.

На основании приведенного анализа все бентониты с высоким содержанием монтмориллонита из различных месторождений можно разделить на три группы: бентониты для окомкования и буровых растворов, литейные бентониты и бентониты-адсорбенты.

Во второй главе приводится описание примененных физико-химических методов исследования бентонитов и изучения их свойств.

В третьей главе диссертации исследованы структурно-химические особенности бентонитов Даш-Салахлинского месторождения. Дан краткий анализ месторождения бентонита «Даш-Салахлы» и представлена его геологическая схема

структуры, которая определяет позицию, морфологию и внутреннее строение бентонитовых тел.

По результатам комплексных физико-химических анализов изучены структурно-химические и структурно-текстурные характеристики бентонитов из различных участков данного месторождения, составлена классификация текстур и выделены пять основных их разновидностей:

а) относительно однородные зеленые и желтые бентониты со слабовыраженной туфо-брекчиевой текстурой;

б) грубослоистые, агломератовые, грязно-зеленые бентониты с характерными параллельными, щелевидными тонкими порами в обломках;

в) однородные по составу, тонкослоистые, светло-зеленые бентониты с тонко-зернистой поверхностью на изломе;

г) грубообломочные бентониты с разной ориентацией отдельных обломков;

д) брекчиевые бентониты с биотитом.

Установлено, что они различаются не только составами, свойствами и структурно-химическими, но и структурно-текстурными особенностями пород.

Фазовый-минералогический состав основных разновидностей бентонитов приведен в таблице 1.

Массивные, однородные, зеленые и желтые бентониты со слабо выраженной туфо-брекчиевой текстурой представлены на рис.1. Эта разновидность бентонитов пользуется весьма широким распространением.

Установлено, что в этих бентонитовых глинах содержание основного порообразующего минерала – монтмориллонита составляет 85%, а примесями в них являются кристобалит, кальций и полевой шпат. (табл 1.)

Показано, что отчетливо выраженная зеленая окраска (рис. 1) этих глин связана с резким преобладанием Fe^{2+} по сравнению с Fe^{3+} в составе главного минерала – монтмориллонита.

Таблица 1.

Минералогический состав основных
разновидностей бентонитов

Минерал	Содержание, %				
	1	2	3	4	5
Монтмориллонит	80,0-85	82-88	85-92	75-76	73-75
Смешано- слойный: сметит:иллит	следы	2-3	Следы	-	5-6
Кристобалит	5,5-10	5-8	3-4	6-8	5-6
Кальцит	2-4	1-4	1-2	3-4	3-5
Кварц	3-5	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.
Плагиоклаз	1,5-5	3-6	4-8	4-5	6-8
Гипс	~0,5-1	следы	следы	2-3	Следы
Калиевая слюда (гидрослюда)	Не обн.	Не обн.	Не обн.	6-7	8-10
Гейландит	Не обн.	Не обн.	Не обн.	3-4	5-6
Сумма	100	100	100	100	100

Основными катионами в составах этих бентонитов являются Mg^{2+} , Ca^{2+} , Na^+ , K^+ , Fe^{3+} и Fe^{2+} . Эти –катионы могут изоморфно обмениваться друг с другом. Именно эта способность и катионный состав определяют качество бентонитов. Рентгеноспектральным методом анализа определены содержания основных обменных катионов бентонитов. Результаты анализа приведены в таблице 2.

Как видно из таблицы, сумма обменных катионов меняется в пределах 92-99 мг-экв/100г, что характерно для высококачественных щелочных бентонитов. Отметим, что сумма обменных катионов во многих бентонитах различных месторождений не превышает 60-75 мг-экв/100г сухой породы.

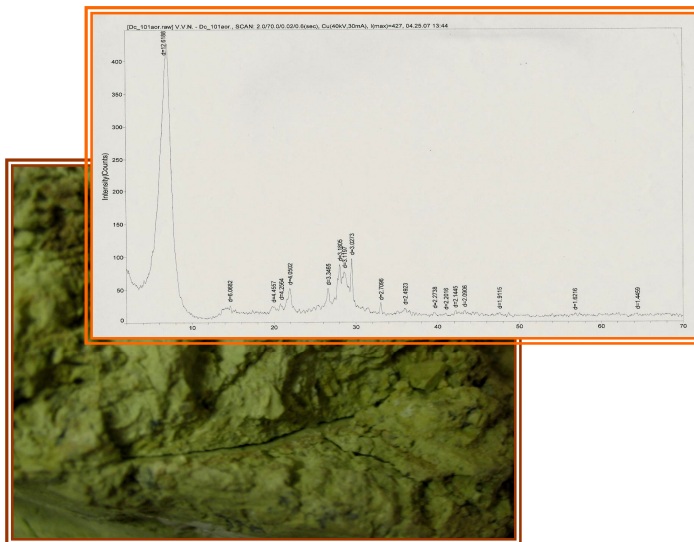


Рис. 1. Однородный зеленый бентонит со слабо выраженной туфо-брекчиевой текстуры. Содержание монтмориллонита – 85%. Примеси: кристобалит, кальцит, полево шпат.

Таблица 2.

Содержание и состав обменных катионов со слабовыраженной туфо-брекчиевой текстурой однородных бентонитов Даш-Салахлинского месторождения

№ пр об.	Содержание обм.катионов, мг-экв/100г			Сумма катионов мг-экв	Коэффициент щелочности, $(Na^+ + K^+) / (Ca^{2+} + Mg^{2+})$
	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺ + K ⁺		
1	24,69	22,74	51,33	98,76	1,08
2	22,93	15,28	54,20	92,41	1,42
3	23,91	22,74	51,33	98,76	1,10
4	22,80	17,15	52,73	92,68	1,32
5	21,90	18,71	53,12	93,73	1,31

Вычисленное значение коэффициента щелочности ($\text{Na}^+ + \text{K}^+$)/($\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$) в исследованных естественных бентонитах Лаш-Салахлинского месторождения колеблется в пределах 1,08-1,42. По определенным данным (табл.2) из 5-ти изученных проб бентонитов три являются щелочными (пробы 2,4,5), а образцы 1 и 3 могут считаться щелочноземельными-щелочными. Последний тип бентонита, обычно характеризуется коэффициентом щелочности около 1. Почти на всех участках данного месторождения обнаружены бентониты брекчиевой текстуры с биотитом. На рис. 2 представлен бентонит брекчиевой текстуры с биотитом и дифрактограмма этой же разновидности.

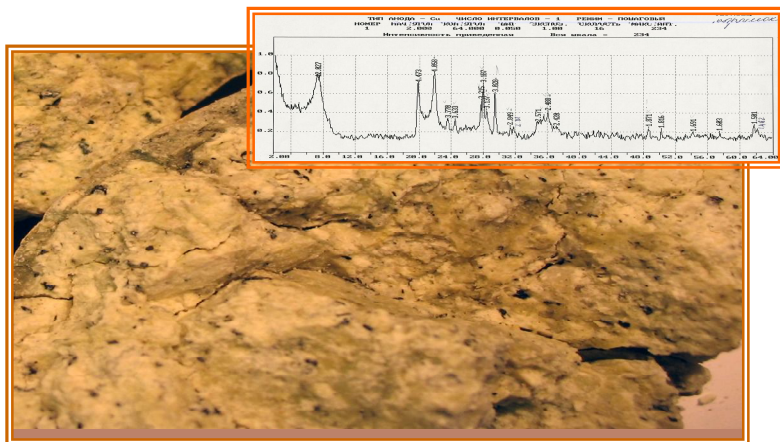


Рис. 2. Бентонит брекчиевой текстуры с биотитом Юго-Восточный карьер. На врезке (вверху, справа) дифрактограмма этого бентонита.

Анализы показывают, что эта разновидность, помимо бентонита, в качестве сопутствующих фаз содержит кристобалит (5-8%), плагиоклаз (4-5%), цеолиты (3-4%) и хорошо ограненные кристаллики карбонатов (4-5%). Повышенное количество MgO этой разновидности объясняется присутствием значительного количества магнезиальной слюды и доломита.

Результаты рентгеноспектрального анализа основных

разновидностей бентонитов
месторождения приведены в табл.3.

Даш-Салахлинского

Таблица 3.

Химический состав основных разновидностей бентонитов
Даш-Салахлинского месторождения

Оксиды	1	2	3	4	5	6	7
SiO ₂	57,7	57,57	58,07	56,48	63,09	63,41	56,41
TiO ₂	1,04	1,03	0,84	0,86	0,49	0,25	0,94
Al ₂ O ₃	13,75	14,02	15,69	16,64	15,13	14,06	15,06
Fe ₂ O ₃	5,36	6,31	6,02	4,80	4,04	2,35	6,98
FeO	0,2	He опр.	He опр.	He опр.	He опр.	He опр.	He опр.
CaO	2,49	3,03	1,56	2,43	1,76	2,99	4,04
MgO	3,13	3,09	3,07	2,67	3,27	2,34	2,88
MnO	0,00	0,15	0,02	0,04	<<	0,09	0,148
Na ₂ O	1,74	1,81	2,31	2,3	2,11	2,45	2,66
K ₂ O	0,24	0,29	1,15	1,17	1,26	0,85	1,99
P ₂ O ₅	0,16	0,25	0,17	0,19	0,13	0,05	0,32
SO ₃	0,65	0,43	0,23	0,21	0,26	0,37	0,09
Ba	0,08	<<	0,02	0,03	<<	0,002	0,03
Cl	0,00	0,04	0,00	-	<<	-	0,007
Sr	He опр.	He опр.	He опр.	He опр.	0,00	0,02	0,03
п.п.п.	13,40	11,88	11,5	11,5	8,37	10	8
Сумма	99,94	99,90	99,05	99,3	99,91	99,22	100

Примечание: 1,2- Массивные, относительно однородные, зеленые и желтые бентониты со слабо выраженной туфо-брекчиевой текстурой, 3- бентониты агломератовой текстуры с отчетливо выраженными реликтами крупных обломков, 4- однородные по составу, тонко-слоистые, светло-зеленые бентониты с характерной зернистой поверхностью на изломе, 5,6- бентониты брекчиевой текстуры с биотитом, 7-слоистый зеленый бентонит с прослоями гидрослюдистого материала темно-зеленой окраски.

По структурным особенностям бентониты разделяют на две основные группы: диоктоэдрические и триоктоэдрические. Бентониты, состоящие из минералов группы монтмориллонита, характеризуются диоктоэдрическим строением. Для них характерны пакеты из слоев, простирающихся в направлениях «а» и «б». Толщина пакетов равна $6,5A^{\circ}$, но вследствие внутрикристаллического набухания расстояние между слоями расширяется в направлении «с». В результате активации бентонитов «Даш-Салахлы» расстояние между слоями значительно расширяется в этом направлении и толщина пакета доведена до $\sim 20A^{\circ}$, что характерно для высококачественных щелочных бентонитов.

Учитывая, что термоустойчивость является важной характеристикой бентонита, изучен процесс термолита глины Даш-Салахлинского месторождения. Проведенные исследования позволили внести некоторые изменения в представления о поведении бентонитов при нагревании и уточнить отдельные детали последовательных процессов дегидратации в зависимости от природы соотношения обменных катионов и ассоциирующих минералов.

В отличие от известных схем дегидратации, полученные нами данные свидетельствуют о существенном расширении температурного интервала регидратации. Это означает, что некоторые разновидности бентонита способны поглощать молекулы H_2O даже после существенной деформации структуры глины, т.е. при температуре $550^{\circ}C$.

По минеральным составам бентонитов из различных участков указанного месторождения выделены три типа термических кривых, характеризующих следующие ассоциации минералов: 1) ассоциация монтмориллонит + термически инертные минералы (кварц + кристобалит + плагиоклаз); 2) монтмориллонит + кальцит + доломит; 3) монтмориллонит + цеолиты.

1) Первый тип кривых (рис.3;а) является наиболее распространенным. Для кривых этого типа характерно относительно простая их конфигурация. Появление четкого эндотермического эффекта при 573°C , по-видимому, связано с полиморфным превращением минералов SiO_2 , которые образуются на стадии разложения вулканического стекла и превращения его в бентонит.

2). Второй тип термического поведения бентонитов Даш-Салахлинского месторождения встречается в разновидностях, содержащих карбонаты. В них наиболее часто встречается доломит $\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$, о присутствии которого свидетельствует слабый двоянный эндотермический эффект в температурных интервалах $710-770^{\circ}\text{C}$ и $810-960^{\circ}\text{C}$ (рис.3;б).

3). Довольно обширную группу образуют цеолитсодержащие бентониты Даш-Салахлинского месторождения. Определенные типы этих цеолитов, котолрые являются морденитом и клиноптилолитом. Однако на кривых ДТА и ДТТ не выявлены отдельные соответствующие эндотермические эффекты, характерные для дегидратации этих типов цеолитов. Дериватограммы цеолитсодержащих бентонитов данного месторождения представлены на рис.3;в

Отсутствие эндотермических эффектов морденита ($25-300^{\circ}\text{C}$) и клиноптилолита ($125-300^{\circ}\text{C}$), по-видимому, связано с перекрыванием эффектов дегидратации цеолитов соответствующими эффектами монтмориллонита.

Анализ кривых дегидратации всех трех типов (рис. 3;а,б,в) ассоциаций бентонитов Даш-Салахлинского месторождения и других монтмориллонитовых глин позволил выделить два основных этапа дегидратации. Первый этап охватывает температурный интервал $50-250^{\circ}\text{C}$ дегидратации, а второй – процесса дегидратации ($450-850^{\circ}\text{C}$) связан с выделением структурной воды и гидроксида в октаэдрических слоях, которые образуют $\text{MO}_4(\text{OH})_2$ группы.

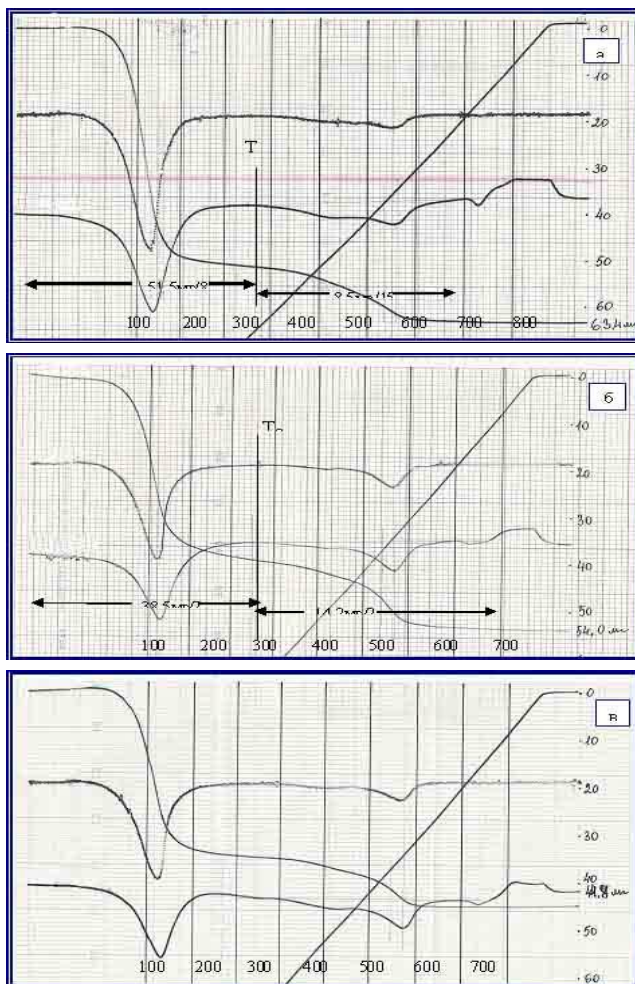


Рис.5. Дериватограммы бентонитов трех типов ассоциаций:
 а -первый тип: монтмориллонит+кварц+ кристобалит +
 плагиоклаз; б – второй тип: монтмориллониткальцит+ доломит;
 в –третий тип: монтмориллонит+цеолиты.

IV глава посвящена изучению технических, технологических и реологических свойств бентонитов. Следует подчеркнуть, что применение бентонитов в литейном

производстве, для окомкования железорудных концентратов, в бурении и промышленности строительных материалов и в других отраслях народного хозяйства непосредственно связаны именно этими свойствами. Все эти области применения бентонитов зависят от их следующих важных свойств: влагоемкость, эффективная вязкость, набухаемость, теплостойкость, коллоидальность, предел прочности при сжатии и в зоне конденсации, водопоглощения и т.д. А эти свойства характеризуются химическими и фазовыми составами бентонитов. Учитывая изменения состава бентонитов по участкам, изучены пробы из различных участков месторождения. Для одного из них приводятся некоторые технические свойства в табл 4.

Из сравнения физико-химических свойств естественных и механически активизированных проб бентонитовых глин видно, что механическая активация проб значительно влияет, в основном, на эффективную вязкость и индекс набухания глин. Наряду с этими свойствами для производства окатышей имеют важные значения коллоидальность и теплостойкость. Из сравнения этих свойств бентонитов Даш-Салахлинского месторождения с бентонитами самых известных месторождений (табл.5) четко видно, что бентониты изученного месторождения являются высокоэффективным связующим материалом для окомкования.

Технологические свойства бентонитов изучены, в основном, для установления возможности применения их в литейном производстве в качестве формовочных смесей.

Показано, что с повышением содержания монтмориллонита связующая способность бентонитов увеличивается. Так как, бентонит «Даш-Салахлы» при содержании главного минерала около 85% имеет прочность $1,0 \text{ кгс/см}^2$ и занимает особое место среди бентонитов известных месторождений.

Таблица 4.

Некоторые технические свойства щелочных бентонитов Даш-Салахлинского месторождения из Южного участка

№ проб	Южный					
	Комовой			Мех. акт.		
	Влаго-емкость	Эффек. вязкость	Индекс набухания	Влаго-емкость	Эффек. вязкость	Индекс набухания
	W, %	мПа*с	Мл/2гр	W, %	мПа*с	Мл/2гр
1	28,68	30	26,32	26,88	35,25	29,23
2	22,48	33,25	27,1	22,02	44	29,61
3	25,76	26,5	25,69	24,78	32,25	28,55
4	27,16	45,25	27,25	24,76	57,5	31,8

Подобная зависимость установлена и между содержанием монтмориллонита и прочностью на разрыв в зоне конденсации влаги, что имеет важное значение в литейной промышленности.

Изучение реологических свойств бентонитов «Даш-Салахлы» связано с приготовлением буровых растворов. Определенные некоторые структурно-реологические и фильтрационные свойства суспензии глинопорошков из Юго-Восточного участка данного месторождения показали, что эти глины полностью отвечают требованиям, предъявляемым к глинопорошкам для бурения, о чем свидетельствуют, данные, приведенные в табл. 6.

В V главе диссертации приводятся результаты по переработке бентонитов Даш-Салахлинского месторождения. Несмотря на то, что по качеству бентониты этого месторождения занимают второе место среди мировых

месторождений, большие запасы имеют и низкокачественные бентониты в этом же месторождении. Поэтому наряду с другими, проводили и лабораторные исследования по активации этих глин.

Таблица 5

Свойства бентонитов из различных месторождений,
используемых для производства окатышей

Свойства бентонитов	Единица	Месторождения				
		Даш-Салахлы	Милос	Черногорское	Зырянское	Никольское
Индекс набухания	Количественное соотн.	>28	>20-30	26	26	8
Содержание монтмориллонита	вес, %	>80	>80	70	60-65	50-60
Коллоидальность	%	99	99	70	68	60
Термостойкость	Относительные единицы	08-09	0,9-1,0	0,8-0,85	0,6-0,7	0,4-0,5

Отметим, что для улучшения качеств бентонитов применяются различные методы активации. В настоящее время самым распространенным способом считается активация содой.

Таблица 6

Структурно-реологические и фильтрационные свойства
суспензии из глинопорошков Даш-Салахлинского
месторождения

Показатели	Единица измерения	Глинопорошки из Даш-Салахлинского месторождения
Выход раствора	$1 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{кг}$	2,0
Плотность раствора	$1 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$	1,30
Содержание твердой фазы	%	35,6
Пластическая вязкость	сПэ	10,5
Водоотдача	$1 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3$	12
Эффективная вязкость	сПэ	38,8
Пластичность	Па/сПэ	1,1
Динамическое напряжение сдвига	Па	25

Помимо этого, нами предложен новый способ активации бентонитов, на который получен патент АР. Сущность этого способа заключается получения бентонита с высокой катионной способностью. При этом в качестве активатора выбраны растворы хлористого натрия. Результаты показывают, что при обработке катионы Ca^{2+} и Mg^{2+} в составе бентонита обмениваются на катионы Na^+ ($\text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}$) $\rightarrow 2\text{Na}^+$. Определены количество обменных катионов в естественных и активированных образцах бентонита, которые приведены в табл.7. Как видно из этой таблицы, все активированные по предложенному способу глины характеризуются высоким содержанием катионов Na^+ , что значительно влияет на набухаемость – гидратированность бентонитов, которая должна отражаться на межслоевых расстояниях в структурах глинистых минералов.

Таблица 7.

Количество обменных катионов в естественных и активированных образцах бентонита (мг·экв/100 г)

Катионы	Неактивированные образцы			Активированные образцы		
	1	2	3	1	2	3
Ca ²⁺	22,5	27,77	28,24	2,74	3,33	3,75
Mg ²⁺	18,78	15,10	20,21	7,51	6,04	6,88
Na ⁺	34,53	38,75	36,13	118,85	121,10	119,12
K ⁺	10,01	12,57	11,48	5,01	6,32	5,83
Сумма	85,57	94,59	96,06	134,11	136,11	135,58

Поэтому были сняты дифрактограммы и дериватограммы активированных в различных условиях бентонитов.

Кривые DTA (1-5) и ТГ (1'-5') дериватограммы (рис. 4) активированных бентонитов ярко отражают степень гидратированности в зависимости от условий обработки раствором активатора – NaCl. Гидратированность в свою очередь существенно влияет на межплоскостные расстояния (d , A°) главного минерала – монтмориллонита.

Установлена зависимость между содержаниями обменных катионов и воды в бентонитах. На основании установленной зависимости предложен и применен новый рентгенографический метод определения степени активации.

Сочетанием рентгенофазного дериватографического и рентгеноспектрального анализов обнаружена зависимость межплоскостного расстояния (d , A°) базальной линии с индексом (001) от содержание воды в бентонитах.

Построены зависимость между этими расстояниями линии (d , A°) и содержаниями воды в этих же бентонитах. Она представлена на 9, которая носит прямолинейный характер. Как видно из нее при максимальном содержании H₂O, равным 20%, базальная дифракционная линия смешается до значения $d=14,45 A^\circ$.

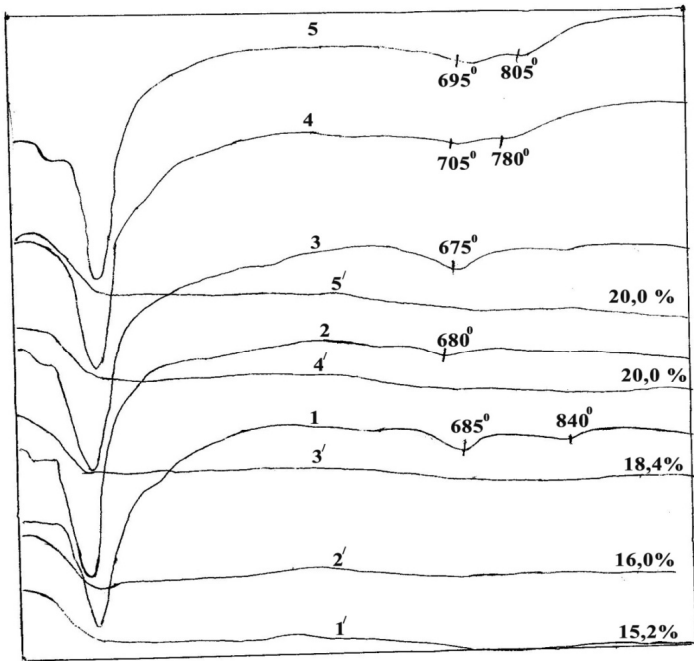


Рис.4. Кривые ДТА (1-5) и ТГ (1' - 5') бентонитов Даш-Салахлинского месторождения: 1, 1'- исходный необработанный бентонит; 2, 2' – бентонит, обработанный содой в течение 3 сут; 3, 3' – бентонит, обработанный 10%-ным NaCl в течение 3 сут; 4, 4' – бентонит, обработанный 10%-ным NaCl в течение 3 час; 5, 5' – бентонит, обработанный 10%-ным NaCl в течение 1 сут.

На основе малоактивного щелочно-зеленого низкосортного бентонита Даш-Салахлинского месторождения с добавлением определенного количества доломита (3-5%) и серпентина (10-30%) получен огнеупорный керамический материал и предложена принципиальная технологическая схема этого процесса. В керамическом материале обнаружены муллит – $Al_6Si_2O_{13}$, β -кристобаллит – SiO_2 и шпинель - $MgAl_2O_4$.

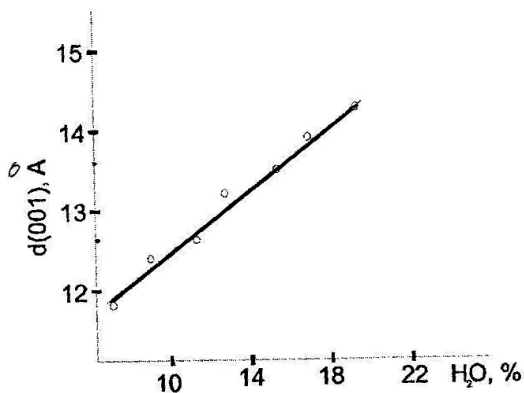


Рис.5. Зависимость межплоскостного расстояния ($d, \text{Å}$) линии с индексом (001) от степени гидратации бентонитов

Проанализированы существующие схемы переработки сырья и пришли к выводу, что для достижения важных практических целей комплекс переработки бентонитовых глин должен состоять из трех последовательных блоков:

- 1) блок первичной переработки
- 2) блок активации бентонита
- 3) блок сушки и тонкого помола

Технологическая схема переработки бентонита с активацией представлена на рис. 6.

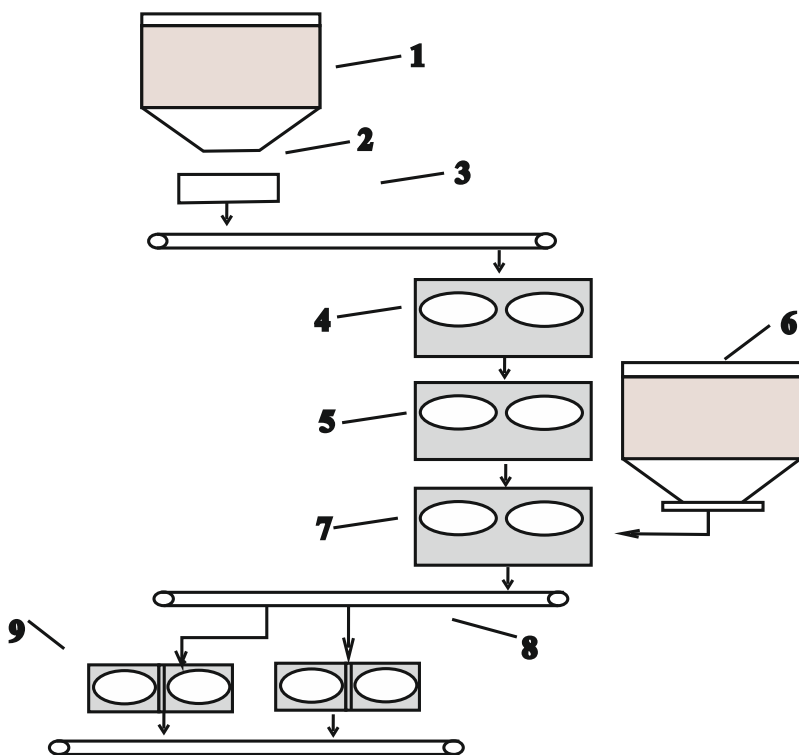


Рис.6. Технологическая схема переработки бентонита с блоком активации: 1- приемный бункер, 2-пластинчатый питатель, 3 - ленточный конвейер, 4,5 -двухвалковые зубчатые дробилки, 6-бункер активатора, 7-двухвалковый смеситель, 8-второй смеситель, 9 - дырчатые вальцы,

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Систематическое экспериментальное исследование, изложенное в настоящей диссертационной работе, изучение структурно-химической и структурно-текстурной особенностей выделенных разновидностей бентонитов на различных участках, термического поведения, типа и характера дегидратации, выявленные корреляционные зависимости между составом и

свойствами, поиск и уточнение основных способов активации послужили основой для классификации состава, структуры, свойств и выявления некоторых важных технических, технологических и реологических свойств и, наконец, для обоснования рациональных областей применения бентонитовых глин «Даш-Салахлы» в различных отраслях промышленности.

Установленные научно-практические результаты по изучению этих бентонитов сформулированы в следующих выводах, выносимых на обсуждение и защиту.

1. Структурно-химическим исследованием изучены фазовый и химический состав бентонитов из различных участков (Центральный, Южный и Северный) месторождения.

Составлена их классификация и выделены пять основных разновидностей по структурно-текстурным особенностям и дана их минералогическая характеристика.

Установлено, что основным порообразующим минералом во всех выделенных разновидностях бентонитов является монтмориллонит, а сопутствующими кристобалит, кальцит, доломит, гидрослюда и цеолиты.

2. Сочетанием рентгенографического и дериватографического анализов изучены и уточнены отдельные стадии последовательных термических процессов дегидратации и превращения бентонитов в зависимости от природы и соотношения обменных катионов и ассоциирующих минералов в них. Эти исследования позволили внести некоторые изменения в представления о термическом поведении глинистых минералов и установить характер дегидратации их, который проявляет себя в трех типах: при наличии кварца (I тип), карбонатов (II тип) и цеолитов (III тип) в составах глин.

3. Изучением фазово-минералогического и химического состава и некоторых технических, технологических и реологических свойств бентонитов из различных участков месторождения «Даш-Салахлы» установлена корреляционная

зависимость между их составом и свойствами. Показано, что активность этих бентонитов определяется содержанием щелочных катионов и минерала монтмориллонита в них.

4. Определены основные технические (влагоемкость – $\sim 22\div 33\%$, эффективная вязкость – $\sim 30\div 70$ сПэ, индекс набухания – $\sim 26-37$), технологические (предел прочности при сжатии – $\sim 1,00\div 1,20$ кгс/см², термическая устойчивость – $\sim 0,8\div 0,9\%$) и реологические (плотность раствора – $2\cdot 10^{-3}$ м³/кг, содержание твердой фазы – $35-36\%$, пластическая вязкость – $10-11$ сПэ, водоотдача – $12\cdot 10^{-6}$ м³, пластичность – 1 Па/сПэ, динамическое напряжение сдвига – 25 Па) характеристики естественных и активированных бентонитов из различных участков Даш-Салахлинского месторождения и обоснованы критерии их пригодности в изготовлении формовочных смесей в литейном производстве, при окомковании железорудных концентратов в металлургической промышленности и в бурении – в приготовлении суспензий глинопорошков. При получении последнего установлена зависимость дисперсности, размеров частиц, пластичности и т.д. от минералогического состава бентонитов.

5. Предложен новый способ активации щелочно-земельных бентонитов «Даш-Салахлы», который основывается на ионообменном модифицировании раствором NaCl выбранной оптимальной концентрации ($c=8-10\%$), на который был получен патент Азербайджанской Республики. На основании этого способа предложен новый блок активации бентонитов в действующей технологии первичной переработки на предприятия ОАО «Даш-Салахлы».

6. Учитывая набухающую способность бентонитов, построена зависимость между значениями базальной дифракционной рентгеновской линии и степенью активности проб. Следовательно, рентгенографический анализ предложен и применен в качестве экспрессного метода для определения степени активации щелочноземельных бентонитов.

7. На основе щелочноземельного (низкосортного) бентонита в присутствии серпентинита и доломита получены огнеупорные керамические материалы с термической устойчивостью от 1653 до 1833 К.

8. Механически активированные и переработанные с содой бентониты Даш-Салахлинского месторождения были применены в металлургической промышленности для окомкования железорудных концентратов и литейном производстве для изготовления формовочных смесей.

Основные положения диссертации опубликованы в следующих работах:

1. Ширинзаде Н.А., Ганбаров Д.М., Наседкин В.В. Структурно-химические исследования разновидностей бентонитов Даш-Салахлинского месторождения. Журнал «Химические проблемы». Баку, 2008, №4, С.686-690
2. Ширинзаде Н.А., Ганбаров Д.М., Ширинзаде И.Н. Кристаллохимические особенности смектитовых глин и их дегидратация. Азербайджанский Химический журнал. Баку. 2009. №1. С.131-134.
3. Ширинзаде Н.А., Ганбаров Д.М., Ширинзаде И.Н. Получения и свойства керамику из бентонита с добавкой доломита. XVII Межд.конф. «Физика прочности и пластичности материалов». Сборник тезисов. Самара, 2009, С.314.
4. Ширинзаде Н.А., Ганбаров Д.М. Огнеупорные керамические материалы на основе бентонита и доломита. «Естественные и технические науки» №3, 2009, С.350-355.
5. Ширинзаде Н.А., Ганбаров Д.М., Ахвердиева Т.А. Влияние добавки бентонитовой глины на физико-

механические свойства щелочно-минеральных вяжущих и бетонов. “Техника и технология” jurnalı, Москва. №5, 2009, С. 46-49.

6. Ширинзаде Н.А., Ганбаров Д.М., Алиева Г.М., Мамедова Г.А., Абдуллаев З.Б. Превращение антигорита в метастабильное состояние. «Ультразабит-Базитовые Комплексы складочных областей и связанные с ними месторождения» Материалы III междунар.конференции. Екатеринбург. 2009. С.127-129.
7. Ширинзаде Н.А., Ганбаров Д.М., Ширинзаде И.Н. Технология первичной переработки и активации бентонитовых глин Даш-Салахлинской месторождений. Ученые записки АзАСУ. 2010, №1. С.
8. Ширинзаде Н.А., Ганбаров Д.М., Ахмедов А., Ширинзаде И.Н. Некоторые технические свойства бентонитовых глин Даш-Салахлинского месторождения. Техника и технология силикатов. Москва. 2010, №1. С.23-25.
9. Ширинзаде Н.А., Алиева С.Б., Ганбаров Д.М. Структурно—химические исследования керамики на основе природных материалов. 51-й международной конференции «Актуальные проблемы прочности», Харьков, 2011, С.161.
10. Patent № İ 2012 0071, Bentonit gilinini aktivləşmə usulu . “Sənaye mülkiyyəti” rəsmi bülleteni, №1, 2012.

Şirinzadə Natiq Əhməd oğlu
“Daş-Salahlı yatağı bentonitlərinin quruluş-kimyəvi
xüsusiyyətləri və emal texnologiyası”
02.00.01 – qeyri-üzvi kimya

X Ü L A S Ə

Dissertasiya işi Daş-Salahlı bentonit gillərinin quruluş-kimyəvi, quruluş-tekstur xüsusiyyətlərinin öyrənilməsinə, təsnifatına və onların tətbiq imkanlarının praktiki olaraq reallaşdırılmasına həsr edilmişdir.

Rentgenoqrafik, derivatoqrafik və rentgenospektral analiz üsullarının köməyi ilə yatağın müxtəlif sahələrindən götürülmüş nümunələrin faza və kimyəvi tərkibləri öyrənilmiş, təsnifata ayrılaraq onların beş şəkildəyişməsi müəyyən edilmişdir. Göstərilmişdir ki, bu şəkildəyişmələrdə əsas süxur əmələgətirən mineral montmorillonitdir. Bu süxurlarda həmçinin kristobalit, kalsit, dolomit, hidroslyuda və seolit kimi fazalar da aşkar edilmişdir.

Bentonit gillərinin dehidratlaşma və termiki çevrilmə prosesləri tədqiq edilmiş və gillərdə assosiasiya olunmuş mineralların təbiətindən asılı olaraq termiki çevrilmə proseslərinin mexanizmi və dehidratlaşmanın xarakteri aydınlaşdırılmışdır.

Bentonit gillərinin bir sıra texniki, texnoloji və reoloji xassələri öyrənilmiş, bu xassələrlə onların kimyəvi tərkibləri arasında asılılıqlar müəyyən edilmişdir. Gillərin aktivliklərinin, əsasən onların qələvi kationlarının və montmorillonit mineralının miqdarı ilə bağlılığı göstərilmişdir.

Bentonitlərin aktivliklərini yüksəltmək üçün yeni üsul təklif olunmuş və bir texnoloji element olaraq gillərin ümumi emal texnologiyasına daxil edilməsi məqsədəuyğun hesab edilmişdir. Bentonit-serpentin-dolomit sistemində odadavamlı keramik material alınmış və prosesin texnoloji sxemi verilmişdir.

Emal olunmuş bentonit gilləri metallurgiya sənayesində tətbiq olunmuş, müvafiq aktlar işə əlavə edilmişdir.

Shirinzadeh Natig Ahmed
"Structure and chemical properties and processing technology of
bentonites in Dash-Salahli deposit"
02.00.01- inorganic chemistry

SUMMARY

The thesis focuses on study of structure – chemical, texture properties of bentonites, classification and practically realization of their application opportunities.

With the help of radiographic, derivatographic and x-ray analysis, phase and chemical composition of the samples taken from different areas of deposit have been studied and their five appearance changes have been defined. It was indicated that the main rock mineral in these appearance changes was montmorillonite. The phases as cristobalite, calcite, dolomite, hydromica and ceolit were also found out.

Dehydrolisation and thermal conversion processes of bentonites have been investigated and mechanism and thermal conversion process mechanism according to the nature of minerals associated in bentonites and character of dehydrolisation have been explained.

Some technical, technological and rheological properties of bentonites have been studied and dependence between these properties and their chemical compositions has been determined. Activities of bentonites, especially their relatedness with amount of alkali cations and montmorillonite mineral have been indicated.

A new method for increasing bentonite activities has been offered and considered advisable to include it to the general processing technology of bentonites as a technological element. Refractory ceramic material has been obtained in bentonite-serpentine-dolomite system and the technological scheme of the process has been given. Processed bentonites have been used in metallurgical industry and the relevant documents have been attached to the thesis.

AZƏRBAYCAN MİLLİ ELMLƏR AKADEMİYASI
M.F.NAĞİYEV adına KİMYA PROBLEMLƏRİ İNSTİTUTU

əlyazma hüququnda

ŞİRİNZADƏ NATİQ ƏHMƏD OĞLU

**DAŞ-SALAHLI YATAĞI BENTONİTLƏRİNİN QURULUŞ-
KİMYƏVİ XÜSUSİYYƏTLƏRİ VƏ EMAL TEXNOLOGİYASI**

İxtisas: 02.00.01 – “Qeyri-üzvi kimya”

Texnika üzrə fəlsəfə doktoru alimlik dərəcəsi almaq üçün təqdim
olunmuş dissertasiya işinin

A V T O R E F E R A T I

BAKI - 2013