

PACS numbers: 61.25.Hq, 66.20.+d, 81.65.Ps, 81.70.Pg, 82.70.Kj, 83.80.Hj, 83.85.Jn

## **Повышение дисперсности ильницкого бейделлита путем химического модифицирования**

П. А. Косоруков

*Институт биокolloидной химии им. Ф. Д. Овчаренко НАН Украины,  
бульв. Акад. Вернадского, 42,  
03142 Киев, Украина*

При использовании наноразмерных систем глинистых минералов в промышленности (получении эффективных адсорбентов, качественных буровых растворов, производстве железорудных окатышей) необходимо максимальное диспергирование минерала с целью получения максимального эффекта при минимальном содержании твердой фазы. Химическое модифицирование путем катионного замещения природного обменного комплекса глинистого минерала на ион натрия приводит к уменьшению размера частиц, то есть к повышению коллоидно-химических свойств нанодисперсных систем. В работе приведены исследования влияния катионного замещения обменного комплекса глинистого минерала Ильницкого месторождения (Закарпатская обл., Украина) на процессы диспергирования и, следовательно, на изменение процессов набухания, реологические характеристики водных нанодисперсных систем и технологические параметры буровых растворов.

При застосуванні нанорозмірних систем глинистих мінералів у промисловості (одержанні ефективних адсорбентів, якісних бурових розчинів, виробництві залізорудних котунів) необхідне максимальне диспергування мінералу з метою одержання максимального ефекту при мінімальній вмісті твердої фази. Хімічне модифікування шляхом катіонного заміщення природного обмінного комплексу глинистого мінералу на йон натрію призводить до зменшення розміру частинок, тобто до підвищення коллоїдно-хімічних властивостей нанодисперсних систем. У роботі наведено дослідження щодо впливу катіонного заміщення обмінного комплексу глинистого мінералу Ільницького родовища (Закарпатська обл., Україна) на процеси диспергування та, відповідно, на зміну процесів набрякання, реологічні характеристики водних нанодисперсних систем та технологічні параметри бурових розчинів.

At use of the nanodimension systems of clay minerals in industry (fabrication of effective adsorbents, quality drill fluids, manufacture of iron-ore pellets),

maximal dispersion of a mineral is necessary to obtain maximal effect at the minimal content of a solid phase. Chemical modifying by cation substitution of a natural exchange complex of a clay mineral with an ion of sodium leads to the reduction of a size of the particles, *i.e.* the increase of colloid-chemical properties of nanodispersive systems. In a given article, we studied the influence of cation substitution of the clay mineral exchange complex on a processes of dispersion and, hence, on change of swelling processes, rheological characteristics of aqueous nanodispersive systems and technological parameters of drill fluids. In these studies, clay mineral from П'nyts'ke deposit (Trans-Carpathian Region, Ukraine) is used.

**Ключевые слова:** бейделлит, дисперсность, химическое модифицирование, наноразмерные системы.

*(Получено 26 октября 2006 г.)*

## 1. ВВЕДЕНИЕ

При использовании наноразмерных систем глинистых минералов в промышленности (получение эффективных адсорбентов, качественных буровых растворов, производстве железорудных окатышей) необходимо максимальное диспергирование минерала, с целью получения максимального эффекта при минимальном содержании твердой фазы.

Химическое модифицирование путем катионного замещения природного обменного комплекса глинистого минерала на ион натрия приводит к повышению коллоидно-химических и технологических свойств нанодисперсных систем за счет более высокой степени диспергации и набухания частиц и агрегатов глинистого минерала.

Решение современных проблем бурения скважин в значительной степени зависит от совершенства технологий приготовления высококачественных буровых растворов на основе химически модифицированных бентонитовых глин. Цель настоящей работы – исследование влияния катионного замещения обменного комплекса глинистого минерала Ильницкого месторождения на процессы диспергирования агрегатов и, следовательно, на изменение процессов набухания, реологические характеристики водных нанодисперсных систем и технологические параметры буровых растворов.

Для исследований использованы пробы бентонитовой породы и катионзамещенных форм глинистого минерала нового месторождения Украины — Ильницкого (Закарпатская обл.) и для сравнения стандартного, широко используемого глинопорошка Дашуковского месторождения марки ПБА-22 «Extra», серийно выпускаемого ОАО «Дашуковские бентониты».

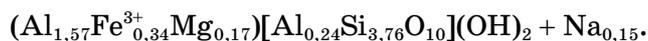
**Методы исследования.** Рентгенофазовый анализ (РФА), осуществляли на дифрактометре ДРОН-УМ 1 с двумя щелями Соллера с

фильтрованным  $\text{CoK}_\alpha$ -излучением. Идентификацию минерального состава осуществляли в соответствии с картотеккой ASTM [1]. Реологические исследования проводили на ротационном вискозиметре Reotest-2 (Германия). Технологические параметры буровых растворов изучали на ротационном вискозиметре ВСН-3 и вискозиметре ВП-5; статическое напряжение сдвига на СНС-2.

## 2. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Согласно данным РФА (рис. 1) и ДТА, глинистый минерал бентонитовой породы Ильницкого месторождения представляет диоктаэдрический смектит [2]. Его содержание в породе составляет 80–90%; в качестве примесей присутствуют в незначительных количествах каолинит (5–10%), кальцит (3–5%) и кристобалит (3–5%).

Идентификация минерала путем рентгенографических исследований ориентированных препаратов природных и катионзамещенных форм мономинеральных фракций воздушно-сухих, насыщенных этиленгликолем, глицерином и прогретых при 350°C в течение 48 часов, а также в соответствии с тестом Грин-Келли [3], данные химического анализа и обменной емкости катионов позволяют утверждать, что глинистый минерал Ильницкого месторождения является  $\text{Al-Fe}^{3+}$ -бейделлитом. Рассчитана структурная формула  $\text{Na}$ -замещенного ильницкого бейделлита:



Химическое модифицирование глинистого минерала осуществляли путем введения в дисперсию растворов  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaCl}$ . При хи-

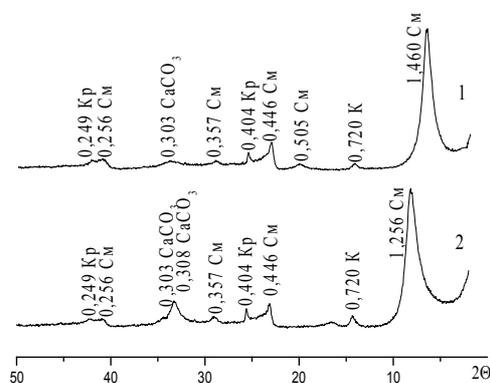


Рис. 1. Дифрактограммы природного (1) и  $\text{Na}$ -замещенного (2) ильницкого бейделлита. Принятые обозначения: См — смектит; К — каолинит; Кр — кристобалит.

мическом модифицировании минерала путем полного замещения обменного комплекса на ион натрия на дифрактограмме наблюдается смещение первого базального рефлекса от 1,460 нм до 1,256 нм (рис. 1, кривая 2).

Изучена зависимость набухания (отн. влажность, %) катионзамещенных форм ильницкого бейделлита от времени контакта нанодисперсных частиц глинистого минерала с водой (рис. 2). Видно, что после 4-х суток набухания, влажность Na-формы бейделлита составляет 260%, тогда как в случае природного минерала — лишь 150%.

Значительное увеличение степени набухания Na-модифицированного бейделлита связано непосредственно с процессами диспергирования его природных наноразмерных агрегатов в водной среде и существенным увеличением числа контактов в единице объема дисперсии, что подтверждается изменением реологических и технологических характеристик водных дисперсий. Изучены реологические свойства природного и Na-замещенного ильницкого бейделлита в зависимости от содержания глинистого минерала в водной дисперсии и от концентрации модификатора —  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  вводили в суспензию в расчете на 100 г глинистого минерала, высушенного предварительно при 75°C в течение 1 суток. На рисунке 3 приведены реологические кривые вязкости природного (*a, б*) и модифицированного  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (*в, г*) ильницкого бейделлита при содержании дисперсной фазы глинистого минерала 15 масс.% (*a, в*) и 25 масс.% (*б, г*). Для полного замещения природного обменного комплекса на ион натрия в дисперсную систему вводили 4,2 масс.%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  на 100 г глинистого минерала исходя из величины обменной емкости катионов. Как видно из рис. 3, изученные дисперсные системы представляют собой тиксотропные пространственные структуры. Вязкости практически неразрушенной структуры ( $\eta_0$ ) и предельно разрушенной структуры ( $\eta_m$ ) с увеличением содержания дисперсной фазы от 15 до 25 масс.% в случае природного бейделлита увеличиваются от 0,97 до 41,45 Па·с и от 0,02 до 0,35 Па·с соответственно (рис. 3, *a, б*). В случае модифицированного бейделлита наблюдается значительное упрочнение пространственной структуры, и система приобретает пастообразный характер — вязкости  $\eta_0$  составляют 363 и 544 Па·с и  $\eta_m$  — 1,61 и 1,79 Па·с при содержании дисперсной фазы 15 и 25 масс.% соответственно.

Замещение обменного комплекса бейделлита на ион натрия приводит к значительному упрочнению пространственной дисперсной структуры, что обусловлено высокой степенью диспергируемости агрегатов Na-формы минерала и образованием большого количества коагуляционных контактов в единице объема. Следует отметить, что в случае природного бейделлита водные дисперсии с содержанием твердой фазы до 15 масс.% агрегативно неустойчивы — расслаиваются, тогда как модифицированный бейделлит при содержании глинистого минерала 2–3 масс.% дает устойчивые про-

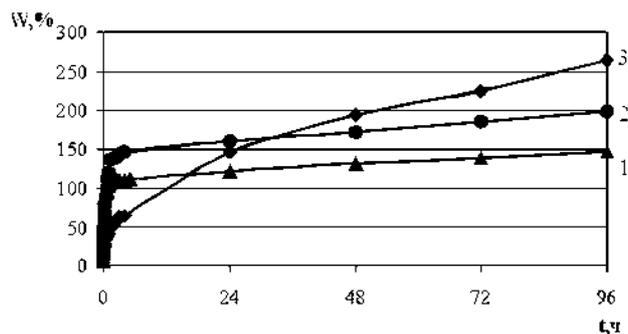


Рис. 2. Кинетика набухания (относительная влажность, %) катионзамещенных форм ильницкого бейделлита: 1 — природный; 2 — Са-форма; 3 — Na-форма.

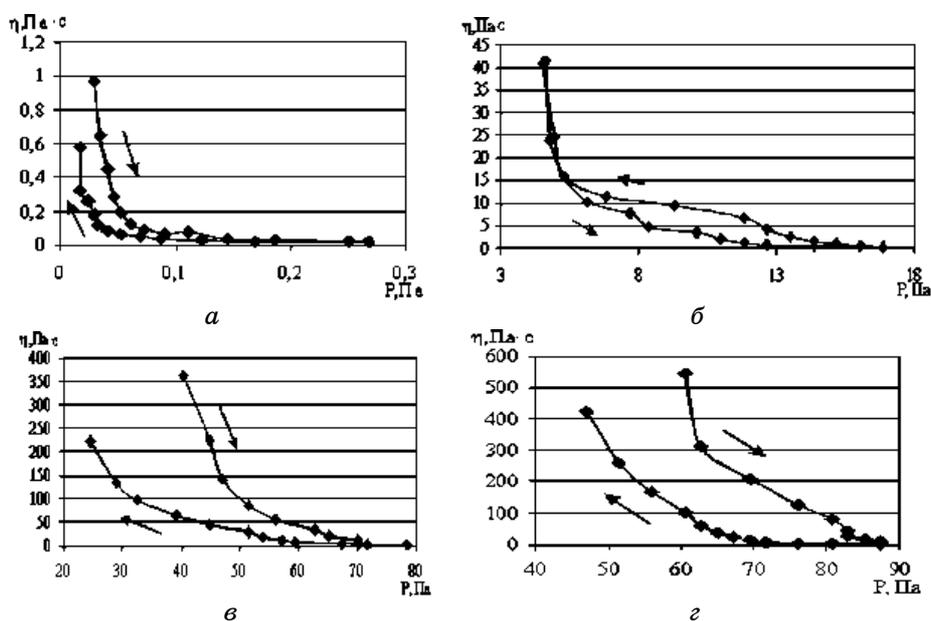
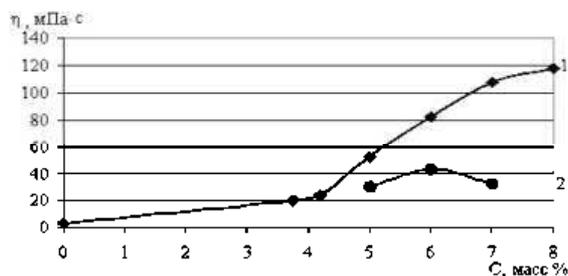


Рис. 3. Реологические кривые вязкости природного (а, б) и модифицированного  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (в, г) ильницкого бейделлита при содержании дисперсной фазы глинистого минерала 15 масс. % (а, в) и 25 масс. % (б, г), соответственно.

странственные структуры — гели, а с увеличением концентрации дисперсной фазы более 5 масс.% образуются прочные пастообразные структуры.

В таблице 1 приведены данные по изменению эффективной вязкости практически неразрушенных структур ( $\eta_0$ ), предельно разрушенных структур ( $\eta_m$ ) и вязкости после снятия напряжения сдви-



**Рис. 4.** Зависимость эффективной вязкости ильницкого бейделлита (1) и дашуковского монтмориллонита (2) от концентрации  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (по отношению к массе высушенного при  $75^\circ\text{C}$ , 1 сутки глинопорошка) в дисперсиях глинистых минералов. Содержание дисперсной фазы — 6 масс. %.

**ТАБЛИЦА 1.** Реологические характеристики природного и модифицированного  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ильницкого бейделлита.

Содержание дисперсной фазы	Концентрация $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , масс. %	$\eta_0$ , Па·с	$\eta_m$ , Па·с	$\eta_{\text{кон}}$ , Па·с
15	—	0,97	0,02	0,58
20	—	35,40	0,13	35,10
25	—	41,45	0,35	40,68
30	—	47,20	0,43	35,16
7,5	4,2	29,93	0,23	23,03
10	4,2	52,90	0,29	43,75
15	4,2	363,08	1,61	221,8
20	4,2	383,25	1,64	323,60
25	4,2	544	1,79	423,59
6	3	4,72	0,08	2,95
6	5	16,55	0,09	13,00
6	6	31,32	0,11	26,29

га ( $\eta_{\text{кон}}$ ) для природных и модифицированных дисперсий ильницкого бейделлита в зависимости от содержания дисперсной фазы и от концентрации введенного  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

Эффективная вязкость практически неразрушенных структур при введении в дисперсную систему модификатора в количестве 4,2 масс. % возрастает более чем в 12 раз, а вязкость предельно разрушенных структур возрастает в 5–10 раз. Системы являются тиксотропными и после снятия напряжения сдвига практически полностью восстанавливают прочную пространственную коагуляционную структуру с нанодисперсными частицами и агрегатами глинистого минерала и большим количеством коагуляционных контактов.

**ТАБЛИЦА 2.** Технологические параметры буровых растворов на основе природных и модифицированных  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  глинистых минералов Ильницкого и Дашуковского месторождений. Содержание дисперсной фазы 8 масс. %.

Серия расче- тов	Значения технологических факторов			Пределы изменения анализируемых параметров				
	$q \cdot 10^{-9}$ , Вт/м <sup>2</sup>	$\tau \cdot 10^3$ , с	$T_0$ , °C	$T_1^m$ , °C	$h$ , мкм	$V_i^{0,8} \cdot 10^{-6}$ , К/с		$V_{1,2}^0 \cdot 10^{-5}$ , К/с
						1	2	
1	0,67–1,0	1,0	25	913–2446	55–320	20,3–6,6	5,3–0,8	17,0–1,5
2	0,8	0,58–1,7	25	978–2439	60–385	23,5–4,3	5,7–0,6	21,0–1,0
3	0,8	1,0	–200–200	1149–2083	85–305	18,7–5,8	3,7–0,7	14,4–1,2

Поскольку данные исследования проводились с целью изучения возможности использования бейделлита Ильницкого месторождения в качестве основы буровых растворов, изучены реологические и технологические свойства дисперсий в соответствии с требованиями приготовления высококачественных буровых растворов. В практике бурения скважин согласно ТУ 39-01-08-658-81-Глинопорошки используется буровой раствор с содержанием модифицированной дисперсной фазы — 3–10 масс.%. Нами изучена зависимость изменения эффективной вязкости ильницкого бейделлита и для сравнения дашуковского монтмориллонита от концентрации модификатора —  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  на ротационном вискозиметре ВСН-3 (рис. 4). Максимальная эффективная вязкость для стандартного дашуковского глинопорошка достигается введением 6 масс.%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  по отношению к массе высушенного минерала (кривая 2). С увеличением концентрации  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  от 5 до 8 масс.%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  по отношению к массе высушенного минерала, при модифицировании ильницкого бейделлита, эффективная вязкость бурового раствора возрастает и достигает более высоких значений вязкости, чем в случае дашуковского бентонита, что указывает на образование пространственной структуры с большим числом контактов и с более высокой степенью диспергации  $\text{Na}$ -бейделлита.

Технологические характеристики буровых растворов природного и модифицированного  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ильницкого бейделлита и стандартного дашуковского глинопорошка марки ПБА-22 «Extra», — условная вязкость ( $T_{500}$ ), статическое напряжение сдвига (СНС), пластическая вязкость ( $\eta$ ), предельное динамическое напряжение сдвига ( $\tau_0$ ) и рассчитанный выход бурового раствора на тонну глинопорошка, — представлены в табл. 2.

Для расчета выхода бурового раствора  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  вводили по обменной емкости катионов минералов. Из приведенных данных видно, что выход бурового раствора на тонну глинопорошка ильницкого природного бейделлита —  $7,4 \text{ м}^3$ , что выше, чем в случае дашуковского монтмориллонита —  $2,6 \text{ м}^3$ . Выход бурового раствора, полученного на основе модифицированного  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ильницкого бейделлита, значительно выше и составляет  $31 \text{ м}^3/\text{т}$ , тогда как для дашуковского модифицированного глинопорошка выход бурового раствора —  $20 \text{ м}^3/\text{т}$ , а при введении реагентов-стабилизаторов *HV* (Венгрия) и *FD* (Франция) — порядка  $29 \text{ м}^3/\text{т}$ .

### 3. ВЫВОДЫ

Химическое модифицирование глинистых минералов путем замещения природного обменного комплекса на ион натрия позволяет значительно увеличить степень дисперсности и набухания частиц и агрегатов наноразмерных глинистых минералов, увеличить устой-

чивость водных дисперсий глинистых минералов с низким содержанием дисперсной фазы (порядка 6–10 масс.%). Полученные на основе модифицированных глинистых минералов пространственные структуры обладают высокой вязкостью и агрегативной устойчивостью за счет набухания наноразмерных агрегатов и возникновения большого числа коагуляционных контактов. Модифицированный глинистый минерал Ильницкого месторождения соответствует требованиям, предъявляемым к глинопорошкам для получения высококачественных буровых растворов на их основе, и может быть использован в качестве сырья для буровых растворов в практике бурения скважин в осложненных условиях.

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. *Powder Diffraction File. International Centre for Diffraction Data* (Swarthmore, Pennsylvania, USA: 1977).
2. П. А. Косоруков, А. А. Косоруков, Л. Г. Надел, Н. В. Перцов, *Доповіди НАН України*, № 10: 154 (2003).
3. R. Green-Kelly, *J. Soil. Sci.*, 4, No. 2: 233 (1953).