

**МЕТАЛУРГІЯ ЧАВУНУ**

УДК 622.781:622.788.3(622.788.5)

doi: 10.31498/2225-6733.39.2019.201035

© Чупринов Є.В.<sup>1</sup>, Журавльов Ф.М.<sup>2</sup>, Лялюк В.П.<sup>3</sup>,  
Кассім Д.О.<sup>4</sup>, Василенко І.А.<sup>5</sup>**РЕЧОВИННИЙ СКЛАД І ХАРАКТЕРИСТИКИ БЕНТОНІТОВИХ ГЛИН  
ЧЕРКАСЬКОГО РОДОВИЩА ДЛЯ ВИКОРИСТАННЯ В ЯКОСТІ  
СПОЛУЧНИХ ПРИ ВИРОБНИЦТВІ ЗАЛІЗОРУДНИХ ОКАТИШІВ**

Проаналізовано мінералогічний і хімічний склади, а також величину і склад обмінного комплексу різних бентонітових глин. Представлений аналіз показників міцності окатишів з використанням бентонітів із лужним і лужноземельним обмінним комплексом. Показано, що незважаючи на низьке набухання лужноземельних бентонітів, якість окатишів з цими бентонітами в деяких випадках незначно, а в певних умовах і не поступається якостю окатишам із лужними бентонітами при однаковій витраті сполучного.

**Ключові слова:** бентонітові глини, окатиші, виплавка чавуну, монтморилоніт, палігорськіт, дисперсія, обмінний комплекс, набухання, міцність окатишів.

*Чупринов Е.В., Журавлев Ф.М., Лялюк В.П., Кассим Д.О., Василенко И.А. Вещественный состав и характеристики бентонитовых глин Черкасского месторождения для использования в качестве соединительной при производстве железорудных окатышей. Проанализированы минералогический и химический составы, а также размер и состав обменного комплекса различных бентонитовых глин. Представлен анализ прочностных показателей окатышей с использованием бентонитов с щелочным и щелочноземельным обменным комплексом. Показано, что несмотря на низкую набухаемость щелочноземельных бентонитов, качество окатышей с этими бентонитами в некоторых случаях незначительно, а в определенных условиях и не уступает качеству окатышей со щелочными бентонитами при одинаковом расходе.*

**Ключевые слова:** бентонитовые глины, окатыши, выплавка чугуна, монтморилло-нит, палыгорскит, дисперсия, обменный комплекс, набухание, прочность окатышей.

*E.V. Chuprinov, F.M. Zhuravlev, V.P. Lyalyuk, D.O. Kassim, I.A. Vasylenko. The material composition and characteristics of bentonite clays for use as a binder in the production of iron ore pellets. The bentonite clays used in the production of iron ore pellets at metallurgical plants of Russia and Ukraine are analyzed. According to the composition of the exchange complexes, clay is divided into alkaline, where more than half of the components of the exchange complex are sodium and potassium cations ( $\text{Na}^+ + \text{K}^+$ , mEq per 100 g of clay) and alkaline-earth (calcium, magnesium, calcium-magnesium and magnesium-calcium), where more than half of the exchangeable cations belong to calcium and magnesium ( $\text{Ca}^{++} + \text{Mg}^{++}$ , mEq per 100 g of clay). The reserves of alkaline-earth*

<sup>1</sup> канд. техн. наук, доцент, Криворізький металургійний інститут НМетАУ, м. Кривий Ріг, [itchupa@gmail.com](mailto:itchupa@gmail.com)

<sup>2</sup> канд. техн. наук, доцент, Криворізький металургійний інститут НМетАУ, м. Кривий Ріг

<sup>3</sup> д-р техн. наук, професор, Криворізький металургійний інститут НМетАУ, м. Кривий Ріг, [lyalyuk.vitalij@mail.ru](mailto:lyalyuk.vitalij@mail.ru)

<sup>4</sup> канд. техн. наук, доцент, Криворізький металургійний інститут НМетАУ, м. Кривий Ріг

<sup>5</sup> канд. техн. наук, доцент., ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», м. Дніпро, [innav@i.ua](mailto:innav@i.ua)

*bentonite clays of the Cherkassk deposit are the largest in the CIS. The mineralogical and chemical compositions, as well as the size and composition of the exchange complex of these bentonite clays, are analyzed. Clays are fundamentally suitable for the production of pellets under certain conditions and are located near the surface of the earth in three (II, III and IV) layers of the productive stratum. The II layer contains mainly  $Ca^{++}$  ions and substantially less  $Mg^{++}$  in the exchange complex; the III layer consists of the palygorskite mineral, which contains mainly  $Mg^{++}$  ions in the exchange complex, substantially less than  $Ca^{++}$  and more than in the II layer of  $Na^{+}$  ions; the IV layer is a natural mixture of II and III layers in a ratio of an average of about 1:1. Palygorskite and montmorillonite in the IV layer of the Cherkassk deposit create a high-quality dispersion both in the sense of colloidal and structural-mechanical properties of the suspension, which is also a favorable factor in the interaction of particles of the strengthening additive with particles of the concentrate. The analysis of strength indicators of pellets using bentonites with alkaline and alkaline-earth exchange complex is presented. It was shown that despite the low swelling of alkaline-earth bentonites, the quality of pellets with these bentonites, in some cases, is insignificant, and in certain conditions is not inferior to the quality of pellets with alkaline bentonites at the same flow rate.*

**Keywords:** bentonite clays, pellets, pig iron smelting, montmorillonite, palygorskite, dispersion, exchange complex, swelling, pellet strength.

**Постановка проблеми.** Для огрудкування тонкоподрібнених залізородних концентратів в якості зміцнюючої добавки при виробництві окатишів використовуються сполучні добавки. До загальноприйнятих в промисловому виробництві неорганічних сполучних добавок відносяться: з початку виробництва обпалених окатишів і по теперішній час – бентонітова глина з лужним обмінним комплексом (природним або штучно отриманим), а також активне вапно (негашене або гашене). В якості органічних сполучних добавок в останні десятиліття обмежено використовують натрій карбоксиметилцелюлозу, «перідур», технічний лігносульфонат, сульфитно-спиртову барду і т. п. сполуки. Кількість бентонітової глини в шихті становить (по сухій масі) 0,5-1,0%, вапна – 2-5%. Кількість органічних сполучних добавок в шихті – 0,05-0,1%, тобто на порядок нижче, ніж бентонітової глини.

В СРСР всі фабрики з виробництва окатишів використовували лужну бентонітову глину одного великого родовища, розділеного кордоном між АрмРСР і АзРСР і названим відповідно за місцем видобутку з кожного боку – Саригюхским і Даш-Салахлінським. У зв'язку з розвалом СРСР і консервацією видобутку бентоніту на цьому родовищі всі фабрики перейшли на модифіковані кальцинованою содою лужноземельні бентонітові глини, що імпортуються з Індії та Греції. Лужноземельні бентонітові глини II шару Черкаського родовища (Україна) в попередні роки в обмеженій кількості також піддавалися модифікації кальцинованою содою, правда за примітивною технологією, що не забезпечувало їм високої якості і, відповідно, попиту. Крім того, виникли труднощі в зв'язку з необхідністю використання гірничо-збагачувальними комбінатами (ГЗК) високомінералізованої води, що відкачується із шахт та потрапляє в цикл внутрішнього водооберту.

**Аналіз останніх досліджень і публікацій.** Для ефективною виплавки чавуну в доменних печах необхідно використовувати залізородну сировину з максимально високим вмістом заліза, мінімальним вмістом кремнезему, високими характеристиками міцності в холодному стані і в процесі нагрівання та відновлення в доменній печі [1].

Всі глинисті мінерали мають певну ємність катіонного обміну. Ця величина є важливою характеристикою мінералу і позначає кількість обмінних катіонів (виражене в мг-еквівалентах), здатних до заміщення на катіони іншого типу в розрахунку на 100 г глини. Монтморилоніт – основний мінерал бентонітової глини – має найвищу серед глинистих мінералів ємність катіонного обміну (до 90-120 мг-екв/100 г сухої глини).

За складом обмінних катіонів бентонітові глини поділяють на:

– лужні, де більше половини компонентів обмінного комплексу є катіони натрію і калію ( $Na^{+}+K^{+}$ , мг-екв на 100 г глини);

– лужноземельні (кальцієві, магнієві, кальцієво-магнієві і магнієво-кальцієві), де більше

половини обмінних катіонів належать кальцію і магнію ( $\text{Ca}^{++} + \text{Mg}^{++}$ , мг-екв на 100 г глини) [2].

Причому, до виробництва окатишів за реологічними характеристиками в найбільшій мірі придатні (у водному середовищі певної жорсткості) бентонітові глини з лужним обмінним комплексом.

За загальноприйнятими методиками всі реологічні характеристики бентонітових глин визначаються в дистильованій воді, а технологічна вода на різних підприємствах має різну жорсткість, кількість і склад розчинених солей.

Дослідження показали, що збільшення жорсткості води істотно знижує величину набухання і водопоглинення бентонітів з лужним обмінним комплексом (табл. 1) і практично не впливає на ці показники у бентонітів з лужно-земельним обмінним комплексом [2]. Причому, збільшення жорсткості технічної води, наприклад, Північного ГЗК з 8,8 мг-екв/дм<sup>3</sup> в 1979 р. до 127,6 мг-екв/дм<sup>3</sup> в 2017 р. привело до зниження набухання бентоніту з 10,2 до 4,3 раз, а водопоглинення – з 344 до 178%. Цей вплив позначився і на погіршенні властивостей сирих окатишів при однаковій витраті бентоніту в шихті.

Таблиця 1

Набухання і водопоглинення моноіонних форм бентонітів різних родовищ в воді різної жорсткості

Найменування матеріалу	Вид води	Жорсткість води, мг-екв/дм <sup>3</sup>	Набухання, разів	Водопоглинення (Enslin), %
Na – Саригюхський	дистильована	0,07	13,6	371
	пром. ПівнГЗК*	8,8	10,2	344
	пром. ПівнГЗК**	127,6	4,3	178
	шахтна	274,5	3,0	160
Ca – Саригюхський	дистильована	0,07	3,4	247
	пром. ПівнГЗК*	8,8	4,8	243
	шахтна	274,5	3,0	208
Na – Черкаський	дистильована	0,07	13,2	398
	пром. ПівнГЗК*	8,8	12,5	369
	пром. ЦГЗК	43,6	7,6	352
	пром. ІнГЗК	29,5	7,8	–
шахтна	274,5	4,0	214	
Ca – Черкаський	дистильована	0,07	4,8	215
	пром. ПівнГЗК*	8,8	3,0	200
	шахтна	274,5	2,4	180

\* – технічна вода 1979 р.; \*\* – технічна вода 2017 р.

Таким чином, збільшення жорсткості технічної води на підприємствах, що виробляють залізорудні концентрати, погіршує позитивні для виробництва окатишів реологічні характеристики лужних бентонітових глин до рівня лужноземельних і вимагає їх підвищену витрату, що природно знижує вміст заліза в окатишах.

Розрізнені роботи, присвячені Черкаському родовищу, показали, що по ряду якісних характеристик глини цього родовища не в повній мірі відповідають вимогам, що містяться в технічних умовах на бентонітові глини для фабрик огрудкування [2], так як дані бентоніти (табл. 2) є лужноземельними, в той час як технічні умови вимагають в складі бентоніту Na-монтморилоніт. Остання обставина обумовлює високе набухання глини і природно перевищує одиницю відношення суми натрію з калієм до суми кальцію з магнієм і відношення окису натрію до окису калію.

Цей фактор і послужив основною причиною, по якій черкаські бентоніти були визнані непридатними для огрудкування залізорудних концентратів. Ймовірно цим же фактором можна пояснити відсутність відповідних дослідницьких робіт, які б досить глибоко виявили зв'язок між властивостями бентоніту і характеристиками готових окатишів та можливість попередньої обробки глини для доведення її до необхідних кондицій.

Таблиця 2

Хімічні аналізи бентонітових глин деяких родовищ,  
які використовуються у виробництві окатишів в Росії і Україні

Родовище глин	Вміст оксидів, %							
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O+K <sub>2</sub> O	впп
Родовища о. Мілос (Греція), активоване <sup>1</sup>	55,7	18,7	3,9	3,8	3,2	1,6	2,8	7,8
10-й Хутір (Республіка Хакасія, Росія) <sup>1</sup>	59,7	18,6	3,9	2,8	2,4	0,1	2,6	8,4
Зирянське родовище (Курганська обл., Росія) <sup>1</sup>	57,4	19,4	6,0	1,8	3,0	0,1	1,8	9,4
Даш-Салахлінское, Саригюхське (Азербайджан, Вірменія) <sup>2</sup>	58,6	13,4	4,7	2,1	2,3	0,3	2,7	15,3
Костянтинівське родовище (Україна) <sup>1</sup>	52,2	16,2	8,9	5,0	2,3	0,3	2,8	9,1
Черкаське II шар <sup>1</sup>	58,5	17,4	6,6	1,3	1,4	0,1	0,16	7,32
Черкаське III шар <sup>3</sup>	55,1	17,3	6,83	0,42	7,3	0,1	1,83	10,6
Черкаське IV шар <sup>1+3</sup>	55,8	17,1	6,5	3,4	5,3	0,1	1,2	7,8
Вайомінг (США) <sup>2</sup>	64,1	14,27	н. д.	1,6	2,2	н. д.	4,0	9,33

<sup>1</sup> – лужноземельні; <sup>2</sup> – лужні; <sup>3</sup> – палигорськіт.

Таким чином, географічне розташування, сприятливі гірничо-екологічні умови видобутку цих глин у великих кількостях і перспективи використання в процесі виробництва окатишів дають впевнені підстави для вибору саме цих глин як найбільш гідного об'єкта досліджень. Найбільш ефективним методом поліпшення реологічних характеристик лужноземельних бентонітів є їх модифікація, тобто зміна їх обмінного комплексу в лужний з найменшими витратами [2].

У складі продуктивної товщі Черкаського родовища є три види лужноземельних бентонітових глин: II шар, що містить в обмінному комплексі переважно іони Ca<sup>++</sup> і істотно менше Mg<sup>++</sup>; III шар, що складається з мінералу палигорськіту, що містить в обмінному комплексі переважно іони Mg<sup>++</sup>, істотно менше Ca<sup>++</sup> і більше ніж у 2 шарі іонів Na<sup>+</sup>; IV шар, що представляє природну суміш II і III шарів в співвідношенні в середньому приблизно 1:1. Палигорськіт за структурними особливостями є своєрідним глинистим мінералом, що володіє здатністю до високого дисперсного ефекту навіть в середовищах з високою концентрацією електролітів. Крім того, його гідрофільність перевершує будь-яку катіонообмінну модифікацію будь-якого глинистого мінералу [3]. Ці дві якісні характеристики обумовлюють передумови для позитивного ефекту в суміші із лужноземельним Са-монтморилонітом для виникнення стійкої коагуляційної дисперсної структури, як це створюється в дисперсії з На-монтморилонітом.

Палигорськіт і монтморилоніт в IV шарі Черкаського родовища робить ще більш високоякісну дисперсію як в сенсі колоїдальних, так і структурно-механічних властивостей суспензії. Крім того, більш висока, ніж для частинок інших шарів, дисперсність цих двох перетворюючих мінералів створює більш високу площу поверхні, що є також сприятливим фактором у взаємодії часток зміцнюючої добавки з частинками концентрату. Розташування великого числа молекул води в цеолітоподібних каналах кристалічної структури палигорськіту робить цей мінерал виключно вологоємним, який поставляє в систему молекули води протягом нагріву від кімнатної температури до 400-450°C. З огляду на те, що в сирих окатишах молекули води є основним агентом, що скріплює частки концентрату, можна припускати в цьому істотну роль добавок типу кристалів палигорськіту.

Поверхня кристалів палигорськіту не може забезпечити високу здатність до адгезії з частинками концентрату в сухому окатиші, але при взаємодії з частинками монтморилоніту цей

мінерал проявляє виняткову структуроутворюючу здатність, і лужноземельний монтморилоніт в присутності палигорськіту набуває більш високу поверхневу активність, яка успішно реалізується у взаємодії з гранями рудних мінералів.

Ще одна важлива обставина має велике значення в обґрунтуванні необхідності введення в зміцнюючу добавку високодисперсного палигорськіту – присутність в його структурі магній-катіонів. Палигорськіт за своєю природою є магnezіальним силікатом із шарувато-стрічковою структурою; в палигорськіті Черкаського родовища значна частина його заміщена алюмінієм. Таке поєднання цих двох катіонів є найбільш сприятливим для утворення ізоструктурних шпінелевих прошарків із гранями магнетиту алюмомагнієвих, де магнетит виступає в якості матриці для шпінелевої фази. Цей фактор, певно, грає одну з найбільш істотних ролей в зміцненні сухих окатишів при їх нагріванні до 1100°C.

Таким чином, вибір в якості об'єкта дослідження бентонітових і палигорськітових глин Черкаського родовища ґрунтується на досить вагомим аргументах, хоча відсутність чітко і всебічно обґрунтованих вимог до якості сировини ускладнює виконання робіт в плані використання природних форм глин.

**Мета статті** – визначення можливості використання бентонітових глин Черкаського родовища в якості сполучного при виробництві окатишів на українських ГЗК.

**Викладення основного матеріалу.** Продуктивна товща Черкаського родовища бентонітових і палигорськітових глин складається з V шарів (зверху вниз) (з яких придатними для виробництва окатишів є II-IV шари), що чітко виділяються за макроскопічними ознаками.

I шар по мінералогічному складу на 30-40% складається з гідролуїди, на 30-40% – з монтморилоніту та на 20-30% – з кальциту і не придатний до використання у виробництві окатишів.

Мінералогічний склад II шару складається на 95-98% з Са-монтморилоніту і 2-5% кварцу. Загальна площа поширення шару становить 625 км<sup>2</sup>, середня потужність родовища – 6 м, загальні запаси глини – близько 5,8 млрд. т. Рентгенограми зразків з численних свердловин, пробурених на всій площі родовища, дають типову для монтморилоніта дифракційну картину (рис. 1).

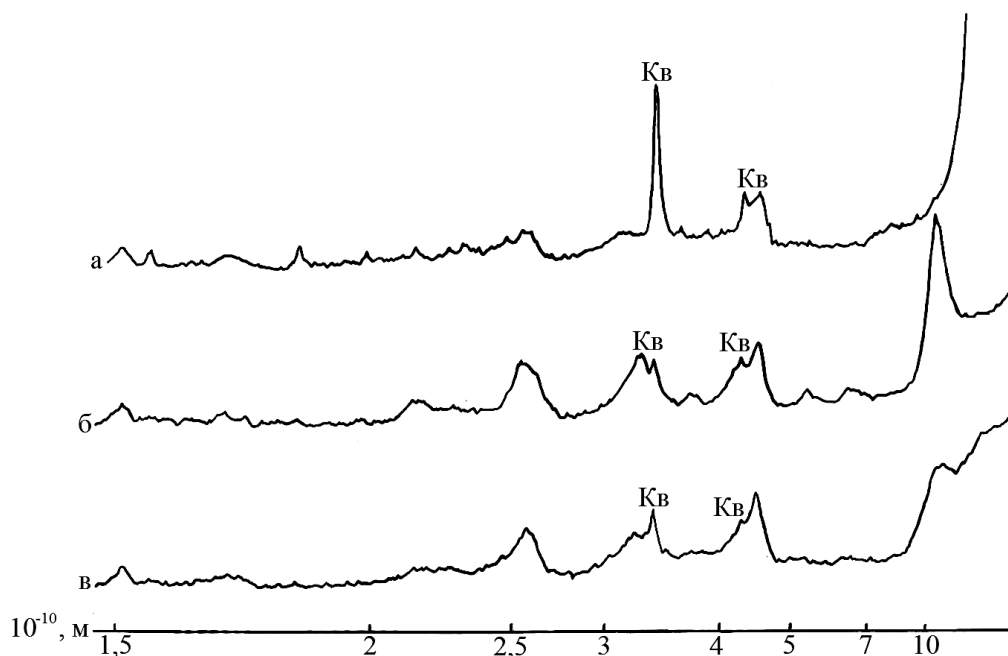


Рис. 1 – Рентгенівські дифрактограми глин продуктивної товщі Черкаського родовища: а – II шар (монтморилоніт); б – III шар (палигорськіт); в – IV шар; Кв – кварц

Термограми зразків II шару (рис. 2) мають 3 ендотермічних ефекти: глибокий ендоефект при 180°C перегином при 250°C. Так само спостерігається слабший ендоефект при 500-600°C, обумовлений виділенням основної кількості гігроскопічної води і викликаний втратою гідрок-

сильних груп ендоефект при 720-760°C за рахунок залишків видалення гідроксильних груп і перекристалізації монтморилоніту. Дещо занижена температура другого і третього ендоефектів, що викликано підвищеним вмістом заліза в октаедричних позиціях структури черкаського монтморилоніту.

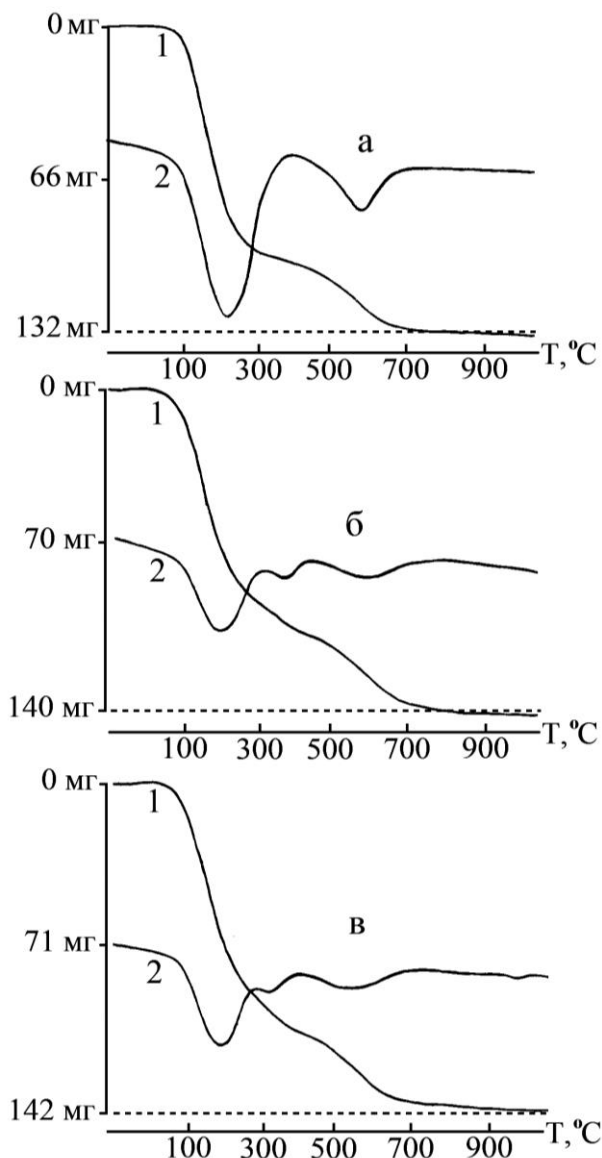
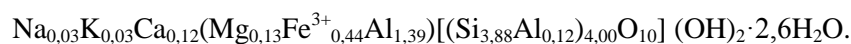


Рис. 2 – Термограми глин продуктивної товщі Черкаського родовища: 1 – криві втрати ваги; 2 – диференціальні криві; а – II шар; б – III шар; в – IV шар

На електронномікроскопічних знімках (рис. 3) монтморилоніт представлений дрібними пластівчастими частинками з нечіткими обрисами.

За хімічним аналізом черкаський бентоніт близький до монтморилонітів інших родовищ, представлених вище (див. табл. 2). Деякою відмінністю є підвищений вміст  $Fe^{3+}$ , який у Черкаського бентоніту коливається від 5 до 8%. Розрахована кристалохімічна формула підтверджує монтморилонітовий склад глини II шару:



Дефіцит катіонів решітки компенсується обмінними катіонами –  $Ca^{2+}$ ,  $K^+$ ,  $Na^+$ . Сумарна ємність обміну черкаського бентоніту становить 92,6 мг-екв на 100 г сухої глини.

III шар складається з чотирьох основних лінз, роз'єднаних в результаті розмиву шару річками. Загальна площа поширення глин III шару становить 323 км<sup>2</sup>, середня потужність становить 3 м. У горизонтальному напрямку якість глини змінюється поступово: запісоченність її збільшується на схід. Пласт глини, в основному, однорідний; іноді у верхній частині або нижніх частинах пласта спостерігаються прошарки вапняку потужністю до 3 м: по окремих свердловинах глина заміщена вапняком повністю. Загальні запаси глини III шару складають 1195,7 млн. тонн, в тому числі по Дашуківській ділянці – 8,4 млн. тонн.

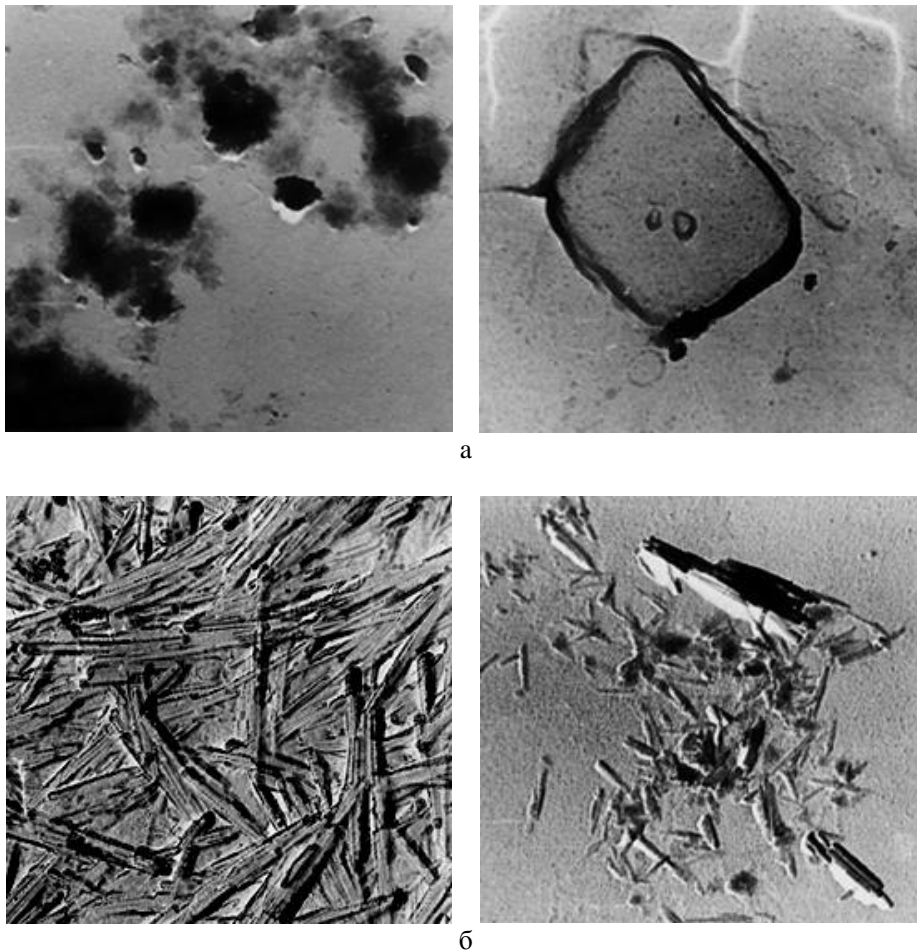
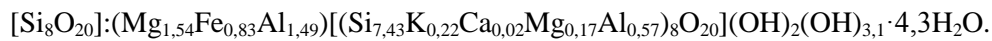


Рис. 3 – Електронномікроскопічні знімки зразків продуктивної товщі Черкаського родовища: а – II шар (в суспензії, в репліці); б – III шар (в суспензії, в репліці)

Глина III шару на 96-98% складається з частинок менше 0,01 мм. Алевротова частина становить всього 1-2% породи. Основним породоутворюючим мінералом III шару є палигорськіт (аналог американського атапульгіту). Усі дифракційні картини численних зразків зі свердловин і Дашуківського кар'єра містять відображення, характерні для палигорськіту ( $10,48 \cdot 10^{-10}$  м;  $3,23 \cdot 10^{-10}$  м та ін.), що не змінюються ні при нагріванні до 300°C, ні при обробці зразків органічними речовинами з полярними молекулами.

Криві нагрівання черкаського палигорськіту (рис. 2, б) мають два низькотемпературних максимуми, викликані видаленням гігроскопічної (180°C) і цеолітної (320°C) води. Середньотемпературний ендоефект (560°C) обумовлений утворенням стислої форми палигорськіту, а ендоефект при 720-760°C викликаний перекристалізацією його в енстатит, силіманіт і кристобаліт. На електронномікроскопічних знімках всіх зразків III шару (рис. 3, б) чітко видно шестоваті кристали, що мають форму планок довжиною 0,2-0,5 мкм і шириною 0,02-0,03 мкм. На вугільних репліках цих зразків чітко видно, що окремі планки складаються з найтонших паралельних голок [4].

Хімічний аналіз глин III шару наведено в табл. 2. Кристалічна формула в перерахунку на шари:



Сумарна ємність обміну становить 27-29 мг-екв/100 г глини.

IV шар – поширений на родовищі деяких лінз, потужність яких змінюється від 0,4 до 5,7 м при середній потужності на родовищі – 2 м. Загальна площа поширення шару – 344 км<sup>2</sup>.

На рентгенограмах зразків глини IV шару Черкаського родовища (рис. 1, в) присутні відображення монтморилоніту і палигорськіту. Зазвичай палигорськіт становить 30%, а монтморилоніт – 70%; в записочених зразках вміст палигорськіту знижується до 10%. На термограмах (рис. 2, в) спостерігається глибокий ендотермічний ефект при 150-180°C за рахунок видалення адсорбційної води і ендоефекти при 600 і 740-760°C, що відображають видалення ОН-груп і перекристалізації монтморилоніту.

Під електронним мікроскопом видно волокнисті кристали палигорськіту і пластівчастими лусками монтморилоніту (рис. 4). Для кристалів палигорськіту характерна значно більша дисперсність, ніж в III шарі. Теплота змочування глини IV шару – 21,2 кал/г, кількість зв'язаної води – 20,9%, питома поверхня 763 м<sup>2</sup>/г.

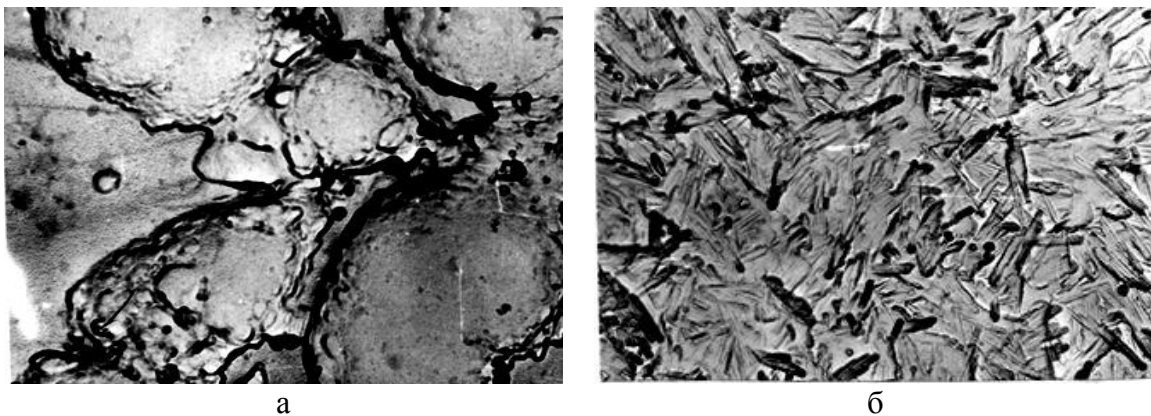


Рис. 4 – Електронномікроскопічні знімки зразків продуктивної товщі Черкаського родовища: а – 4-й шар в суспензії; б – в репліці

V шар представлений нижньоміоценовими пісками і не придатний для використання в якості сполучного.

Вимоги, що пред'являються до якості бентонітової сировини, споживаної для огрудкування залізорудних окатишів, повинні формулюватися на підставі вивчення необхідних технологічних характеристик окатишів, одержуваних при застосуванні того чи іншого типу бентонітів. У свою чергу, технологічні характеристики окатишів, отримані лабораторним шляхом, повинні бути максимально наближені до промислових умов отримання окатишів на різних етапах приготування.

За даними В.М. Вітюгіна і П.Н. Докучаєва [5] підвищена витрата бентонітових глин в виробничих умовах викликана декількома причинами, головною з яких є надзвичайно нерівномірний розподіл сухого тонкоподрібненого бентонітового порошку у вологому залізорудному концентраті через використання малоєфективного змішувального обладнання, що призводить до збільшення витрати глини для досягнення необхідних якісних характеристик готових окатишів. Так, наприклад, автори наводять відомості, що в американській практиці при огрудкуванні залізорудних концентратів з вологістю не більше 10% теоретична витрата високоякісного бентоніту повинна становити 0,25%, а фактично через недостатню ефективність перемішування ця кількість подвоюється (тобто становить 0,5%, 0,8% або навіть 1%).

Розроблено різні способи використання бентонітових глин в процесі огрудкування шихти, що включають: нанесення лужного бентоніту на поверхневий шар окатишів, попередне



змішування лужноземельного бентоніту з 7% кальцинованої соди, використання сумішевих складів глин з незначною кількістю високоякісних бентонітів та ін. Дані заходи дозволяють знизити відсоток добавки бентоніту і підвищити міцність окатишів. Тим не менш, не тільки хімічний склад сполучного впливає на утворення відповідної зв'язки при високотемпературному обпаленні, але також розмір та склад катіонного обмінного комплексу, які визначають якість сирих і обпалених окатишів.

Таким чином, стає абсолютно очевидним, що міцнісні характеристики окатишів залежать не тільки від колоїдних характеристик глин, а й від ряду інших показників, серед яких суттєвими є мінералогічний і хімічний склад бентонітової глини, склад і місткість обмінного комплексу, вологість концентрату, жорсткість його технічної води, фізичні характеристики залізородного концентрату.

З багаторічної практики використання бентонітових глин різної якості у виробництві залізородних окатишів сформовані вимоги до показників реологічних характеристик бентоніту (табл. 3) для забезпечення необхідних технологією властивостей сирих і обпалених окатишів з цим сполучним (табл. 4) та максимальною продуктивністю обпалювальних агрегатів.

Таблиця 3

Вимоги до реологічних характеристик бентонітових глин,  
що використовуються у виробництві окатишів

Основний глинистий мінерал	монтморилоніт
Коефіцієнт лужності в обмінному комплексі*	більше 1,0 при $Na^+ > K^+$
Величина набухання**, раз	більше 12,0
Колоїдність**, %	90-100
Водопоглинення (Enslin)**, %	більше 250
Динамічна в'язкість суспензії**, мПа·с	більше 9,0
Межа нагрівання без зміни фізичних властивостей, °С	більше 200
Концентрація водневих іонів (рН)	більше 9,0
Повна питома поверхня, м <sup>2</sup> /кг	більше 35000

\* –  $(Na^+ + K^+) / (Ca^{++} + Mg^{++})$ ; \*\* – за стандартними методиками реологічні характеристики визначаються в дистильованій воді.

Таблиця 4

Технологічні вимоги до властивостей сирих окатишів діаметром 14±2 мм  
з якісним лужним бентонітом

Міцність на стиснення, кг/ок	Міцність на стиснення сухих окатишів, кг/ок	Міцність на удар сирих окатишів*, раз	Гранична температура сушки («шоку»)**, °С	Вміст придатного (8-20 мм) класу, %
0,8-1,2	більше 3,0	більше 4,0	більше 400	більше 90,0

\* – кількість скидань з висоти 500 мм на сталеву плиту до руйнування; \*\* – визначається при швидкості фільтрації теплоносія 1,2 м<sup>3</sup>/м<sup>2</sup>·с.

В якості додаткових характеристик для монтморилоніту прийняті термографічні і рентгєнівські дані: інтервал другого ендотермічного ефекту на термограмі – 650-750°С, значення першого базального відображення на рентгєнограмі для повітряного-сухого зразка –  $(12-13) \cdot 10^{-10}$  м, хоча безсумнівно, що всі зазначені параметри характеристики глини значною мірою умовні, тому що нерідкі випадки, коли «некондиційні» зміцнюючі добавки створюють задовільні характеристики міцності готових окатишів.

У таблиці 5 наведено якість окатишів із застосуванням різних сполучних добавок при огрудкуванні різних залізородних концентратів з різним складом технічної води. Аналіз цих даних показує, що незважаючи на низьке набухання лужноземельних бентонітів, якість окатишів з цими бентонітами, в деяких випадках, незначно поступається якості окатишів з лужними бентонітами. У той же час, лужноземельні бентоніти багатьох родовищ були відкинуті лише тільки тому, що вони мали низьке набухання.

Таблиця 5

Якість окатишів з бентонітами, що мають різний обмінний комплекс і жорсткість технічної води [2]

Родовище і вид бентонітів	Склад і вміст обмінного комплексу, мг-екв на 100 г глини		Набухання бентоніту*, раз.	Жорсткість технічної води, мг-екв/дм <sup>3</sup>	Кількість бентоніту в шихті, %
	Na <sup>+</sup> + K <sup>+</sup>	Ca <sup>++</sup> + Mg <sup>++</sup>			
Саригюхський, лужний	48,2	27,9	11,6	н.д.	0,5
Пижевський, лужноземельний	1,1	93,1	4,8	н.д.	0,5
Черкаський II шар, лужноземельний	1,7	72,7	2,2	н.д.	0,5
Саригюхський, лужний	24,0	20,3	13,3	43,6	0,5
Черкаський II шар, лужноземельний	15,4	21,5	2,8	43,6	0,5
Саригюхський, лужний	39,3	38,4	11,0	8,8	1,0
Грецький активований	61,8	23,5	18,6/4,3**	0,07/127,6**	0,7
Черкаський II шар, лужноземельний	3,0	64,2	4,4	8,8	1,0
Черкаський II шар, лужноземельний	1,6	61,6	4,0	н. д.	1,0

\* – набухання бентонітів визначається за стандартною методикою в дистильованій воді;

\*\* – набухання визначали: чисельник – в дистильованій воді, знаменник – в технічній воді.

Продовження таблиці 5

Родовище і вид бентонітів	Вологість сирих окатишів, %	Міцність при скиданні сирих окатишів, раз.	Міцність на стискання, кг/ок			Концентрат
			сирих	сухих	обпалених	
Саригюхський, лужний	7,7	2,1	0,7	2,8	271	ССГЗК
Пижевський, лужноземельний	8,4	4,4	1,4	3,8	251	ССГЗК
Черкаський II шар, лужноземельний	8,3	3,2	0,7	2,6	250	ССГЗК
Саригюхський, лужний	н. д.	7,1	1,5	н. д.	203	ЦГЗК
Черкаський II шар, лужноземельний	н. д.	5,7	1,4	н. д.	243	ЦГЗК
Саригюхський, лужний	н. д.	2,2	0,9	5,1	253	ПівнГЗК
Грецький активований	8,9	3,8	0,9	2,7	235	ПівнГЗК
Черкаський II шар, лужноземельний	8,7	2,7	0,8	2,6	247	ПівнГЗК
Черкаський II шар, лужноземельний	н. д.	1,4	1,0	6,6	261	ЛебГЗК

### Висновки

1. Бентонітові глини – одна з двох (бентонітова глина і активне вапно) важливих неорганічних сполучних добавок шихти у виробництві залізорудних окатишів, що забезпечує необхідні оптимальні технологічні параметри роботи агрегатів при отриманні якісних сирих окатишів і їх термозміцнення, для отримання обпаленого продукту, що відповідає вимогам доменної плавки.

2. У виробництві обпалених окатишів доцільно використовувати тільки бентонітові глини з коефіцієнтом лужності обмінного комплексу рівного при співвідношенні  $Na^+ + K^+ / Ca^{++} + Mg^{++} > 1,0$ , при цьому  $Na^+ > K^+$ . Причому бажано, щоб жорсткість технічної води в концентраті була не більше 10-30 мг-екв/дм<sup>3</sup>.

3. Збільшення жорсткості води призводить до часткової або повної (в залежності від величини жорсткості) заміні лужного обмінного комплексу на лужноземельний і переводу лужної бентонітової глини в лужноземельну з відповідними реологічними характеристиками, погіршенням огрудкування шихти, характеристик сирих окатишів і необхідністю збільшення вмісту бентоніту в шихті.

4. У разі підвищеної жорсткості води в концентраті, економічно доцільно використовувати у виробництві окатишів лужноземельну бентонітову глину, якщо вона дешевше лужної.

5. З лужноземельних бентонітових глин перспективнішою для виробництва залізорудних окатишів можна вважати палигорськітову. Слід провести тривалі промислові випробування з її застосуванням.

#### Перелік використаних джерел:

1. Совершенствование технологии и оборудования производства железорудного сырья для современной доменной плавки / В.П. Лялюк, Н.И. Ступник, Ф.М. Журавлев, Е.В. Чупринов, И.А. Ляхова, Д.А. Кассим. – Кривой Рог : Дионат, 2017. – 368 с.
2. Теория, технология и оборудование производства окатышей и нового железорудного сырья для доменной плавки / Ф.М. Журавлев, В.П. Лялюк, Н.И. Ступник, В.С. Моркун, Е.В. Чупринов, Д.А. Кассим. – Кривой Рог : ФЛ-П Чернявский Д.А., 2019. – 925 с.
3. Куковский Е.Г. Особенности строения и физико-химические свойства минералов / Е.Г. Куковский. – Киев : Наукова думка, 1966. – 132 с.
4. Куковский Е.Г. Рентгенография бентонтовых глин Дашуковского участка Черкасского месторождения УССР / Е.Г. Куковский, А.Б. Островская // Рентгенография минералогического сырья. – 1962. – Вып. 1. – 56 с.
5. Витюгин В.М. К вопросу о механизме действия присадок бентонита в процессе окомкования железорудной шихты / В.М. Витюгин, П.Н. Докучаев. – М. : Metallurgia, 1986. – 157 с.

#### References:

1. Lyalyuk V.P., Stupnik N.I., Zhuravlev F.M., Chuprinov E.V., Lyakhova I.A., Kassim D.A. *Sovershenstvovanie tekhnologii i oborudovaniya proizvodstva zhelezorudnogo syr'ya dlya sovremennoj domenoj plavki* [Improving the technology and equipment for the production of iron ore for modern blast furnace smelting]. Krivoj Rog, Dionat Publ., 2017. 368 p. (Rus.)
2. Zhuravlev F.M., Lyalyuk V.P., Stupnik N.I., Morkun V.S., Chuprinov E.V., Kassim D.A. *Teoriya, tekhnologiya i oborudovanie proizvodstva okatyshej i novogo zhelezorudnogo syr'ya dlya domenoj plavki* [Theory, technology and equipment for the production of pellets and new iron ore raw materials for blast furnace]. Krivoj Rog, FL-P Chernyavskij D.A. Publ., 2019. 925 p. (Rus.)
3. Kukovsky E.G. *Osobennosti stroeniya i fiziko-himicheskie svoystva mineralov* [Structural features and physico-chemical properties of minerals]. Kiev, Naukova dumka Publ., 1966. 132 p. (Rus.)
4. Kukovsky E.G., Ostrovskaya A.B. *Rentgenografiya bentontovyh glin Dashukovskogo uchastka SCherkasskogo mestorozhdeniya USSR* [X-ray analysis of bentont clays of the Dashukovsky site of the Cherkasy deposit of the Ukrainian SSR.]. *Rentgenografiya mineralogicheskogo syr'ya – X-ray analysis of mineralogical raw materials*, 1962, iss. 1, 56 p. (Rus.)
5. Vityugin V.M., Dokuchaev P.N. *K voprosu o mekhanizme dejstviya prisadok bentonita v processe okomkovaniya zhelezorudnoj shihty* [About the mechanism of action of bentonite additives in the process of pelletizing iron ore charge]. M., Metallurgiya Publ., 1986. 157 p. (Rus.)

Рецензент О.Д. Учитель  
д-р техн. наук, проф., КМІ НметАУ

Стаття надійшла 18.10.2019