

Józef Gawroński
Włodzimierz Cholewa
Instytut Odlewnictwa

UAKTYWNIANIE BENTONITÓW PRZY POMOCY GUDRONÓW

Streszczenie. W artykule omówiono metody i podano wyniki badań nad uaktywnianiem bentonitu z kopalni "Milowice" przy zastosowaniu jako aktywatora produktów odpadowych, pochodzących z rafinacji frakcji ropy naftowej gazowym SO_3 . W wyniku przeprowadzonych prób uzyskano polepszenie własności mas z bentonitem, a w szczególności obniżenie ścieralności i podwyższenie wytrzymałości w stanie wysuszonym.

1. Wstęp

Budowa strukturalna krajowych minerałów pęczniejących, pochodzących z kopalni "Milowice", jest skomplikowana. Badania rentgenograficzne iłów milowickich wykazały [5], że występują one w dwóch odmianach o pakietach mieszanych, różniących się sposobem wypełnienia montmorylonitowych przestrzeni międzypakietowych. Jedna z nich zbudowana jest z mieszanych wzajemnie warstw montmorylonitu sodowego z warstwami illitowymi, natomiast w drugiej odmianie występują warstwy montmorylonitu wapniowego z warstwami illitowymi. Własności odmian o mieszanych pakietach illitowych i sodowo-montmorylonitowych są podobne do własności montmorylonitu sodowego, natomiast własności odmian o mieszanych pakietach illitowych i wapniowo-montmorylonitowych są podobne do własności montmorylonitu wapniowego. Własności tych bentonitów w stanie surowym nie odpowiadają wymogom stawianym przez nowoczesny przemysł odlewniczy, dlatego koniecznym jest poddanie ich uszlachetnianiu.

W pracy wybrano metody uszlachetniania bentonitów w procesie przerobu mas za pomocą produktów porafinacyjnych, zwanych gudronami. Tematem artykułu jest określenie wpływu gudronów na polepszenie własności technicznych mas bentonitowych, nie zajmując się wyjaśnieniem mechanizmu oddziaływania gudronu.

2. Metody uaktywniania bentonitów

Badania nad uszlachetnianiem bentonitów cechuje bardzo wielka różnorodność zarówno pod względem metodyki, jak i rodzaju związków chemicznych którymi traktowano bentonity [1-4, 6, 8].

Uszlachetnianie bentonitów obejmuje wszelkie zabiegi przeprowadzone na surowym materiale, prowadzące do podwyższenia jakości spoiwa. Jedną z metod uszlachetniania bentonitów jest ich uaktywnianie, polegające na wykorzystaniu zdolności wymiany kationów. Metody te można podzielić na trzy grupy, a mianowicie:

- uaktywnianie na sucho,
- uaktywnianie przez dodanie aktywatora rozpuszczonego w wodzie do mieszarki podczas przygotowania masy,
- uaktywnianie na mokro.

Uaktywnianie na sucho polega na dokładnym wymieszaniu odważonej porcji aktywatora z suchą mieloną gliną. Właściwy proces uaktywniania przebiega dopiero podczas przygotowania masy w mieszarce po dodaniu wody. Metoda ta jest najczęściej stosowana w praktyce. Bentonity zagraniczne np. jugosłowiański V-6 czy Geko są uaktywniane tą metodą.

Uaktywnianie drugą metodą przeprowadza się w następujący sposób: odważoną porcję aktywatora rozpuszcza się w wodzie zarobowej, a następnie roztwór wprowadza się do mieszarki podczas sporządzania masy.

Jednym z przykładów uaktywniania bentonitów tą metodą są wyniki pracy Sakwy i Wachelki [1]. Wymienieni autorzy podali efekt uaktywnienia szeregu bentonitów krajowych sodą, określili wpływ wielkości dodatku Na_2CO_3 (w stosunku do gliny) na własności wiążące bentonitu z Chmielnika oraz uszeregowali aktywatory w kolejności malejącego wpływu na podwyższenie wytrzymałości mas na wilgotno, a mianowicie: Na_3PO_4 , Na_2HPO_4 , Na_2CO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, K_2CO_3 .

W procesie uaktywniania na mokro aktywator jest dodawany do bentonitu zarobionego wodą. Następnie materiał jest suszony i mielony. Uaktywnianie tą metodą prowadził między innymi Wertz [8] dla bentonitu z Piotrowic, stosując jako aktywatory: NaCl , NaOH , Na_2CO_3 i NH_4Cl . W cytowanej pracy wprowadzono kationy sodu w postaci różnych soli, przy równoważnych ilościach Na dodawanych do bentonitu. Stwierdzono przy tym, że najwyższe własności wytrzymałościowe w stanie wilgotnym uzyskuje się dzięki dodatkowi Na_2CO_3 , niższe dla NaOH i najniższe dla NaCl .

Badania nad uszlachetnianiem bentonitów milowickich prowadzili między innymi Sakwa i Szymański [2] stosując metodę elektroforetyczną. Wykazali oni, że zastosowanie tej metody w połączeniu z późniejszą wymianą jonową skał montmorylonitowych daje bentonit, nadający masom formierskim wysokie własności technologiczne, a szczególnie małą wrażliwość na zawartość wilgoci.

Dobiejewska i Gumieny [4] dla uaktywniania bentonitu milowickiego stosowali mocznik techniczny i stwierdzili, że ten aktywator jako modyfikator lepiszczy montmorylonitowych zwiększa ich zdolność do absorpcji wody, zaś jako składnik syntetycznych mas formierskich zwiększa ich wytrzymałość na ściskanie w stanie suchym.

Znacznie trudniejsze okazało się uszlachetnianie krajowych bentonitów karbońskich pochodzących z "Milowic". Dotychczasowe metody uaktywniania nie dały w pełni zadowalających wyników. Należy zaznaczyć, że nie wszystkie metody uszlachetniania (np. na mokro) są ekonomiczne. Najkorzystniejszymi metodami uaktywniania są metody na sucho i w procesie przygotowania masy. Jak wynika z prac wielu autorów, bentonity milowickie różnią się swoją budową od bentonitów importowanych, przez co metody stosowane do uaktywniania bentonitów zagranicznych nie dają się zastosować dla bentonitów milowickich.

3. Badania własne

W przeważającej większości badania nad uaktywnianiem bentonitów milowickich prowadzono metodą uaktywniania w procesie przygotowania masy, w której aktywatorem był gudron, tj. produkt otrzymany w procesie rafinowania n-alkanów gazowym trójtlenkiem siarki, a następnie zobojętniany żużliem sodowym [9]. Sporadycznie wykonywano uaktywnianie metodami na mokro i sucho. Uaktywnianie bentonitu w mieszarce krążnikowej prowadzono w następujący sposób: odważone porcje piasku kwarcowego z Krzeszówka i bentonitu mieszano wstępnie przez dwie minuty, następnie dodano roztwór gudronu z wodą mieszając przez dalszych osiem minut. Po wymieszaniu masę wysypało do naczynia szklanego i odstawiono na okres jednej godziny, dla wyrównania wilgotności. Piasek używany do sporządzenia mas był suszony, a przed dodaniem do mieszarki przesiany przez sito o prześwicie oczka 1,2 mm. Z przygotowanej masy wykonano próbki do badań technologicznych

- | | |
|--------------------------|---|
| R_c^W | - wytrzymałość na ściskanie na wilgotno, |
| R_c^S | - wytrzymałość na ściskanie na sucho, |
| S_1^W, S_5^W, S_{24}^W | - ścieralność na wilgotno po jednej, pięciu i 24 godz., |
| S^S | - ścieralność na sucho, |
| W | - wilgotność. |

Ścieralność badano aparatem konstrukcji Janickiego. Próbki do pomiaru R_c^S i S^S suszono w temperaturze 150°C w czasie jednej godziny.

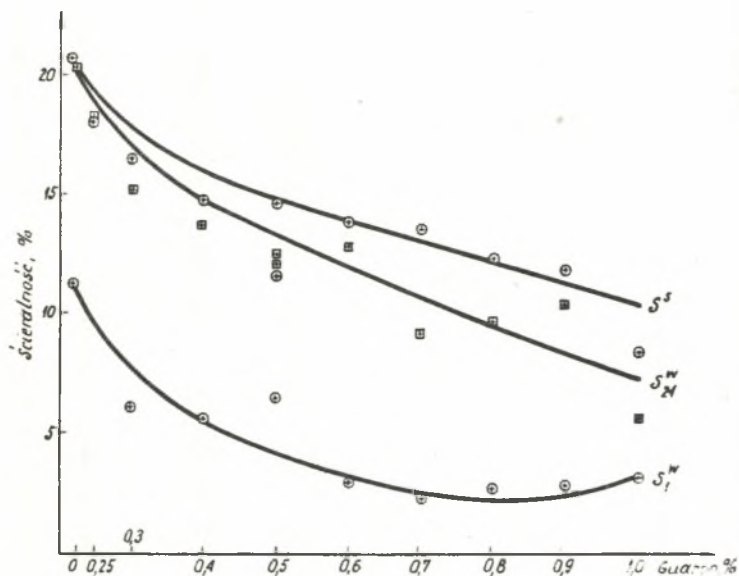
Z wytypowanych mas na podstawie badań laboratoryjnych wykonano próby charakteryzujące skłonność masy do tworzenia wad powierzchniowych, a przede wszystkim strupów. Próba polega na odlaniu płyty o określonych wymiarach i obserwacji zachowania się masy podczas zalewania oraz jakości powierzchni gotowego odlewu. Na podstawie obserwacji górnej i dolnej powierzchni płyty określono wielkość powierzchni powstałego strupa lub długość żyłki. Formę zalewano żeliwem szarym ZL20 o temperaturze 1350 ± 20°C.

4. Omówienie wyników

Pośród głównych wad, powstających wskutek zastosowania nieodpowiednich materiałów, wymienić należy zaprószczenia i zapiaszczenia. Są to wady zazwyczaj dyskwalifikujące odlewy. Postają one w początkowej fazie zalewania, najczęściej podczas wypełniania metalem wilgotnych form wykonanych z masy syntetycznej. Na skutek reakcji płynącego metalu powstają siły tarcia na granicy metal forma, przeciwdziałające ruchowi i powodujące przy tym zdzieranie z powierzchni ścian form i rdzeni cząstek masy. Ziarna wewnętrzne masy otoczone są ze wszystkich stron przez ziarna sąsiednie, natomiast ziarna z powierzchni związane są tylko od wewnątrz z masą, a ich część zewnętrzna otwiera powierzchnię wnęki formy. Dlatego też wytrzymałość zewnętrznej warstewki masy jest nieco mniejsza od średniej wytrzymałości masy. Odporność powierzchniowej warstewki masy na ścieranie nie może być określona na podstawie zmian wytrzymałości oznaczonej zwykłymi metodami. Dlatego w pracy tej głównie zwrócono uwagę na poprawę tego wskaźnika przy uaktywnianiu bentonitów.

Najlepsze wyniki osiągnięto przy zastosowaniu gudronu zawierającego 35,6% masy aktywnej i 30,1% wody. Gudron w roztworze wodnym wprowadzano do mieszarki jako dodatek do masy. Przeprowadzone badania wykazały przydatność środka powierzchniowo czynnego jakim jest gudron do uaktywniania bentonitów. Przy wprowadzeniu 0,25% cięż. gudronu osiągnięto poprawę ścieralności w stosunku do bentonitu nieuszlachetnionego (ścieralność przy tej zawartości gudronu jest jeszcze powyżej dopuszczalnej 15% wartości ustalonej doświadczalnie). Począwszy od zawartości 0,4% cięż. gudronu wprowadzonego do mieszarki, ścieralność w stanie suchym kształtuje się nieco poniżej dopuszczalnej wartości. Dalsze zwiększanie procentowej zawartości gudronu w masie wpływało na obniżenie ścieralności, co jest zjawiskiem korzystnym. Wpływ gudronu na ścieralność mas iłowych obrazuje (rys. 1). Nadmierne wprowadzenie aktywatora nie jest korzystne, ponieważ powoduje wytworzenie dużej ilości gazów w formie, co w konsekwencji prowadzi do powstania wad typu gazowego. W trakcie prowadzonych prac nad uaktywnianiem bentonitu gudronem nie zauważono znaczącego wpływu aktywatora na wytrzymałość na ściskanie mas wilgotnych. Wahania wytrzymałości są spowodowane niestabilnymi własnościami uszlachetnianego bentonitu. Osiągnięto natomiast znaczną poprawę wytrzymałości w stanie suchym (rys. 2).

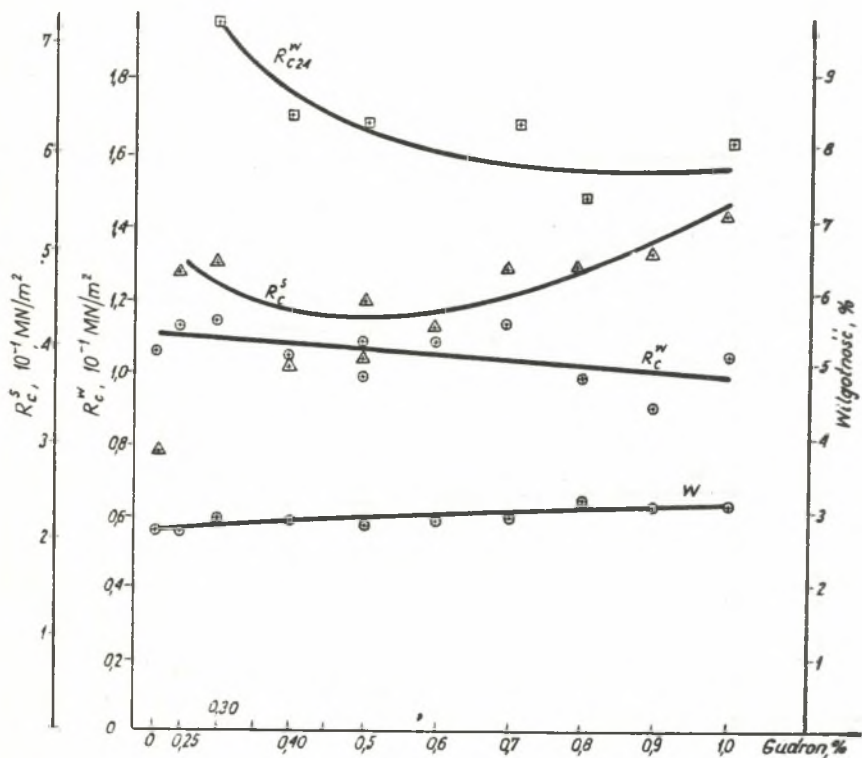
Ścieralność mas wilgotnych badano po jednej, pięciu i dwudziestu czterech godzinach, aby określić odporność na ścieranie mas w zależności od czasu odstania. Ścieralność mas wilgotnych badana po dwudziestu czterech godzinach wykazała własności niższe lub w sporadycznych przypadkach zbliżone do ścieralności mas suszonych (tablica 1, rys. 1). Własność ta pozwala stwierdzić, że czas odstania form w zakresie badanym nie powoduje obniżenia odporności mas na ścieranie powyżej krytycznej wartości 15%.



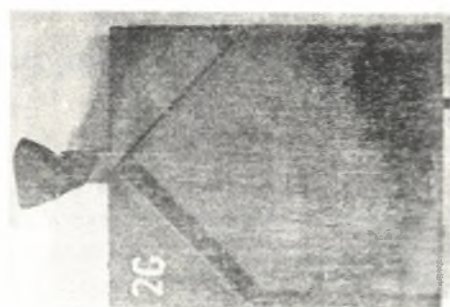
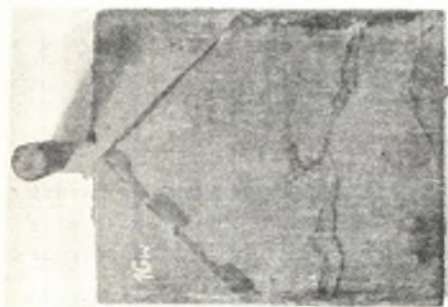
Rys. 1. Wpływ gudronu na ścieralność mas iłowych

W dalszej części pracy wykonano próby technologiczne odporności masy na tworzenie wad powierzchniowych, a przede wszystkim - wady strupa. Analogiczne badania przeprowadzono z masami wykonanymi na bentonicie nieuszlachetnionym.

Oceną tej próby jest pomiar powierzchni strupa i długości żyłek. Formy wykonane z mas na bentonicie bez aktywatora pękały, co było widoczne gołym okiem na odlewie (rys. 3). Formy wykonane z mas o zawartości 0,6, 0,8 i 1% ciężarowy gudronu nie powodowały wad powierzchniowych, typu strupów, pęknięć lub żyłek, co widoczne jest na rys. 4. Masa dobrze "odpaląca" od odlewu, a powierzchnia była gładka i czysta. Masy z dodatkiem gudronu mogą być stosowane między innymi do wytwarzania form odlewniczych posiadających duże płaskie powierzchnie skłonne do tworzenia wad powierzchni surowej typu strupa.



Rys. 2. Wpływ gudronu na wytrzymałość na ściskanie mas iłowych



Rys. 3. Odlew z próby technologicznej przy użyciu bentonitu nieaktywnionego

Rys. 4. Odlew z próby technologicznej przy użyciu bentonitu uaktywnionego 0,8% cięż. gudronu

5. Wnioski

1. Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że gudron jako aktywator dodany do bentonitu w ilości 0,6-1% cięż. w trakcie przygotowania masy obniża wyraźnie ścieralność poniżej dopuszczalnej granicy 15%.

2. Przez stosowanie gudronu jako aktywatora osiąga się podwyższenie wytrzymałości na ściskanie w stanie wysuszonym.

3. Bentonit uszlachetniany gudronem nadaje się szczególnie do wykonania form odlewniczych posiadających duże powierzchnie płaskie.

4. Badania nad zastosowaniem gudronu jako aktywatora są kontynuowane, w szczególności przy stosowaniu mas bentonitowych w odlewniach staliwa.

LITERATURA

1. W. Sakwa, T. Wachelko - Teoria i praktyka technologii materiałów formierskich, Wydawnictwo "Śląsk", Katowice, 1970.
2. W. Sakwa, J. Szymański - Przegląd Odlewnictwa, 5, 1971, 159.
3. T. Wachelko - Podwyższenie własności technologicznych krajowych glin formierskich, Praca doktorska, Biblioteka Politechniki Śląskiej, 1962.
4. E. Dobiejewska, H. Gumienny - Przegląd Odlewnictwa, 4, 1971, 119.
5. J. Mejsner - Materiały Konferencyjne, Bentonity krajowe, 4, Wydawnictwo GIG Katowice, 1969, 75.
6. J. Mejsner - Materiały Konferencyjne, Zastosowanie bentonitów krajowych w odlewnictwie, Wydawnictwo STOP Kraków - Radom 1971, 20.
7. J. Profic, B. Planeta, B. Pilichowski, E. Szmidtgal - Środki powierzchniowo czynne, PWT, Warszawa, 1959.
8. Z. Wertz - Prace Instytutu Odlewnictwa, 1, 1951, 29.
9. W. Sakwa, J. Gawroński, S. Jura, W. Cholewa - Materiały Konferencyjne, II Sympozjum Detergentów, Katowice, 1971, 52.

АКТИВИЗАЦИЯ БЕНТОНИТОВ ПРИ ПОМОЩИ ГУДРОНОВ

Резюме

В статье рассмотрены методы активизации бентонитов и поданы результаты исследований активизации бентонита из шахты "Шилёвце" путём применения в качестве активатора отбросных продуктов, происходящих из рафинирования фракции нефти газообразным SO_2 .

В результате проведённых исследований достигнуты лучшие свойства смеси с бентонитом, а в частности снижение износа и повышение прочности в высушенном состоянии.

THE ACTIVATION OF BENTONITES BY MEANS
OF SOFT ASPHALTS

S u m m a r y

The paper discusses methods of activating bentonites and presents the results of investigations concerning the activation of bentonite from the Milowice Mine, applying as activaters the waste products from the refining of crude oil fractions with gaseous SO_3 . In result of the tests which have been carried out it has been possible to improve the properties of masses containing bentonite, particularly, however, to reduce their abrasive wear and to increase their strength in a dry-state.