

9. Хазов Р.А., Попов М.Г., Бискэ Н.С. Ладогалиты и их диатремы. Проблемы кимберлитового магматизма. Новосибирск: Наука, 1989. С. 164–170.

10. Хазов Р.А., Попов М.Г., Бискэ Н.С., Германов Е.П. Природные стронций-барийсодержащие полевые шпаты // Докл. АН СССР. – 1989. Т. 304. № 3. С. 698–701.

11. Хазов Р.А., Шаров Н.В., Исанина Э.В. Глубинное строение и металлогения Приладожья // Геология и полезные ископаемые Карелии. Вып. 7. Петрозаводск, 2004. С. 55–74.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОБРАЗОВАНИЯ ОРГАНОМОНТМОРИЛЛОНИТОВЫХ КОМПЛЕКСОВ И ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ОРГАНОБЕНТОНИТОВЫХ ГЛИН ИЗ НИЗКОСОРТНОГО БЕНТОНИТОВОГО СЫРЬЯ

Трофимова Ф.А., Лыгина Т.З., Демидова М.И., Губайдуллина А.М.

ФГУП «ЦНИИГеолнеруд», г Казань

В органоментмориллонитовых комплексах (ОМК) раскрываются новые, еще не выявленные ранее, структурно-кристаллохимические характеристики и физико-химические свойства монтмориллонита. В органоглинистых комплексах сочетаются положительные свойства глинистых минералов и органических соединений. Так, если алюмосиликаты – это, главным образом, твердые хрупкие вещества, не набухающие в органических средах, недостаточно эластичные при переработке их в изделия, то органоглинистые комплексы, в зависимости от характера органических веществ, сорбированных на поверхности глин, приобретают новые ценные свойства: легко набухают в органических средах, образуя тиксотропные гели; в виде активных наполнителей связываются с полимерными материалами; легко перерабатываются в изделия (рис. 1).

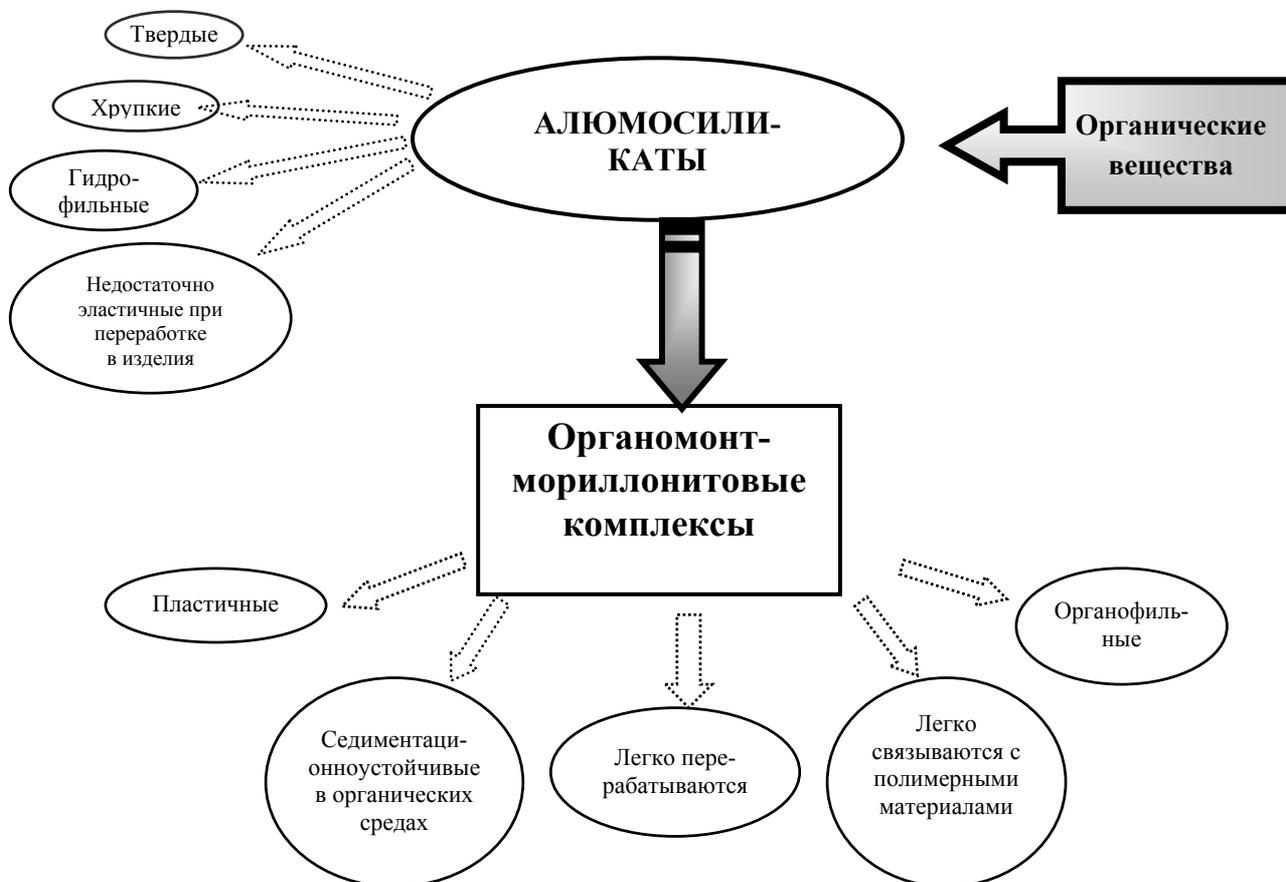


Рис. 1. Влияние органических веществ на свойства глинистых минералов

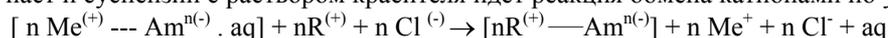
Так, органофильные бентониты широко применяют во многих отраслях промышленности: в лакокрасочной промышленности в качестве универсальных структурообразователей и загустителей масляных сред; в качестве наполнителей пластмасс и резин; в машиностроительной промышленности в качестве связующего компонента безводных формовочных смесей для получения тонкого литья из алюминиевых и магниевых сплавов; в нефтедобывающей промышленности в качестве структурообразователей буровых растворов на углеводородной основе. Органофильные бентониты (бентоны) используются также в качестве наполнителей в пигментных концентратах для окраски кож, как высокоэффективные добавки для увеличения прочности цементного камня, как адсорбенты для очистки сточных вод от анионных красителей и ПАВ в литейном производстве и т.д. (рис. 2).



Рис. 2. Области применения органофильных бентонитов

Процесс образования ОМК всесторонне исследован на продуктах синтеза монтмориллонита с органическими красителями и люминофорами катионного типа. Использовались красители ароматического ряда с молекулярным весом более 200 – родамин-6Ж, хризоидин. Крупные органические катионы при адсорбции на силикатных слоях занимают площадь несколько десятков метров, что соизмеримо с площадью, приходящейся на один (-) заряд базальной поверхности монтмориллонита.

Установлено, что в процессе образования органоментмориллонитовых комплексов при контакте глинистых паст и суспензий с раствором красителя идет реакция обмена катионами по уравнению:



где n – число одновалентных обменных катионов $\text{Me}^{(+)}$ в глине,

$\text{Me}^{(+)}$ – те же катионы, вытесненные в раствор,

$\text{Am}^{n(-)} \cdot \text{aq}$ – гидратированный макроанион (силикатный слой);

$\text{R}^{(+)}$ – катион органического красителя;

$[n\text{R}^{(+)} \text{---} \text{Am}^{n(-)}]$ – органоментмориллонитовый комплекс.

Пунктиром и сплошной линией отмечено различие в прочности связей, соответственно, неорганических и органических катионов с поверхностью силикатного слоя.

Процесс образования ОМК включает ряд стадий: замещение неорганических катионов с разрушением исходных гидратно-ионных прослоев и адсорбция органических катионов; формирование полимерных ассоциатов на базальных поверхностях силикатных слоев; образование новых частиц – кристаллитов, в которых связующим звеном могут служить органические ассоциаты [1,2].

Положение катионов красителя родамина 6Ж в межслоевых промежутках смежных силикатных слоев схематично показано на рисунке 3.

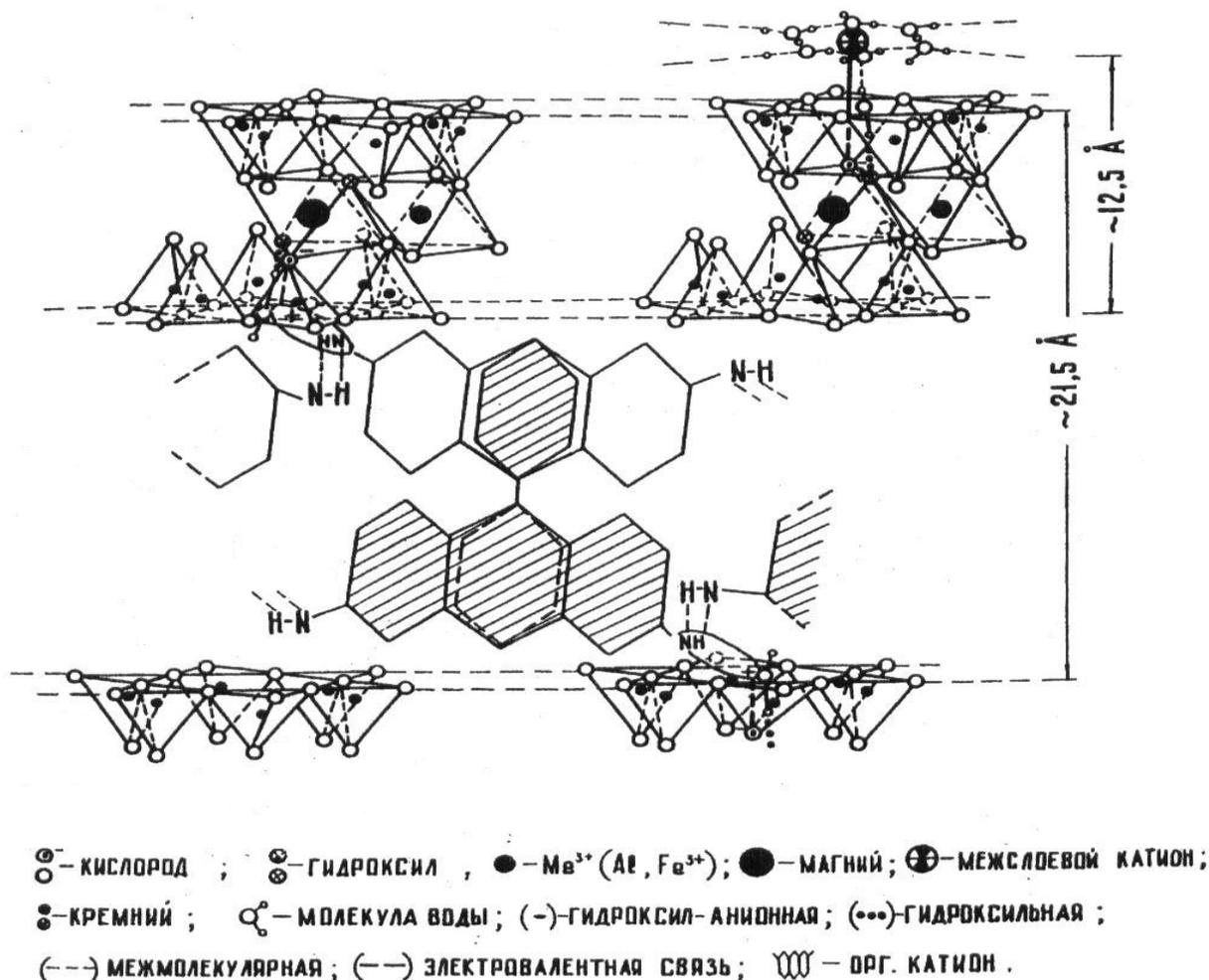


Рис. 3. Структурная схема органоментмориллонитового комплекса

Наряду с основной электрoвалентной связью у контактирующих катионов проявляются межмолекулярные водородные связи как в плоскости «ав», так и в направлении «с». В конечном итоге, после вытеснения межслоевого гидратно-ионного слоя формируется полимерный ассоциат удвоенной толщины, покрывающий обе базальные поверхности. На наружных поверхностях двухслойного или многослойного кристаллита могут сохраняться гидратно-ионные слои или образуется ассоциат толщиной в один слой катионов красителя.

Основной метод исследования строения микрочастиц-кристаллитов ОМК – электронная микродифракция [3,4]. Измерялся параметр “в” силикатных слоев монтмориллонита с высокой точностью – 0,001-0,002 Å. Готовились препараты исходной глины и ОМК при разных соотношениях неорганических и органических сорбированных катионов. В каждом препарате определялся параметр “в” для всех микрочастиц с достаточно четкими дифракционными картинками. От микрочастиц, сохранившихся неокрашенными, как и в препаратах исходных глин, наблюдались кольцевые дифракционные картины с тремя значениями параметра ‘в’ – 9,005, 9,030 и 9,051 Å (рис. 4а, 4б).

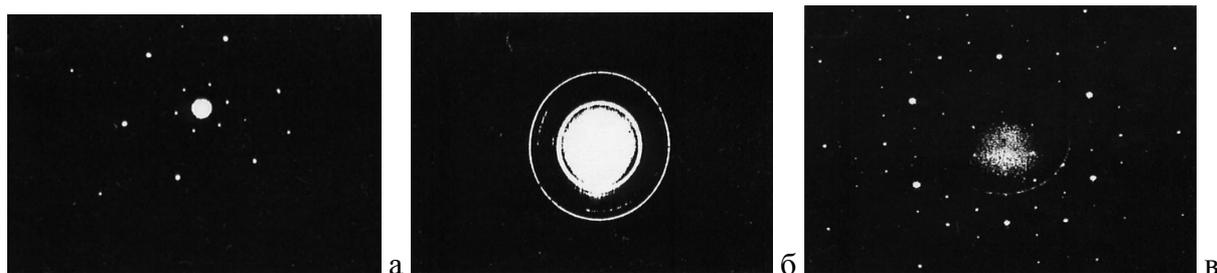


Рис. 4. Электронные микрофотографии: а - от кристаллитов ММ I-й разновидности (бентонит Березовского месторождения); б - от кристаллитов ММ 3-ей разновидности. (Тихменевский уч.); в - от микрочастиц ОМК

В препаратах микрочастиц ОМК фиксировались дифракционные картины в виде ярких точечных рефлексов с гексагональной симметрией распределения (рис. 4в). Значения параметра «в» варьировали в пределах от 9,080 до 9,262 Å.

Гистограммы распределения частиц по размерам параметра «в» показаны на рисунке 5. После введения в глину дозы красителя 10-15% от ОЕ зафиксировано наличие микрочастиц ОМК с тремя-четырьмя параметрами «в», но преобладают частицы, дающие кольцевые дифракционные картины, т.е. неокрашенные.

При введении 85% от ОЕ родамина в Na-форму глины наблюдались картины только с точечными рефлексами, характерными для микрочастиц ОМК. Для них найдены четыре значения параметра «в», в том числе с максимальной величиной $v = 9,236 \text{ Å}$.

В препаратах, полученных на основе Са-формы с 55% от ОЕ красителя, наблюдались преимущественно микрочастицы с рефлексами, характерными для ОМК с тремя значениями параметра «в», но еще сохранились и неокрашенные частицы. Для промежуточных доз введенного красителя закономерно менялись соотношения покрашенных и непокрашенных частиц в зависимости от количества поглощенного родамина.

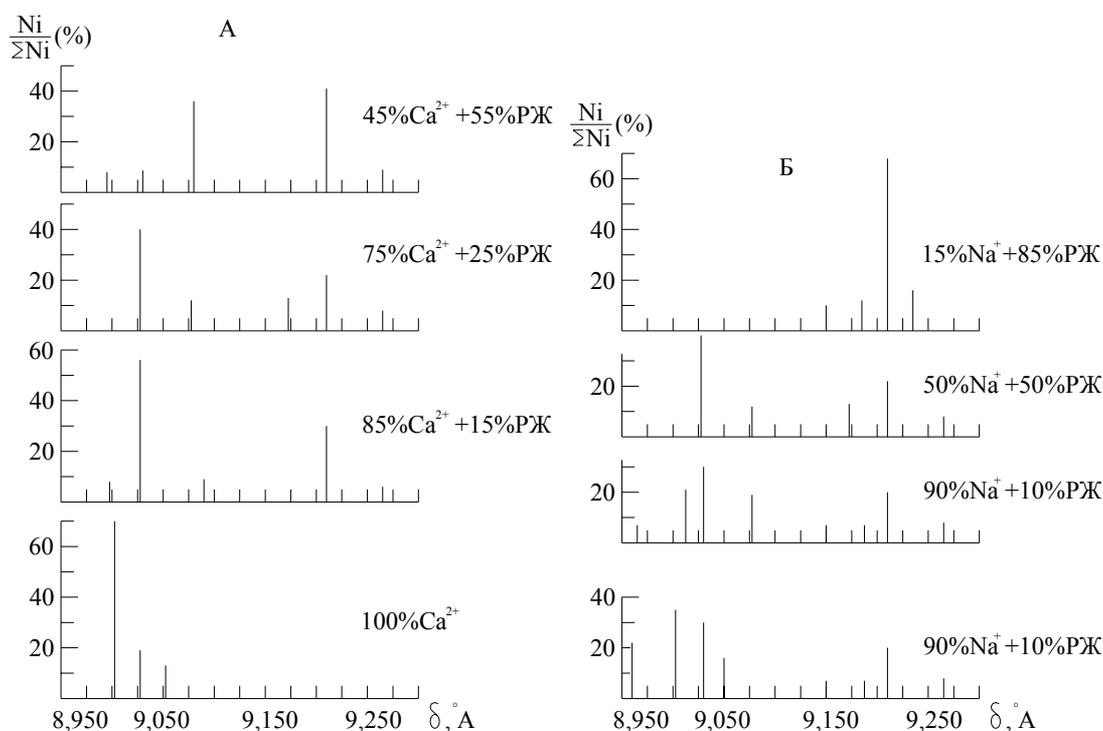


Рис. 5. Гистограмма распределения по размерам параметра «в» частиц-кристаллитов в препаратах исходной глины в Na- и Са-формах (Б и А) и производных от них органомонтмориллонитовых комплексов с красителем родамином бЖ при разных соотношениях неорганических и органических сорбированных катионов

Установленные для ОМК столь высокие значения параметра $v \sim 9,080 \text{ Å}$ и более и их вариации обусловлены двумя причинами; при формировании ассоциатов катионов красителя конфигурация и размер силикатного слоя изменяется под действием механизма деформации тетраэдров путем их сплющивания (уменьшается δ – угол связи $O_{\text{верх.}} - O_{\text{баз.}}$). В результате параметр «в» возрастает до максимальных значений 9,236 или 9,262 Å. С другой стороны, отдельные микрочастицы ОМК могут включать как силикатные слои, покрытые ассоциатами красителя, так и сохраненные гидратно-ионные слои ($v=9.005 \text{ Å}$) или несущие негидратированные катионы ($v=9.051 \text{ Å}$). В зависимости от соотношения этих трех видов силикатных слоев и их аддитивного вклада варьирует экспериментально определяемый параметр $v_{\text{экс.}}$

Высокий трехмерный порядок в упаковке силикатных слоев в микрочастицах ОМК обеспечивается активным связующим действием межслоевых полимерных ассоциатов катионов красителя. Под электронным микроскопом видны крупные частицы в основном прямоугольной формы с размером около 1 мкм.

Замещение неорганических катионов на органические катионы проходит более полно и интенсивно у щелочных бентонитов с высокой обменной емкостью (не менее 100 мг·экв), с высоким содержанием монтмориллонитового компонента $МК > 70\%$ [5,6,7,8,9]. Это связано со строением микрочастиц кристаллитов – у Na формы глины они представлены первичными микрочастицами-кристаллитами, в идеальном случае – единичными силикатными слоями с большой площадью активной базальной поверхности. Частицы щелочноземельных глин представлены многослойными кристаллитами, поэтому для получения органотфильных бентонитов их предварительно переводят в активную Na-форму. В результате модифицирования многослойные

частицы делятся на отдельные силикатные пластинки или их дуплеты и триплеты и активная базальная поверхность для взаимодействия с органическими катионами возрастает (рис.6).

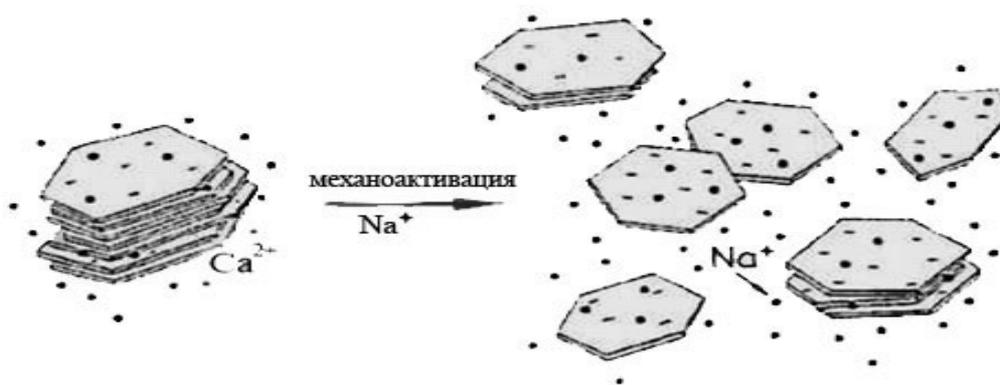


Рис. 6. Схема деламинирования кристаллов монтмориллонита в результате механохимической активации

Процессы взаимодействия щелочноземельных бентонитовых глин с различными органическими соединениями изучены на примере месторождений Десятый Хутор (Республика Хакасия) и Березовское (Республика Татарстан).

Реакции взаимодействия с β -аланином, акриламидом, тетраметиламмоний йодистым не привели к изменению свойств глинистого сырья. Связано это с тем, что у используемых реагентов короткая цепь углеводородных радикалов (не превышает 10), и глина не изменила свои леофильные свойства на олеофильные.

Следующим этапом было проведено аминирование глинистого сырья четвертичной аммониевой солью (ЧАС) алкилбензидиметиламмоний хлоридом с $R = C_{10}-C_{17}$ (торговое название КАТАМИН-АБ). Способ осуществлен следующим образом: модифицированный в Na-форму бентонитовый глинопорошок смешивают с водным раствором КАТАМИНа на смесительном аппарате "Воронеж" со скоростью перемешивания 600 об/мин при комнатной температуре, время перемешивания – 30 минут. Затем полученную смесь отмывают от остаточного амина, отфильтровывают на центрифуге, высушивают и измельчают. При перемешивании органоглинистой суспензии амины адсорбируются на поверхности глины, в результате возникает эффект адсорбционного понижения твердости глины, что способствует дальнейшему ее диспергированию, проникновению аминов ко вновь образующимся поверхностям и адсорбции. Присутствие воды, которая является самым активным прочностно-активным веществом по отношению к глине, облегчает процесс адсорбционного понижения прочности и диспергирования глины [10, 11].

При взаимодействии монтмориллонита с раствором соли амина происходит насыщение обменной емкости органическими катионами, что приводит к гидрофобизации поверхности. Наибольшая степень гидрофобизации поверхности монтмориллонита достигается при замене неорганических Na^+ катионов на эквивалентное количество органических катионов, что будет выражаться в наивысших седиментационных объемах осадков. В ходе синтеза органобентонитов варьировались соотношение глинопорошок/ЧАС и концентрация аммонийной соли. Концентрация аммониевой соли должна быть максимальной, при которой возможно перемешивание суспензии на данном оборудовании. Лучшие показатели седиментационной устойчивости показали органобентониты, синтезированные при соотношении глина /ЧАС=1:0,75. В результате реализации данного способа получения органофильного бентонита, получается органопродукт хорошего качества (табл. 1). Объем гелеобразного осадка органобентонита в органической дисперсионной среде (бензол, толуол) из 0,5 г. сухого продукта составил 14,8 см³ через 3 часа выдержки суспензии и лишь незначительно снизился через 72 часа (10–12 см³), т.е. в результате аминирования увеличилась степень гидрофобизации (объем гелеобразного осадка органобентонита увеличился в двадцать раз и достиг стабильности во времени).

Наличие гидрофобно-гидрофильных участков в органофильных бентонитах играет важную роль при сорбции различных органических соединений, присутствующих в среде. Подтверждением этого служит удельный седиментационный объем осадков органобентонитов в системе "масло-вода" (табл. 1). Так, набухание 0,5 г органобентонита на основе глины Березовского месторождения в бензоле составил 11,4 см³, а в смеси "бензол-вода" (1:1), "толуол – вода" (1:1) – 14 см³, в смеси "дизельное топливо-вода" (1:1) – 12 см³. Используя свойства органофильных бентонитов набухать в органических средах, можно создавать системы из компонентов, которые в обычных условиях несовместимы, например, удерживать в воде, или в масле специальные вещества, или химические элементы – носители определенных заданных свойств. Особенно важно это при приготовлении буровых растворов на углеводородной основе (гидрофобные эмульсии типа масло – вода), предназначенные для вскрытия продуктивных пластов с любой проницаемостью, с низким пластовым давлением, для проводки скважин в осложненных геологических условиях, в частности при высоких температурах, а также для горизонтального бурения.

Таблица 1

Определение седиментационной устойчивости органобентонита, синтезированного на основе Березовского месторождения

Органическая среда	Время выдержки, час	Удельный седиментационный объем, см ³
Бензол	3	14,8
	24	13,0
	72	11,4
Бензол-вода (1:1)	3	14,6
	24	14,6
	72	14,0
Толуол	3	14,8
	24	13,0
	72	11,4
Толуол-вода (1:1)	3	14,6
	24	14,0
	72	14,0

Оценка качества полученных органоомтмориллонитовых глин проведена комплексом методов анализов. Подтверждением того, что в результате аминирования в глине произошли структурные изменения служат данные РФА. После насыщения глины азотсодержащим соединением (алкилбензилдиметиламмоний хлоридом) дифракционная картина существенно изменяется; резко возрастает интенсивность первого рефлекса, максимум сдвигается в область малых углов, межплоскостное расстояние приобретает значение $d_{001} = 32,0 \text{ \AA}$. Помимо интенсивности первого рефлекса на дифрактограмме проявляются слабые размытые линии со значением межплоскостных расстояний 15,8-10,6-5,2-4,5 \AA , которые можно интерпретировать как базальные отражения 002-003-006-007, образующие практически целочисленную серию от $d_{001} = 32,0 \text{ \AA}$. После прокаливания при температуре 300⁰С в течение 1 часа величина d_{001} приобретает значение 13,7 \AA , т.е. приближается к значению межплоскостного расстояния, как у исходной глины, т.к. КАТАМИН при высоких температурах разлагается, покидает обменные позиции, а глина практически возвращается в исходное положение. Все эти данные свидетельствуют об образовании органоминарального комплекса монтмориллонит – КАТАМИН-АБ с межслоевым промежутком 32 \AA (рис. 7).

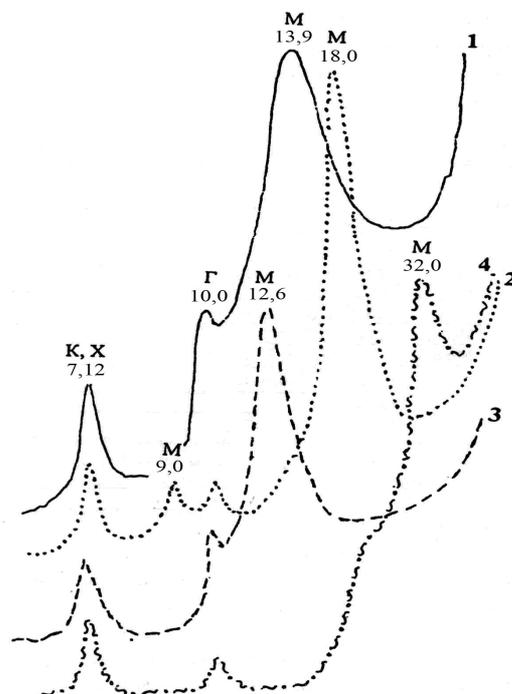


Рис. 7. Фрагменты дифрактограмм бентонитоподобной глины Березовского месторождения (ориентированные препараты) 1 – исходная проба, воздушно-сухой препарат; 2 – исходная проба, насыщенный глицерином препарат; 3 – проба после механоактивации (5 мин) воздушно-сухой препарат; 4 – проба после механоактивации, насыщенная алкилбензилдиметиламмонийхлоридом (Катамином). М – монтмориллонит; Г – гидрослюда; К – каолинит; Х – хлорит. Значения межплоскостных расстояний приведены в \AA

Степень гидратации органоомтмориллонитового комплекса в сравнении с исходными глинами изучалась термогравиметрическим методом по воздушно-сухим образцам. По конфигурации ДТГ-кривых в низкотемпературной области были выделены два явно выраженных эндотермических эффекта (рис.8). У органобенто-

нитов в интервале температур 20–200°C зафиксировано минимальное количество адсорбированной воды – 1–2% по сравнению с исходными – 7–9%. Наличие достаточно большого эндотермического эффекта в интервале 200–350°C с потерей массы 15–20% для органобентонитов связано с деструкцией органического вещества.

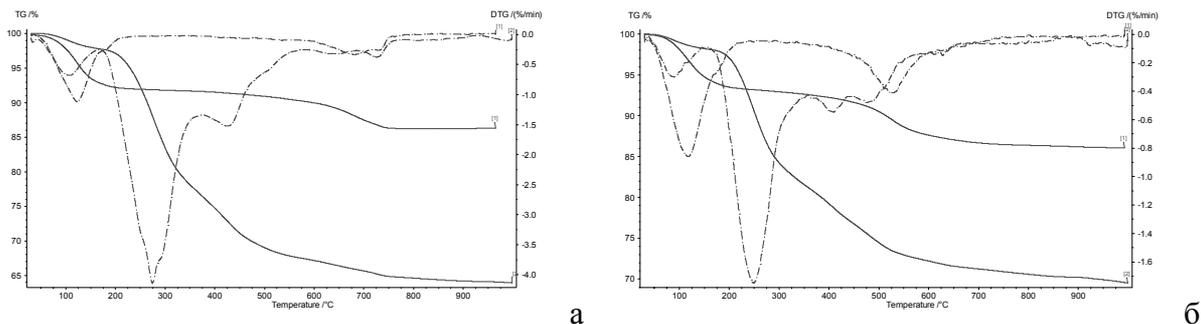


Рис. 8. Термические (ТГ-ДТГ) кривые исходных бентонитов (верхние линии) и органобентонитов (нижние линии) месторождений: А-Березовское, Б-Десятый Хутор

Таким образом, результаты термического метода демонстрируют резкое повышение адсорбционной способности модифицированных образцов и подтверждают предположение, что при модифицировании происходит вытеснение из межслоевого промежутка гидратно-ионных слоев воды органическими катионами.

В результате лабораторно-технологических исследований предложена принципиальная схема получения органопродуктов из щелочноземельных бентонитов, включающая две стадии: 1 – переводение щелочноземельного бентонита в активную Na-форму способом механохимической активации; 2 – аминирование модифицированного бентонита азотсодержащими длинноцепочечными органическими соединениями (рис. 9).

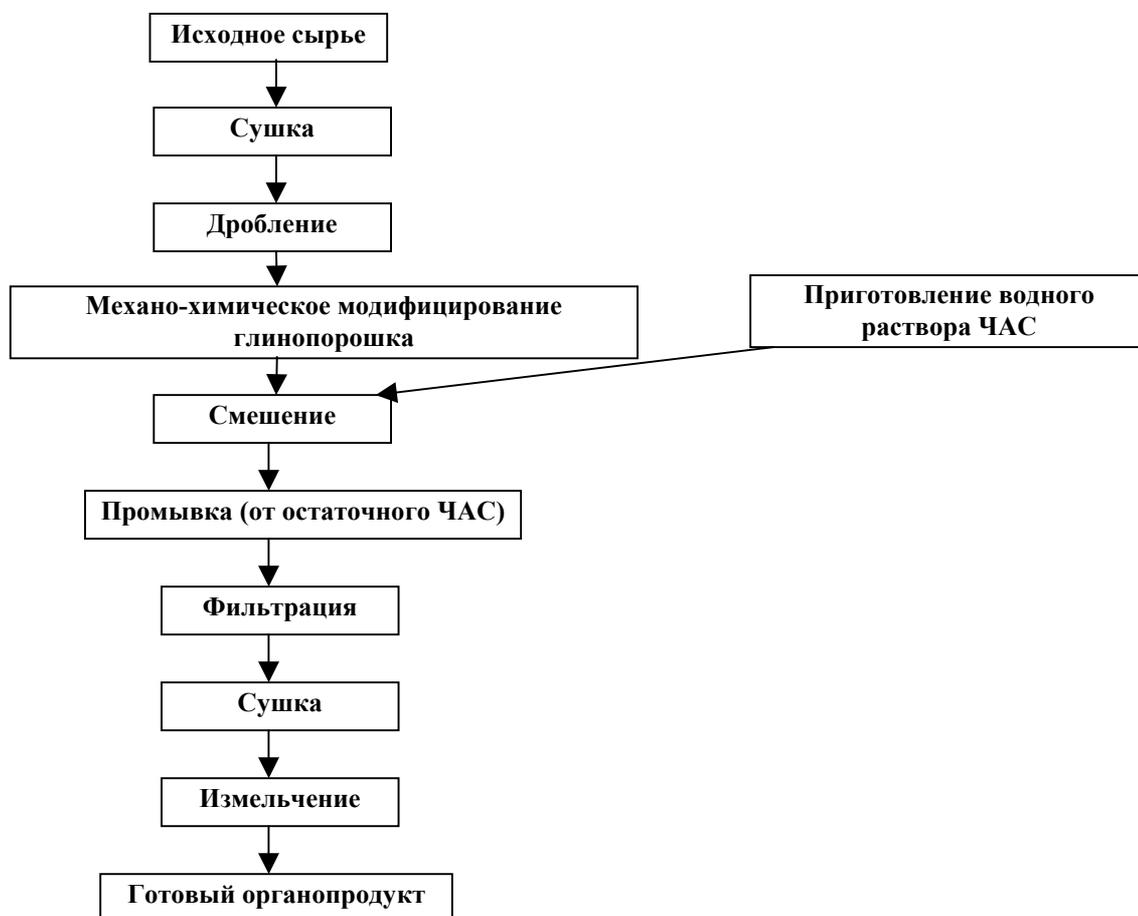


Рис. 9. Принципиальная технологическая схема получения органофильных бентопродуктов из щелочноземельных бентонитов

Полученный органомпродукт из глины Березовского месторождения по седиментационной устойчивости практически не уступает лучшему зарубежному аналогу – Бентону-34 (рис.10). Объем гелеобразного осадка у Бентона-34 через 3 часа выдержки составил 30 см³, через 24 часа – 28,3 см³, через 72 часа – 27,2 см³; у органобентонита, синтезированного на основе глины Березовского месторождения, объем осадка составил 29,6 см³ через 3 часа выдержки, 26 см³ – через 24 часа.

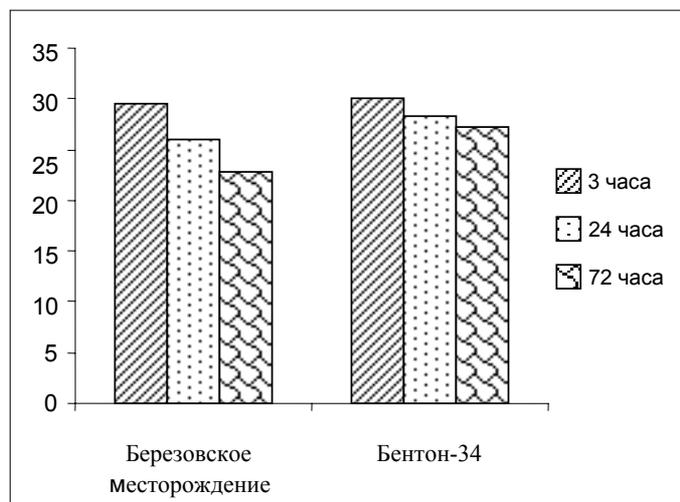


Рис. 10. Зависимость седиментационной устойчивости органодисперсий от времени выдержки образцов в органической среде

Таким образом, показана принципиальная возможность получения качественных органомпродуктов из низкосортных щелочноземельных бентонитовых глин.

ЛИТЕРАТУРА

1. Шаркина Э.В. Строение и свойства органоминеральных соединений. Киев: изд. Наукова думка, 1976.
2. Вдовенко Н.В., Бондаренко С.В., Жукова А.И. Кинетика образования и свойства органофильных минералов // Бентонитовые глины Чехословакии и Украины. Киев, 1966. С. 68–75.
3. Эйриш М.В. Изучение кристаллической структуры органо-монтмориллонитовых комплексов с применением методов электронной микроскопии и микродифракции // Литология и полезные ископаемые. 1976. № 4.
4. Горбунов Н.И. Высокодисперсные минералы и методы их изучения. М.: Изд-во АН СССР, 1963.
5. Hauser E.A. Leggett M.V. Color reactions between clay and amines // J. Am. Chem. Soc. 1940. V. 62. P. 1811.
6. Пат. СССР № 1320220. Способ получения структурообразователя для буровых растворов на углеводородной основе // Овчинский К.Ш., Файнштейн И.З., Рахматуллин Р.К. С 09 К 7/06, Заявл. 12.02.86. Оpubл. 30.06.87. Бюл. № 24.
7. Пат. СССР № 1816784. Способ получения органофильного бентонита / Файнштейн И.З., Касьянов Н.М. С 09 К. 7/00. Заявл. 28.06.91. Оpubл. 23.05.93. Бюл. № 19.
8. Пат. СССР № 994541. Способ получения органофильного бентонита // Литяева З.А., Воеводин Л.И., Вахрушев Л.П. С 09 К 7/00. Заявл. 29.09.81. Оpubл. 17.02.83. Бюл. № 5.
9. Smith C. R. Base exchange reactions of bentonites and salts of organic based // J. Am. Chem. Soc. 1934. V. 56. P. 1561.
10. Вдовенко Н.В., Жукова А.И., Походня Г.А. Набухание модифицированного бентонита в органических средах / Физико-химическая механика и лиофильность дисперсных систем. Киев, 1968. С. 209–213.
11. Макеев Е.Д., Вайсман С.Г. Пластичные смазки на основе амминированных бентонитовых глин // Химия и технология топливных масел. 1964. № 2. С. 34.

СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ГЛИН

Пермяков Е.Н., Лыгина Т.З., Корнилов А.В.

ФГУП «ЦНИИгеолнеруд», г Казань

Включение в кристаллическую структуру монтмориллонита (ММ) и участие в химических связях внеслоевых гидратированных катионов и молекул воды, образующих гидратно-ионные прослои, предопределяет важнейшие особенности строения глинистых частиц и тел, и собственно само свойство глинистости. В широком интервале условий связь между силикатными слоями осуществляется через посредство гидратно-