

Полученный органопродукт 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.

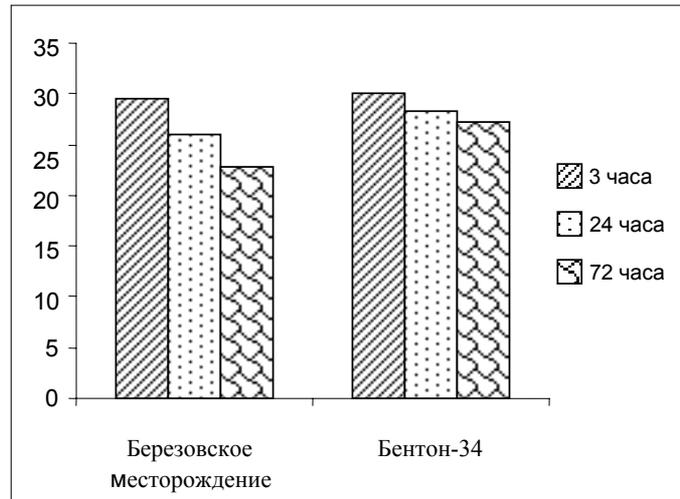


Рис. 10. Зависимость седиментационной устойчивости органодисперсий от времени выдержки образцов в органической среде

Таким образом, показана принципиальная возможность получения качественных органопродуктов 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-

ионных прослоев, т.е. отсутствует непосредственное наложение и взаимодействие силикатных слоев. Слабые связи в пределах гидратно-ионных прослоев не обеспечивают образования нормальных трехмерных кристаллов с высоким порядком в наложении силикатных слоев, как например, в слюдах. Методом рентгеновского анализа в препаратах ММ глин установлена только двухмерная периодичность, фиксируемая по межплоскостным расстояниям d_{001} , характеризующим суммарную толщину единичного силикатного слоя и межслоевого промежутка (1,9 нм). Возможности структурного анализа ММ глин методами дифракции ограничены. Рациональное их использование, как и других методов анализа, требует рассмотрения структурных характеристик в тесной связи с гидратационными, т.е. исследования структурно-гидратных состояний минерала. Такой путь необходим и при изучении различных свойств глин, в том числе имеющих технологическую значимость.

На рисунке 1 представлены данные изопиестического и рентгеновского методов анализа. Изотермы десорбции воды (рис.1-Б), снятые при 25°C, характеризуют изменение содержания молекулярно-связанной воды в глине в интервале относительных давлений паров воды (P/P_s) от 0,05 до 0,98. Кривые на рисунке 1-В отражают изменение межплоскостных расстояний (параметра d_{001}) в тех же пределах P/P_s . Кривые на этих рисунках относятся к образцам содержащих в обменном комплексе в основном ионы Ca^{2+} (кривые 1) и ионы Na^+ (кривые 2).

Ход кривых изотерм десорбции воды типичен для ММ глин. При давлении паров воды $P/P_s = 0,98$ содержание воды в Na-ММ 46 г в расчете на 100 г сухого образца, в Ca-ММ – около 39 г. При снижении P/P_s количество связанной воды быстро уменьшается, особенно у Na-ММ. В области низких и средних давлений паров воды содержание H_2O в образце 1 значительно выше, чем в образце 2. Так при $P/P_s = 0,05$ содержание H_2O в Ca-ММ втрое выше, чем в Na-ММ. Такая большая разница объясняется тем, что при низких давлениях паров воды в глине сохраняются только молекулы воды, которые координационно связаны с межслоевыми катионами.

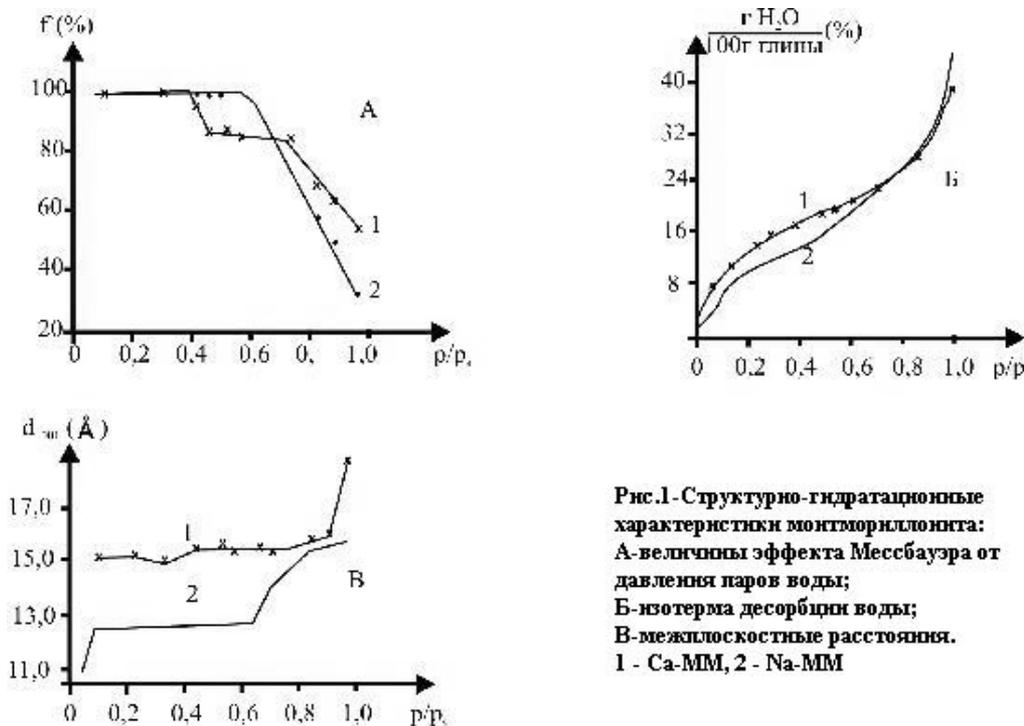


Рис.1-Структурно-гидратационные характеристики монтмориллонита: А-величины эффекта Мессбауэра от давления паров воды; Б-изотерма десорбции воды; В-межплоскостные расстояния. 1 - Ca-ММ, 2 - Na-ММ

Специфика кристаллической структуры ММ выявляется в том, что увеличение степени гидратации и, в первую очередь, числа координационно-связанных межслоевыми катионами молекул воды, возможно лишь при раздвижении силикатных слоев, увеличении межслоевых промежутков по направлению оси с. Этот процесс четко фиксируется методом рентгеновского анализа по величине параметра d_{001} . Как следует из рисунка 1-В, при $P/P_s = 0,98$ зафиксированы существенно разные значения параметра d_{001} : 1,87 нм для Ca-ММ глины и 1,58 нм для Na-ММ. Если учесть, что диаметр молекулы H_2O около 0,28 нм, а толщина силикатного слоя 0,94 нм, при указанной влажности толщина гидратно-ионного прослоя у ММ соответствует примерно утроенному диаметру молекулы воды, а Na-ММ – лишь удвоенному. При снижении P/P_s до 0,9 в случае Ca-ММ параметр d_{001} скачкообразно уменьшается до 1,6 нм, а при $P/P_s = 0,84$ – до 1,57 нм. Близкое значение d_{001} при последней влажности воздуха наблюдается и у Na-ММ. Такому межплоскостному расстоянию (гидратно-ионный прослой толщиной в две молекулы воды) соответствует, исходя из изотермы десорбции, 28-29% молекулярно-связанной воды. При более низких P/P_s наблюдается резкое различие в величине параметра

d001. От $P/P_s = 0,65$ (20,5% H_2O) и до $P/P_s = 0,11$ (7% H_2O) для Na-ММ фиксируется $d_{001} = 1,28-1,26$ нм, что соответствует межслоевому промежутку толщиной примерно в одну молекулу H_2O . Для Са-ММ в широком интервале P/P_s от 0,90 и до 0,10 наблюдается постепенное снижение величины d_{001} от 1,6 до 1,5 нм, а при $P/P_s = 0,05$ – более резкое до 1,43 нм. Такой ход кривой можно объяснить тем, что в большом интервале P/P_s сохраняются устойчивые аквакатионы $[Ca(H_2O)_6]^{2+}$, имеющие диаметр 5,5 нм. Соответственно значение d_{001} равно $(9,4 + 5,5) = 1,49$ нм.

При $P/P_s = 0,71$ для Na-ММ зафиксирован параметр $d_{001} = 1,42$ нм. Он представляет собой усредненную величину для двух сортов частиц с межслоевыми промежутками, соответствующими образованию гидратно-ионных прослоев толщиной в 0,3 и 0,55 нм и межплоскостными расстояниями в 1,25 и 1,5 нм. У Са-ММ образование гидратно-ионного прослоя толщиной 0,95 нм и $d_{001} = 1,9$ нм также, по-видимому, начинается при P/P_s меньше 0,90, но число таких частиц вначале мало и лишь при P/P_s выше 0,90 (более 33% H_2O) резко возрастает. В рассмотренном интервале влажностей глина внешне выглядит как твердое тело, хотя в действительности в ее структуре происходят глубокие изменения.

Метод мессбауэровской спектроскопии (МС) в разработанном нами методическом варианте позволяет обнаружить, что на определенных стадиях гидратации ММ происходит резкое нарушение условий безотдачного резонансного поглощения и испускания гамма-квантов ядрами железа, находящегося в октаэдрах силикатного слоя. Это вызывает скачкообразное изменение величины мессбауэровского эффекта, фиксируемое по площади спектра поглощения.

В общем случае уравнение вероятности безфонных процессов резонансного поглощения (величина мессбауэровского эффекта) выглядит следующим образом [1]: $f = \exp\left[-\frac{4\pi^2 \langle x^2 \rangle}{\lambda^2}\right]$, где f – вероятность резонансного поглощения γ -квантов, $\langle x^2 \rangle$ – компонента среднего квадратичного смещения ядра в направлении вылета γ -кванта; λ – длина волны γ -квантов. При этом не важен вид движения ядра в области среднего квадратичного смещения, важно, чтобы период колебания ядра был меньше жизни ядра в возбужденном состоянии, а $\langle x^2 \rangle$ была сравнима с λ^2 . Это присуще телам в твердом состоянии. Для высокодисперсных (коллоидных) структур можно записать средний квадрат смещения ядра, резонансно поглощающего γ -квант, в виде двух составляющих: $\langle x^2 \rangle = \langle x^2 \rangle_y + \langle x^2 \rangle_c$, где $\langle x^2 \rangle_y$ – средний квадрат смещения ядра внутри частицы, $\langle x^2 \rangle_c$ – средний квадрат смещения частицы, вследствие ее колебания относительно центра локализации. В кристаллических силикатных слоях монтмориллонита, где резонируют ядра ^{57}Fe , величина $\langle x^2 \rangle_y$ зависит только от содержания ионов железа в слоях ММ. Но по мере увеличения влажности глины связи между силикатными слоями ослабевают, параметр $\langle x^2 \rangle_c$ становится все более значимым, и величина f уменьшается ($f = f_y \cdot f_c$).

Вводится понятие конденсационной, коагуляционной структуры с точки зрения МС. Конденсационная структура, в которой частицы (один или несколько силикатных слоев) проявляют эффект мессбауэра, и коагуляционная, когда связь между частицами ослабляется настолько, что они не проявляют эффект мессбауэра. Соответственно существуют конденсационно↔коагуляционные переходы.

На большом экспериментальном материале показано влияние различных факторов на конденсационно-коагуляционные переходы структуры ММ, бентонитовых и полиминеральных глин, что связано с их технологическими свойствами. На рисунке 1-А видно, что ход кривых $f' = \phi(p/p_s)$ коррелирует с изменением влажности глины и величиной d_{001} . При $p/p_s = 0,98$ содержание конденсационной фазы в Са-ММ выше в два раза, чем в Na-ММ, хотя раздвижка слоев в нем произошла в большей степени. Это может указывать на более прочные связи между слоями, которые образуют ионы Ca^{2+} . Уменьшение доли конденсационной фазы у Са формы начинает наблюдаться при $p/p_s = 0,4$ и в узком интервале $p/p_s = 0,4-0,5$ уменьшается на 20%, затем площадь до $p/p_s = 0,8$ и следующий спад на 30%. Для Na-ММ начало уменьшения f' с $p/p_s = 0,6$ и дальнейший спад на 70% с небольшой задержкой в области $p/p_s = 0,8$.

Интересно, что после насыщения этиленгликолем глины величина f' оказалась равной 100%, хотя межплоскостное расстояние этого образца – 1,7 нм. При обработке глины молекулы этиленгликоля полностью замещают молекулярно-связанную воду и активно взаимодействуют с поляризованными координационно-связанными молекулами воды. При этом толщина сольватного прослоя этиленгликоля (0,75 нм) значительно превышает диаметр аквакатионов. Однако, последние сохраняют свои локальные положения и обеспечивают прочное сцепление между смежными силикатными слоями. Поэтому в отличие от гидратного прослоя в сольватном прослое этиленгликоля, по-видимому, отсутствует трансляционное движение молекул, нет перехода кинетической энергии на силикатные слои, и не происходит взаимное скольжение последних, глина проявляет свойства твердого тела.

Описанный выше механизм, по-видимому, может быть использован для объяснения процессов, происходящих в бентонитовых глинах при получении буровых растворов и органотфильных бентонитов. При получении буровых растворов основной задачей является повышение дисперсности частиц, что может быть достигнуто заменой межслоевых катионов на Na^+ , в этом случае максимальное содержание коагуляционной

фазы. И, наоборот, в органофильных бентонитах требуется наибольшая гидрофобизация поверхности, что достигается заменой Na^+ ионов на органические ионы и ведет к повышению конденсационной фазы.

Большой теоретический и практический интерес представляет выявление и контроль фазового перехода структуры коагуляционной в конденсационную при воздействии на глинопорошки давления прессования. На рисунке 2 приведены кривые изменения величины f^* для исходного и спрессованных глинопорошков при $P_{\text{пр}} = 140$ и 280 кг/см^2 .

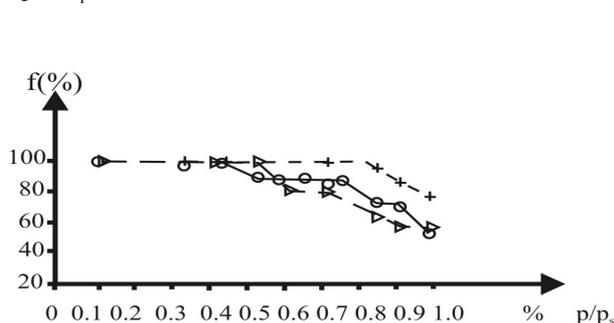


Рис. 2. Влияние давления прессования на ход зависимости $f^* = F(P/P_s)$. – исходный порошок, давление прессования 140 кг/см^2 , + – давление прессования 280 кг/см^2

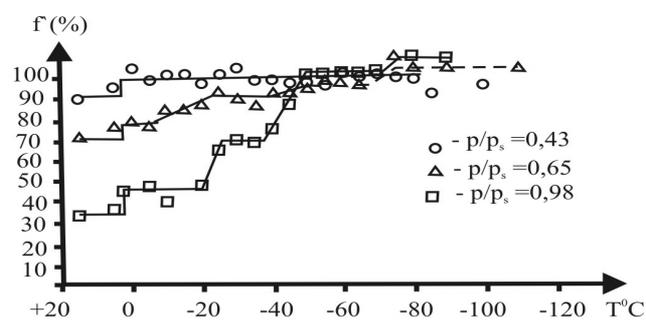


Рис. 3. Влияние температуры замораживания Na-ММ на величину эффекта Мессбауэра

Из рисунка 2 следует, что значение $f^* = 100\%$ после воздействия давления прессования сохранилось до более высоких P/P_s : при $P = 140 \text{ кг/см}^2$ – до 0,58, а при $P = 280 \text{ кг/см}^2$ – до 0,75. В условиях влажности воздуха $P/P_s = 0,98$ в образце, подвергнутому более высокому давлению, зафиксировано 75% конденсационной фазы, при среднем давлении – 58% конденсационной фазы, а в исходном образце – 50% конденсационной фазы.

Эффект возрастания доли конденсационной фазы после наложения давления прессования, т.е. твердение и упрочнение всей глиномассы имеет важное прикладное значение. Существенно, что фазовый переход при наложении давления происходит очень быстро даже в объёме кирпича. Это означает, что исходная двухфазная структура является метастабильной. Под воздействием давления прессования колебательное движение и скольжение силикатных слоёв резко тормозятся. Кинетическая энергия микрочастиц переходит на молекулы молекулярносвязанной воды, которая разрушает исходные структуры микроагрегатов и образует новые структуры с повышенной микропористостью.

Вода, заполняя микропоры, приобретает свойства капиллярной жидкости. Это явление используется в технологии керамики из ММ-содержащего глинистого сырья способом полусухого прессования. В результате действия указанного механизма спрессованный сырец обладает повышенной пористостью, а вода пор – меньшей прочностью связей, благодаря чему при быстрой термической сушке изделие не растрескивается.

Активное воздействие молекулярно связанной воды в форме гидратно-ионных прослоёв на величину мессбауэровского эффекта может быть ослаблено и даже полностью исключено при замораживании глиномасс. Съёмку проводили в специальной приставке-криостате к ЯГР-спектрометру. На рисунке 3 приведены кривые для образцов Na-ММ, предварительно выдержанных при трёх значениях: $P/P_s = 0,43$; $0,65$ и $0,98$. Отчётливо видна разница в изменении величины мессбауэровского эффекта в зависимости от исходной влажности при замораживании ММ.

Для образца, выдержанного при $P/P_s = 0,43$, медленный рост интенсивности эффекта идёт в широком интервале температур – от -2 до -40°C . Для образца, выдержанного при $P/P_s = 0,65$, первый участок роста интенсивности эффекта, фиксируется в интервале температур – от -8 до -20°C , а выше -35° идёт постепенное возрастание эффекта до -70°C . У образца, выдержанного при $P/P_s = 0,98$, все участки подъёма кривой более крутые, и только в интервале от -33° до -37°C и от -53° до -67°C фиксируются горизонтальные линии (постоянство эффекта). Таким образом, для Na-формы менее выражены разграничения отдельных участков почти во всем интервале температур от 0° до -55°C . Очевидно, это обусловлено тем, что микрочастицы в основном представлены единичными силикатными слоями. С увеличением влажности глины при понижении температуры происходит постепенное замерзание воды с образованием фазы льда, уменьшение амплитуды колебания соответствующих силикатных слоёв и образование конденсационной структуры.

Для Ca-ММ последнее возрастание f^* завершается при -60°C , а для Na-ММ при -50°C . Это возможно объясняется тем, что в глубине многослойных кристаллитов (которые могут образоваться в Ca-ММ, нужен большой потенциал минусовых температур. Несколько участков роста f^* , видимо, отражают наличие нескольких типов микрочастиц с разным числом силикатных слоёв.

На основе проведенных исследований разработана методика, позволяющая подобрать оптимальные условия прессования для различных полиминеральных глин [2].

ЛИТЕРАТУРА

1. Суздаев И.П. Динамические эффекты в гамма-резонансной спектроскопии. – М.: изд. Атомиздат, 1979.
2. А.с. № 1665798. Способ оценки качества глины // Эйриш М.В., Пермяков Е.Н., Гонюх В.М., Тарасевич Б.П.. Заявл. 12.01.89 г. Оpubл. 22.03.91 г.

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ АСПЕКТОВ ПОЛУЧЕНИЯ ПИГМЕНТОВ ИЗ ЖЕЛЕЗОКСИДНОГО ПРИРОДНОГО СЫРЬЯ

Губайдуллина А.М., Лыгина Т.З., Власов В.В., Халепи Л.В., Трофимова Ф.А.

ФГУП «ЦНИИГеолнеруд», г. Казань

Группа железооксидных соединений, окраска которых обусловлена наличием в их составе оксидов и гидроксидов железа, включает желтые, красные, черные пигменты, получаемые переработкой природных руд и синтетическим путем. Термин «пигмент» является правомерным, как для исходного необработанного сырья (руды), так и для полученных путем различной переработки продуктов, поэтому, как правило, термины «железооксидные соединения», «болотные железооксидные руды (БЖР)» и «пигменты» рассматриваются как синонимы. Синтетические железооксидные пигменты получают из солей осаждением или прокаливанием, а также путем окисления металлического железа.

В настоящее время в самостоятельном виде установлены и описаны следующие минеральные формы оксидов и гидроксидов железа: гетит, лепидокрокит, ферригидрит, ферроксицит, акагенит, гематит, магнетит, маггемит.

Анализ рынка пигментов показывает, что в настоящее время в РФ отсутствуют крупные производители железооксидных пигментов, и практически вся лакокрасочная промышленность ориентирована на импортное сырье, приобретение которого оценивается во многие десятки миллионов долларов США. В тоже время, опыт работы в этой области показывает, что на основе природных минеральных образований могут быть получены высококачественные пигменты. Это делает технологии получения пигментов из минерального сырья перспективными и исследования в этой области актуальными.

На технологии переработки железооксидных соединений влияют малейшие тонкости фазового состава, наличие примесей, дефекты кристаллической структуры, степень дисперсности и аморфности всех входящих в природные соединения фаз. Так, повышенное содержание квазикристаллических (аморфных) фаз приводит к получению пигментов с более низкими техническими характеристиками (типа охра). С учетом того обстоятельства, что основной стадией переработки природных пигментов является обогатительный обжиг, немаловажным аспектом становится изучение температурного воздействия на структурные и фазовые характеристики. Выявление взаимосвязи температура – структура – состав позволяет осуществить прогнозную оценку сырья и предложить оптимальные способы их переработки.

Гидроксиды железа при нагревании до определенных температур претерпевают необратимые фазовые превращения. Внимание к изучению фазовых превращений водных оксидов железа обусловлено, во-первых, широким распространением гидроксидов в природе, во-вторых, многообразием физико-химических процессов и, в-третьих, с определенными трудностями их диагностики.

При изучении фазовых превращений гидроксидов железа, происходящих в результате поэтапного, с интервалом 100°C (выборочно – 50°C) обжига до 900°C нами применялись различные виды анализа: рентгенографический, термические методы, мессбауэровская спектроскопия и другие.

Материалом для экспериментальных исследований послужили образцы железооксидных руд месторождений Калининское, Такерманское, Байларское и Шабизбашское Республики Татарстан. Эти руды по минеральному составу могут быть подразделены на два основных типа. К первому относятся руды Калининского и Такерманского, ко второму – Байларского и Шабизбашского месторождений.

Руды первого типа состоят в основном из гетита (α -FeOOH), содержание которого не менее 60% масс. и органического вещества. Гетит является относительно хорошо окристаллизованным. В некоторых образцах присутствуют незначительные примеси силикатных и карбонатных минералов.

Руды второго типа отличаются различными вариациями содержания оксид-гидроксид железистых минералов, их структурным состоянием, присутствием органического вещества, карбонатов (кальцит, сидерит, кварца). Железистая составляющая сложена полуаморфным веществом, дифракционная картина которого характеризуется присутствием слабых размытых гало с максимумами ~ 0,42; 0,25; 0,22; 0,20; 0,17 и 0,15 нм, относящимися к слабо кристаллизованному тонкодисперсному гетиту и ферригидриту (рис. 2). Дифрактограммы получены на дифрактометре D8 ADVANCE .