ОРГАНО-МОНТМОРИЛЛОНИТОВЫЙ КОМПЛЕКС НА ОСНОВЕ БЕНТОНИТОВЫХ ГЛИН МОЛДОВЫ

PREPARATION OF AN ORGANO-MONTMORILLONITE COMPLEX BASED ON BENTONITE CLAYS FROM

CZU: 54.061:622.361.16(478) **https://doi.org/10.59295/spd2024n.68**

Олег БОЛОТИН,
Институт Геологии и Сейсмологии, Государственный Университет Молдовы
Кристина СПИАН,
Институт Геологии и Сейсмологии, Государственный Университет Молдовы
Олег ПЕТУХОВ,
Институт Химии, Государственный Университет Молдовы
Наталья КОСТРЮКОВА,
Институт Прикладной Физики, Государственный Университет Молдовы

Резюме. *В статье приведены данные о взаимодействии глинистых минералов с органическими веществами. С увеличением количества органических катионов, адсорбированных в межслоевом пространстве монтмориллонита, наблюдается увеличение его межплоскостного расстояния по данным рентгеновского анализа. Окисление органического вещества органобентонитов происходит ступенчато, что подтверждается результатами термического анализа изученных образцов.*

Ключевые слова*: бентонитовая глина, монтмориллонит, органобентониты, рентгеофазовый анализ, термография.*

Summary. *The article provides data on the interaction of clay minerals with organic substances. With an increase in the amount of organic cations adsorbed in the interlayer space of monmorillonite, an increase in its interplanar distance is observed according to the X-ray analysis data. Oxidation of organic matter of organobentonites occurs stepwise, which is confirmed by the results of thermal analysis of the studied samples.*

Keywords: *bentonite clay, montmorillitis, organobentonitis, , thermography, x -ray analysis.*

Rezumat. *Articolul oferă date despre interacțiunea mineralelor argiloase cu substanțele organice. Cu o creștere a cantității de cationi organici adsorbiți în spațiul intermediar al monmorillonitei, se observă o creștere a distanței sale interplanare conform datelor analizei cu raze X. Oxidarea materiei organice a organobentonitelor are loc în trepte, ceea ce este confirmat de rezultatele analizei termice a probelor studiate.*

Cuvinte-cheie: *analiza x -ray, argilă bentonitică, argilă montmorilonitictă, organobentonită,, termografie.*

ВВЕДЕНИЕ

Весьма актуальной проблемой для нашей республики является использование нерудных полезных ископаемых в различных отраслях промышленности и сельского хозяйства.

Важное место занимают бентониты, богатые монтмориллонитовыми разновидностями глинистых минералов.

Бентонитом считают [1] тонкодисперсную, высокопластичную и набухающую глину, независимо от происхождения состоящую не менее чем на 60 – 70% из минералов группы монтмориллонита с высокой каталитической и адсорбционной активностью.

Применение бентонитов связано с тем, что входящий в их состав монтмориллонит имеет такие практически важные специфические свойства, как связующая и сорбционная способность, термостойкость, кроме того, он является природным наноматериалом, обладающим высокоразвитой поверхностью. Для повышения физико-химической совместимости неорганического и органического компонентов «бентонит - полимер», поверхность частиц бентонита обрабатывают поверхностно-активным веществом (ПАВ). В качестве ПАВ используют, например, четвертичные аммониевые соли, которые встраиваются в структуру глины, изменяют гидрофильно-гидрофобные свойства ее поверхности и увеличивают межплоскостное расстояние (рисунок 1) [7].

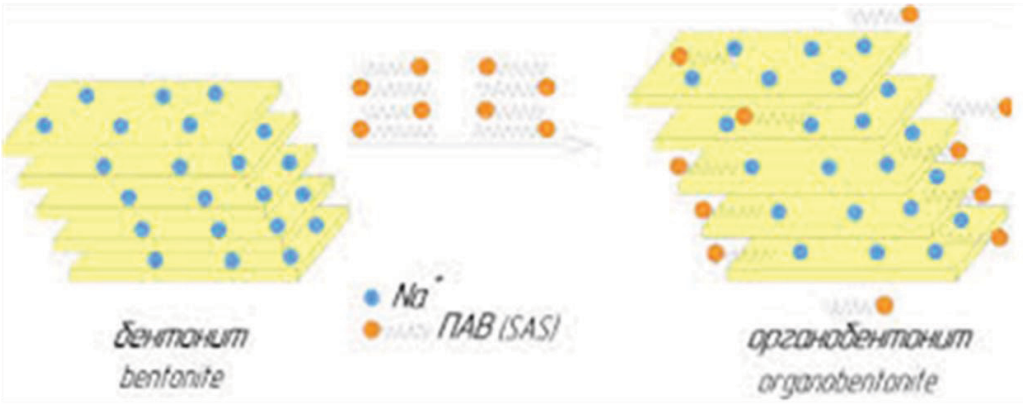


Рис. 1

Вопрос о природе взаимодействия глинистых минералов с органическими веществами является важным для целей модифицирования свойств этих минералов для практического использования их в качестве наполнителей каучуков и пластмасс, селективных сорбентов, катализаторов, в производстве керамического гравия и т.д. [1, 3, 6,7,11,12].

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В качестве объектов исследования были использованы бентонитовые глины ларгуцкого месторождения Молдовы.

Для осуществления ионообменной реакции образцы бентонитов обрабатывались алкилбензилдиметиламмоний хлоридом (АБДМ) различной концентрации.

Органобентониты были получены по методике, описанной в работах [12,15]. Для этого минералы переводили в Na – форму, заливали раствором соли, используя концентрации 0,001 N, 0,01N, 0,1 N и выдерживали 1 сутки при температуре 650С. Далее образцы промывались несколько раз водой до отрицательной реакции на ион Cl-, вновь заливались свежим раствором соли и выдерживались одни сутки при той же температуре, что и раньше. Отфильтрованные образцы промывались 13 – 15 раз смесью этанол – вода (1:1) при температуре 50 – 600С и высушивались в сушильном шкафу при температуре 700С в течение суток.

Рентгенографический качественный фазовый анализ выполнен методом порошка и ориентированных препаратов на дифрактометре ДРОН-2. Анализы проведены с использованием монохроматизированного Fe Kα – излучения в режиме шагового сканирования. Идентификация кристаллических фаз осуществлялась путём сопоставления экспериментальных значений межплоскостных расстояний и относительных интенсивностей дифракционных рефлексов с эталонными значениями [4,5,9]. Термический анализ проводился на модифицированной установке Дериватограф Q-1500 с программным обеспечением фирмы National Instruments (USA). Производилась автоматическая запись 4-х кривых: температурной Т, термовесовой кривой ТГ, дифференциальной термовесовой кривой ДТГ, дифференциальной термоаналитической кривой ДТА.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

Для всех изученных органозамещенных минералов наблюдается изменение межплоскостного расстояния по сравнению с исходными не активированными минералами. Этот факт говорит о внедрении крупных органических катионов в межслоевое пространство силикатов. В таблице 1 приведены значения базальных рефлексов d_{001} минералов из разных месторождений с алкиламониевыми катионами.

Таблица 1. Межплоскостные расстояния d_{001} органозамещенных глинистых минералов

Местонахождение проб	Исх. d, Å	АБДМ 0,001N d, Å	АБДМ 0,01N d, Å	АБДМ 0,1N d, Å
Na – Ларгуца	12,8	15,4	16,6	18,5; 37,1
Na – Пыжевский	13,4	-	15,1	-
Аскангель	12,7	14,0	-	-
Чуфлешты	14,7	15,2	-	-
Кочулия	13,6	14,6		-

Рентгеновские дифракционные кривые (Рис. 2) показывают различные значения для монтмориллонита, активированного органическими катионами различной концентрации. В то же время малые изменения d_{001} для бентонитов активированных 0,001N АБДМ свидетельствует о заполнении одного слоя органических катионов между алюмосиликатными слоями минералов [2,12].

На дифрактограмме Na – монтмориллонита (Ларгуца) органозамещенного апкиламониевыми катионами концентрации 0,1 N имеет место целочисленная серия рентгеновских рефлексов 00l, что подтверждает упорядоченное расположение катионов между монтмориллонитовыми слоями. С увеличением количества органических катионов наблюдается (Рис. 2) увеличение межслоевого расширения. В данном случае, по-видимому, имеет место тот факт, что площадь, занимаемая алкиламониевыми ионами Ас больше эквивалентной площади Ас и для компенсации заряда слоя органические катионы, укладываются в два слоя на силикатной поверхности [9,12]. Для концентрации органических катионов 0,01N имеет место параллельное расположение зигзаг – цепочки. Для Na Ларгуцы, замещенной алкиламониевыми катионами концентрации 0,1N имеет место помимо переслаивания комплекса с двумя слоями параллельно алифатическим цепочкам (d_{001} = 18,5 Å) и расположение цепочки под углом к силикатной поверхности (d_{001} = 37,1 Å) [3,10]. В этом случае органические катионы АБДМ образуют так называемый “парафиновый слой“, когда по данным рентгенографии d_{001} > 21 Å [6] Слоевой заряд Ларгуцкого бентонита определенный по методу А. Вейса [15] и подробно рассмотренный в работе [12], равен 0,46 ед.

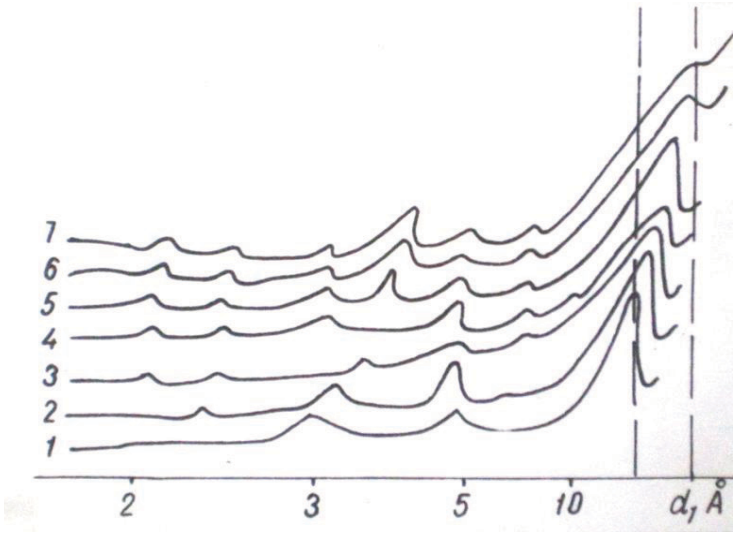


Рис.2. Дифрактограммы образцов монтмориллонитовых глин с алкиламониевыми катионами: 1 – аскангель 0,001N, 2 – Кочулия 0,001N, 3 – пыжевский монтмориллонит, 4 – Чуфлешты 0,001N, 5 – Ларгуца 0,001N, 6 – Ларгуца 0,01N, 7 – Ларгуца 0,1N

Физико-химические процессы, имеющие место на поверхности глинистых минералов при взаимодействии с различными дисперсными средами, сопровождаются тепловыми эффектами. Применение дериватографии при изучении органических комплексов бентонитов (монтмориллонитов) позволяет оценить качественно, а в некоторых случаях и количественно степень насыщения органическими катионами, а также прочность связи органических веществ с решеткой глинистых минералов. Термографическим исследованиям подвергались образцы с различной степенью замещения неорганического обменного комплекса на органические катионы. Результаты термографмческих исследований органобентонитов представлены на рисунке 3 и в таблице 2.

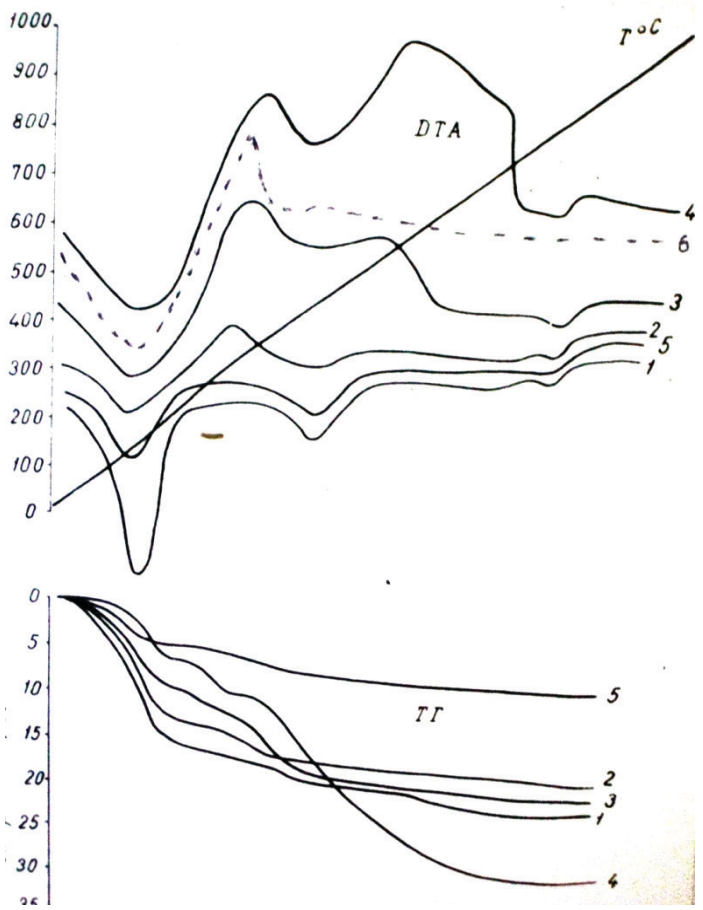


Рис.3. Дериватограммы образцов монтмориллонитовых глин модифицированных алкиламониевыми катионами: 1 – ларгуцкий бентонит, 2 – ларгуцкий бентонит 0.001N, 3 – ларгуцкий бентонит 0,01N, 4 – ларгуцкий бентонит 0,1N, 5 – ларгуцкий бентонит Na – форма, 6 - АБДМ

Анализ кривых дериватографии (Рис. 3) показывает уменьшение первого низкотемпературного эндотермического пика и смещение его в область более низких температур. Количество адсорбционно связанной воды, соотвествующее этим пикам (Табл.2), также падает.

Таблица 2. Температура (T, ^{0}C) и потеря массы (P, %) эндо. – и экзотермических реакциймонтмориллонита с адсорбированными алкиламониевыми катионами

Модификация	Концентрация АБДМ N	Эндотермический эффект				Экзотермический эффект				Общая потеря массы при 1000^{0}C
		1		2		1		2		
		T	P	T	P	T	P	T	P	
Естественный	-	170	14,0	550	3,8	-	-	-	-	19,3
	-			730	1,5	-	-	-	-	
Na+- модификация	-	170	6,2	560	5,7	-	-	-	-	11,9
Органозамещенный	0,001	160	10,3	560	3,0	370	2,0	-	-	16,0
	-	-		740	0,7					
	0,01	130	4,66	-	-	350	2,16	590	8,66	15,48
	0,1	140	2,0	-	-	350	9,66	670	6,5	27,16
	-	-	-	-	-	410	9,0	-	-	-

Ассиметричный характер экзотермических пиков, наблюдаемый на кривых ДТА, говорит о ступенчатом выгорании органического вещества. Экзотермические эффекты следуют один за другим. Их интенсивность зависит от степени замещения неорганических катионов на органические, что хорошо видно из анализа кривых нагревания (Рис. 3).

Природа экзотермических пиков объясняется двояко. Одни авторы [13] наиболее вероятной причиной появления нескольких экзопиков считают ступненчатое окисление органического вещества в межслоевом пространстве минерала. Другие авторы [14] обьясняют наличие экзоэффектов как окислением органического вещества в межслоевом пространстве, так и окислением органических молекул, адсорбированных на боковых гранях кристаллов слоистых силикатов.

Кривы ДТА самих аминов, имеют пики, соответствующие процессу плавления и разложения при низкой температуре. Однако полное сгорание органического вещества, адсорбированного на бентоните, проходит интенсивнее с четко выраженными экзотермическими эффектами в интервале температур 300 – 750^{0}C. Полученные данные позволяют предположить, что бентонитовая глина является своеобразным катализатором, ускоряющим пиролиз и полное сгорание АБДМ, адсорбированного на поверхности бентонита.

Этот вывод находится в соответствии с данными работы [8], в которой показано, что глинистые минералы являются весьма эффективными катализаторами, способные вовлекать адсорбированные на них, органические вещества, в целый комплекс превращений.

Исследование адсорбции альбумина монтмориллонитом, проведенное нами [10], позволили установить, что в случае аскангеля в адсорбции белка принимает участие не только внешняя, но и внутренняя поверхность адсорбента. Это обстаятельство, вероятно, не позволяет быстро пройти полному сгоранию альбумина адсорбированного на аскангеле. Аналогичное явление, по – видимому, происходит и в случае адсорбции АБДМ Na бентонитом ларгуцкого месторождения Молдовы. Подобная структура органобентонита способствует ступенчатому окислению органического вещества, что проявляется на кривых ДТА в виде двух ассиметричных и диффузных экзотермических пиков.

В самом деле, при толщине межслоевого промежутка 3,7 – 0,92 = 2,78 нм, где 3,7 и 0,92 нм межплоскостное расстояние и толщина силикатного слоя монтмориллонита, соответственно, начальное выгорание идет довольно быстро, так как не лимитируется ограниченным доступом кислорода воздуха. Однако при нагревании, цепочки органического вещества укладываются в межслоевом промежутке плоско, его толщина уменьшается до 0,45 нм и эта часть органических катионов и их остатков окисляется при более высоких температурах.

На дериватограммах образцов бентонита, обработанных 0,001N раствором АБДМ, прослеживается всего лишь один слабой интенсивности экзотермический пик с максимумом при 550^0C, что говорит о малой степени замещения неорганических катионов на органические катионы. Для образцов бентонитовых глин, обработанных органической солью концентрации 0,01N, на дериватограммах наблюдается появление двух экзотермических пиков в области 360 и 590^0C намного интенсивней, чем в предыдущем случае, причем второй экзоэффект несколько меньше первого. При обработке Na – монтмориллонита алкиламмониевыми солями конценрации 0,1N на термограмме наблюдается два отчетливых экзоэффекта. Второй экзоэффект с потерей веса порядка 16,5% (Табл. 2) в данном случае гораздо больше по интенсивности и диффузней, чем первый. Вероятно, это служит подтверждением расположения алифатических цепочек алкиламмониевого катиона в межплоскостном прстранстве минералов.

Частичное окисление органического вещества происходит уже при 2600C, полное сгорание остатков органических катионов имеет место при 8000C, оно сопровождается разрушением кристаллической решетки монтмориллонита.

Положение и интенсивность экзотермических эффектов в зависимости от степени насыщения органическими катионами позволяет судить о прочности связи амино-бентонитового комплекса.

ВЫВОДЫ

Показано, что бентонитовая глина является своеобразным катализатором, ускоряющим пиролиз и полное сгорание органики, адсорбированной на его поверхности. Окисление органического вещества органобентонитов происходит ступенчато, что проявляется на кривых ДТА в виде двух асстиметричных и диффузных экзотермических пика. Это обстоятельство, вероятно, следует объяснить адсорбцией катионов четвертичных аминов, как на внешней поверхности бентонита, так и на внутренней.

Положение и интенсивность экзотермических эффектов в зависимости от степени насыщения органическими катионами позволяет судить о прочности связи аминобентонитового комплекса.

Вышеописанное поведение органоминеральных комплексов позволяет рекомендовать использование подобных органических добавок к бентонитоподобным глинам при производстве керамзитовых гранул и других строительных материалов. На сегодняшний день актуально использование органоглин в производстве пластмасс и упаковочных материалов.

Исследование проведено в рамках Государственной программы по проекту 20.80009.7007.13 ИГС/ ГУМ и 20.80009.5007.15 ИПФ/ГУМ

ЛИТЕРАТУРА

1. БЕЛОУСОВ П.Е., БОЧАРНИКОВА Ю.И., БОЕВА Н.М. *Аналитические методы диагностики минерального состава бентонитовых глин*. Вестник РУДН, серия Инженерные исследования, 2015, № 4, с. 94 – 100.
2. ГРИМ В.Е. *Минералогия глин*. Москва, 1956, 454 с.
3. ДЕМИДЕНОК К.В., ЛАДЫГИНА Г.В., ЛЫГАЧ В.Н. НАСЕДКИН В.В. *Вещественный состав и технические свойства бентонитоподобных глин Центрального региона России и оценка возможности повышения их качества для использования в наиболее важных отраслях современного производства*. Актуальные инновационные исследования: наука и практика, Москва, 2012.
4. КОСТОВ И. *Минералогия. Науки о земле*. Москва: Из-во Мир, 1971, т.40, 584 с.
5. МИХЕЕВ В.И. *Рентгенометрический определитель минералов*. М: Гос. Научно-техн. изд-во литературы по геологии и охране недр, 1957, 870 с.
6. НАСЕДКИН В.В. *Органоглины*. Производство и основные направления использования, Москва, 2013.
7. НИФТАЛИЕВ С.И., КОЗАДЕРОВА О.А., КИМ К.Б., БЕЛОУСОВ П.Е., ТИМКОВА А.В., ГОЛОВКОВ И.А. *Получение бентонит-модифицированных биполярных ионообменных мембран и изучение их*

электрохимических характеристик. Вестник Воронежского государственного университета инженерных технологий. 2021;83(3):216-225. https://doi.org/10.20914/2310-1202-2021-3-216-225

8. ОВЧАРЕНКО Ф.Д., МОРАРУ В.Н., СОБОЛЬ Е.П., БРЯНСКАЯ Э.К., ВДОВЕНКО Н.В., ЖУРБА А.С. *Термографическое и газохроматическое исследрвание органоглин*, ДАН УССР, 1970, № 4, с. 340 – 345.
9. *Рентгеновские методы изучения и структура глинистых минералов*. Под редакцией Г. Брауна. Москва: Изд. Мир, 1965, 560 с.
10. СМИРНОВА В.А., МОНАХОВА Л.И., БОЛОТИН О.А., ТАРАСЕВИЧ Ю.И. *Адсорбция альбумина монмориллонитом*. – Украинский химический журнал, 1977, 43, № 5, с. 487 – 491.
11. ТРОИЦКИЙ В.Н., ФАИНШТЕЙН А.М. *Буровые растворы на углеводородной основе с применением органобентонита*. Бурение и нефть, март, 2010.
12. ШАРКИНА Э.В. Строенине и свойства органоминеральных соединений, «Наукова думка» Киев, 1976, 92 с.
13. ALLAWEY W.H., *Differential thermal analyses of clays treated ninth organic cations as an aid in the study of soil colloids*. Soil Soc. Am. Proc., - 1948, v. 13, p. 183 – 188.
14. BRADLEY W. F., CRIM R. M. *Colloid properties of layers*. J. Phys., Chem., 52, 1404-1413 (1947).
15. WEISS A. – *Clays clay miner*. 1967, 7, 129.