

А. А. Шинкарев (мл), А. А. Шинкарев, Е. С. Руселик,
В. Л. Старшинова, И. Ш. Абдуллин

ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ ДЕСТРУКЦИЯ СИНГЕНЕТИЧЕСКОГО ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА БЕНТОНИТОПОДОБНЫХ ГЛИН ПЕРОКСИДОМ ВОДОРОДА И ГИПОХЛОРИТОМ НАТРИЯ

Ключевые слова: окислительная деструкция, пероксид водорода, гипохлорит натрия, органическое вещество, бентониты.

Исследованы возможности селективного удаления сингенетического органического вещества из бентонитоподобных глин месторождений и проявлений Республики Татарстан путем окислительной деструкции водными растворами H_2O_2 (30%) и $NaOCl$ (6%, pH 9,5) после предварительного удаления карбонатов 1 моль/л CH_3COOH . Оба реагента обеспечивают практически одинаковую полноту удаления органического углерода из исходного глинистого сырья – около 80%. Изменения в структуре силикатных минеральных фаз после обработки H_2O_2 и $NaOCl$ незначительны. Удаление органического вещества сопровождается улучшением цветовых характеристик бентонитоподобных осадочных глин по существенному возрастанию значений координаты L (светлоты) в цветовом пространстве CIELAB.

Keywords: oxidative degradation, hydrogen peroxide, sodium hypochlorite, organic matter, bentonites.

Possibilities of selective removal syngenetic organic matter for bentonite like clays from Tatarstan Republic deposits and shows by oxidation H_2O_2 (30%) and $NaOCl$ (6%, pH 9,5) water solutions after preliminary removal of carbonates with 1 mol/l CH_3COOH are investigated. Both reagents provide practically identical efficiency of organic carbon removal from initial clay raw materials – about 80%. Changes in structure of silicate mineral phases after H_2O_2 and $NaOCl$ treatment are insignificant. Removal of organic matter is accompanied by improvement of colour characteristics of bentonite like sedimentary clays based on essential increase L-values (lightness) in CIELAB colour space.

Введение

Глинистые породы в изобилии представлены в приповерхностной части земной коры, недороги по сравнению с другим минеральным сырьем, и комплементарны окружающей среде (экологичны). Поэтому среди широкого круга минералогов, занимающихся изучением осадочных пород, существует единая точка зрения, что глинистые минералы, в первую очередь смектиты (монтмориллонит, сапонит и др.) и продукты их модификации будут признаны как материалы 21-ого столетия [1]. Главным источником монтмориллонитовых глин – бентонитов являются пласты преобразованного вулканического пепла, но в пределах Центральной России значимых месторождений подобного типа нет. В качестве альтернативных используются вторичные бентониты, отложенные в солоноватоводных или пресноводных бассейнах [2] за счет продуктов деградации вторичных слюд при активном участии биокосных – имеющих биологическую природу явлений.

Глинистые минералы вторичных бентонитов обычно ассоциированы с другими минералами и аморфными веществами. Присутствие карбонатов, оксидов железа, органического вещества (ОВ), и т.п. сказывается на идентификации глинистых минералов в исходных породах и всегда требует предварительных процедур очистки. Очистка важна как для изучения свойств глинистых минералов, так и для их применения в различных областях промышленности.

Одной из перспективных сфер применения смектитовых минералов являются полимерные композиционные материалы (ПКМ) с улучшенными механическими, барьерными, термическими и др. свойствами [3-5]. В частности, смектиты могут использоваться как промежуточное звено или предшественники, чтобы подготовить наноразмерные мате-

риалы через процесс «шаг за шагом», в котором микрометровые частицы эксфолируются в наноразмерные [4]. Межслоевые промежутки природных глинистых минералов с лабильной структурой могут быть пилларированы к большим расстояниям интеркалirованием инородных молекул или катионов в межслоевое пространство, и силикаты могут быть полностью расслоены *in situ* полимеризацией.

При оценке пригодности глинистых пород для получения ПКМ, к минеральному сырью могут быть предъявлены жесткие требования. Основным методом получения очищенных глинистых минералов является фракционирование за счет седиментации после удаления карбонатов, гидроксидов железа, алюминия и ОВ. Однако высокочистые глинистые минералы получают преимущественно в лабораторном, а не в промышленном масштабе, но даже в этом случае, обогащение, достижимое обычно, составляет не более 90% [6], хотя по строгим требованиям к бентонитовым глинам для получения ПКМ содержание несмектитовых минералов не должно превышать 5% по массе [7]. Учитывая, что сама процедура очистки исходных глин для выделения смектита очень сложный и дорогостоящий процесс, игнорирование в нем какой-либо технологической операции, например, удаления сингенетического ОВ, может свести на нет все остальные и предопределить непредсказуемость свойств конечных продуктов – ПКМ.

В современной экспериментальной практике удаление ОВ сложной природы из глинистых пород принято проводить методами окислительной деструкции [6]. Наиболее широко используют пероксид водорода и гипохлорит натрия, причем полнота удаления органических компонентов может зависеть как от выбранного окислителя, так и от характеристик глинистой породы и сингенетическо-

го ОВ в ней. Формы, в которых ОВ может присутствовать в глинистых породах, достаточно гипотетичны. Однако в первом приближении можно принять, что окислительную деструкцию части органических компонентов, могут ограничивать главным образом кинетические причины. Поэтому поиски в направлении оптимизации существующих подходов к окислительной деструкции сингенетического ОВ бентонитоподобных глин для повышения полноты его удаления представляют несомненный интерес, что и послужило главной целью проведенных исследований.

Экспериментальная часть

В качестве наиболее перспективного глинистого сырья для получения наполнителей или предшественников ПКМ принято рассматривать породы с повышенным содержанием смектитовой компоненты [3-5]. На территории РТ это глинистые породы плиоценового комплекса. В основной серии экспериментов использованы бентонитоподобные глины ачкагыльского яруса верхнего плиоцена приуроченные к отложениям опресненной лагунно-морской и пресноводной озерно-болотной фаций, развитых в пределах Мелекесской впадины, Казанской седловины и южного купола Татарского свода. Перечень исследованных объектов глинистого сырья РТ включал образцы Бехтеревского месторождения Елабужского района (№18), Муслумкинского проявления Чистопольского района (№№19,21,22), Тарн-Варского (№24) и Верхне-Нурлатского месторождений (№№25-27) Нурлатского района, Апастовского месторождения Апастовского района (№28) и Верхне-Табынского месторождения Муслумовского района (№№30,31).

Глины темно-серые, почти черные, тонкодисперсные; в минеральном составе преобладает иллит-смектит (~80% в породе) с содержанием смектитовой компоненты до 85%, также присутствуют слюда, каолинит, хлорит; из неглинистых – кварц, полевые шпаты, реже кальцит, доломит, гипс и гидроксиды железа. Содержание органического углерода в препаратах фракции <10 мкм, выделенной из исследованных образцов после удаления карбонатов, варьирует в интервале 0,61 – 1,34%.

Обработку H_2O_2 использовали как проверенный временем способ селективного удаления ОВ перед гранулометрическим и минеральным анализом глинистых пород и почв [8]. Появление новообразованной фазы оксалата кальция в пробах, содержащих карбонаты и обменный кальций, при обработке H_2O_2 хорошо известно, поэтому окислительной деструкции ОВ в образцах предшествовала обработка 1 моль/л раствором CH_3COOH , с последующей отмывкой деионизованной водой.

Обычная процедура удаления ОВ основана на обработке декальцированных и отмывтых образцов свежими порциями водного раствора H_2O_2 без их предварительного высушивания [6]. Следует, однако, учитывать, что органические компоненты могут присутствовать и в межслоевых промежутках смектитов [9]. Состояние предельного структурного набухания предполагает, что доступность органиче-

ских компонентов в пористом объеме смектитов для молекул окислительного реагента будет определяться транспортным процессом межфазного молекулярно-диффузионного переноса в межслоевом пространстве. Кинетика этого процесса может быть очень медленной, однако полноту удаления ОВ можно попытаться повысить, накладывая на кинетику внутренней диффузии кинетику гидратации, путем повторения обработки окислительным реагентом после высушивания обработанного образца.

В экспериментах с окислительной деструкцией пероксидом водорода последовательность операций включала обработку образцов 1 моль/л раствором CH_3COOH , отмывку их деионизованной водой, многократную обработку в течение 14 дней 30% H_2O_2 при комнатной температуре, выделение фракции <2,5 мкм, ее высушивание и гомогенизацию. Проводили несколько повторных обработок 30% H_2O_2 отдельных препаратов фракции <2,5 мкм, каждый раз после высушивания обработанной пробы.

Отделение фракции частиц со стоксовым эквивалентным диаметром <2,5 мкм проводили отбором суспензии, после расчетной седиментации в столбе жидкости.

Раствор $NaOCl$ с минимальной концентрацией активного хлора 6% и pH 9,5 был предложен как реагент не менее эффективный для удаления ОВ, чем H_2O_2 , но более щадящий по отношению к оксидам и гидроксидам железа и алюминия [10]. Окислительную деструкцию декальцированных, отмывтых и высушенных образцов проводили по следующей прописи. К 5 г образца в центрифужном стакане приливали 10 мл $NaOCl$ (pH 9,5), нагревали суспензию на кипящей водяной бане в течение 15 мин и отделяли надосадочную жидкость центрифугированием. Операцию повторяли 5 раз. Отмывали осадок деионизованной водой, высушивали и гомогенизировали. Проводили несколько повторных обработок каждый раз после высушивания образца. Раствор $NaOCl$ готовили по ГОСТ 27894.3-88 [11]. pH полученного раствора приводили к 9,5 добавлением конц. HCl (по каплям) при постоянном перемешивании.

Содержание органического углерода определяли на CHN анализаторе PE 2400 Series II производства Perkin Elmer.

Спектры рентгеновской дифракции регистрировали на порошковом рентгеновском дифрактометре D8 ADVANCE фирмы Bruker Axs с геометрией Брэгга-Брентано (Θ - 2Θ). Обработку дифракционных данных проводили пакетом программ DIFFRAC.SUITE. Спектры отражения регистрировали на спектрофотометре V-650 производства Jasco (программное обеспечение Spectra Manager II). Цветовые характеристики определяли на спектрофотометре X-RiteColor Digital Swatchbook DTP22 производства X-Rite, Inc. (программное обеспечение X-Rite ColorPoint 2.0.5).

Обработку данных проводили с использованием MS Excel.

Результаты и обсуждение

Для исследованных образцов бентонитоподобных плиоценовых глин остаточное содержание органического углерода во фракции <2,5 мкм после одного цикла обработки 30% H_2O_2 составило от 0,18% до 0,34% (рис. 1). Распределение показателя можно рассматривать как нормальное, поскольку расчетные значения статистики критерия Шапиро-Уилка выше критического значения для уровня значимости $\alpha=0.05$. Вариабельность показателя относительно невелика и совокупность может считаться однородной.

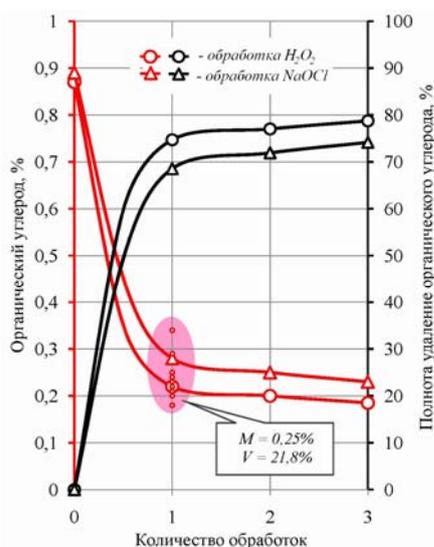


Рис. 1 – Влияние повторных обработок пероксидом водорода фракции <2,5 мкм образца №24 Верхне-Нурлатского месторождения и гипохлоритом натрия образца №27 Тарн-Варского месторождения на содержание органического углерода и полноту его удаления

Эффективность окислительной деструкции ОВ можно выразить как долю остаточного органического углерода от его исходного содержания в образце после удаления карбонатов 1 моль/л CH_3COOH . Оказалось, что после трех последовательных циклов обработки 30% H_2O_2 и высушивания полнота удаления органического углерода из фракции <2.5 мкм, образца бентонитоподобной глины Верхне-Нурлатского месторождения составила 78,7% (рис. 1). После первого цикла обработки 30% H_2O_2 она составляла 74,7%. Аналогично полнота удаления органического углерода из образца бентонитоподобной глины Тарн-Варского месторождения после удаления карбонатов и трех последовательных циклов обработки $NaOCl$ (рН=9,5) и высушивания составила 74,1% (рис. 1) против 68,1% после первого цикла окислительной обработки. Таким образом, повторение циклов обработки окислителями может быть нецелесообразным, поскольку остающиеся компоненты сингенетического ОВ явно обладают повышенной устойчивостью к окислительной деструкции.

Сводные дифрактограммы образцов бентонитоподобных пород Тарн-Варского и Верхне-Нурлатского месторождений до и после обработки

окислителями приведены на рис. 2. Обработка 0,1 моль/л CH_3COOH и последующая многократная отмывка деионизованной водой приводят к полному исчезновению на спектрах рентгеновской дифракции рефлексов гипса, кальцита и доломита. После одного и трех циклов обработки 30% H_2O_2 существенных изменений в структуре смектита зафиксировано не было. После обработок образцов $NaOCl$ (рН 9.5) некоторая часть смектита исчезла из дифракции по сравнению с исходным образцом, что может быть результатом как высокого значения рН, так и возможной потери тонкодисперсных фаз дисперсий при многократных процедурах отмывки.

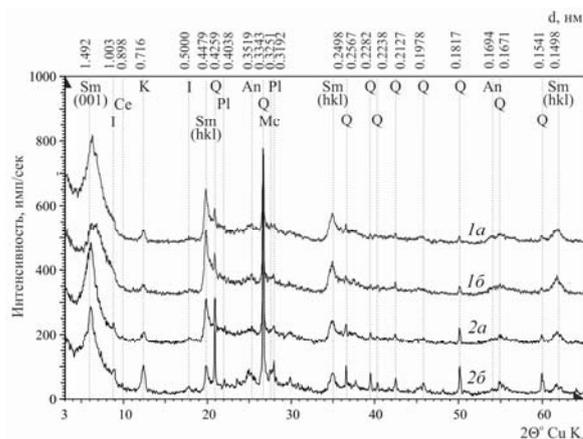


Рис. 2 – Рентгенодифрактограммы порошковых препаратов фракции <2,5 мкм образца №24 Верхне-Нурлатского месторождения (1) и образца №27 Тарн-Варского месторождения (2) после обработки 1 моль/л CH_3COOH (а), дополненной тремя циклами обработки окислительными реагентами (б). Обозначения: Sm – «смектит», I – иллит, K – каолинит, Се – цеолит, Q – кварц, Pl – плагиоклаз, Mc – микроклин, An – анатаз

После обработки бентонитоподобных глин окислительными реагентами их окраска становится существенно более светлой. Наиболее полно и количественно диагностика изменения цветовых характеристик может быть проведена по спектрам отражения. Исходные образцы характеризуются регулярно увеличивающимся отражением, выражающемся в форме простой выпуклой кривой (рис. 3). Обработка окислителями приводит к сильному увеличению отражения. При этом на спектрах отражения появляются перегибы в областях 400-500 и 500-600 нм, которые резонно связать с присутствием в образцах соединений железа (валовое содержание Fe_2O_3 в исходных образцах варьирует в интервале 7,72 – 9,94% на прокаленную массу), окраска которых уже в меньшей степени маскируется сингенетическим ОВ. Тем не менее, даже после трехкратного повторения циклов обработки окислительными реагентами, между отражательной способностью вторичных бентонитоподобных глин и глины под торговым наименованием «Cloisite» из природной щелочной бентонитовой глины Вайомингского месторождения фирмы Southern Clay Products Inc., все же остаются существенные различия.

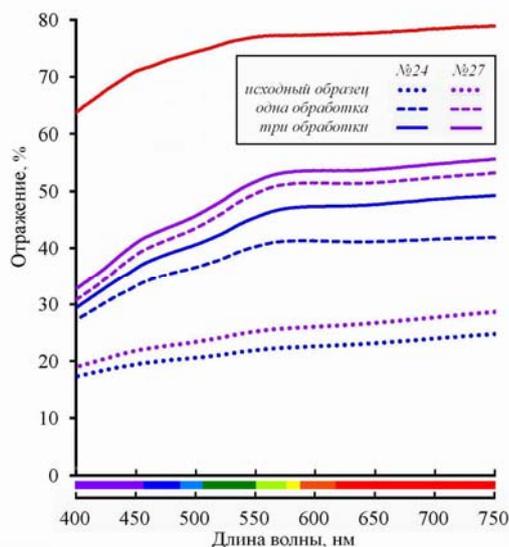


Рис. 3 – Влияние повторных обработок гипохлоритом натрия образца №27 Тарн-Варского месторождения и пероксидом водорода фракции <2,5 мкм образца №24 Верхне-Нурлатского месторождения на спектры отражения. Красная линия – спектр отражения бентонита Cloisite 10A

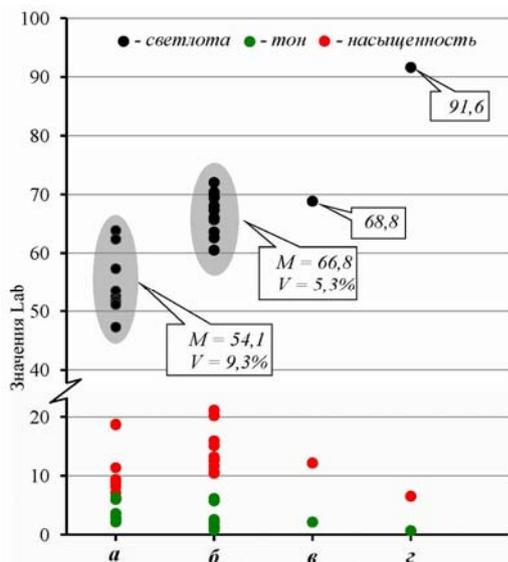


Рис. 4 – Влияние обработки образцов бентонитоподобных глин пероксидом водорода на значения координат Lab: а) исходные образцы; б) после одного цикла обработок; в) бентонит Тихменевского месторождения (Сахалин); г) Cloisite 10A

Другим подходом к оценке влияния обработки окислителями на цветовые характеристики бентонитоподобных осадочных глин может быть оценка значения светлоты и значений хроматической составляющей цвета (тон, насыщенность) в цветовом пространстве CIELAB. Четко заметно, что обработка H_2O_2 приводит к росту значений координаты L (рис. 4). Примечательно, что образцы, подвергнутые окислительной деструкции, не достигают светлоты зарубежного эталона бентонитовой глины, однако полностью соответствуют отечественному эталону бен-

тонита вулканогенно-осадочного морского происхождения (Тихменевский участок, Сахалин).

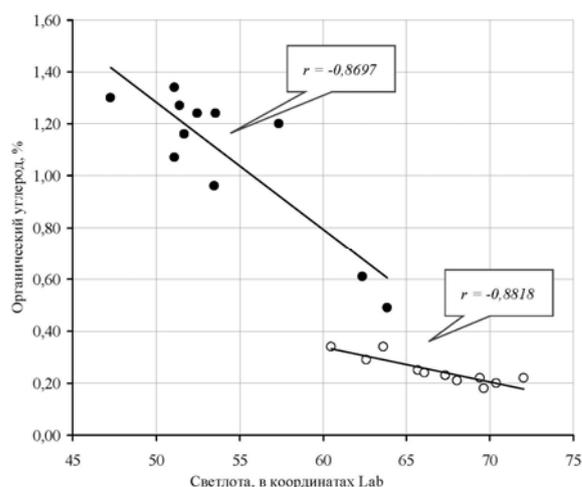


Рис. 5 – Зависимость между содержанием органического углерода в образцах бентонитоподобных глин до (●) и после одного (○) цикла обработки пероксидом водорода и значениями координаты L в цветовом пространстве CIELAB

Интересно сопоставить значения координаты L (светлоты) в цветовом пространстве CIELAB с содержанием органического углерода в образцах бентонитоподобных глин до и после окислительной обработки. Для всех этих показателей расчетные значения статистики критерия Шапиро-Уилка выше критического значения для уровня значимости $\alpha=0.05$, что позволяет использовать параметрический показатель – коэффициент корреляции Пирсона. Результаты корреляционного анализа и в том, и в другом случае показывают сильную обратную связь на уровне значимости $\alpha=0.001$ (рис. 5). Таким образом, можно заключить, что изменение окраски вполне однозначно связано с удалением сингенетического ОВ.

Литература

- Bergaya F. General introduction: clays, clay minerals, and clay science / F. Bergaya, G. Lagaly // Handbook of Clay Science. Vol. 1. Developments in Clay Science. – Amsterdam: Elsevier Ltd, 2006. – P. 1-18.
- Минералогия верхнепермского и мезокайнозойского комплексов Республики Татарстан. Под ред. И.А. Ларочкиной, Е.М. Аксенова. – Казань: Изд-во Казанск. ун-та, 2007. – 456 с.
- Mai Y.W. Polymer nanocomposites / Y. W. Mai, Yu Zhong-Zhen. – England, Cambridge: CRC Press, Woodhead, 2006. - 594 p.
- Ke Y.C. Polymer-Layered Silicate and Silica Nanocomposites / Y.C. Ke, P. Stroeve. - Amsterdam: Elsevier Ltd, 2005. – 398 p.
- Трофимова Ф.А. Исследование процесса образования органоалюмосиликатных комплексов из низкосортного сырья и возможность применения их в качестве наполнителей в полимерных нанокomпозиционных материалах / Ф.А. Трофимова, Т.З. Лыгина, М.И. Демидова, А.М. Губайдуллина, А.А. Шинкарев // Вестник Казанского технологического ун-та. – 2009. Т 9. – С. 363-368.
- Carrado K.A. Synthetic clay minerals and purification of

- natural clays / K.A. Carrado, A. Decarreau, S. Petit, F. Bergaya, G. Lagaly // Handbook of Clay Science. Vol. 1. Developments in Clay Science. – Amsterdam: Elsevier Ltd, 2006. – P. 115-140.
7. Utracki L. Clay-containing polymeric nanocomposites / L. Utracki. – UK, Shawbury: Rapra Technology Limited, 2004. – 769 p.
 8. Pansu M. Handbook of soil analysis. Mineralogical, organic and inorganic methods / M. Pansu, J. Gautheyrou. – Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag. – 2006. – 993 p.
 9. Shinkarev A. (jun) Smectite quantification in forest-steppe soils by independent analytical approaches / A. Shinkarev (jun.), A. Shinkarev, K. Giniyatullin, N. Yeremeyeva // International Conference "Clays, clay minerals and layered materials-CMLM2013". Book of Abstracts (St Petersburg, 11-15, September, 2013). – СПб.: «Фалкон Принт», С. 73.
 10. Anderson J.U. An improved pretreatment for mineralogical analysis of samples containing organic matter / J.U. Anderson // Clays Clay Mineral. – 1963. – V. 10. – P. 380-388.
 11. ГОСТ 27894.3-88. Торф и продукты его переработки для сельского хозяйства. Методы определения аммиачного азота – М.: Изд-во стандартов, 1989. – 11 с.

Работа выполнена в рамках темы: «Создание научных основ и разработка новых высокоэффективных технологий модификации материалов различной физической природы, включая формирование наноструктур, электрофизическими и электрохимическими методами» и при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 14-04-01599).

© **А. А. Шинкарев (мл.)** – канд. геол.-мин. наук, доц. каф. плазмохимических и нанотехнологий высокомолекулярных материалов (ПНТВМ) КНИТУ, alex.shinkarev@gmail.com; **А. А. Шинкарев** – д-р биол. наук, проф. каф. почвоведения КФУ, ashinkar@mail.ru; **Е. С. Руселик** – науч. сотр. ФГУП «ЦНИИгеолнеруд», rus_cat@mail.ru; **В. Л. Старшинова** – асп. каф. ПНТВМ КНИТУ, starshinovavl@gmail.com, **И. Ш. Абдуллин** – д-р. техн. наук, проф., зав. каф. плазмохимических и нанотехнологий высокомолекулярных материалов КНИТУ, abdullin_i@kstu.ru.

© **А. Shinkarev (jun.)** – candidate of geological-mineralogical science, associate professor of plasma technology and nanotechnology of high molecular weight materials department KNRTU, alex.shinkarev@gmail.com; **A. Shinkarev** – doctor of biological science, professor of soil science department KFU, ashinkar@mail.ru; **E. Ruselik** – researcher, FSUE «CNIIGeolnerud», rus_cat@mail.ru; **V. Starshinova** – postgraduate student of plasma technology and nanotechnology of high molecular weight materials department KNRTU, starshinovavl@gmail.com, **I. Abdullin** – doctor of technics science, professor of plasma technology and nanotechnology of high molecular weight materials department KNRTU, abdullin_i@kstu.ru.