

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II»

На правах рукописи

Торопчина Мария Андреевна



КОМПЛЕКСНАЯ ПЕРЕРАБОТКА САПОНИТОВОГО ШЛАМА
С ПОЛУЧЕНИЕМ ОРГАНОМИНЕРАЛЬНЫХ ПРОДУКТОВ

Специальность 2.6.7. Технология неорганических веществ

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
кандидат технических наук
Зубкова О.С.

Санкт-Петербург – 2026

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
ГЛАВА 1 СОСТОЯНИЕ ИЗУЧЕННОСТИ ВОПРОСА ПОЛУЧЕНИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ ИЗ ГЛИН	12
1.1 Общие сведения о строении глинистых минералов	12
1.2 Сапонитовая глина как сырьевая база исследования	14
1.2.1 География распространения и геохимическое разнообразие сапонитовой глины	15
1.2.2 Синтетический сапонит: условия синтеза, характеристика, применение	18
1.2.3 Обзор технических решений утилизации сапонитового шлама Ломоносовского ГОК	20
1.3 Существующие способы обработки природных глин и применение органофицированных глинистых материалов	24
1.3.1 Активация глин различными способами	24
1.3.2 Модификация глин органическими веществами	28
1.3.3 Применение органофицированных глин.....	32
1.4 Состояние рынка органофицированных глин	33
1.5 Выводы по главе 1	35
ГЛАВА 2 ОБЪЕКТ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	37
2.1 Объекты экспериментальных исследований	37
2.2 Определение структурно-механических свойств глинистых суспензий.....	37
2.2.1 Моделирование реологического поведения глинистых суспензий	37
2.2.2 Моделирование фильтрационного поведения глинистых суспензий под давлением.....	38
2.3 Исследование минерального и химического состава образцов методами рентгеноструктурной и рентгенофлуоресцентной спектроскопии	39
2.4 ИК-спектроскопический анализ	39
2.5 Термогравиметрический анализ	40
2.6 Исследование текстурных характеристик глинистых материалов	40
2.7 Определение катионообменной емкости методом Пфелфера	40
2.8 Количественное определение катионов в водном растворе	41
2.9 Модификация глин органическими реагентами	41
2.10 Определение лиофильности глины по углу смачивания глинопорошка методом Вашбурна	42
2.11 Исследование кислотно-основных свойств поверхности глинистых материалов методом Танабе.....	44
2.12 Сканирующая электронная микроскопия	45
2.13 Электрокинетический потенциал водно-сапонитовых суспензий	45

2.14 Выводы по главе 2.....	46
ГЛАВА 3 ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ САПОНИТОВЫХ ЧАСТИЦ С ЭЛЕКТРОЛИТАМИ В ВОДНОЙ СРЕДЕ	47
3.1 Минеральный и химический состав сапонитового глинопорошка.....	48
3.2 Определение ёмкости катионного обмена сапонитовой глины	50
3.3 Термогравиметрический анализ сапонитовой глины.....	50
3.4 Кристаллохимическая формула сапонитовой глины Ломоносовского месторождения Архангельской области.....	51
3.5 Распределение активных центров на поверхности сапонитовых частиц, определенное методом Танабе	53
3.6 Взаимодействие сапонитовых частиц с минеральными солями в водных суспензиях	53
3.6.1 Определение фильтрационных характеристик водно-глинистой суспензии.....	54
3.6.2 Взаимодействие содосульфатной смеси с сапонитовой суспензией на водной основе.....	54
3.7 Взаимодействие сапонитовых частиц с высокомолекулярными электролитами	55
3.7.1 Взаимодействие ПАА с сапонитовой суспензией на водной основе.....	56
3.7.2 Влияние ПАЦ на реологические и фильтрационные свойства сапонитовой суспензии	57
3.8 Применение электролитов и полиэлектролитов в качестве сгустителей сапонитового шлама	60
3.9 Выводы по главе 3.....	60
ГЛАВА 4 ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ САПОНИТОВОЙ ГЛИНЫ С АЗОТСОДЕРЖАЩИМИ ОРГАНИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ	62
4.1 Исследование физико-химических свойств сапонитовой глины, модифицированной азотсодержащими органическими веществами	62
4.1.1 Определение олеофильных свойств глин, модифицированных азотсодержащими органическими веществами	63
4.1.2 Рентгеноструктурный анализ сапонитовой глины, модифицированной азотсодержащими органическими веществами	68
4.1.3 Исследование энергетической неоднородности поверхности органомодифицированной сапонитовой глины.....	71
4.1.4 ИК-спектроскопия образцов сапонитовой глины, модифицированной азотсодержащими органическими веществами	75
4.1.5 Термический анализ азотсодержащих модификаторов сапонитовой глины	78
4.1.6 Термический анализ модифицированной сапонитовой глины в зависимости от способа обработки	81
4.1.7 Текстурные характеристики органомодифицированной сапонитовой глины	85

4.1.8 Морфологические исследования органомодифицированного сапонита.....	87
4.2 Моделирование реологического поведения сапонитсодержащих суспензий на углеводородной основе.....	88
4.3 Выводы по главе 4.....	90
ГЛАВА 5 ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ САПОНИТОВОГО ШЛАМА С ПОЛУЧЕНИЕМ ОРГАНОМОДИФИЦИРОВАННОЙ САПОНИТОВОЙ ГЛИНЫ.....	92
5.1 Технологическая схема комплексной переработки шлама обогащения кимберлитовой руды с получением сапонитового глинопорошка	92
5.1.1 Расчет материального баланса производства сапонитового глинопорошка.....	93
5.1.2 Характеристика сапонитового глинопорошка в качестве товарного продукта	95
5.1.3 Расчет массы сапонитового глинопорошка для получения бурового раствора на водной основе	98
5.1.4 Расчет экономической эффективности применения сапонитового глинопорошка в качестве структурообразующего агента буровых растворов на водной основе.....	99
5.2 Технологическая схема получения органофильной сапонитовой глины из сапонитового глинопорошка.....	99
5.2.1 Расчет материального баланса производства органофильной сапонитовой глины	102
5.2.2 Характеристика органофильной сапонитовой глины в качестве товарного продукта	102
5.2.3 Расчет массы органофильной сапонитовой глины для получения бурового раствора на углеводородной основе.....	105
5.2.4 Расчет экономической эффективности применения органофильной сапонитовой глины в качестве реологической добавки для буровых растворов на углеводородной основе	106
5.3 Выводы по главе 5.....	107
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	108
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ.....	110
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	111
ПРИЛОЖЕНИЕ А Патент на изобретение № 2802778.....	124
ПРИЛОЖЕНИЕ Б Патент на изобретение № 2837427	125
ПРИЛОЖЕНИЕ В Патент на изобретение № 2818698	126
ПРИЛОЖЕНИЕ Г Акт внедрения результатов исследования в деятельность АО «НПО «ПОЛИЦЕЛЛ»	127
ПРИЛОЖЕНИЕ Д Акт отбора пульпы	129

ВВЕДЕНИЕ

Стабильный рост спроса на продукцию различных отраслей производства с развитием современной экономики приводит к появлению новых предприятий и постоянному расширению уже существующих. Развитием промышленности в свою очередь обусловлено усиление техногенного воздействия на окружающую среду, негативно сказывающегося на состоянии экологических систем в регионах добычи, обогащения и переработки природных ресурсов.

Добыча полезных ископаемых карьерным способом наносит наибольший ущерб локальным экосистемам за счет преобразования ландшафта на территории разрабатываемых месторождений. Трансформация межкомпонентных связей геологических систем приводит к нарушению водного баланса почв и биологического разнообразия.

В процесс обогащения добываемого сырья вовлекаются достаточно большие объемы воды. Многие предприятия используют оборотную систему водоснабжения, предполагающую отстаивание сточных вод после цикла обогащения в хвостохранилищах с повторным использованием осветленной воды в следующих циклах процесса. Однако отстаивание шламовых вод не всегда является возможным ввиду высокой концентрации тонкодисперсных взвешенных частиц, скорость осаждения которых крайне мала.

Примером предприятия, где существует описанная проблема, является АО «Севералмаз» холдинга АЛРОСА, г. Архангельск. Отличительной особенностью месторождений алмазов в Архангельской области является высокое содержание глинистого минерала сапонита, который характеризуется высокой дисперсностью и стабильностью образуемой водной суспензии.

В процессе обогащения алмазов на предприятии образуются значительные объемы сапонитового шлама, направляемого в хвостохранилище без возможности дальнейшей переработки. По состоянию на 2020 год на участке хвостового хозяйства было уложено суммарно 32,83 млн. тонн или 25,58 млн. м³ отхода. Согласно официальной информации АО «Севералмаз» запасы алмазоносной руды составляют 66 904 тыс. тонн суммарно для разрабатываемых трубок Архангельская и Карпинского-1. Кроме того, ведется геологическая разведка с целью расширения эксплуатации Ломоносовского месторождения. Таким образом, с увеличением объемов добытой руды будут увеличиваться мощности обогатительной фабрики, что приведет к росту объемов сапонитового шлама и расширению площади участка хвостового хозяйства. Это означает острую необходимость запуска технологического узла переработки сапонитового шлама.

Актуальность темы исследования

Высокая седиментационная устойчивость сапонитового шлама, образующегося при обогащении кимберлитовой руды на Ломоносовском ГОКе, значительно усложняет оборотное водоснабжение. Поскольку на 1 кг добытых алмазов приходится около 6,17 тыс. тонн шлама,

площадь хвостохранилища ежегодно увеличивается; по состоянию на конец 2020 года в хвостохранилище было уложено 32,83 млн. т шлама. Дальнейшее расширение может потребовать вырубki леса на территории государственного природного заказника регионального значения.

На сегодняшний день предложен ряд методов и технологий для утилизации данного шлама и установления замкнутого водооборота на предприятии, среди которых наиболее эффективно сгущение с помощью коагулянтов или флокулянтов. Сгущенный сапонитовый кек предложено использовать в качестве удобрения, пуццолановых добавок в бетоны, сырья для изготовления строительной керамики, получения сорбентов и буровых растворов на водной основе. Существующие разработки по применению сгущенного кека до сих пор не перешли в стадию промышленного внедрения ввиду неоднородности его состава и содержания в нем значительной доли реагентов-осадителей, снижающих качество продуктов, получаемых из этого сырья. Поэтому сгущение сапонитового шлама и применение сгущенного осадка остается недостаточно изученным и требует проведения дальнейших исследований.

Особый интерес представляет направление исследований, связанное с буровыми растворами, поскольку бурение нефтяных и газовых скважин занимает значительную долю на рынке услуг нефтегазового сервиса. Основным компонентом буровых растворов на водной основе традиционно служит бентонитовый глинопорошок, а для растворов на углеводородной основе используется органомодифицированный бентонит. Важно отметить, что бентонитовые глины состоят преимущественно из минералов монтмориллонитовой группы. Минерал сапонит также относится к группе монтмориллонита. Производство глинопорошка для буровых растворов связано с необходимостью разработки месторождений бентонитовых глин, которая влечет за собой изменение ландшафта и экосистемы регионов добычи, а также дополнительные расходы на механическую очистку и сушку. На сегодняшний день потребность российской нефтегазовой отрасли в бентонитовой глине составляет около 150 тыс. т в год, ежегодно она возрастает на 3-5 % (4,5-7,5 тыс. т в год).

Сапонитовая глина в свою очередь является составляющей шлама обогащения кимберлитовой руды, что указывает на более низкую себестоимость по сравнению с бентонитовыми глинами, так как добыча данного ресурса исключается из последовательности его получения. Предложенная в данной работе технология переработки сапонитового шлама предполагает получение 5,28 тыс. т сапонитового глинопорошка в год, что позволит частично покрывать возрастающую потребность бурового сервиса в глинистом сырье для буровых растворов.

В диссертации проведено сравнение физических свойств сапонитовой и бентонитовой глин, реологических характеристик водно-сапонитовых суспензий с характеристиками буровых

растворов на водной основе, а также суспензий органophilных сапонитовой и бентонитовой глин в углеводородных жидкостях.

Степень разработанности темы исследования

Наиболее эффективным методом утилизации шлама обогащения алмазоносной руды считается его сгущение посредством физического или химического воздействия. Физические методы осаждения сапонитового шлама представлены в работах Карпенко Ф.С., Бахарева С.А. и Миненко В.Г. Применение химических реагентов для сгущения сапонитового шлама рассмотрено в работах Утина А.В., Алексеева А.И. и Айзенштадта А.М. Принципиально важно, что в этих исследованиях не ставилась задача выделения и концентрирования собственно глинистой составляющей, которая представляет наибольшую ценность. В частности, для применения глин при получении буровых растворов крайне важно избавиться от абразивных частиц, представленных в шламе песком.

Запасы сапонита обнаружены во многих странах, включая Украину (Варварское месторождение), Японию (Тотиги), Грецию (Веланида) и США (Амаргоса). Химический и минеральный состав добываемых на этих месторождениях глин может отличаться, однако преобладающим минералом в них является сапонит, обуславливающий сходство физико-химические свойств. Известны исследования свойств природных сапонитовых глин после механической активации (Petra L.), кислотной обработки (Зубкова О.С.), модификации полимерами (Yanovska E.) и четвертичными аммониевыми солями (Чантурия В.А.). Однако большинство исследователей рассматривает природный и обработанный сапонит в качестве сорбента тяжелых и цветных металлов; данные об использовании модифицированного сапонита в качестве реологической добавки в буровые растворы отсутствуют.

Объект исследования - сапонитсодержащий шлам обогащения алмазоносной руды.

Предмет исследования - изучение условий получения сапонитового глинопорошка из шлама обогащения кимберлитовой руды с дальнейшей модификацией его органическими веществами для придания глине олеофильных свойств.

Цель исследования – разработка технологических основ утилизации сапонитсодержащего шлама с получением сапонитового глинопорошка и органophilной сапонитовой глины для использования в качестве буровых реагентов.

Идея работы – внедрение в технологию переработки сапонитсодержащего шлама стадии сепарации абразивных частиц, позволяющей получить сапонитовый глинопорошок высокой степени чистоты и обеспечить получаемым продуктам свойства буровых реагентов.

Задачи исследования:

1. Выполнить анализ предложенных способов снижения техногенной нагрузки на экосистему в районе Ломоносовского ГОКа за счет переработки сапонитового шлама; оценить

возможность использования сапонитовой глины в качестве сырья для буровых реагентов наряду с бентонитовыми глинами, включая получение её органофильной формы.

2. Изучить минеральный и химический состав сапонитового шлама и сапонитового глинопорошка, полученного из шлама посредством сепарации и концентрирования.

3. Установить условия приобретения сапонитовой глиной олеофильных свойств в результате модификации азотсодержащими органическими соединениями.

4. Определить реологические свойства дисперсий с твердой фазой, представленной сапонитовым глинопорошком и органофильной сапонитовой глиной.

Научная новизна

1. Получен сапонитовый глинопорошок с содержанием сапонита более 90%, по методу Кривовичева установлена кристаллохимическая формула сапонитовой глины Ломоносовского месторождения, отличающегося высоким содержанием железа (III).

2. Установлено, что при модификации сапонитовой глины происходит поверхностное взаимодействие глинистых частиц с катионами четвертичных аммониевых солей в результате ионного обмена, при этом не происходит интеркаляции реагентов в межслоевое пространство минерала.

3. Модификация сапонитового глинопорошка четвертичными аммониевыми солями в течение 45–60 минут при массовом соотношении модификатор:глина 2:5 и соотношении жидкой и твердой фаз (Ж:Т) 1:1 обеспечивает приобретение ею олеофильных свойств.

4. Доказано, что водно-сапонитовая суспензия в присутствии полианионной целлюлозы (1-4 г/л) соответствует модели течения Гершеля-Балкли; суспензия на углеводородной основе с твердой фазой, представленной органофильной сапонитовой глиной, соответствует модели течения Бингама.

Соответствие паспорту специальности

Полученные научные результаты соответствуют паспорту специальности 2.6.7. Технология неорганических веществ по пунктам:

1. Технологические процессы получения неорганических продуктов: соли, кислоты и щелочи, минеральные удобрения, изотопы и высокочистые неорганические продукты, катализаторы, сорбенты, неорганические препараты.

3. Механические процессы изменения состояния, свойств и формы сырья материалов и компонентов в неорганических технологических процессах.

4. Способы и последовательность технологических операций и процессов переработки сырья, промежуточных и побочных продуктов, вторичных материальных ресурсов (отходов производства и потребления) в неорганические продукты.

б. Свойства сырья и материалов, закономерности технологических процессов для разработки, технологических расчетов, проектирования и управления химико-технологическими процессами и производствами.

Практическая значимость

Разработан способ полезной утилизации многотоннажного отхода АО «Севералмаз», сапонитового шлама обогащения кимберлитовой руды, который позволит организовать производство сапонитового глинопорошка и органофильной сапонитовой глины.

На основании данных о гидрофобизации сапонитовой глины посредством модификации азотсодержащими органическими соединениями получен патент № 2837427 «Способ получения органофильной сапонитовой глины» (Приложение Б). Акт внедрения результатов диссертационного исследования в деятельность компании АО «НПО «ПОЛИЦЕЛЛ» от 24.12.2024 г. содержит информацию об испытаниях органофильной сапонитовой глины в качестве реагента для повышения вязкости буровых растворов на углеводородной основе (Приложение Г).

Предлагаемая технология позволит предприятию утилизировать сапонитовый шлам и получить дополнительную прибыль от реализации товарной продукции, что подтверждается патентами № 2802778 «Способ получения глинопорошка и песка из сапонитового шлама» (Приложение А), № 2818698 «Способ получения магний-аммонийного фосфата из сапонитового шлама» (Приложение В).

Положения, выносимые на защиту:

1. Введение полианионной целлюлозы в концентрации 1-4 г/л в водную суспензию сапонита с содержанием взвешенных веществ 85 г/л позволяет регулировать реологические и фильтрационные характеристики системы, обеспечивая повышение её вязкости в 2 раза и снижение показателя фильтрации в 3 раза.

2. Модификация сапонита четвертичными аммониевыми солями приводит к получению олеофильной глины, введение которой в углеводородную основу повышает её вязкость в 1,5–2,5 раза и обеспечивает седиментационную устойчивость, что позволяет использовать её в качестве структурообразователя буровых растворов на углеводородной основе.

Методология и методы диссертационного исследования

Экспериментальные исследования, представленные в диссертационной работе, проводились на базе научного центра «Проблем переработки минеральных и техногенных ресурсов», центра компетенций в области техники и технологий освоения месторождений в Арктических условиях, центра коллективного пользования Санкт-Петербургского горного университета императрицы Екатерины II. Для исследования глинистых материалов до и после обработки органическими веществами использовались такие физико-химические методы, как

термогравиметрический анализ, рентгеноструктурный анализ, сканирующая электронная микроскопия, ИК-спектроскопия. С целью оценки эффективности органической модификации определялся краевой угол смачивания полученных образцов. Реологические свойства суспензий с водной и углеводородной дисперсионной средой оценивались по стандартам American Petroleum Institute (API).

Степень достоверности результатов экспериментальных исследований, представленных в диссертационной работе, обоснована применением стандартизированных и современных физико-химических методов исследований и с использованием поверенных приборов, а также на воспроизводимости и сходимости полученных данных.

Личный вклад автора состоит в анализе литературных источников, разработке методики и проведении экспериментальных исследований, а также проведении лабораторно-промышленных опытов по получению сапонитового глинопорошка и органически модифицированных глин, обобщении полученных экспериментальных результатов, анализе и обсуждении их с научным руководителем, описании полученных результатов в публикациях, апробации защищаемых положений диссертации.

Апробация результатов диссертации проведена на 5 научно-практических мероприятиях с докладами, в том числе на 3 международных; за последние 3 года принято участие в 3 научно-практических мероприятиях с докладами, в том числе на 1 международной:

1. XI форум вузов инженерно-технического профиля Союзного государства (12-16 декабря 2022 г., г. Минск);

2. III Международная научно-практическая конференция «Технологические решения строительства скважин на месторождениях со сложными геолого-техническими условиями их разработки» (15 февраля 2023 г., г. Тюмень);

3. V Всероссийская научная конференция «Безопасность, защита и охрана окружающей природной среды: фундаментальные и прикладные исследования» (27-30 октября 2023 г., г. Белгород);

4. Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2024» (12-26 апреля 2024 г., г. Москва);

5. XXII Всероссийская 70 научно-практическая конференция молодых ученых с международным участием «Россия молодая» (22-25 апреля 2025 г., г. Кемерово).

Публикации

Результаты диссертационного исследования в достаточной степени освещены в 10 печатных работах (пункты списка литературы № 21-26, 49-51, 127), в том числе в 3 статьях - в изданиях из перечня рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на

соискание ученой степени доктора наук, в 3 статьях - в изданиях, входящих в международные базы данных и системы цитирования Scopus. Получено 3 патента на изобретения (пункты списка литературы № 41-43, Приложения А, Б, В).

Структура работы

Диссертация состоит из оглавления, введения, 5 глав с выводами по каждой из них, заключения, списка литературы, включающего 127 наименований, списка сокращений и условных обозначений и 5 приложений. Диссертация изложена на 129 страницах машинописного текста, содержит 44 рисунка и 34 таблицы.

Благодарности

Автор выражает глубокую признательность научному руководителю к.т.н., старшему научному сотруднику научного центра «Проблем переработки минеральных и техногенных ресурсов» О.С. Зубковой, к.т.н. заведующему лабораториями центра компетенций в области техники и технологий освоения месторождений в Арктических условиях В.Н. Кучину, к.т.н., научному сотруднику научного центра «Проблем переработки минеральных и техногенных ресурсов» А.Б. Лебедеву, к.х.н., ведущему инженеру Центра коллективного пользования Т.Н. Копыловой, к.т.н. А.А. Царевой, В.А. Вершининой за продолжительную совместную работу и научно-исследовательскую деятельность. Автор выражает благодарность коллективу компании АО «Севералмаз» за содействие в выполнении диссертационной работы.

ГЛАВА 1 СОСТОЯНИЕ ИЗУЧЕННОСТИ ВОПРОСА ПОЛУЧЕНИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ ИЗ ГЛИН

1.1 Общие сведения о строении глинистых минералов

Глины являются высокодисперсными материалами со сложным химическим и минеральным составом, характеризующиеся такими свойствами как пластичность, гидрофильность, способность к катионному обмену, химическая и физическая адсорбция. Глинистые материалы высоко востребованы в различных отраслях промышленности как сырье для производства широкого спектра как промежуточных, так и готовых товарных продуктов: глинопорошки для буровых растворов, сухие строительные смеси, железорудные окатыши, керамические изделия различного назначения, а также сорбенты и катализаторы химических процессов и др.

Большая часть природных глинистых минералов имеет кристаллическое строение и относится к слоистым силикатам. Слои кристаллической решетки образованы кремнекислородными структурными единицами тетраэдров, связанными между собой и с алюмокислородными структурными единицами октаэдров (рисунок 1.1). При этом некоторые минералы могут характеризоваться изоморфным замещением алюминия атомами магния или железа в октаэдрических структурных единицах; часть атомов кремния может быть замещена атомами алюминия [76, 97].

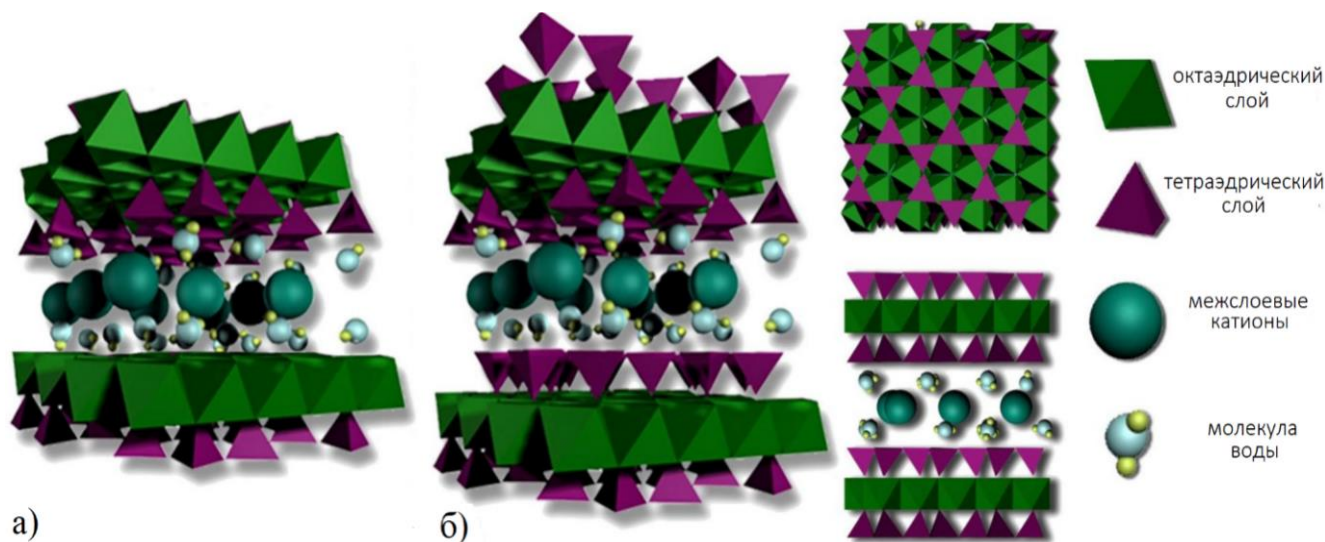


Рисунок 1.1 – Схематическое изображение структуры глинистых минералов типа:

а) 1:1; б) 2:1 [116]

Структурные конструкции, представляющие собой соединенные друг с другом электростатическими силами тетраэдрические и октаэдрические слои (sheets), называются пакетами (layers). Пакеты, в свою очередь, связаны не только электростатическими, но и водородными связями и ван-дер-ваальсовыми силами [121]. Ионы, составляющие слои кристаллической решетки, обладают определенными координационными числами и стремятся к

уравновешиванию общего заряда слоя. Однако вследствие изоморфных замещений, например, в тетраэдрических слоях некоторые ионы Si^{4+} могут быть замещены Al^{3+} , слой получает избыточный отрицательный заряд. Этот заряд отчасти компенсируется за счет изоморфных замещений ионов в октаэдрических слоях, а также за счет присутствия в межслоевом (межпакетном) пространстве катионов: Mg^{2+} , Ca^{2+} , Na^+ , K^+ [79, 91]. Таким образом, заряд пакета определяется наличием изоморфных замещений в тетраэдрическом и октаэдрическом слоях, а также количеством и зарядом межпакетных катионов.

Глинистые минералы классифицируются в соответствии с устройством их кристаллических решеток, а именно, по количеству кремнекислородных и алюмокислородных слоев в пакете. Типу 1:1 соответствует кристаллическая решетка с одним тетраэдрическим и одним октаэдрическим слоем (рисунок 1.1 а); наиболее типичные минералы данного типа относятся к группе каолинита. При наличии в пакете двух тетраэдрических слоев и одного октаэдрического слоя минерал относят к типу 2:1 (рисунок 1.1 б); этот тип кристаллической решетки характерен для групп монтмориллонита и гидрослюд [8, 69, 84]. Классификация глинистых минералов по строению кристаллических решеток представлена в таблице 1.1.

Наличие межпакетных катионов обуславливает способность глин к катионному обмену с ионами дисперсионной среды (если речь идет о суспензиях глин) или ионами растворов (например, в системе порода – грунтовые воды) [29]. Как правило, ёмкость катионного обмена (ЁКО), а также сумма обменных катионов изучается и учитывается при получении сорбентов из глинистых материалов.

Гидратация межслоевых катионов приводит к увеличению межпакетного пространства глинистых минералов. Способность глин к увеличению объема в результате заполнения межпакетного пространства молекулами воды называется набуханием. Способность к набуханию глин является важным показателем при бурении скважин в глинистых грунтах и при производстве сухих строительных смесей [34, 65].

Частицы глинистых минералов обладают способностью к сорбции катионов и анионов на поверхности, ввиду стремления системы энергетически компенсировать разорванные связи на границах слоев. Кроме того, образование структуры в глинистых суспензиях происходит в результате определенной ориентации частиц за счет активных участков, где присутствуют ненасыщенные валентности, наличие которых обусловлено разломами кристаллической решетки минералов на углах и ребрах глинистых частиц. Исследование таких свойств глинистых суспензий как способность к образованию тиксотропных структур под воздействием различных реагентов и их реологического поведения имеют практическую ценность в различных областях производства [27, 28, 33, 92, 95].

Таблица 1.1 – Классификация глинистых минералов согласно Ахмадееву [8]

Строение вещества	Подвижность кристаллической решетки	Тип структуры минерала	Тип структуры пакета	Минералогическая группа (X – заряд пакета)	Подгруппы	Основные представители	
Кристаллическое	Жесткая	Слоистый	1:1	Каолинит, X = 0	Диоктаэдрические	Каолинит, дикцит, накрит, галлуазит	
			2:1	Гидрослюда, X = 1,3	Диоктаэдрические	Гидроглауконит, иллит	
			Триоктаэдрические		Триоктаэдрическая гидрослюда (ледикит)		
		Слоисто-ленточный	2:1:1	Хлорит, X = 0	Диоктаэдрические	Судаит	
					Триоктаэдрические	Пенник, клинохлор, прохлорит	
					Пальгорскит-сепиолит, X = 0	С лентами из сдвоенных цепочек	Пальгорскит, (аттапульгит)
	С лентами из строенных цепочек					Сепиолит	
	Раздвижная	Слоистый	2:1		Монтмориллонит-сапонит, $0,5 < X < 1$	Диоктаэдрические	Монтмориллонит, нонтронит, бейделит
						Триоктаэдрические	Сапонит, гекторит, сауконит
					Вермикулит, $1 < X < 1,5$	Диоктаэдрические	Диоктаэдрический вермикулит
						Триоктаэдрические	Триоктаэдрический вермикулит
	Промежуточного типа		Неупорядоченное переслаивание	Смешанно-слоиные	-	Гидратированная слюда, гидратированный хлорит	
Аморфный	-	-		Аллофан	-	Аллофан	

1.2 Сапонитовая глина как сырьевая база исследования

В контексте данного исследования наиболее подробно рассматривается сапонит. Сапонит – глинистый минерал светло-коричневого цвета с типом кристаллической решетки 2:1, относящийся к трехслойным силикатам группы монтмориллонита, общая формула которого может быть представлена в следующем виде: $M_xMg_3Al_xSi_{4-x}O_{10}(OH,F)_2 \cdot nH_2O$ (M - межпакетные катионы). Особенность сапонита состоит в том, что октаэдрические слои в качестве координационного иона имеют в основном Mg^{2+} , в отличие от большинства других глинистых минералов. Частичное замещение Si^{4+} на Al^{3+} в тетраэдрических слоях приводит к возникновению общего отрицательного заряда, который компенсируется обменными

межслоевыми катионами. Замещение Al^{3+} может происходить также в октаэдрических слоях и межпакетном пространстве, что приводит к уменьшению общего заряда слоя [103].

1.2.1 География распространения и геохимическое разнообразие сапонитовой глины

География месторождений сапонита служит классическим примером зависимости пространственного распределения конкретного минерала от специфических геохимических и физических условий его формирования. Обобщенная формула сапонита отражает лишь особенности его строения в целом, тогда как реальный химический состав демонстрирует существенную вариабельность, которая напрямую коррелирует с генетическим типом месторождения. Анализ месторождений сапонита в различных регионах позволяет выделить две принципиальные категории, различающиеся по генезису, морфологии тел, качеству сырья и, как следствие, по экономической значимости: месторождения, где сапонит является главным породообразующим минералом, формирующим промышленные залежи; месторождения, в которых он присутствует как сопутствующий или второстепенный компонент, что определяет преимущественно научную ценность таких залежей.

Месторождения, в которых сапонит выступает в качестве основного породообразующего минерала, являются достаточно редкими и представляют высокую промышленную ценность. Формирование таких залежей требует уникального сочетания магматического источника, гидротермальной активности и специфических палеоклиматических условий, что непосредственно отражается на химическом составе образующегося минерала.

Гидротермально-жильный тип является источником наиболее чистого и высокосортного сапонитового сырья. Формирование таких месторождений связано с поствулканической активностью, когда низкотемпературные (часто $<100-150$ °C) нейтральные или слабощелочные растворы, обогащённые магнием, кремнием и алюминием, циркулируют по трещинам в остывших вулканических массивах. Источником этих растворов могут служить как остаточные магматические флюиды, так и метеорные воды, нагретые на глубине. В процессе охлаждения и взаимодействия с вмещающими породами (базальтами, риолитами, андезитами) из растворов направленно кристаллизуется сапонит [70].

Ключевая особенность генезиса — эпигенетический характер залегания. Сапонит не образуется путём преобразования породы на месте, а отлагается из растворов, выполняя открытые полости. Это приводит к формированию чётких секущих жил, линз и выполнению крупных жеод мощностью от нескольких дециметров до 2–3 метров. Состав таких тел приближается к мономинеральному, причём доля сапонита часто превышает 90%. По химизму этот сапонит, как правило, наиболее близок к классической магниевой формуле с ограниченным тетраэдрическим замещением Si на Al [70].

Ярчайшими примерами служат месторождения в западных штатах США: район Мило (штат Юта), где сапонит образует мощные жилы в трещиноватых риолитах; месторождение Аш-Медоуз (штат Невада), представляющее собой систему крупных жил в вулканогенных породах; и округ Ганнисон (штат Колорадо) — классическое проявление жильного сапонита в трещинах базальтов [113].

Гипергенный (остаточный) тип залегания в корях выветривания связан с длительным химическим выветриванием ультраосновных пород — дунитов, перидотитов и особенно серпентинитов — в условиях тёплого аридного или семиаридного палеоклимата. В процессе выветривания под воздействием атмосферных вод, обогащённых углекислым газом и органическими кислотами, происходит разрушение первичных силикатов (оливина, пироксена, серпентина). Магний, железо и кремнезём мобилизуются и, в условиях ограниченного дренажа и высокого рН, переотлагаются в верхних горизонтах коры выветривания, формируя устойчивые вторичные глинистые минералы, среди которых доминирует сапонит [94].

Залегание сапонита в таких месторождениях сингенетическое и пластообразное: сапонитовые глины образуют пологие линзы и пласты в верхних частях коры выветривания. Качество такого сырья несколько ниже, чем у жильного типа: сапонитовая глина представляет собой смесь, где сапонит является преобладающей, но не единственной фазой; в ней также присутствуют сепиолит, монтмориллонит, реликтовые зёрна серпентина и оксиды железа, что часто требует процессов обогащения. Крупнейшим в Европе и одним из наиболее значимых в мире является месторождение на острове Сардиния (Италия), где мощные сапонитовые горизонты развиты по серпентинизированным перидотитам. Состав сапонита в таких условиях может быть более сложным и железистым, что отражает состав исходной ультраосновной породы [94].

Месторождения с сапонитом в качестве сопутствующего минерала представляют собой наиболее частую и широко распространённую форму нахождения сапонита, лишённую, однако, самостоятельной промышленной ценности, но чрезвычайно важную для понимания полного спектра его химического разнообразия.

Миндалинный тип в эффузивных породах является наиболее распространённым из всех типов месторождений. Сапонит образуется на поздних стадиях поствулканической активности как один из минералов, заполняющих пустоты (миндалины, пузыри газа, межформовые трещины) в базальтах, андезитах и их туфах. Он кристаллизуется из низкотемпературных гидротермальных растворов, часто последовательно после цеолитов (натролита, томсонита, стильбита) и карбонатов (кальцита), формируя концентрически-зональные корки или сферолитовые агрегаты в центре полостей. Размеры таких включений — от миллиметров до нескольких сантиметров [70]. Именно в таких условиях формируются сапониты с уникальными

составами. Например, для сапонита Козаковского месторождения (Чехия) установлена формула (таблица 1.2), отражающая сложное железо-магниевое равновесие [111]. Ещё более экстремальный пример - богатый железом (II) (ферроановый) сапонит из месторождения Оя (Япония) с формулой (таблица 1.2), который на воздухе окисляется с образованием богатой железом (III) (ферриановой) разновидности [86].

Сапонит как продукт регионального низкотемпературного метаморфизма и выветривания основных пород встречается в толщах вулканогенно-осадочных пород, подвергшихся преобразованию в условиях цеолитовой фации, или в зонах выветривания основных интрузивных пород сапонит может формироваться как один из вторичных минералов. В таких случаях он часто рассеян в породе в виде тонкой дисперсной фазы. Ярким примером является сапонит месторождения Аппалачское нагорье (Квебек, Канада) (таблица 1.2), который считается продуктом окисления первичного железистого сапонита с выносом части Fe^{3+} и образованием вакантных мест в октаэдрических конструкциях [85]. Аналогичные процессы, вероятно, привели к формированию Fe(II)-содержащего сапонита на Варваровском месторождении (Украина), химический состав которого характеризуется высоким содержанием FeO (12.61%) и MgO (24.2%) [73]. Благодаря наличию гидроксильных групп, связанных с алюминием, этот материал проявляет свойства сорбента фторид-ионов. В Греции железисто-магниевый сапонит, формула которого приведена в таблице 1.2, используется как носитель для наночастиц диоксида титана [100]. Такие месторождения, несмотря на отсутствие промышленного интереса к сапониту как к основному минералу в составе, имеют большое значение для прикладных исследований.

Сапонит как компонент осадочных месторождений других глин. В специфических седиментационных условиях континентальных водоёмов аридных зон сапонит может соосаждаться с другими магниевыми глинами — сепиолитом и палыгорскитом. В этом случае он является примесью в глинистой массе, незначительно влияя на её общие свойства.

Таблица 1.2 – Сравнительная таблица химических формул природных сапонитовых глин (по данным автора)

Месторождение	Химическая формула сапонита
Оя, Япония [86]	$(Na_{0.60}K_{0.04}Ca_{0.40})(Mg_{2.04}Fe^{2+}_{3.98}Al_{0.02})(Si_{6.36}Al_{1.64})O_{20}(OH)_4$
Веланида, Греция [100]	$(Si_{7.74}Al_{0.26})(Al_{0.51}Fe^{3+}_{1.47}Mg_{2.65})_{4.64}(Ca_{0.13}Mg_{0.37}Na_{0.01})O_{20}(OH)_4$
Козаковское месторождение, Чехия [111]	$(Na_{0.005}K_{0.01}Ca_{0.22})(Si_{3.30}Al_{0.68}Fe^{3+}_{0.02})(Mg_{2.50}Fe^{2+}_{0.26}Fe^{3+}_{0.24})O_{10}(OH)_2$
Аппалачское нагорье, Канада [85]	$Na_{0.61}(Mg_{1.39}Fe^{3+}_{0.85}Al_{0.17}Mn_{0.03})(Si_{3.49}Al_{0.51})O_{10}(OH)_2$
Варваровское месторождение, Украина [73]	$Na_{0.025}K_{0.015}Ca_{0.116}Mg_{0.045}(Al_{0.31}Fe^{3+}_{0.65}Mg_{1.75})(Si_{3.23}Al_{0.11})O_{10}(OH)_2$

Глобальное распространение и химическое разнообразие сапонита наглядно иллюстрируют принцип, согласно которому редкость минерала обусловлена узостью его геохимической ниши. Его способность выступать в роли основного породообразующего минерала реализуется только в уникальных сочетаниях гидротермальных или гипергенных условий и часто соответствует более классическим магниевым составам. В то же время его широкая, но экономически малозначимая роль минерала-спутника в миндалинах и зонах выветривания демонстрирует потенциал изоморфных замещений в формировании уникальных железистых разновидностей. Такие залежи сапонита представляют собой ценные объекты для минералогических, кристаллохимических и прикладных исследований.

Сапонит в Архангельской области не образует чистых мощных жил, а встречается в виде примеси вместе с другими минералами в кора выветривания древних ультраосновных пород. Его состав более железистый и непостоянный, а содержание обычно невелико, поэтому не имеет промышленного значения и представляет в основном минералогический интерес [13].

1.2.2 Синтетический сапонит: условия синтеза, характеристика, применение

Помимо полиминеральных систем с присутствием сапонита в составе науке известен также синтетический сапонит. Его получают ввиду необходимости применения материалов с воспроизводимыми характеристиками в высокотехнологичных отраслях. Синтетический сапонит позволяет исключить такие недостатки природного аналога как непостоянство состава, наличие примесей и невозможность точного воспроизведения физико-химических свойств. Путём направленного синтеза можно контролировать химический состав октаэдрического и тетраэдрического слоёв, тип межслойного катиона и морфологию частиц, что позволяет задать материалу следующие характеристики: каталитическая активность, адсорбционная ёмкость, ионообменная способность и термическая стабильность. Это делает синтетический сапонит незаменимым в областях, где требуются материалы со строго определёнными и стабильными параметрами, например, в катализе, создании функциональных нанокompозитов, разработке систем контролируемой доставки лекарств. Поэтому синтез сапонита является целенаправленным процессом конструирования материала с заданными свойствами, а не альтернативой добычи природного сырья.

На сегодняшний день известен ряд методов синтеза сапонита. Наиболее распространённым методом получения синтетического сапонита является гидротермальный синтез, который проводят при температурах от 150 до 450 °С под давлением. Исходная смесь реагентов обычно включает аморфный кремнезём, соли алюминия и магния, а также источник межслойных катионов. Этот метод позволяет получать высококристаллические, фазово чистые сапониты с хорошо упорядоченной слоистой структурой. Кристаллизация происходит путём постепенного упорядочения аморфного геля, причём тетраэдрические и октаэдрические слои

формируются практически одновременно. Альтернативой является низкотемпературный синтез с мочевиной, который проводится при 90 °С в водной среде. Мочевина выступает в роли мягкого агента, контролирующего гидролиз и осаждение. Хотя этот метод даёт менее кристаллические продукты, чем гидротермальный синтез, он позволяет легко варьировать состав октаэдрического слоя, вводя ионы Mg^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} или Cu^{2+} , и получать большие объёмы материала с заданной текстурой. Современный и быстрый микроволновой синтез ускоряет процесс кристаллизации, сокращает время синтеза и позволяет работать при более низких температурах, что особенно удобно для получения сапонитов с заданными каталитическими свойствами.

Для подтверждения структуры и состава синтетического сапонита используется комплекс спектроскопических методов. ИК-спектроскопия и Раман-спектроскопия выявляют тонкие изменения в колебательных спектрах, связанные с замещением катионов, процессом кристаллизации и термической стабильностью. Масс-спектроскопия ядерного магнитного резонанса с вращением под магическим углом для ядер ^{29}Si и ^{27}Al позволяет определить локальное окружение кремния и алюминия, рассчитать отношение $Al(IV)/Al(VI)$ и $Si/Al(IV)$, что критически важно для понимания распределения заряда в слое. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия даёт информацию о химическом составе поверхности, степени окисления элементов и энергии связи, отражающей их локальное окружение в структуре.

Синтетический сапонит применяется в различных областях исследований. В частности, в катализе сапонит выступает как самостоятельный катализатор, например, в реакциях окисления, или как высокоэффективный носитель для иммобилизации металлических наночастиц, таких как никель, медь или кобальт. Замещение в тетраэдрических позициях алюминием, галлием или бором позволяет тонко настраивать кислотные свойства материала. Благодаря высокой удельной поверхности и катионообменной способности сапонит эффективно удаляет из водных растворов ионы тяжёлых металлов, включая свинец, медь и никель, а также органические загрязнители, что делает его ценным сорбентом для очистки окружающей среды. В медицине и фармацевтике межслоевое пространство сапонита может быть использовано для включения лекарственных веществ с последующим их контролируемым высвобождением, что создаёт основу для разработки новых систем доставки препаратов. Кроме того, сапонит служит матрицей для стабилизации люминесцентных красителей, способствуя формированию J-агрегатов, и используется при создании полимер-глинистых нанокомпозитов, которые обладают улучшенными механическими и барьерными свойствами.

Таким образом, синтетический сапонит является функциональным материалом, характеристики которого могут быть точно заданы на этапе синтеза посредством выбора метода, температурного режима, соотношения реагентов и типа межслоевых катионов. Сочетание передовых методов синтеза со спектроскопическими методами контроля свойств и структуры

обеспечивает научную основу для разработки новых высокоэффективных катализаторов, сорбентов, носителей и композитных материалов на основе этого многофункционального слоистого силиката.

1.2.3 Обзор технических решений утилизации сапонитового шлама Ломоносовского ГОК

Ломоносовское месторождение алмазов, расположенное в Архангельской области, является крупнейшей алмазоносной провинцией в Европейской части России и включает в себя шесть кимберлитовых трубок промышленного значения: имени М.В. Ломоносова, Архангельская, Карпинского-1, Пионерская, Поморская и Кегостровская [сайт]. Его отличительной особенностью, в сравнении с месторождениями Якутии, является высокое содержание ювелирных алмазов (около 60%) и специфический состав вмещающих пород. Кимберлиты здесь в значительной степени замещены глинистыми минералами группы смектитов, преимущественно сапонитом, что является следствием длительных процессов выветривания и воздействия грунтовых вод на ультраосновные породы.

Разработка этого уникального актива, начатая в 2005 году, привела к возникновению сопутствующей технологической и экологической проблемы. Известно, что сапонит образует высокодисперсную, седиментационно устойчивую системы при распускании его в воде, вследствие чего на Ломоносовском ГОКе существует проблема утилизации глинистого шлама, который в настоящий момент складывается на участке хвостового хозяйства предприятия [3, 36]. Низкая скорость осаждения глинистых частиц создает затруднения для работы, реализованной на ГОКе системы оборотного водоснабжения, предполагающей повторное использование в процессе обогащения объемов воды, осветленной в результате отстаивания шлама в чаше хвостохранилища. Этих объемов недостаточно для бесперебойной работы обогатительной фабрики, поэтому в процесс привлекаются всё большие дополнительные объемы воды, в результате чего растут объемы шлама и площади, занимаемые хвостохранилищем [3]. Кроме того, ограждающие дамбы, сложенные также из вмещающей породы, имеют низкие прочностные качества, вследствие чего имеют недостаточно высокую эффективность удерживания шлама в границах чаши хвостохранилища (рисунок 1.2).

В качестве материала для проведения исследований на Ломоносовском ГОКе отобран шлам обогащения кимберлитовой руды (Приложение Д). Шлам представляет собой глинистую взвесь с высоким содержанием песка; его плотность варьируется в пределах 1,018-1,173 г/см³ в зависимости от глубины отбора проб [20].

За годы существования проблемы проведено множество различных исследований по утилизации шлама и использованию его в качестве вторичного сырья [37]. Большая часть работ посвящена осаждению и сгущению шлама различными способами.

Первые исследования, направленные на решение проблемы утилизации сапонитового шлама появились в 2008 году. Предложенная Карпенко Ф.С. технология сгущения сапонита методом замораживания-оттаивания суспензии преследует две основные цели: сокращение объёма отходов в хвостохранилище и извлечение сапонита для дальнейшего использования. Метод основан на использовании естественных климатических условий для промораживания, что теоретически позволяет уменьшить глубину хранилища, снизить высоту дамб и повысить экологическую безопасность объекта.



Рисунок 1.2 – Фото участка хвостового хозяйства со спутника по состоянию на 2024 год:

1 – пруд-отстойник, 2 – основные карты намыва (фото автора)

Однако практическая реализация технологии сопряжена с критическими недостатками. Главным минусом является её полная зависимость от климатических факторов, что делает процесс неуправляемым и ненадёжным: аномально тёплые зимы или оттепели могут сорвать цикл промораживания. А неконтролируемость процесса ставит под вопрос равномерность и эффективность уплотнения осадка.

Исследования, проведенные в 2012-2013 годах, были сосредоточены на осознании масштабов этой проблемы и поиске базовых путей утилизации накопленных отходов. Было установлено, что сапонитсодержащая масса, обладая определённым химическим и минералогическим составом, потенциально может применяться в различных отраслях. Облицовым А.Ю. были проведены эксперименты, подтвердившие возможность производства из этой массы керамического кирпича и цементного клинкера [37]. Параллельно изучался агрохимический потенциал материала: анализы показали высокое содержание полезных для почв оксидов магния, кальция и алюминия, а практические опыты продемонстрировали эффективность сапонитовой муки для раскисления кислых торфяных и подзолистых грунтов [36,

102]. Эти работы заложили концептуальную основу, переведя сапонит из разряда бесполезных отходов в категорию потенциального многокомпонентного сырья.

Следующий этап исследований был посвящён решению первоочередной задачи — разработке методов очистки оборотной воды обогатительной фабрики и выделения из неё концентрированного сапонитсодержащего осадка. Появились два технологических подхода, основанных на физических принципах осаждения глинистых суспензий. Первый из них — электрохимический способ, предложенный Миненко В.Г. в 2014 году, предполагает использование электрического поля для направленного движения отрицательно заряженных частиц сапонита к аноду и отфильтровывания очищенной воды у катода [30]. Этот метод более энергоёмкий, однако обеспечивал прямое получение концентрированного сапонитового продукта, готового к дальнейшей переработке. Второй метод — акустический — был разработан Бахаревым С.А. и впервые опубликован в 2015 году. В основе этого способа воздействие на пульпу непосредственно в хвостохранилище специальными звуковыми волнами, вызывающими коагуляцию, осаждение и уплотнение тонкодисперсных частиц [9]. Акустический метод продемонстрировал достаточно высокую эффективность по энергозатратам и снижению концентрации взвешенных веществ, но в то же время он имеет ряд технологических и эксплуатационных ограничений, связанных с зависимостью от внешних условий, необходимостью дополнительных этапов очистки и сложностью системы в целом.

Ряд работ Алексева А.И. и Зубковой О.С. посвящен разработке методов осаждения сапонитового шлама с помощью химических реагентов. В работах 2020 года было показано, что традиционные коагулянты, такие как сульфат алюминия, недостаточно эффективны и образуют осадок с высоким остаточным содержанием алюминия [2, 3]. В качестве решения был предложен синтезированный кальций-алюмосиликатный реагент, обеспечивающий очистку воды до 99% при дозе 1,5–2 г/дм³. На его основе была разработана концепция замкнутого водооборота. В 2021 году был детализирован механизм действия кальций-алюмосиликатного реагента и подтверждена возможность его регенерации из осадка, что позволяет перейти к безотходной технологии, соответствующей принципам экономики замкнутого цикла [126].

Выделение концентрированной твёрдой фазы открыло путь к следующему этапу более глубоких исследований, направленных на изменение свойств сапонитовой глины для придания ей новых ценных функций и расширения отраслей её применения. В результате исследований В.А. Чантурии (2023-2025 годы) изучен ряд методов обработки сапонитовой глины. Термическая обработка при определённых температурах была направлена на частичное разрушение исходной кристаллической структуры с образованием метастабильных фаз, что резко повышало удельную поверхность и сорбционную ёмкость материала по отношению к ионам меди (II) [56]. Более сложный метод пилларинга заключался во внедрении в межслоевое пространство минерала

устойчивых неорганических «столбов» из оксидов алюминия или железа, что создавало развитую мезопористую структуру с дополнительными активными центрами [57]. Наиболее радикальное изменение свойств достигалось органической модификацией, когда в структуру сапонита внедрялись катионы поверхностно-активных веществ. Это превращало природный гидрофильный минерал в гидрофобный материал, способный эффективно извлекать из растворов комплексные анионы, такие как хлораураты [58].

Современный этап развития технологий (2024–2025 годы) характеризуется переходом от фундаментальных исследований к созданию конкретных, готовых к внедрению продуктов с доказанной конкурентоспособностью. В 2025 году опубликовано исследование Зубковой О.С. по кислотному выщелачиванию сапонитовой глины с целью получения оксида магния. Конечным продуктом текущего этапа исследований является фосфат магния-аммония, выход конечного продукта составляет 82%, что подтверждает техническую осуществимость и эффективность процесса [26, 38].

Айзенштадтом А.М. и соавторами была разработана и оптимизирована технология получения из сапонитового кека высокодисперсного минерального порошка для строительной индустрии [60]. По состоянию на 2024 год на АО «Севералмаз» тестируется опытно-промышленный технологический узел, где для осаждения применяется полиакриламидный флокулянт (рисунок 1.3). Технология утилизации предполагает осаждение отбираемого из хвостохранилища шлама в радиальном сгустителе при воздействии полиакриламидного флокулянта «Праестол 2540». Дальнейшее сгущение и уплотнение до кека влажностью 30-60 % проводится в баке сгущения и декантерной центрифуге. Этот способ позволяет получить осветленную воду с содержанием взвешенных веществ не более 20 г/л, которую можно направлять на обогатительную фабрику по системе оборотного водоснабжения.

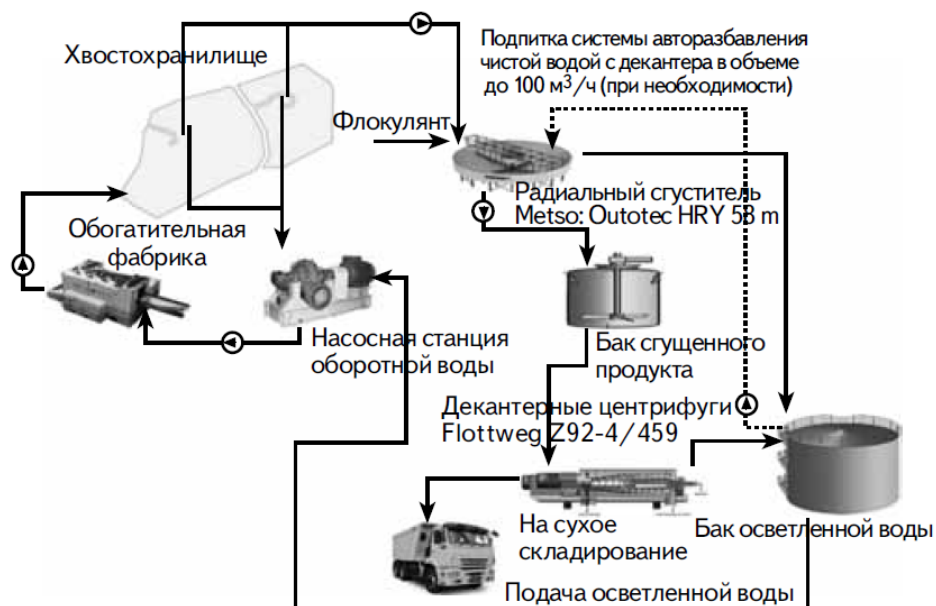


Рисунок 1.3 – Схема цепи аппаратов узла очистки оборотной воды [60]

Использование полиакриламидного флокулянта для сгущения сапонтового шлама предлагалось ранее в работе [20], при этом оставался открытым вопрос применения получаемого сапонитового кека. Согласно рассмотренной выше технологии кек с высокой влажностью нуждается в дальнейшем технологическом переделе до минерального сапонитсодержащего порошка, который предлагается использовать в качестве пуццолановой добавки в бетонные смеси. Установлено, что в процессе механической активации часть сапонита преобразуется в серпентин, что придаёт материалу пуццолановую активность. Добавление всего 1% этого порошка в состав мелкозернистого бетона позволяет не только существенно улучшить его прочностные характеристики, морозостойкость и водонепроницаемость, но и снизить расход дорогостоящего цемента [60].

АО «Севералмаз» продолжает научно-исследовательскую работу в направлении реализации продукта «Сапонит» на российский рынок. Получаемый на Ломоносовском ГОКе кековый сапонитсодержащий глинопорошок характеризуется высоким содержанием кремния в составе, что объясняется отсутствием стадии разделения глинистой составляющей и песка исходного шлама. В данной диссертационной работе предлагается способ утилизации шлама обогащения алмазоносной породы с возможностью получения таких товарных продуктов, как сапонитовый глинопорошок, органомодифицированная сапонитовая глина, песок. Получение сапонитового глинопорошка открывает более широкие возможности для дальнейшего применения его в качестве сырья в различных отраслях промышленности [49–51].

1.3 Существующие способы обработки природных глин и применение

органомодифицированных глинистых материалов

1.3.1 Активация глин различными способами

Глины природного происхождения не всегда удовлетворяют техническим требованиям, предъявляемым к сырью для изготовления песчано-глинистых смесей для литейного производства, цементных вяжущих, керамических клинкеров, сорбентов для очистки сточных вод. Для повышения качества глин применяется обработка путем воздействия высоких температур, давлений, с помощью механохимической активации и различных комбинаций этих методов [4, 30, 55, 63]. Активация глин позволяет изменить физические свойства глинистых частиц, строение кристаллической решетки, повысить их химическую активность [10].

В работах Анюхиной А.В. и соавторов [5, 6] изучается влияние *термической обработки* на сорбционные свойства каолиновой, монтмориллонитовой и бентонитовой глин, отобранных на разных месторождениях. Эффективность термической активации глин оценивалась по адсорбции красителя метиленового голубого. Результаты исследований показали, что обработка глин при температуре ниже 200 °С приводит к повышению адсорбции глин на 12-24%. Это

объясняется удалением сорбированной воды, вызывающим увеличение количества активных центров на поверхности глинистых частиц. При температуре свыше 220 °С в процессе термической активации (кальцинации) удаляется межслоевая вода (H₂O), а при температурах 350-1000 °С удаляются гидроксил-ионы (ОН⁻). Потеря гидроксила и структурной воды может приводить к появлению участков с отрицательным зарядом и, следовательно, приводит к усилению протонированности поверхности [89]. Дальнейшее повышение температуры обработки глин (450-960 °С) приводит к удалению из кристаллической решетки минералов гидроксил-ионов и преобразованию их структуры. В следствие таких изменений уменьшается удельная поверхность глин, а их сорбционная активность снижается в 11-16 раз.

Влияние активации глин под воздействием *повышенного давления* на такие свойства как адсорбция и адгезия представлено в исследованиях [1, 46, 118]. Высокое давление вызывает деформацию частиц, а также их диспергирование или агрегацию, следствием чего является возникновение дефектов кристаллической решетки глинистых минералов: при давлении до 150 МПа происходит деформация пакетов, тогда как при 150-800 МПа дефекты могут быть вызваны вытеснением из структурных слоев Al³⁺ и Si⁴⁺. В следствие возникновения дефектов кристаллической решетки изменяется распределение активных центров на поверхности частиц. При воздействии давления выше 150 МПа для каолиновой глины характерно диспергирование частиц и, как следствие, возрастание сил адгезии. Частицы монтмориллонитовой глины, напротив, склонны к агрегации, что объясняет снижении силы адгезии для данного минерала.

Авторы работы [114] рассматривают *механическую активацию* каолиновой глины, используемой в качестве связующего для цементов. Данный вид обработки предполагает измельчение глинистого материала в шаровой, планетарной или кольцевой мельнице. Механическая активация способна вызвать структурное нарушение в процессе интенсивного измельчения, за счёт чего увеличивается химическая активность обрабатываемого материала. В процессе механической активации могут разрушаться водородные связи между соседними слоями каолинита, что вызывает структурные модификации кристаллической структуры за счет разрыва связей O-H, Al-OH, Al-O-Si и Si-O.

В литературе описаны способы *механохимической активации* глин, которые наряду с механическими методами используются с целью повышения доли аморфной фазы в глинистых материалах (за счет нарушения кристаллической решетки) и их химическую активность.

Исследования Пальчиковой Л.С. [39, 40] посвящены активации бентонитовых глин с целью повышения выхода глинистого раствора. Данный параметр является основным показателем качества глинистого сырья, так как он показывает объем глинодержавшего бурового раствора вязкостью 20 МПа·с, который может быть получен при использовании 1 т глины.

В патенте [43] представлены наименее затратные способы активации глин, подразумевающие совместный помол в шаровой мельнице глины, кальцинированной соды (Na_2CO_3) и полимерными реагентами (карбоксиметилцеллюлоза, праестол).

Диссертационные исследования автора посвящены сравнению обозначенного способа с двумя способами, где используется высокоскоростной дезинтегратор либо ленточный шнековый пресс. Оба метода связаны с диспергированием глин в воде при введении соды. Установлено, что помимо замещения двухвалентных межпакетных катионов Mg^{2+} и Ca^{2+} на Na^+ в результате катионного обмена происходит также поверхностная адсорбция Na_2CO_3 на глинистых частицах.

К механохимической активации относится также способ с интенсивным перемешиванием (1000 об/мин) водной суспензии глин в течение 1 часа при введении следующих реагентов: Na_2CO_3 , Li_2CO_3 , $\text{MgCO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, CaCl_2 , AlCl_3 , $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, с последующим выдерживанием в течение 24 часов. Предполагается, что в процессе активации Са-монтмориллонита происходит не только катионный обмен, но и частичное изоморфное замещение ионов Si^{4+} и Al^{3+} на катионы вводимых в смесь электролитов. В результате изменяется заряд тетраэдрических и октаэдрических слоев и, как следствие, поверхностный заряд глинистых частиц, что также оказывает влияние на ζ -потенциал водных суспензий полученных образцов. Обнаружено, что наибольшее влияние на ζ -потенциал оказывают одно- и трехзарядные ионы, тогда как наибольшую вязкость суспензии имеют при активации однозарядными ионами [117].

Согласно рассмотренным источникам, описывающим способы механохимической активации глин, наиболее часто используемым активатором вне зависимости от применяемого оборудования и последовательности технологических операций является Na_2CO_3 ввиду его доступности и высокой способности к повышению вязкости суспензий образцов глин, повышению таких показателей, как способность к катионному обмену, способность к набуханию, выход бурового раствора, прочность формовочных песчано-глинистых смесей и др. При этом, наименее энергетически затратным способом механохимической активации является совместное измельчение глины и активаторов в шаровой мельнице, так как данная операция не требует дальнейшего высушивания или центрифугирования глины с последующим измельчением, то есть позволяет получить активированную глину за одну технологическую ступень.

Адсорбционная способность глины может быть увеличена за счет *кислотной активации*, а также за счет кислотной активации в комплексе с термическим воздействием. Кислотная активация - это химический процесс, при котором адсорбент реагирует с кислотами, как правило, неорганическими. В результате происходит замена катиона металла на ион водорода и увеличение кислотных активных центров на поверхности адсорбента (рисунок 1.4). Кислотная

термоактивация - это сочетание физических и химических модификаций, когда активация кислоты происходит при высоких температурах ($>100\text{ }^{\circ}\text{C}$) [89].

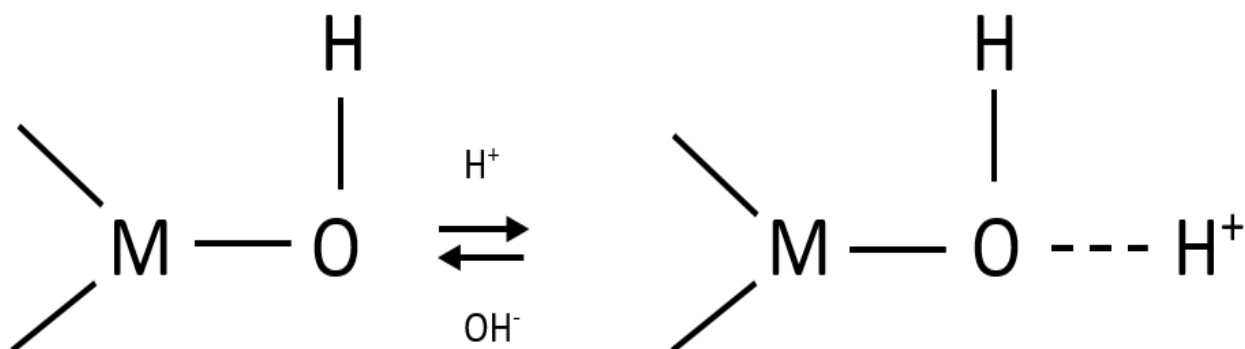
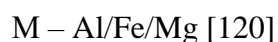


Рисунок 1.4 – Механизм реакции протонирования поверхности глинистых минералов:



Активация соляной кислотой приводит к снижению площади поверхности глинистых материалов, однако повышает их адсорбционную активность по отношению к таким токсичным веществам, как катионы тяжелых металлов, хроматы, органические красители, в результате образования активных кислотных центров на поверхности получаемых сорбентов [24, 32, 120].

Обработка глин азотной кислотой исследована достаточно подробно в работах Крупской В.В. и соавторов [87, 88]. При обработке бентонитовой глины растворами азотной кислоты различных концентраций происходит выщелачивание октаэдрических катионов, изменение гранулометрического состава, удельной поверхности и количества основных энергетических центров на поверхности слоев. Изменения удельной поверхности под действием растворов азотной кислоты разных концентраций и температур носят нелинейный характер. Первый максимум удельной поверхности достигается за счет протонирования прослойки и обусловлен модификацией взаимодействия частиц и образованием сложного порового пространства. Формирование своеобразной пористой структуры вследствие образования кластеров Al-OH в межслоевом пространстве обеспечивает значительное увеличение удельной поверхности бентонитов после длительной обработки азотной кислотой. Второе увеличение удельной поверхности происходит за счет повышения концентрации при одинаковой продолжительности обработки и температуре, что приводит к более интенсивному выщелачиванию Al из октаэдрических слоев. Уменьшение заряда слоя за счет выщелачивания приводит к снижению катионообменной емкости и увеличению удельной поверхности за счет разложения и частичной аморфизации структуры минерала.

Природные, а также активированные глинистые минералы рассматриваются исследователями в качестве катализаторов крекинга отходов производства полимеров, например, каолиновые глины различных месторождений и глин смектитовой группы [107]. Умеренная кислотность и наличие на поверхности глин участков, представляющих собой кислоты Льюиса

и Бренстеда, способствуют получению преимущественно тяжелых жидких продуктов реакций. Наиболее высокую конверсию показали следующие глинистые катализаторы: бентонит - катализатор крекинга отработанной смеси после синтеза полиэтилена высокой плотности (ПЭВП) [74]; кислотно-активированный монтмориллонит - для полиэтилена средней плотности (ПЭС) [72]; чистый каолиновый порошок - для полиэтилена низкой плотности (ПЭНП) [75]; Ni/кисотно-активированная бентонитовая глина для полипропилена (ПП)[59]; чистый каолин для полистирола (ПС) [82]; природная глина с высоким содержанием железа- для смеси полиэтилена, ПП, ПС, поливинилхлорида (ПВХ) и полиэтилентерефталата (ПЭТФ) [108].

Основной проблемой при использовании природных глин и глинистых минералов в качестве катализаторов является их неоднородный состав, который может меняться даже в пределах одного месторождения.

Таким образом, кислотная обработка глинистых минералов, в отличие от активации неорганическими солями, преимущественно Na_2CO_3 , не приводит к увеличению катионообменной емкости. Повышение сорбционной и каталитической активности при кислотной активации происходит в результате образования на поверхности частиц кислотных центров (Льюисовские и Бренстедовские центры). Изменение площади поверхности и суммарного объема пор глинистых минералов зависит от используемой кислоты и её концентрации.

1.3.2 Модификация глин органическими веществами

Одним из перспективных и актуальных направлений химической обработки природных глин является получение органически модифицированных глин – органоглин.

Широко распространено применение органоимодифицированных глин в качестве сорбентов для очистки сточных вод и отходящих газов от загрязнений органическими и неорганическими веществами, сырья в производстве композитных материалов, компонентов буровых растворов, смазочных материалов и строительных смесей.

Основными способами получения органоимодифицированных глин являются физическая адсорбция органических молекул, содержащих активные полярные группы, на поверхности глинистых минералов и интеркаляция – внедрение в межслоевое пространство органических катионов за счет ионного обмена с межслоевыми неорганическими катионами [19]. Также известно, что гидроксилы, расположенные на внутренней поверхности октаэдрических слоев глинистых минералов, как правило, типа 1:1, могут реагировать с органическими молекулами с образованием органоиминеральных комплексов посредством образования связи типа Al-O-C [66].

При производстве органоимодифицированных глин могут быть использованы различные поверхностно-активные вещества (ПАВ): катионные ПАВ (как правило, четвертичные аммониевые соли) [64, 67], анионные ПАВ [106], неионогенные ПАВ, а также их различные

комбинации [77, 119]. Наиболее часто для модификации глин применяются катионные ПАВ ввиду их высокой доступности, простоты проведения процесса и возможности регулирования степени гидрофобности получаемого материала за счет длины и/или количества длинных алкильных цепей. Существенными недостатками катионных ПАВ являются низкая термическая стабильность и токсичность [125].

В промышленности существует три наиболее распространенных способа получения органически модифицированных глин: коллоидный («мокрый способ»), способ «пасты» и «сухой» способ.

Коллоидный способ предполагает приготовление водной суспензии глин, при этом глины, как правило, предварительно переводят в Na-форму, что увеличивает эффективность дальнейшей обработки. Затем в суспензию при перемешивании вводится раствор органического модификатора, после чего суспензия отстаивается и разделяется декантацией, осадок промывается водой либо полярным растворителем (для удаления свободных хлорид- или бромид-ионов); далее проводятся процессы фильтрации, сушки (до 1-10% влажности) и измельчения полученного продукта.

При «мокром» получении органические модификаторы остаются наиболее мобильными, что увеличивает их способность к взаимодействию с поверхностью глинистых частиц. Существенными недостатками такого процесса являются его многостадийность, необходимость утилизации фильтрата после стадии промывки органоглины.

Способ «пасты» имеет ряд преимуществ по сравнению с «мокрым» способом: кратно меньшее количество воды, необходимой для получения пластичной глинистой массы, отсутствие проблемы утилизации фильтрата после промывки, меньшие энергетические затраты на этапе сушки материала. Недостатком способа можно считать отсутствие возможности отделения образовавшихся в процессе модификации солей, что способно несколько снизить качество получаемой органоглины.

Сущность «сухого» способа заключается в обработке глины раствором органического модификатора при одновременной сушке в специальном смесителе. Этот способ имеет недостатки, обусловленные неполным взаимодействием сырьевой глины и модификатора. К ним относятся низкое качество получаемой органоглины, избыточное количество несвязанных глиной свободных органических веществ в готовом продукте (например, хлорорганические вещества, вызывающие аллергические реакции).

В таблице 1.3 представлены способы модификации природных глин различного минерального состава органическими веществами и области их применения.

Таблица 1.3 – Способы получения органоглин и области их применения (по данным автора)

Источник	Глина	Органические вещества	Результаты обработки	Способ получения
[99]	Тунисская глина: монтмориллонит-каолининовая с включениями кальцита и кварца	Гексадецилпиридинбромид	Повышение дисперсности глин за счет увеличения межплоскостного расстояния, улучшение реологических свойств	Коллоидный способ
[123]	Монтмориллонит, палыгорскит	ПАВы: октадецил-триметиламмония хлорид (С18), диметилдиоктадециламмония хлорид (DC18)	Улучшение реологических свойств	
[125]	Монтмориллонит, сепиолит	октадецил-триметиламмония хлорид (С18), диметилдиоктадециламмония хлорид (DC18)	Улучшение реологии, повышение термостабильности	
[122]	Монтмориллонит, палыгорскит	октадецил-триметиламмония хлорид (С18), диметилдиоктадециламмония хлорид (DC18)	Улучшение реологии, повышение термостабильности	
[67]	Na-бентонит	Алкил-диметил-гидроксиэтиламмония хлорид	Улучшение набухания глины в РУО	Способ «пасты»
[109]	Бентониты с разных месторождений	Неионогенные ПАВ	Улучшение набухания глины и вязкости РУО	
[104]	Монтмориллонит	Аминокислоты: аланин, аргинин, пролин	Стабилизация водных суспензий (ВБР)	Коллоидный способ
[115]	Вермикулит	ПАВы: гексадецил-триаммоний(НДТМА), бензил-диметил-гексадециламмоний(НДВА)	Сорбция мышьяка (III) и (V), увеличение катионообменной емкости	
[44]	Смектитовая компонента бентонита	Аминоуксусная кислота	Изменение межплоскостного расстояния природных глин	«Сухой» способ
[81]	Каолинит	Гуминовые кислоты	Улучшение сорбционной емкости каолина по отношению к глифосату (N-фосфометил-аминоуксусная кислота)	Коллоидный способ

Продолжение таблицы 1.3

Источник	Глина	Органические вещества	Результаты обработки	Способ получения
[14]	Монтмориллонит	Бромид цетилтриметиламмония; Хлорид ди(алкил)диметиламмония; Йодид (н-алкил)триэтиламмония; Йодид N-(1-алкилпиридин-4(1H)-илиден)-N-метилметанаммония	Одностадийное получение полимер-алюмосиликатных композитов с улучшенными прочностными характеристиками	Коллоидный способ
[83]	Бентонит	3-аминопропилтриэтоксирганосилан	Повышение сорбционной способности бентонита по отношению к гуминовым кислотам	
[66]	Каолинит	Пиридин-2-метанола	Создание каталитически активных центров на поверхности глин	«Сухой» способ
[96]	Каолинит, галлоизит	Диметилсульфоксид, триэтаноламин, йодометан	Увеличение сорбционной емкости по отношению к анионам: $H_2AsO_4^-$, $HAsO_4^{2-}$, $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} , SO_4^{2-} , NO_3^- .	Коллоидный способ
[80]	Монтмориллонит	Триметилгексадециламмоний бромид	Улучшение трибологических и реологических характеристик смазочных масел	
[31]	Монтмориллонит	Сульфанол, неионогенное ПАВ ОП-10.	Получение добавки для сухих строительных смесей с повышенной устойчивостью к сползанию с вертикальных поверхностей	Способ «пасты»
[7]	Бентонит	Октадециламин	Создание композитных материалов на основе полипропилена с введением органоглин	

Как видно из таблицы 1.3, наиболее распространенным среди исследователей является коллоидный способ получения органоглин, ввиду его наиболее высокой эффективности, так как при осуществлении этого способа взаимодействие реагентов происходит в растворе. «Сухой» способ описывается в современных исследованиях крайне редко ввиду его наиболее низкой эффективности по сравнению с двумя другими способами.

Наиболее целесообразно применять в промышленности способ «пасты», так как необходимо получение многотоннажного продукта, соответственно, более низкий расход воды и электроэнергии повысит экономическую эффективность производства органофильной глины.

1.3.3 Применение органомодифицированных глин

Посредством модификации органическими веществами и введения в структуру глин функциональных «гостевых» молекул можно регулировать пористость, кислотность и другие физическо-химические свойства. Многие типы гибридных или композитных материалов на основе природных глин были успешно получены путем интеркаляции объемных органических катионов, нейтральных полярных молекул и полимеров в межслоевое пространство глин. Соответственно, органоглины имеют достаточно широкий спектр практического применения. Все больше исследований указывает на то, что такие материалы могут быть использованы в качестве адсорбентов, катализаторов и их носителей. Они также могут использоваться в качестве функциональной добавки в нанокompозитах типа глина-полимер.

В практике строительства скважин распространены буровые растворы на водной основе с использованием глинистых минералов (как правило, бентонитовых глин) в качестве структурообразующих агентов. Также применяются буровые растворы на углеводородной основе, в состав которых входят глинистые минералы, модифицированные различными органическими веществами с целью улучшения способности глин к набуханию в органических средах (светлые нефти, бензиновая и керосиновая фракции) и реологических свойств промывочных жидкостей [124].

Органомодификация глин для получения буровых растворов обычно проводится с использованием катионных ПАВ. Как правило, модификации с целью использования в буровых растворах на углеводородной основе подвергаются монтмориллонитовые глины, такие как На-бентонит, традиционно используемый и в буровых растворах на водной основе [90, 109].

Следует отметить ряд работ, где применялась комбинация глин слоистого (монтмориллонит) и слоисто-ленточного строения (пальгорскит, сепиолит), а в качестве модификаторов были использованы октадецил-триметиламмония хлорид (C18), диметил-диокадециламмония хлорид (DC18) [122, 123, 125]. Было установлено, что совместное использование органо-монтмориллонита и органо-пальгорскита улучшает реологические свойства и термостабильность буровых растворов на нефтяной основе; оптимальное массовое соотношение глин составляет 1:1.

Механизм образования структурной «сети» при введении органоглин в нефть описан следующим образом. Органо-монтмориллонит набухает в нефти, адсорбируя её молекулы в межслоевом пространстве, в то время как органо-пальгорскит просто диспергируется в нефти за счет своих наноразмерных волокон, пучков и агрегатов. При высокой температуре тепловое

движение способствует эксфолиации органоментмориллонит в нанослой и дезагрегации органопальгорскит в нановолокна. Переплетение нановолокон органопальгорскит между нанослоями органоментмориллонит усиливает образованную структуру и препятствует ее разрушению под воздействием высоких температур, что обуславливает улучшение реологических свойств и термической стабильности (рисунок 1.5).

Высокая температура может приводить к деструкции органических ПАВ в составе органоглин, что снижает её совместимость с нефтью. Установлено, что с ростом температур межслоевое пространство С18-монтмориллонита постепенно сокращается, для DC18-монтмориллонита, напротив характерна эксфолиация («расслоение») при высоких температурах. Это объясняет лучшие реологические свойства буровых растворов с DC18-монтмориллонитом по сравнению с теми, в составе которых содержится С18-монтмориллонит. При этом С18-пальгорскит демонстрирует более стабильную сетевую структуру, чем DC18-пальгорскит.

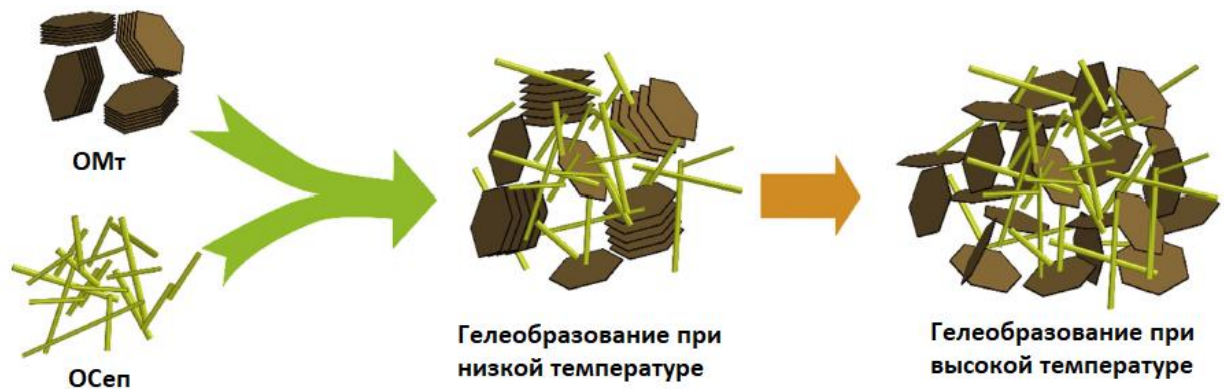


Рисунок 1.5 – Образование структурной «сети» при выдерживании органоглин в нефти [125]

1.4 Состояние рынка органофицированных глин

По данным организации StatNano на 2020 год в мире производится 222 наименований товарных продуктов на основе органоглины, производимых 125 компаниями со штаб-квартирами в 25 странах. Эти продукты применяются в таких областях промышленности, как электроника, медицина, строительство, косметика, экология, автомобилестроение, возобновляемые источники энергии, пищевая промышленность, нефть и газ, бытовая техника, сельское хозяйство, экология, спортивные товары и полиграфия [38].

Все производимые продукты на основе органоглин разделяют на 70 различных видов, среди которых реологические модификаторы, нанокомпозиты, сорбенты для фильтрации воды занимают наибольшую долю, как показано на рисунке 1.6.

На рисунке 1.7 показана доля каждой страны в производстве продукции на основе наноглины зарегистрированных в StatNano. Следует отметить, что страной-производителем считается страна, в которой находится штаб-квартира компании, производящей продукт.

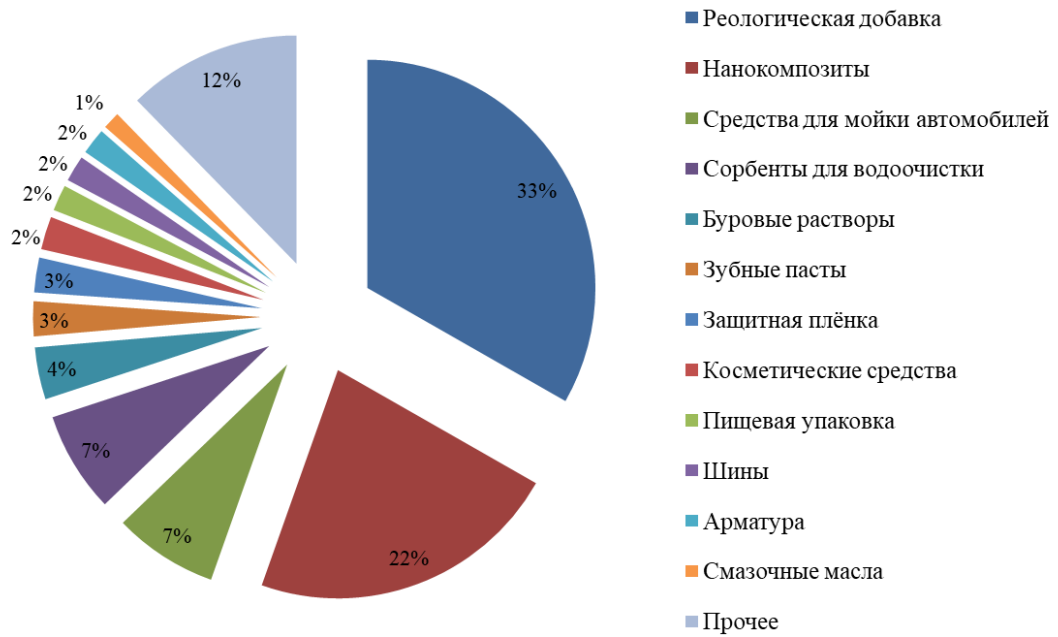


Рисунок 1.6 – Доля товарных продуктов, производимых с применением органоглин [38]

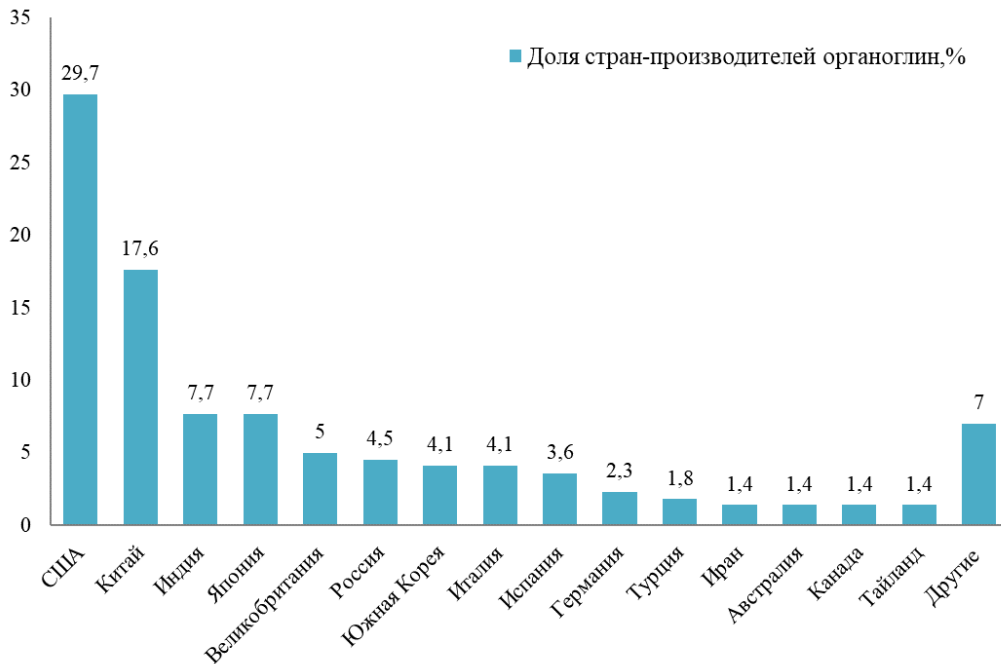


Рисунок 1.7 – Доля стран в производстве продукции на основе органоглин [38]

США, Китай, Индия, Япония и Великобритания с долями 29,7%, 17,6%, 7,7%, 7,7% и 5,0%, соответственно, входят в пятерку крупнейших производителей продукции на основе органоглины. Россия входит в десятку стран-лидеров в этой области.

По данным StatNano, 97 российских компаний вывели на мировые рынки 281 нанотехнологическую продуктов на мировые рынки, 10 из которых созданы на основе наноглины, в том числе кабельная изоляция композиты, буровые растворы, асфальтовые добавки, защитные пленки, стеклозащитные материалы, зубная паста, реологические модификаторы, выпускаемые четырьмя компаниями АО «Metaclay», «Mondi Uralplastic», «Koch-chemieGmbH» и ООО «BulkHerbStore».

Анализ производства органоглин показывает востребованность данной продукции на мировом рынке, а, следовательно, и целесообразность проведения исследований по их получению.

1.5 Выводы по главе 1

На основании проведенного литературного обзора установлена необходимость в проведении следующих исследований:

1. Разработать технологическую схему получения сапонитового глинопорошка из шлама обогащения кимберлитовой руды с дальнейшей модификацией органическими веществами с целью придания глине олеофильных свойств.

2. Исследовать минеральный и химический состав получаемого сапонитового глинопорошка локального месторождения.

3. Установить истинную кристаллохимическую формулу сапонитовой глины с учетом её химического состава (рентгенофлуоресцентный анализ) и суммы обменных катионов, определенной методом Пфедфера.

4. Путем экспериментальных исследований подобрать способ модификации сапонитовой глины азотсодержащими органическими реагентами.

5. На основании полученных данных провести синтез образцов органомодифицированных глин сухим способом и способом «пасты».

6. Доказать наличие функциональных групп органомодификаторов в составе полученных материалов методом ИК-спектроскопии в структуре минерала и на его поверхности.

7. Определить изменение микроструктуры материалов методом сканирующей электронной микроскопии.

8. Выявить изменение межплоскостного расстояния глинистых минералов, входящих в состав сапонитовой глины, после обработки их азотсодержащими органическими веществами методом рентгеноструктурного анализа.

9. Исследовать изменение распределения кислотно-основных центров на поверхности глинистых частиц методом Танабе в зависимости от выбранного реагента-модификатора и построить модель поверхности (кривые распределения активных центров).

10. Определить текстурные характеристики полученных материалов: удельную поверхность и распределение пор по размерам.

11. Установить изменение термогравиметрических характеристик органомодифицированных глин от используемого модификатора для выявления температурного режима использования полученных материалов.

12. Провести анализ реологического поведения глинистых суспензий с дисперсионной средой представленной водой.

13. Установить закономерности взаимодействия сапонитовых частиц с электролитами и полиэлектролитами в водных суспензиях.

14. На основании анализа реологического поведения суспензий органомодифицированной сапонитовой глины в углеводородных дисперсионных средах установить потенциальную возможность применения полученных образцов для приготовления буровых растворов на углеводородной основе.

15. Разработать технологию получения сапонитового глинопорошка из шлама обогащения алмазоносной руды с дальнейшей его модификацией азотсодержащими органическими веществами.

ГЛАВА 2 ОБЪЕКТ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Объекты экспериментальных исследований

Объектом исследования является глинистый шлам обогащения алмазоносной руды, сапонитовый глинопорошок, получаемый из обозначенного шлама; сапонитовая глина, модифицированная органическими веществами, водные и углеводородные суспензии, полученные из указанных видов глин.

Для проведения исследований и достижения цели настоящей работы использовались современные стандартизированные методики, поверенное оборудование лабораторной базы НЦ «Проблем переработки минерального и техногенного сырья», центре компетенций в области техники и технологий освоения месторождений в Арктических условиях и центра коллективного пользования Санкт-Петербургского горного университета императрицы Екатерины II.

2.2 Определение структурно-механических свойств глинистых суспензий

2.2.1 Моделирование реологического поведения глинистых суспензий

Реологические показатели измеряются при помощи ротационного вискозиметра Fann Model 35S (рисунок 2.1). Измерения вязкости производятся, когда внешний цилиндр, вращающийся с известной скоростью, вызывает вязкое сопротивление, оказываемое жидкостью. Это сопротивление создает крутящий момент на бобе, который передается на прецизионную пружину, где измеряется ее отклонение. Вязкость, измеряемая цилиндрическим вискозиметром, является мерой напряжения сдвига, вызванного заданной скоростью сдвига.

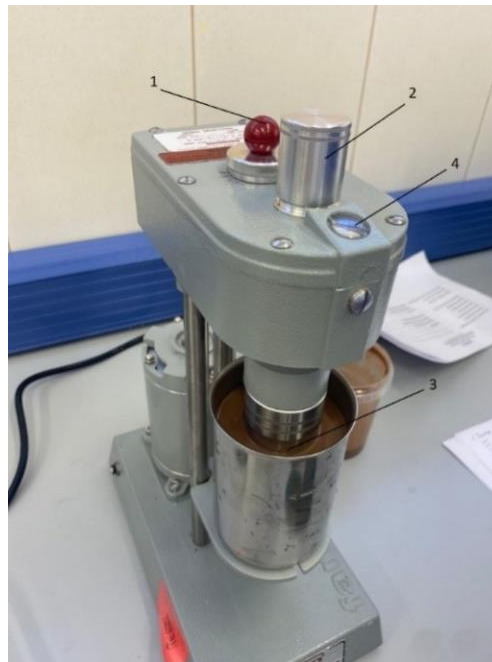


Рисунок 2.1 – Вискозиметр FannModel 35: 1 – рычаг управления частотой вращения; 2 – ротор; 3 – боб; 4 – окно с численным результатом измерения (фото автора)

По результатам проведенных измерений строится график зависимости напряжения сдвига от скорости сдвига, который отображает модель течения жидкости. На основании анализа полученной графической зависимости делается вывод о соответствии анализируемой суспензии определенной модели течения (рисунок 2.2).



Рисунок 2.2 – Реологические модели течения жидкостей [8]

2.2.2 Моделирование фильтрационного поведения глинистых суспензий под давлением

Фильтр-пресс высокого давления НРНТ Fann 175СТ (рисунок 2.3) используется для оценки фильтрационных свойств буровых растворов, цементных суспензий и жидкостей гидравлического разрыва пласта.



Рисунок 2.3 – Фильтр-пресс НРНТ Fann 175СТ: 1 – нагревательная рубашка; 2 – манометр; 3 – термостат; 4 – ячейка; 5 – индикатор давления CellTell (фото автора)

На фильтрационное поведение влияют количество, тип и размеры частиц, а также температура и давление. Измерение фильтрационных свойств и наблюдение за характеристиками фильтрата и фильтровального кека имеет фундаментальное значение для обработки и контроля. Этот фильтр-пресс имитирует фильтрацию против проницаемого пласта при высоких

температурах и давлениях. При заданной температуре образец фильтруется через фильтрующую среду, а давление прикладывается к верхней части ячейки. Источники наддува включают картриджи с углекислым газом, баллоны с азотом или внутренний источник газа.

Определение фильтрационных потерь производится по стандартам, разработанным Американским институтом нефти (American Petroleum Institute, API), при стандартных условиях избыточное давление 1 атм и температуре 20 °С.

2.3 Исследование минерального и химического состава образцов методами рентгеноструктурной и рентгенофлуоресцентной спектроскопии

Для определения минерального состава глин был использован метод рентгеновской дифракции (XRD-7000, Shimadzu). Этот метод применяется для количественного анализа и выявления дефектов кристаллической решетки. Межплоскостное расстояние d определяется по уравнению Брэгга (1):

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (1)$$

где θ - угол отражения, град

λ - длина волны, нм

n - порядок отражения.

Этот метод используется для установления различных кристаллических фаз в минералах. Для получения более точных и достоверных результатов необходимо учитывать качество излучения, рандомизацию кристаллов в образце и настройку дифрактометра. Каждое кристаллическое вещество имеет свою собственную характерную дифракционную картину. Различные минералы идентифицируются по картинам составляющих их фаз.

При использовании рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) для идентификации химических элементов рентгеновские лучи, испускаемые источником, облучают образец. Источником рентгеновского излучения в анализаторе XRF-1800 Shimadzu является рентгеновская трубка. Элементы, присутствующие в образце, испускают флуоресцентное рентгеновское излучение с дискретными энергиями, которые характерны для этих элементов. Посредством измерения энергии излучения, испускаемого образцом, осуществляется качественный анализ. Количественный анализ предполагает измерение интенсивности испускаемого излучения.

2.4 ИК-спектроскопический анализ

С целью определения внедрения органического модификатора в глинистый материал был использован ИК-спектрометр с Фурье преобразованием IRAffinity-1, Shimadzu.

Навеска анализируемого образца глины массой 1 мг смешивалась с 250 мг высушенного бромида калия при измельчении в ступке. После чего из подготовленной смеси были

спрессованы «таблетки» диаметром 10 мм под давлением 8 т в течение 5 мин. Также изготавливалась «таблетка» бромида калия (показатель преломления 1,559) для построения базовой линии при измерениях. Использовались следующие настройки анализатора: 64 сканирования с разрешением 4 см^{-1} между 400 и 4000 см^{-1} .

2.5 Термогравиметрический анализ

Определение температурного диапазона использования полученных материалов проводилось с помощью термоанализатора SDT Q600TA Instruments, позволяющего проводить исследования методами термогравиметрического (ТГА) и дифференциального термогравиметрического (ДТГ) анализа, а также дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК).

Эксперименты проводились для навесок образцов массой 20-40 мг в диапазоне температур 50-1100 °С в атмосфере воздуха. Скорость нагрева составляла 10 °С/мин. Температурная шкала калибровалась по точкам плавления различных металлов: олова (231,93 °С), свинца (327,5 °С), цинка (419,5 °С), алюминия (660,33 °С). Для калибровки относительной чувствительности прибора к тепловому потоку, были использованы данные по температурной зависимости теплоемкости сапфира. В ходе анализа фиксировалось изменение массы навески и изменение энтальпии, которые характеризуют термические превращения.

2.6 Исследование текстурных характеристик глинистых материалов

Текстурные свойства образцов оценивались по изотермам адсорбции азота, полученным на высокоскоростном анализаторе сорбции газов модели NOVA 1000e (Quantachrome Instruments, США). Изотермы адсорбции и изотермы десорбции азота были измерены в диапазоне относительного давления (p/p_0) от 0,0025 до 0,998.

Удельная площадь поверхности (УП) и объем пор оценивались с помощью программы Quantachrome Nova Win, Версия 1.10 (Quantachrome Instruments, США). Параметры рассчитывали по методу Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ) по линии multi-point. На основании полученных в программе данных было определено распределение пор по размерам.

2.7 Определение катионообменной емкости методом Пфедфера

На первой его стадии осуществляется удаление присутствующих в анализируемой пробе водорастворимых солей посредством обработки взятой для анализа навески 0,5 г сапонитовой глины 70%-ным водно-этанольным раствором.

Отмытую и высушенную на воздухе глину обрабатывают 100 мл реактива Пфедфера - 0,1 М водного раствора хлорида аммония. Полученную суспензию взбалтывают в течение 1 ч, после чего оставляют отстаиваться при 25 °С на 24 часа, так как за указанное время достигается

максимально возможная при заданных условиях контакта степень ионного обмена между ионами NH_4^+ и вытесняемыми им из глины катионами s-элементов (Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+}).

По истечении 24 часов образовавшуюся взвесь фильтруют и промывают глину посредством декантации реактивом Пфедфера 5 раз. Из фильтрата отбирают для дальнейшего анализа аликвоту 25 мл, помещают в фарфоровую чашку и выпаривают досуха на водяной бане. Полученный в результате этой процедуры продукт осторожно прокаливают в той же фарфоровой чашке при температуре в диапазоне 300-350 °С для удаления остаточных солей аммония, после чего охлаждают до комнатной температуры, добавляют 4-6 капель концентрированной соляной кислоты и заливают горячей дистиллированной водой в количестве 20-25 мл. Далее остывшие растворы количественно переносят в мерные колбы на 100 мл и в полученных растворах определяют содержание обменных катионов.

Содержание (масс. %) обменных катионов рассчитывается на 1 г анализируемой пробы по (2):

$$X = \frac{C \cdot V \cdot 100\%}{m} \quad (2)$$

где C – концентрация ионов в растворе, г/л;

V – объем реактива Пфедфера, л ($V = 100$ мл);

m – масса навески, г ($m = 0,5$ г).

2.8 Количественное определение катионов в водном растворе

Количественный анализ ионов в растворах проводился на атомно-эмиссионном спектрометре ICPE-9800 (Shimadzu). При использовании метода образец, находящийся в жидком состоянии, превращается в аэрозоль и ионизируется плазмой (10 000 К). Затем ионы переходят в возбужденное состояние, после чего испускают фотоны и возвращаются в основное состояние. Каждый элемент имеет характерный спектр излучения на определенной длине волны, который используется для его идентификации, а количество фотонов связано с концентрацией элемента в образце. Этот метод является мощным и позволяет определять большинство элементов, позволяя одновременно идентифицировать до 70 элементов в концентрациях вплоть до ppb.

2.9 Модификация глин органическими реагентами

Для получения глин, модифицированных органическими веществами, существуют такие методы, как сухой метод, коллоидный метод и метод «пасты». В данной работе рассмотрены только сухой метод и метод «пасты», так как для сапонитовой глины осложнен процесс фильтрации, вследствие чего коллоидный метод является нецелесообразным для модификации.

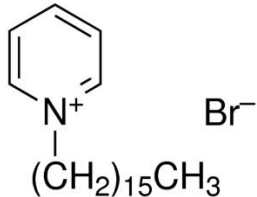
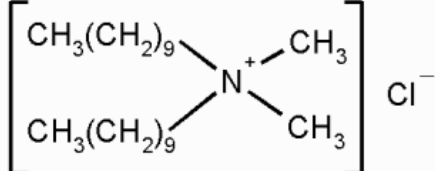
Сухой способ предполагает смешение в шаровой мельнице азотсодержащего органического вещества - модификатора и сапонитовой глины в пропорциях 1:10; 1:5; 3:10; 2:5; 1:2 по массе.

Приготовление органоглины при температуре 20 °С, соотношении ж:т = 1:1, которое необходимо и достаточно для получения перемешиваемой пасты. При этом массовое отношение модификатора к глине 1:10; 1:5; 3:10; 2:5; 1:2. После чего следует сушка при температуре 100 °С в течение 4 часов.

Способ позволяет повысить концентрацию продукта – органоимодифицированной глины - в реакционной смеси, снизить энергетические затраты на сушку. Исчезают проблемы с утилизацией воды и осадка после процесса фильтрации. По сравнению с коллоидным способом в данном случае не удаётся отделить образовавшиеся соли и примеси, содержащиеся в исходной глине, что несколько ухудшает качество получаемой органоимодифицированной глины.

Для придания олеофильных свойств сапонитовой глине были использованы следующие модификаторы – азотсодержащие органические вещества, а именно, аминокислота, цетилпиридин бромид (ЧАС 1), диалкилдиметиламмония хлорид (ЧАС 2) (таблица 2.1).

Таблица 2.1 – Структурные формулы азотсодержащих органических соединений (по данным автора)

Название вещества	Структурная формула
Аминокислота	$\text{NH}_2\text{—CH}_2\text{—C}\begin{matrix} \text{=O} \\ \text{—OH} \end{matrix}$
Цетилпиридин бромид	
Диалкилдиметиламмония хлорид	

2.10 Определение лиофильности глины по углу смачивания глинопорошка методом Вашбуерна

Краевой угол смачивания – показатель, позволяющий рассчитать силу адгезии. Оценить угол смачивания высокодисперсного твердого вещества жидкостью можно только косвенным способом, основанным на капиллярном эффекте пор, создаваемых порошком.

Измерения производились на тензиометре DCAT dataphysics (Германия) методом Вашбуерна. Глинопорошок массой 0,5 г помещался в стеклянную кювету, дно которой представляет собой фильтр Шотта. При входе в поверхностный контакт глинопорошка и

жидкости за счет капиллярного эффекта жидкость начинает проникать в поры твердого вещества. Масса кюветы с содержимым увеличивается до определенного момента, затем изменение массы во времени прекращается в результате достижения предельного смачивания глинопорошка жидкостью (рисунок 2.4). Тензиометр фиксирует скорость капиллярного проникновения (A), описываемую уравнением (3):

$$A = \frac{m^2}{t} \quad (3)$$

где m – масса кюветы, г;

t – время, с.

Скорость капиллярного проникновения зависит от физических свойств жидкости и твердого вещества, вступающих в контакт (уравнение 4):

$$A = \frac{C \cdot \rho^2 \cdot \sigma \cdot \cos \theta}{\eta} \quad (4)$$

где C – константа, зависящая от природы исследуемого твердого вещества;

ρ – плотность жидкости, кг/м³;

σ – поверхностное натяжение жидкости, мН/м;

$\cos \theta$ – косинус краевого угла смачивания;

η – вязкость жидкости, Па·с.

Константа, обусловленная физическими свойствами глинопорошка, для каждого образца определялась по опыту с гексаном, так как краевой угол смачивания равен 0°, соответственно $\cos \theta = 1$. Программа SCAT 32 автоматически рассчитывает константу C , которая применяется при дальнейших испытаниях взаимодействия данного порошка с другими жидкими средами.



Рисунок 2.4 – Определение краевого угла смачивания глинопорошков методом Вашбурна на тензиометре DCAT dataphysics (фото автора)

2.11 Исследование кислотно-основных свойств поверхности глинистых материалов методом Танабе

Поверхность твердых тел, в том числе глинопорошков, не является энергетически однородной ввиду того, что она представлена разрывами и другими дефектами кристаллической решетки. Таким образом, поверхность частиц исследуемых образцов представляет собой набор активных центров Льюиса и Бренстеда.

Льюисовские центры или центры апротонного типа характеризуются наличием донорного или акцепторного состояния поверхности, локализованного на не полностью координированных атомах. Образование кислот и оснований Бренстеда происходит за счет адсорбции молекул воды или их фрагментов активных центрах Льюиса. Акцепторное состояние Э^+ соответствует кислотам Льюиса, донорное состояние ЭО – основаниям Льюиса (рисунок 2.5).

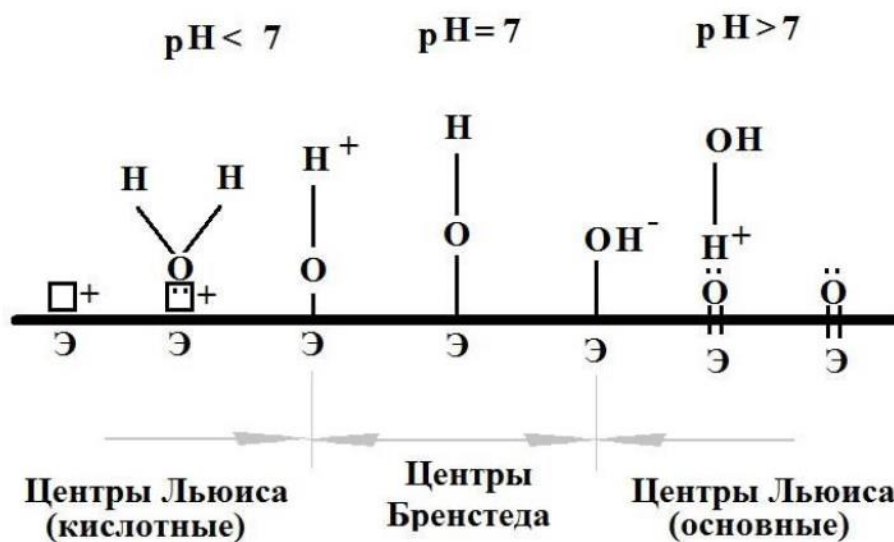


Рисунок 2.5 – Распределение активных центров на поверхности твердых веществ по силе ионизации и кислотно-основным свойствам [23]

Сила кислотных и основных центров поверхности глинопорошков определялась спектрофотометрическим методом посредством оценки количества селективно адсорбированных индикаторов с разной константой диссоциации (таблица 2.2).

Таблица 2.2 – Константа диссоциации и максимальная длина волны пропускания индикаторов для определения кислотно-основных свойств поверхности глинопорошков [23]

Название индикатора	Константа диссоциации pK_a	Максимальная длина волны пропускания (λ_{max}), нм
Этиленгликоль	15,10	295
Индигокармин	12,80	610
Тропеолин О	12,00	440
Нильский синий	10,50	640
Тимоловый синий	8,80	430
Бромтимоловый синий	7,30	430

Продолжение таблицы 2.2

Название индикатора	Константа диссоциации pK_a	Максимальная длина волны пропускания (λ_{max}), нм
Бромкрезоловый пурпурный	6,40	540
Метиловый красный	5,00	430
Бромфеноловый синий	4,10	590
Метиловый оранжевый	3,46	460
Метанитроанилин	2,50	340
Фуксин	2,10	540
Бриллиантовый зеленый	1,30	610
Кристаллический фиолетовый	0,80	580
О-нитроанилин	-0,29	410
Динитроанилин	-4,40	340

В 16 пробирок отбираются навески исследуемого образца массой $0,0250 \pm 0,0005$ г, затем в пробирки вводится по 2 мл индикаторов. В другие 16 пробирок с сухим глинопорошком вводится по 8 мл воды. Сорбция происходит в течение 24 часов, после чего индикаторы отделяются от порошка в чистые пробирки и дополняются водой до 10 мл. Вода также отделяется от навесок образцов в чистые пробирки, куда добавляется по 2 мл индикаторов. Затем определяется оптическая плотность образцов при различных длинах волн (таблица 2.2). Результаты испытаний приводятся в виде кривых распределения кислотно-основных центров по поверхности образцов.

2.12 Сканирующая электронная микроскопия

Морфологию полученных образцов органомодифицированной глины оценивали с помощью растрового электронного микроскопа VEGA 3 TESCAN. Принцип работы микроскопа заключается в сканировании образца сфокусированным пучком заряженных электронов по схеме растрового сканирования. При взаимодействии электронов с атомами образца обнаруживаются различные сигналы, которые могут быть интерпретированы как информация о свойствах поверхности образца. Положение пучка комбинируется с наблюдаемыми сигналами для создания изображения. Особенностью использования данного микроскопа является возможность исследования точек на поверхности изучаемого объекта, которые могут быть увеличены более чем в 10 000 раз.

2.13 Электрокинетический потенциал водно-сапонитовых суспензий

Электрокинетический потенциал (ζ -потенциал) определялся для сильно разбавленных сапонитовых суспензий (содержание взвешенных веществ 0,1 г/л) методом лазерного электрофореза на анализаторе Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments) при предварительном термостатировании (2 мин) при 20 °С в универсальной капиллярной U-образной кювете (DTS1070) с интегрированными позолоченными электродами.

Под действием электрического поля частицы дисперсной фазы движутся с определенной скоростью, измеряемой с использованием эффекта Доплера. Электрокинетический потенциал рассчитывается на основании данных об электрофоретической подвижности частиц суспензии.

2.14 Выводы по главе 2

1. Определены объекты исследований в качестве которых были взяты: исходное сырье – отходы процесса обогащения сапонитовой алмазоносной руды, сапонитовый глинопорошок локального месторождения;

2. Предложено исследование реологических и фильтрационных свойств глинистых суспензий, а также дальнейшее моделирование реологического поведения суспензий по стандартам API;

3. Выбран метод определения минерального и химического состава глин с использованием рентгеноструктурного, рентгенофазового и ИК-спектрометрического анализов с целью выявления основных компонентов;

4. Подобраны способы модификации сапонитовой глины азотсодержащими органическими веществами;

5. Установлен метод определения температурного диапазона использования полученных органоминеральных материалов (ТГА);

6. Выбрана методика и оборудование для определения электрокинетического потенциала сапонитовых частиц под воздействием электролита в водной среде;

7. Описаны методики оценки распределения кислотно-основных центров по поверхности глинопорошков, а также их текстурных характеристик.

ГЛАВА 3 ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ САПОНИТОВЫХ ЧАСТИЦ С ЭЛЕКТРОЛИТАМИ В ВОДНОЙ СРЕДЕ

Моделирование поведения сапонитсодержащих водных суспензий в присутствии электролитов, а именно, их реологических моделей, определения фильтрационных характеристик, а также порога коагуляции, важно с точки зрения практического применения сапонитового шлама и получаемых из него продуктов. Установление закономерностей взаимодействия глинистых частиц с различными реагентами позволяет научно обосновать выбор реагентов для осаждения шлама с получением сгущенного кека или для поддержания седиментационной устойчивости и заданной вязкости сапонитсодержащих суспензий, рассматриваемых в контексте получения буровых растворов.

Одним из важнейших показателей качества буровых растворов является содержание песка, которое не должно превышать 1% от объема раствора. Это объясняется тем, что присутствие абразивных частиц в растворе приводит к нарушению целостности металлической поверхности буровых долот и дальнейшей коррозии этого оборудования.

Предложенные ранее и использованные в большинстве работ способы переработки сапонитового шлама предполагают его сгущение с помощью химических реагентов и дальнейшее применение полученного кека [22, 25]. Ввиду необходимости минимизации содержания песка в глинопорошке, получаемом из сапонитового шлама, предложена принципиальная схема получения сапонитового глинопорошка, представленная на рисунке 3.1. Технологическая схема комплексной переработки сапонитового шлама представлена в Главе 5.

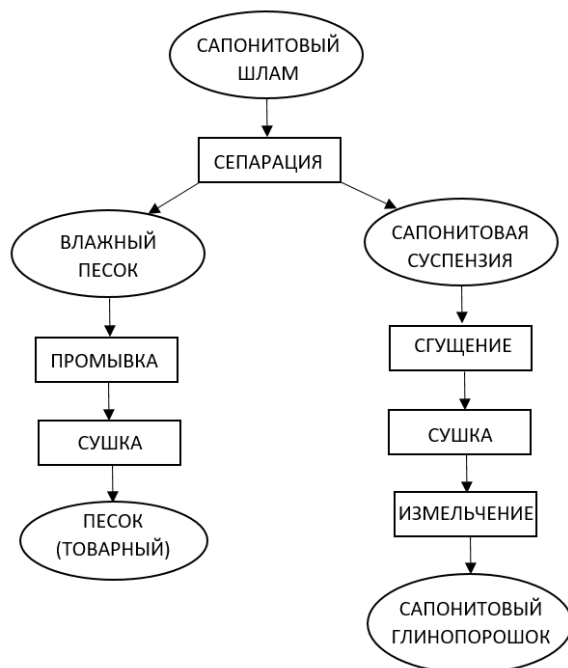


Рисунок 3.1 – Принципиальная схема переработки сапонитового шлама [31]

Сапонитовый глинопорошок, полученный по предлагаемой технологии в лабораторных условиях, рассматривается в данной работе в качестве структурообразующего агента для буровых растворов наряду с традиционно применяемой бентонитовой глиной. В таблице 3.1 представлены основные показатели для сравнения этих видов сырья.

Таблица 3.1 – Сравнительная таблица структурообразующих агентов буровых растворов (по данным автора)

Минералогическая группа	Сапонит (Ломоносовское месторождение, Архангельская область)	Бентонит (Зыряновское месторождение, Курганская область)
	Разновидность семейства монтмориллонитов и относится к группе монтмориллонитов	Тонкодисперсные глины, состоящие не менее чем на 60-70 % из минералов группы монтмориллонита
Набухание (API 13B-1), см ³ /г	40	25
Удельный вес	2700-3150 кг/ м ³	2500 – 2760 кг/м ³
pH суспензии	8,5-9	6-9,5
Влажность по ТУ 39-0147001-105-93	-	10-12%
Влажность фактическая	5,6%	1,1%
Основной размер частиц порошка (Microsizer 201)	3,16-3,65 мкм; 14,4-16,6 мкм	2,75-3,16 мкм
Содержание песка (РД 39-00147001-773-2004)	0,2%	1,0%
Визуальная характеристика суспензии 10%	Сохраняет седиментационную устойчивость в течение длительного времени	Расслоение наблюдается через 5 минут после получения суспензии
Выход глинистого раствора вязкостью 20 мПа·с, м ³ /т	10	8

Исходя из данных, представленных в таблице 3.1 следует, что сапонитовая и бентонитовая глины имеют схожие физические свойства, а по таким показателям, как содержание песка и выход глинистого раствора вязкостью 20 мПа·с, м³/т, сапонитовая глина имеет преимущество над бентонитовой. Следовательно, проведение дальнейших исследований сапонитовой глины как бурового реагента вполне обоснованно.

3.1 Минеральный и химический состав сапонитового глинопорошка

Для сапонитового шлама, отобранного на Ломоносовском ГОКе, и сапонитового глинопорошка, полученного по предлагаемой схеме в лабораторных условиях, определены минеральный и химический состав. Результаты представлены на рисунке 3.2, в таблице 3.2 и таблице 3.3.



Рисунок 3.2 – Дифрактограмма шлама обогащения алмазоносной руды и сапонитового глиноporошка (составлено автором)

На дифрактограмме сапонитового шлама идентифицируется 6 наиболее интенсивных рефлексов, соответствующих следующим минералам: сапонит, кварц, полевой шпат, кальцит, доломит. На наличие сапонита указывает также группа незначительных рефлексов $2\theta = 60-62^\circ$. Очевидно, что шлам является полиминеральной системой с преобладанием кварца и полевого шпата (таблица 3.2).

Таблица 3.2 – Идентификация минералов согласно дифрактограмме (по данным автора)

Образец	Фаза (минерал)	$2\theta, ^\circ$	$d, \text{Å}$	Содержание, масс.%
Сапонитовый шлам	Сапонит	12,02	7,36	14,84
	Кварц	20,76	4,28	5,27
	Кварц	26,59	3,35	35,08
	Полевой шпат	27,42	3,25	30,17
	Кальцит	29,38	3,04	7,37
	Доломит	30,90	2,89	7,27
Сапонитовый глиноporошок	Сапонит	12,22	7,24	11,41
	Сапонит	19,64	4,52	6,87
	Сапонит	24,56	3,62	13,54
	Сапонит	28,72	3,11	53,07
	Гематит	35,72	2,51	7,43
	Сапонит	60,60	1,53	7,69

Согласно результатам рентгеноструктурного анализа сапонитового глиноporошка по большей части рефлексов идентифицируется сапонит. Рефлекс $\sim 12^\circ$ соответствует индексу плоскости сапонита 002, рефлекс $19,5-19,9^\circ$ характерен для плоскости 110, плоскость с индексом 005 идентифицируется по рефлексу $28,72^\circ$. Рефлекс $\sim 24,5^\circ$ также является структурным рефлексом сапонита. Триоктаэдрический характер сапонита отражается в рефлекторных позициях $60,0-60,8^\circ$, что соответствует $d = 1,53 \text{ Å}$.

Таким образом, свыше 90% глинопорошка, полученного по предложенной технологии, составляет минерал сапонит, что указывает на высокое качество данного материала. Следовательно, сапонитовый глинопорошок подходит для применения в качестве сырья для буровых растворов.

Таблица 3.3 – Химический состав сапонитового шлама и сапонитового глинопорошка (по данным автора)

Образец	Содержание соединений, масс. %							
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Fe ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	прочее
Сапонитовый шлам	55,90	4,01	17,40	13,10	4,40	0,50	2,10	2,59
Сапонитовый глинопорошок	53,90	5,59	26,25	7,30	2,56	1,23	1,59	1,58

Химический состав представлен в оксидной форме. В результате концентрирования сапонитового шлама с отделением от него песка значительно повышается содержание оксида магния и снижается содержание железа.

3.2 Определение ёмкости катионного обмена сапонитовой глины

Ёмкость катионного обмена сапонитовой глины была определена по методу Пфедфера, описанному в Главе 2. Концентрация обменных катионов в растворе представлена в таблице 3.4. Расчет содержания обменных катионов на 1 г глины производился по формуле 2.

Таблица 3.4 – Содержание обменных катионов в пересчете на оксиды (по данным автора)

Соединение	MgO _{обм}	CaO _{обм}	K ₂ O _{обм}	Na ₂ O _{обм}
Концентрация, г/л	0,017	0,014	0,350	0,080
Содержание на 1 г глины, масс. %	0,34	0,28	7,00	0,80

3.3 Термогравиметрический анализ сапонитовой глины

Результат термогравиметрического анализа сапонитовой глины представлен на рисунке 3.3.

Как видно из кривых ДТА-ТГ, основным стадиям потери массы за счет удаления воды на кривой ТГ соответствуют три эндотермических пика ДТА, возникающие в результате удаления адсорбированной воды и дегидратации гидратированных катионов при 103 и 202 °С (потеря массы 6,7%) и дегидроксилирования слоев сапонита при 626 °С (потеря массы 1,9%). Образование экзотермического пика на кривой ДТА при 843 °С может быть связано с разрушением слоистых структур и образованием новых фаз, в том числе разрушением карбонатных соединений в составе глины [68].

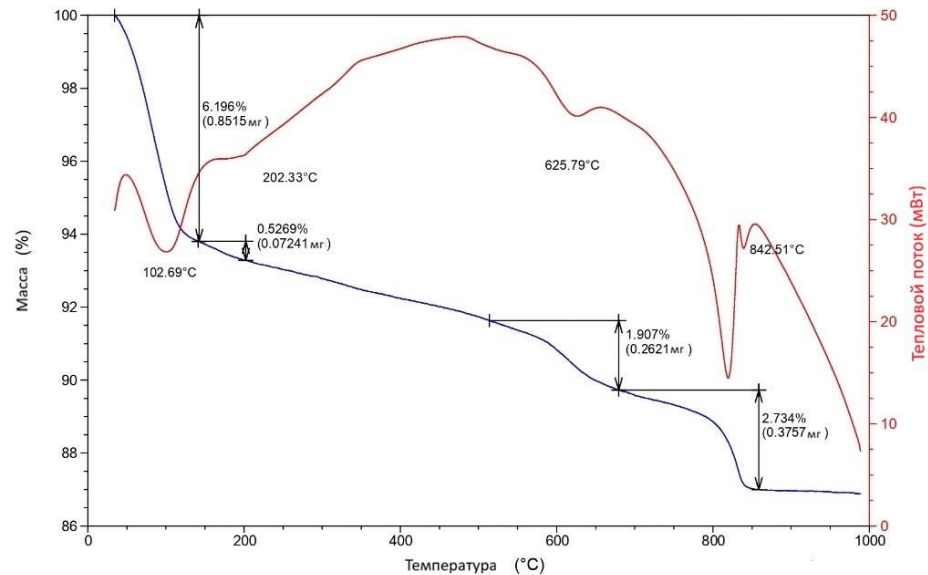


Рисунок 3.3 – ДТА/ТГ сапонитовой глины (составлено автором)

3.4 Кристаллохимическая формула сапонитовой глины Ломоносовского месторождения Архангельской области

Общая химическая формула сапонита имеет вид $(Ca,Na)_{0,3}(Mg,Fe)_3(Si,Al)_4O_{10}(OH)_2 \cdot 4H_2O$ [110], уточненная формула сапонита Ломоносовского месторождения в литературных данных отсутствует. Расчет кристаллохимической формулы сапонитовой глины проводился по методике Кривовичева [12] на основании данных таблиц 3.3 и 3.4.

Сумма оксидов, входящих в основной состав глинистого минерала, включая обменные катионы и воду (таблица 3.5, столбцы 1, 2), всегда отлична от 100 %, поэтому расчеты начинаются с приведения исходного химического состава к 100 % (5):

$$K = \frac{100}{\sum \text{оксидов}} \quad (5)$$

$$K = \frac{100}{53,9 + 19,25 + 7,30 + 5,59 + 2,56 + 1,59 + 1,23 + 6,70 + 1,90} = 0,93$$

Химический состав приводится к 100 % путем умножения содержания каждого оксида на данный коэффициент. Результаты приведены в таблице 3.5 (столбец 3).

Расчет атомных соотношений для каждого элемента в составе глины производится по формуле 6. Результаты расчетов в таблице 3.5 (столбец 4).

$$a = \frac{\omega \cdot n}{M} \quad (6)$$

где ω – содержание оксида, приведенное к 100 % (% масс.);

n – количество атомов элемента в формуле оксида;

M – молекулярная масса оксида, г/моль.

Сумма атомных соотношений рассчитывается для основных атомов в составе минерала, исключая обменные катионы по формуле 7:

$$\sum \text{атом.соотношений} = a\text{SiO}_2 + a\text{Al}_2\text{O}_3 + a\text{Fe}_2\text{O}_3 + a\text{MgO} \quad (7)$$

Для определения делителя сумму атомных соотношений делят на число катионов в октаэдрической и тетраэдрической координации, равная 6 для триоктаэдрического типа кристаллической решетки.

Долю каждого катиона рассчитывают посредством деления атомного соотношения каждого оксида на делитель (таблица 3.5, столбец 6). Валентность каждого отдельного катиона определялась умножением доли этого катиона на валентность атома (таблица 3.5, столбец 7).

Таблица 3.5 – Расчет кристаллохимической формулы сапонита

Соединение	Содержание, масс. %	Содержание в пересчёте на 100%	а · 10 ⁴ · X, (X - число катионов)	$a\text{SiO}_2 + a\text{Al}_2\text{O}_3 + a\text{Fe}_2\text{O}_3 + a\text{MgO} = 14725$ Делитель (Д) = 14725:6 = 2454		
				атомные соотношения	доля катиона	валентность катионов (W _k)
SiO ₂	53,90	50,36	8383	8383	3,42	13,66
Al ₂ O ₃	5,59	5,22	1025	1025	0,42	1,25
Fe ₂ O ₃	7,30	6,82	854	854	0,34	1,04
MgO	19,25	17,99	4463	4463	1,82	3,64
CaO _{обм}	2,56	2,39	427	427	0,17	0,34
MgO _{обм}	7,00	6,50	1623	1623	0,66	1,32
Na ₂ O _{обм}	1,23	1,15	371	371	0,15	0,15
K ₂ O _{обм}	1,59	1,49	315	315	0,13	0,13
W _k =						21,55
H ₂ O ⁺	1,90	1,78	1971	6013*		21,55-12 = 9,55 «O»
H ₂ O ⁻	6,70	6,26	6950	19633**		12-9,55 = 2,45 «OH»

*- по количеству OH⁻

** - по количеству H₂O

Общее количество атомов кислорода и гидроксильных групп в структуре монтмориллонита равно 12, что можно представить в виде (O_x, OH_{12-x})₁₂, при этом валентность катионов равна валентности анионов. Валентность катионов равна W_k = 2x + (12-x), следовательно, x = W_k - 12, где x – число атомов кислорода, 12-x – число гидроксильных групп (таблица 3.5).

Количество связанной воды рассчитывается по количеству гидроксильных групп (8):

$$\text{OH}^- = (12 - x) \cdot Д \quad (8)$$

$$\text{OH}^- = 2,45 \cdot 2454 = 6013$$

Количество межслоевой воды рассчитывается по количеству H₂O по (9):

$$4\text{H}_2\text{O} = 8 \cdot Д \quad (9)$$

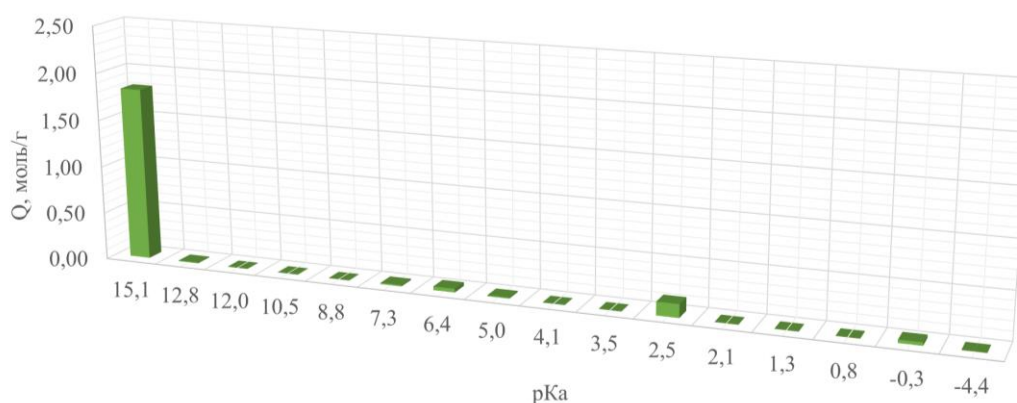
где 8 - суммарная валентность кислорода.

$$4H_2O = 8 \cdot 2454 = 19633$$

Кристаллохимическая формула сапонита Ломоносовского месторождения, составленная на основе данных таблицы 3.5 может быть представлена в следующем виде: $\{4H_2O[(Na,Mg,K)_{0,94}Ca_{0,17}]_{1,11}\}(Mg_{1,82}Fe^{3+}_{0,35}Al_{0,42})_3[Al_{0,58}Si_{3,42}]_4(O_{9,55}OH_{2,45})_{12}$.

3.5 Распределение активных центров на поверхности сапонитовых частиц, определенное методом Танабе

Для сапонитовой глины было определено распределение активных центров по поверхности глинистых частиц методом Танабе (рисунок 3.4).



	15,1	12,8	12,0	10,5	8,8	7,3	6,4	5,0	4,1	3,5	2,5	2,1	1,3	0,8	-0,3	-4,4
■ Исходный сапонит	1,82	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01	0,04	0,01	0,00	0,00	0,14	0,00	0,00	0,00	0,03	0,01

Рисунок 3.4 – Распределение кислотно-основных центров по поверхности сапонитовых частиц (рН = 9) (составлено автором)

Распределение центров адсорбции по поверхности сапонитовой глины указывает на то, что наиболее выражены области, соответствующие следующим активным центрам: кислотные центры Бренстеда (рКа +2,5) и кислотные центры Льюиса (рКа +15,0). Следовательно, взаимодействие с другими веществами будет происходить по большей части за счет льюисовских кислотных центров.

3.6 Взаимодействие сапонитовых частиц с минеральными солями в водных суспензиях

Как правило, минеральные соли рассматриваются исследователями как коагулянты для осаждения сапонитового шлама с целью получения сгущенного глинистого осадка и оборотной воды, которая может быть направлена на обогатительную фабрику. К ранее рассмотренным реагентам-электролитам относятся сульфат алюминия, оксихлорид алюминия, алюмосиликат кальция, белитовый шлам, взаимодействие которых подробно описано в работах Зубковой О.С. [20, 61].

3.6.1 Определение фильтрационных характеристик водно-глинистой суспензии

Фильтрационные свойства глинистых суспензий необходимо определять, если рассматривается возможность их использования в качестве буровых растворов в нефтегазовом сервисе.

Фильтрационные свойства образцов суспензии определяли, начиная с наиболее концентрированного. Положительный результат получен для образцов с содержанием сухих веществ 100 и 85 г/л. Толщина фильтрационного кека соответствовала требованиям для буровых растворов (0,5 мм), объем фильтрата составлял 20 см³/30 мин и превышал допустимые значения (5-10 см³/30 мин). Толщина фильтрационного кека увеличивается при более высоком содержании твердых частиц, в то время как при более низком содержании твердых частиц увеличивается объем фильтрата. Дальнейшие опыты проводились для суспензий с концентрацией взвешенных веществ 85 г/л.

3.6.2 Взаимодействие содосульфатной смеси с сапонитовой суспензией на водной основе

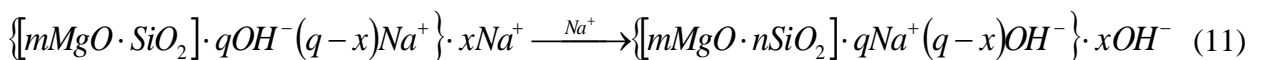
В продолжение существующих исследований действия минеральных солей на сапонитсодержащие суспензии была выбрана содосульфатная смесь (Na₂SO₄ – 80%; Na₂CO₃ – 20%), представляющая собой побочный продукт производства глинозема из бокситов (Богословский алюминиевый завод, г. Краснотурьинск). Содосульфатная смесь применяется для производства сухих моющих средств, однако достаточно большие объемы его продолжают складироваться на территории предприятия.

Повышение вязкости суспензии при введении содосульфатной смеси связано началом коагуляции глинистых частиц. Зависимость электрокинетического потенциала суспензии от концентрации содосульфатной смеси представлена в таблице 3.6.

Таблица 3.6 – ζ-потенциал суспензии при различной концентрации содосульфатной смеси (по данным автора)

Концентрация содосульфатной смеси, г/л	0	2,8	5,7	10,0	14,4
ζ-потенциал, мВ	-36,2	-45,8	-46,0	-45,7	-32,9

Численное значение ζ-потенциала достигает максимума при концентрациях 2,8-10,0 г/л, затем снижается при 14,4 г/л [21]. При этой концентрации отмечается утрата системой седиментационной устойчивости, что предположительно может объясняться перезарядкой ДЭС глинистых частиц (уравнения 10; 11).



Результаты добавления содосульфатной смеси в глинистую суспензию с содержанием взвешенных веществ 85 г/л представлены на рисунке 3.5 и в таблице 3.6.

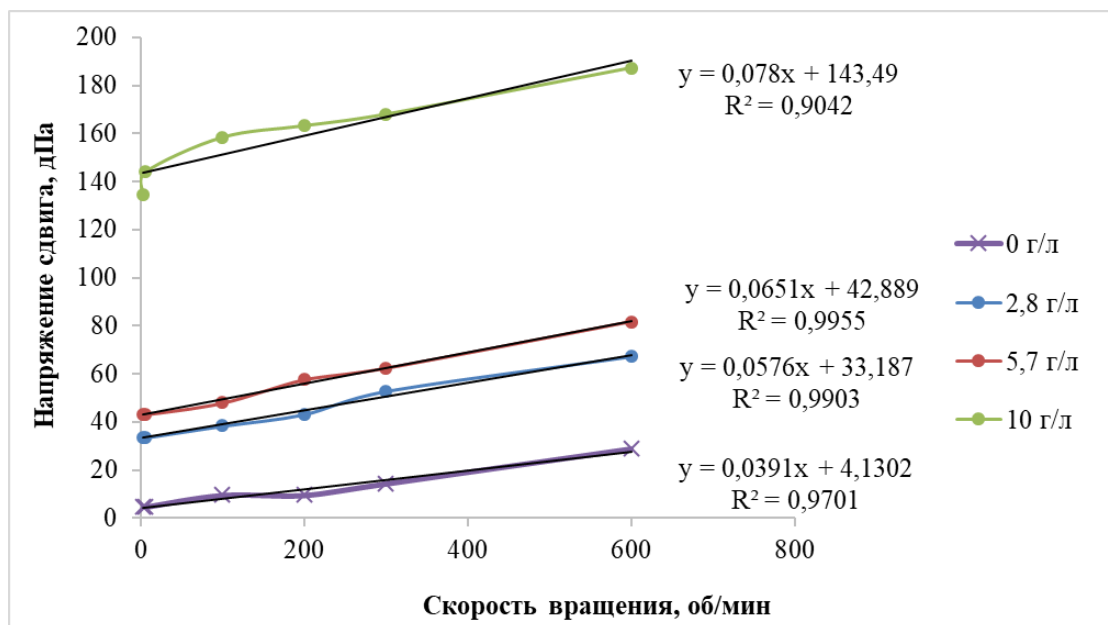


Рисунок 3.5 – Модели течения суспензий при введении смешанного электролита
(составлено автором)

Видно, что при увеличении концентрации реагента напряжение сдвига растет, что является закономерностью. Модель течения жидкости соответствует Бингамовской модели. Для нее характерно сохранение структуры (неподвижность) вплоть до достижения напряжения, равного начальному напряжению сдвига. Под действием напряжений, превышающих предел текучести, структура резко разрушается, и жидкость течёт до некоторой степени подобно ньютоновской жидкости.

Удалось получить устойчивые суспензии при концентрации содосульфатной смеси до отметки 10 г/л. Поэтому установленный диапазон значений содержания содосульфатной смеси в суспензиях, перспективных для получения буровых растворов, составляет 2,8-10,0 г/л. При достижении концентрации реагента 14,4 г/л суспензия теряет седиментационную устойчивость, следовательно, его также можно использовать для осаждения сапонитового шлама.

Водоотдача для полученных образцов находится в диапазоне 22-36 мл/30 мин, что превышает допустимые значения для буровых растворов на водной основе, следовательно, содосульфатную смесь более целесообразно применять для осаждения, в качестве коагулянта сапонитового шлама, при этом открытым останется вопрос утилизации сгущенного осадка.

3.7 Взаимодействие сапонитовых частиц с высокомолекулярными электролитами

Вещества с высокой молекулярной массой, обладающие способностью к диссоциации в полярных растворителях с образованием макроиона и низкомолекулярного противоиона принято считать полиэлектролитами.

3.7.1 Взаимодействие ПАА с сапонитовой суспензией на водной основе

Полиакриламид является неионогенным высокомолекулярным соединением, однако в качестве флокулянтов обычно используют его катионогенные или анионогенные сополимеры ряда торговых марок: Praestol, Rheomax, Sinofloc, Multifloc и другие. Используемый полиакриламидный флокулянт Praestol 2530 TR представляет собой анионогенный электролит, диссоциирующий по механизму, представленному на рисунке 3.6.

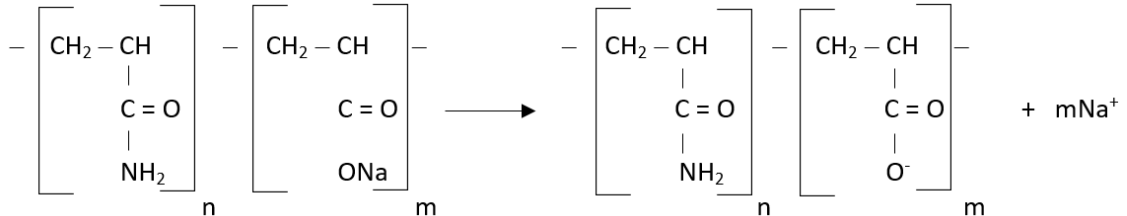


Рисунок 3.6 – Диссоциация ПАА в водном растворе [20]

Известно, что на поверхности глинистых частиц находятся реакционно активные центры. В работе [23] отмечается, что на поверхности сапонитовой глины наибольшее относительное содержание кислотных центров Льюиса, которые могут стать акцепторами для свободной пары электронов аминогруппы (NH_2 -) (рисунок 3.7).

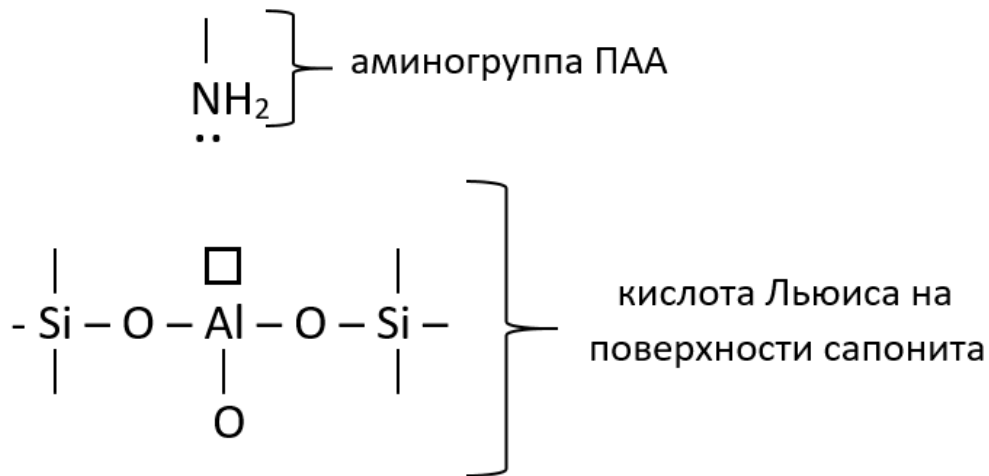


Рисунок 3.7 – Механизм адсорбции ПАА на поверхности глины (составлено автором)

Адсорбция происходит на поверхности глинистых частиц, затем цепь ПАА связывает частицы друг с другом под действием сил Ван-дер-Ваальса или в результате образования водородных связей. При этом частицы сапонита флокулируют и суспензия начинает терять седиментационную устойчивость уже при малых концентрациях (0,01г/л) ПАА, что выражается в появлении слоя воды на поверхности суспензии (рисунок 3.8).



Рисунок 3.8 – Результат введения ПАА в сапониговую суспензию (фото автора)

Так как при введении ПАА в водную сапонигодержущую суспензию происходит быстрая флокуляция глинистых частиц и расслоение суспензии, реологические модели для неё построить не представляется возможным. Однако была определена водоотдача, составившая 16 мл/30 мин для всех образцов, поэтому применение ПАА для получения устойчивых суспензий нецелесообразно.

3.7.2 Влияние ПАЦ на реологические и фильтрационные свойства сапониговой суспензии

ПАЦ (РАС LV 85) в водном растворе подвергается диссоциации с образованием длинной полианионной цепи (рисунок 3.9).

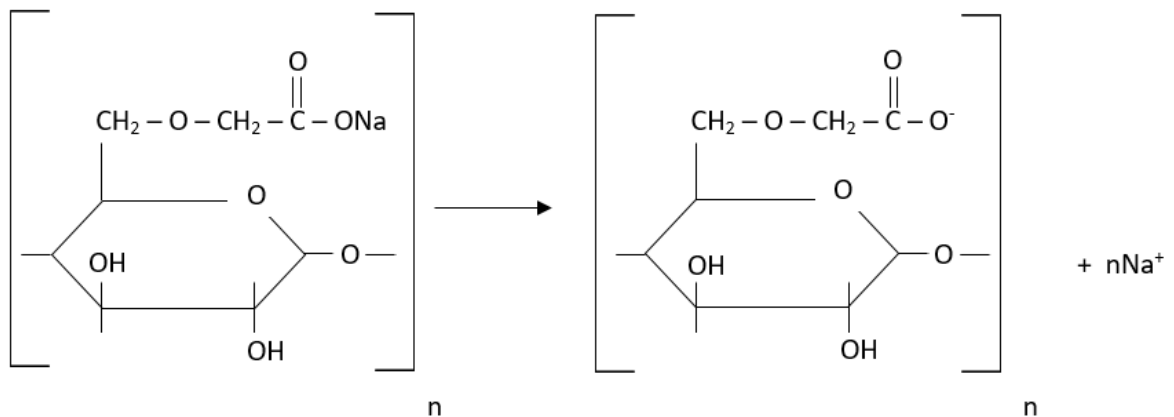


Рисунок 3.9 – Диссоциация ПАЦ в водном растворе (составлено автором)

Адсорбция ПАЦ на глинистых частицах происходит за счет того, что гидроксильные и карбоксилатные группы в его молекулярной цепи образуют водородные связи с кислородом на поверхности частиц (рисунок 3.10 а) и, возможно, координационные связи с Al, образующими на поверхности частиц кислоты Льюиса (рисунок 3.10 б) [11].

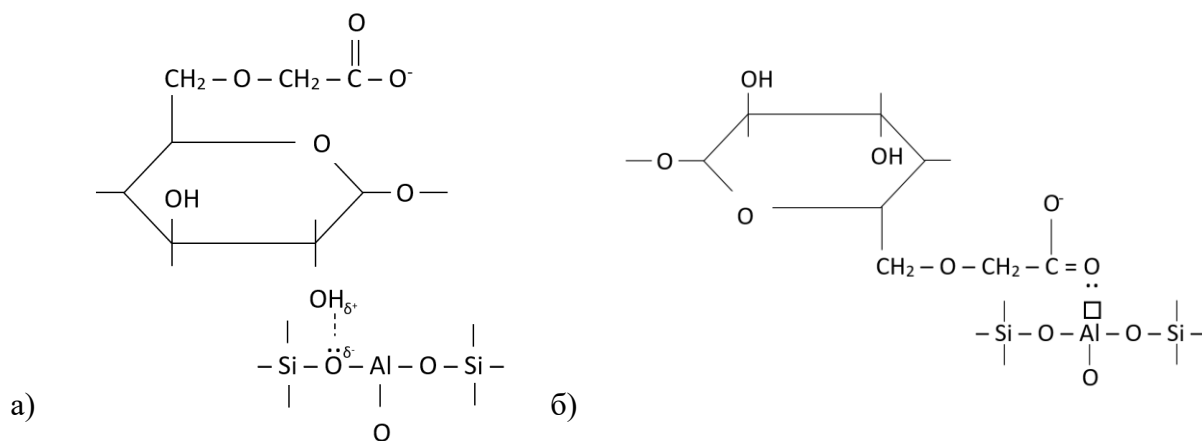


Рисунок 3.10 – Взаимодействие ПАЦ с поверхностью глинистых частиц: а) водородная связь; б) координационная связь (составлено автором)

Гидратация карбоксилат-ионов утолщает гидратный слой на поверхности частиц глины, предотвращая их агрегацию в крупные агломераты. За счет адсорбции глинистые частицы присоединяются к участкам полимерной цепи, формируя структуру по всему объему системы. Это положительно сказывается на фильтрационных свойствах бурового раствора: формирование плотной глинистой корки, снижение объема жидкости, выделяющейся из раствора при воздействии давления. Чем выше степень замещения ПАЦ, то есть содержание карбоксилатных групп, тем более однороден гидратный слой на поверхности частиц глины, что повышает эффективность снижения фильтрационных потерь.

На рисунке 3.11 представлено реологическое поведение суспензий при введении ПАЦ различных концентраций.

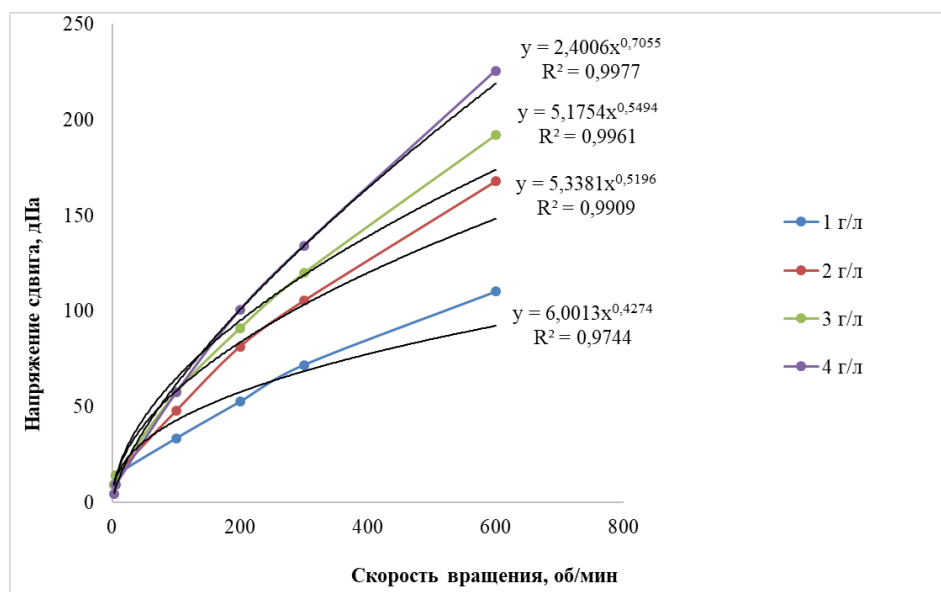


Рисунок 3.11 – Модели течения суспензий при введении ПАЦ (составлено автором)

На рисунке отчетливо видна регулярная взаимосвязь между величинами концентрации реагента и напряжением сдвига, при увеличении концентрации реагента наблюдается рост

напряжения сдвига. Модель течения жидкости соответствует модели Гершеля-Балкли. Течение жидкости Гершеля-Балкли возникает в тот момент, когда напряжения сдвига становятся больше предела текучести.

Согласно основным параметрам малоглинистые растворы должны иметь показатели фильтрата 3-12 см³/30 мин. Можно сделать вывод, что из добавленных реагентов лучше всего себя проявил ПАЦ. Дальнейшие исследования по получению устойчивых сапонитсодержащих суспензий с целью их дальнейшего использования в качестве буровых растворов будут проводится с ПАЦ.

В таблице 3.7 представлены сводные данные по реологическим и фильтрационным свойствам сапонитовых суспензий на водной основе при концентрации твердых веществ 85 г/л и различных концентрациях реагентов, повышающих вязкость.

Таблица 3.7 – Реологические и фильтрационные показатели сапонитовых суспензий в присутствии реагентов для повышения вязкости [127]

Реагент	Концентрация, г/л	Плотность, г/см ³	ДНС, дПа	СНС дПа		Пластическая вязкость, сПз	Объем фильтрата, см ³ /30 мин	Толщина фильтрационного кека, мм
				10 с	10 мин			
-	0	1,04	0	4,8	14,4	14,4	22	1
Содосульфатная смесь	2,8	1,05	38,4	19,2	33,6	14,4	34	1,5
	5,7	1,07	43,2	48,0	57,6	19,2	34	1,5
	10,0	1,07	148,8	72,0	120,0	19,2	36	2
ПАА	0,010	Коагулировал					16	3
	0,025						16	3
	0,050						16	3
	0,100						16	3
ПАЦН	1	1,05	4,8	24,0	38,4	38,4	9	1
	2	1,07	24,0	9,6	48,0	62,4	9	1
	3	1,10	52,8	14,4	28,8	72,0	8	1
	4	1,12	52,8	14,4	14,4	91,2	7	1

Параметры полученных суспензий сравнивались с параметрами буровых растворов, которые применяются на месторождениях Республики Коми (таблица 3.8).

Таблица 3.8 – Параметры буровых растворов (по данным автора)

Плотность, г/см ³	ДНС, дПа	СНС дПа		Пластическая вязкость, сПз	Объем фильтрата, см ³ /30 мин	Толщина фильтрационного кека, мм
		10 с	10 мин			
1,14	72-120	48-96	96-144	15-20	8-10	1
1,15	96-144	48-96	96-144	15-25	5-7	1

Из данных таблиц 3.6 и 3.7 следует, что наиболее эффективным реагентом для получения буровых растворов на водной основе с сапонитовой глиной в качестве твердой фазы является полианионная целлюлоза. При этом с увеличением концентрации реагента повышается соответствие свойств сапонитовой суспензии требованиям, предъявляемым буровым растворам.

3.8 Применение электролитов и полиэлектролитов в качестве сгустителей сапонитового шлама

Проведена оценка возможности использования рассмотренных электролитов в качестве осадителей для получения сапонитового глинопорошка. При этом было установлено, что из рассмотренных реагентов наиболее целесообразно использовать содосульфатную смесь в концентрации 14,4 г/л или полиакриламид в концентрации от 0,01 г/л. Использование полианионной целлюлозы нерационально, так как суспензия сохраняет седиментационную устойчивость.

Также была рассмотрена возможность повторного использования сапонитового глинопорошка, полученного при введении рассмотренных электролитов, для получения буровых растворов на водной основе. Для этого образцы суспензий с содержанием взвешенных веществ 85 г/л и различными концентрациями электролитов (содосульфатная смесь 14,4 г/л, полиакриламид 0,01 г/л, полианионная целлюлоза 4 г/л) были отфильтрованы, высушены и измельчены. Полученные образцы глинопорошков были распушены в воде. После чего было установлено, что суспензии образцов с содосульфатной смесью и полиакриламидом расслаиваются сразу после прекращения перемешивания, суспензия с полианионной целлюлозой остается стабильной.

3.9 Выводы по главе 3

1. Поверхность всех глин, в частности сапонитовой, энергетически неоднородна за счет разломов кристаллической решетки и изоморфных замещений. Активные центры на поверхности сапонитовых частиц образуются за счет незавершенных координационных связей, которые обычно проявляют себя как кислоты Льюиса (согласно исследованию распределения кислотно-основных центров по методу Танабе) при адсорбции рассматриваемых полиэлектролитов. Для описания взаимодействия глинистых частиц с электролитами, представленными минеральными солями, их отрицательно заряженная поверхность была описана в виде мицелл.

2. Рабочий диапазон содержания твердых частиц для приготовления бурового раствора был определен по результатам исследования фильтрационных свойств образцов сапонитовой суспензии и составил 85-100 г/л. Меньшая концентрация твердых веществ приводит к

возникновению мгновенной фильтрации, большая концентрация – к увеличению толщины фильтрационной корки.

3. При введении содосульфатной смеси в диапазоне концентраций 2,8-10 г/л повышается вязкость сапонитовой суспензии. Модели течения суспензий соответствуют реологической модели Бингама. Установлено, что использование данного реагента значительно повышает фильтрационные потери с 22 мл/30 мин для исходной суспензии до 36 мл/30 мин при концентрации 10 г/л реагента, что превышает требования к буровым растворам и указывает на нецелесообразность его использования для получения промывочных жидкостей. По достижении концентрации содосульфатной смеси 14,4 г/л суспензия теряет седиментационную устойчивость и расслаивается, следовательно, реагент является более перспективным в направлении исследований по осаждению сапонитового шлама.

4. ПАА даже при низких концентрациях (0,01-0,1 г/л) вызывает флокуляцию глины и частичное расслоение сапонитовой суспензии. Фильтрационные потери при этом составляют 16-21 мл/30 мин, что также превышает требования к буровым растворам. Проводится тестирование реагента для сгущения сапонитового шлама и получения минерального сапонитсодержащего порошка, который планируется в дальнейшем использовать в качестве пуццолановой добавки в вяжущие бетонные смеси.

5. Введение ПАЦ в сапонитовую суспензию наиболее целесообразно, так как позволяет не только повысить сопротивление сдвигу, но и снизить фильтрационные потери до 7-9 см³/30 мин. Модели течения суспензий с ПАЦ соответствуют модели Гершеля-Балкли, суспензии остаются стабильными.

6. Результаты экспериментов по изучению влияния электролита, представленного минеральными солями (содосульфатная смесь), и полиэлектролитов (ПАА, ПАЦ) на структурно-механические свойства сапонитовой суспензии показывают перспективность применения ПАА для сгущения сапонитового шлама с получением пуццолановой добавки в бетонные смеси, а также использования сапонитового глинопорошка с добавлением ПАЦ в качестве компонентов буровых растворов. Различие структурно-механических свойств сапонитовых суспензий на водной основе при введении рассмотренных полиэлектролитов объясняется особенностями структурного строения их молекул.

7. Установлено, что использование сапонитового глинопорошка, получаемого способом сгущения, тестируемым на Ломоносовском ГОКе, в качестве структурообразующего агента нецелесообразно в виду расслоения суспензии сразу после прекращения перемешивания. Кроме того, данная технология предполагает высокое содержание абразивных частиц, что негативно сказывается на состоянии бурового оборудования и является недопустимым для буровых растворов.

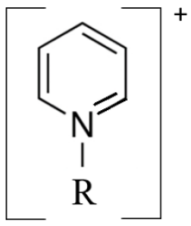
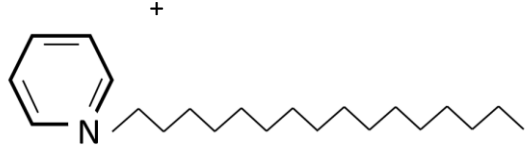
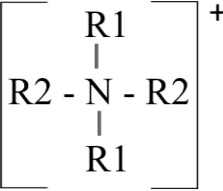
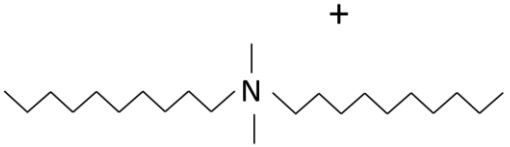
ГЛАВА 4 ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ САПОНИТОВОЙ ГЛИНЫ С АЗОТСОДЕРЖАЩИМИ ОРГАНИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

Органомодифицированные или оргонофильные глины широко применяются для получения композитных функциональных материалов, в том числе строительных и лакокрасочных материалов, сорбентов, реологических добавок буровых жидкостей на углеводородной основе, косметических средств. Известно, что в качестве сырья используются глины с преобладанием минералов монтмориллонитовой группы в составе, модификаторами при этом являются азотсодержащие органические вещества, обычно четвертичные аммониевые соли, реже низкомолекулярные аминокислоты. В данной главе рассматривается взаимодействие сапонита с аминокислотой, цетилпиридинбромидом (ЧАС 1), дидецилдиметиламмония хлоридом (ЧАС 2).

4.1 Исследование физико-химических свойств сапонитовой глины, модифицированной азотсодержащими органическими веществами

С целью установления закономерностей модификации сапонитовой глины азотсодержащими органическими веществами проведены исследования ряда физико-химических свойств полученных материалов. Необходимо установить способность к взаимодействию функциональных групп выбранных веществ (таблица 4.1) с поверхностью сапонитовых частиц, а также способность молекул аминокислоты, ЧАС 1 и ЧАС 2 к интеркаляции в межслоевое пространство сапонита.

Таблица 4.1 – Функциональные группы азотсодержащих органических реагентов (по данным автора)

Реагент-модификатор	Функциональная группа	Условное обозначение
Аминокислота	NH_2^-	-
Цетилпиридинбромид (ЧАС 1)		
Диалкилдиметиламмония хлорид (ЧАС 2)		

R - $\text{C}_{16}\text{H}_{33}$, R1 - CH_3 , R2 - C_{16-18}

4.1.1 Определение олеофильных свойств глин, модифицированных азотсодержащими органическими веществами

Придание олеофильных свойств сапонитовому глинопорошку осуществлялось посредством его модификации азотсодержащими органическими веществами: аминокислоты, ЧАС 1 и ЧАС 2.

Модификация проводилась сухим способом и способом «пасты», подробно описанными в главе «Методики». При этом для каждого из способов варьировалось время перемешивания (15; 30; 45; 60; 75 минут) и соотношение реагента-модификатора глинопорошка (1:10; 1:5; 3:10; 2:5; 1:2).

Эффективность модификации сапонитовой глины органическими веществами, обуславливающей олеофильные свойства образцов, оценивалась по взаимодействию полученных материалов с органическими жидкостями, а именно, дизельной фракцией (180-350 °С) и маслом «Титан 5IND». Эти жидкости были выбраны из доступных в соответствии с требованиями к углеводородной основе для буровых жидкостей СТО 00149765-008-2016 ОАО «Славнефть - ЯНОС» (таблица 4.2).

Таблица 4.2 – Требования к углеводородной основе для буровых жидкостей (по данным автора)

Регламентируемый показатель	СТО 00149765-008-2016	Дизельная фракция (180-350 °С)	Масло «Титан 5IND»
Кинематическая вязкость при 50 °С, мм ² /с	7,5	4,1	8
Температура вспышки в открытом тигле, °С	Не менее 135	146	155
Плотность при 15 °С, кг/м ³	837	882	856
Содержание ароматических углеводородов, масс. %	Менее 3	2	0
Содержание серы, масс. %	0,010	0,006	0,008

Для определения необходимого и достаточного времени взаимодействия глины с модификатором были приготовлены образцы суспензий 12 г органоглины на 400 мл основы. Седиментационная устойчивость суспензий, полученных в результате 20 минут перемешивания при 20 000 об/мин (рисунок 4.1). Было установлено, что диапазон времени эффективного взаимодействия глины с модификаторами 45-60 минут. Взаимодействие в течение 15-45 минут не повышает олеофильность по сравнению с исходным сапонитовым глинопорошком (глинопорошок оседает в течение 2-3 часов после прекращения перемешивания), а свыше 60 минут не приводит к значительному повышению смачиваемости глинопорошка органическими жидкостями (расслоение суспензии наблюдается спустя 24 часа) [42].

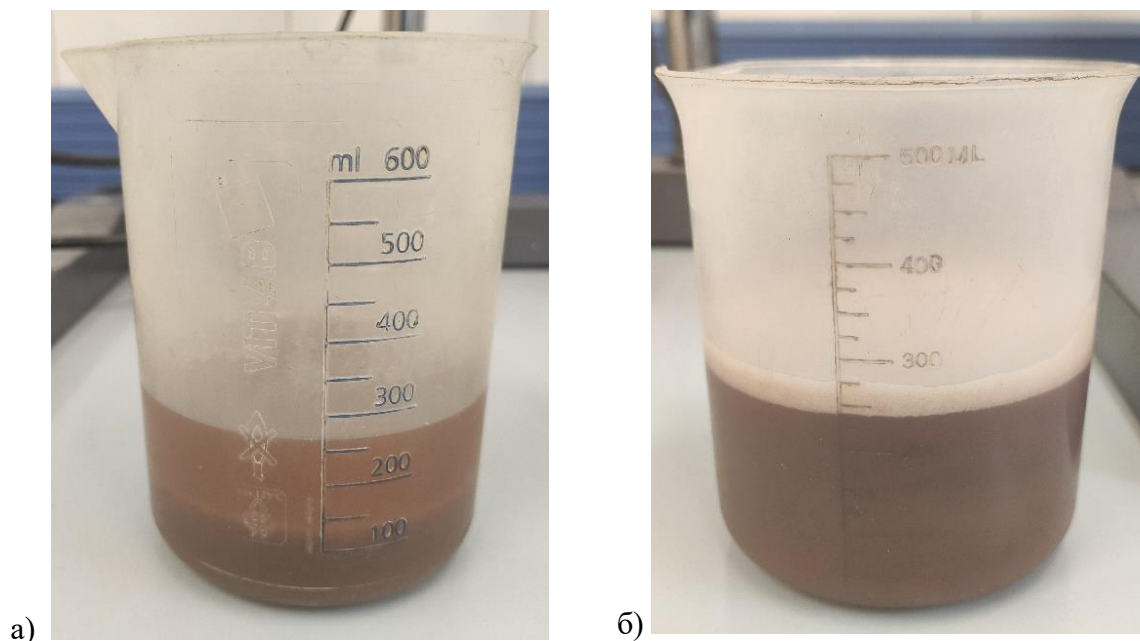


Рисунок 4.1 – Суспензии органомодифицированной глины в масле «Титан 5IND» при взаимодействии в течение а) 15-45 минут; б) 45-75 минут (фото автора)

Способ и соотношение реагентов, наиболее целесообразные для получения органоглины, определялись по силе адгезии, рассчитанной после получения данных об углах смачивания модифицированных образцов с выбранными углеводородными жидкостями. Данные для полученных образцов сравнивались с углами смачивания и силой адгезии для промышленного образца органоглины «NeoInvert Bent S» марки 1 (таблица 4.3).

Согласно измерениям для промышленного образца органоглины краевой угол смачивания должен быть в диапазоне $0 < \theta < 90^\circ$, что соответствует неполному смачиванию порошка жидкостью. При этом $\theta = 0^\circ$ соответствует полному смачиванию.

Таблица 4.3 – Результаты измерения краевого угла смачивания по методу Вашбуерна (по данным автора)

Способ модификации	Модификатор	Краевой угол смачивания, °				
		Соотношение модификатор-глина				
		1:10	1:5	3:10	2:5	1:2
Сухой способ	Масло «Титан 5IND»					
	Аминоксусная кислота	0	0	0	0	0
	ЧАС 1	0	0	0	0	49,67
	ЧАС 2	0	0	0	83,00	0
	Дизельная фракция (180-350 °С)					
	Аминоксусная кислота	0	0	0	0	78,06
	ЧАС 1	0	0	0	0	86,47
ЧАС 2	87,22	0	88,05	75,81	29,76	

Продолжение таблицы 4.3

Способ модификации	Модификатор	Краевой угол смачивания, °				
		Соотношение модификатор-глина				
		1:10	1:5	3:10	2:5	1:2
Способ «пасты»	Масло «Титан 5IND»					
	Аминоксусная кислота	0	23,82	53,93	51,02	0
	ЧАС 1	0	0	79,07	60,31	0
	ЧАС 2	0	0	80,96	87,66	67,35
	Дизельная фракция (180-350 °С)					
	Аминоксусная кислота	0	0	0	71,88	0
	ЧАС 1	0	0	0	62,98	56,25
	ЧАС 2	0	0	86,70	86,88	84,49
Neo-Invert Bent S	Масло «Титан 5IND»					
	63,46					
	Дизельная фракция (180-350 °С)					
	41,67					

Данные таблицы 4.3 указывают на более высокую эффективность способа «пасты» по сравнению с сухим способом, так как он позволяет получить большее количество образцов, соответствующих условию неполного смачивания. Наиболее эффективное соотношение глины и модифицирующего реагента составляет 2:5 ввиду того, что все образцы характеризуются неполным смачиванием.

Работа адгезии характеризует энергию разрыва связи между частицами органомодифицированной глины и молекулами углеводородной основы, расчет представлен в таблице 4.4. Расчет работы адгезии проводился по формуле (12) [35]:

$$W_a = \sigma_{жг} \cdot (1 + \cos \theta) \quad (12)$$

где W_a – работа адгезии, Дж/м²;

$\sigma_{жг}$ - поверхностное натяжение жидкость-газ (воздух), Н/м;

θ – краевой угол смачивания, измеренный по методу Вашбурна, °

Таблица 4.4 – Расчет энергии взаимодействия частиц органоглины и молекул углеводородов (по данным автора)

Способ модификации	Углеводородная основа	$\sigma_{жг}$, Н/м	Реагент-модификатор	θ , °	W_a , Дж/м ²
Способ «пасты»	Масло «Титан 5IND»	0,030	Аминоксусная кислота	51,02	0,049
			ЧАС 1	60,31	0,045
			ЧАС 2	87,66	0,031
	Дизельная фракция (180-350 °С)	0,028	Аминоксусная кислота	71,88	0,037
			ЧАС 1	62,98	0,041
			ЧАС 2	86,88	0,030

Продолжение таблицы 4.4

Способ модификации	Углеводородная основа	$\sigma_{жг}$, Н/м	Реагент-модификатор	θ , °	W_a , Дж/м ²
Neo Invert Bent S	Масло «Титан 5IND»	0,030	-	63,46	0,043
	Дизельная фракция (180-350 °С)	0,028	-	41,67	0,049

Энергия адгезионного взаимодействия между частицами сапонита, модифицированного азотсодержащими органическими веществами, и молекулами углеводородных основ составляет 0,030-0,049 Дж/м². Величины работы адгезии промышленного образца органофильной глины при взаимодействии с углеводородными жидкостями входят в этот диапазон и достаточно близки по значению к работе адгезии полученных образцов. Это указывает на схожую олеофильность и способность к смачиваемости органическими жидкостями, а также на гипотетическую возможность к образованию устойчивых суспензий в этих жидкостях.

Основные требования, предъявляемые к органофильным глинам согласно ГОСТ Р 59456-2021 [18], представлены в таблице 4.5. Соответствующие показатели для полученных образцов представлены в таблице 4.6.

Таблица 4.5 – Физико-механические свойства органофильных глин по ГОСТ Р 59456-2021 (по данным автора)

Наименование показателя	Установленная норма
Коэффициент седиментации в ксилоле	0,9-1,0
Пластическая вязкость суспензии в ксилоле с массовой долей 6%, не менее, МПа·с	13
Динамическая вязкость суспензии в ксилоле с массовой долей 6%, не менее, МПа·с	4
Предел текучести (ДНС) суспензии в ксилоле с массовой долей 6%, не менее, Па	3

Таблица 4.6 – Физико-механические свойства образцов органофильной сапонитовой глины (по данным автора)

Наименование показателя	Соотношение модификатор-глина				
	1:10	1:5	3:10	2:5	1:2
	Аминоуксусная кислота (сухой способ)				
Коэффициент седиментации в ксилоле	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Пластическая вязкость суспензии в ксилоле с массовой долей 6%, не менее, МПа·с	4	5	5	7	8
Динамическая вязкость суспензии в ксилоле с массовой долей 6%, не менее, МПа·с	3	3	3	4	4
Предел текучести (ДНС) суспензии в ксилоле с массовой долей 6%, не менее, Па	1	1	2	2	2

Продолжение таблицы 4.6

Наименование показателя	Соотношение модификатор-глина				
	1:10	1:5	3:10	2:5	1:2
	Аминоуксусная кислота (способ «пасты»)				
Коэффициент седиментации в ксилоле	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7
Пластическая вязкость суспензии в ксилоле с массовой долей 6%, не менее, МПа·с	3	3	3	3	3
Динамическая вязкость суспензии в ксилоле с массовой долей 6%, не менее, МПа·с	10	10	11	11	11
Предел текучести (ДНС) суспензии в ксилоле с массовой долей 6%, не менее, Па	1	2	2	2	2
	ЧАС 1 (сухой способ)				
Коэффициент седиментации в ксилоле	0,7	0,7	0,8	0,8	0,8
Пластическая вязкость суспензии в ксилоле с массовой долей 6%, не менее, МПа·с	3	3	3	4	4
Динамическая вязкость суспензии в ксилоле с массовой долей 6%, не менее, МПа·с	10	10	11	11	11
Предел текучести (ДНС) суспензии в ксилоле с массовой долей 6%, не менее, Па	2	2	3	3	3
	ЧАС 1 (способ «пасты»)				
Коэффициент седиментации в ксилоле	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8
Пластическая вязкость суспензии в ксилоле с массовой долей 6%, не менее, МПа·с	3	3	4	4	4
Динамическая вязкость суспензии в ксилоле с массовой долей 6%, не менее, МПа·с	12	12	12	13	13
Предел текучести (ДНС) суспензии в ксилоле с массовой долей 6%, не менее, Па	4	4	4	5	5
	ЧАС 2 (сухой способ)				
Коэффициент седиментации в ксилоле	0,7	0,8	0,8	0,8	0,8
Пластическая вязкость суспензии в ксилоле с массовой долей 6%, не менее, МПа·с	3	3	4	4	4
Динамическая вязкость суспензии в ксилоле с массовой долей 6%, не менее, МПа·с	12	12	12	13	13
Предел текучести (ДНС) суспензии в ксилоле с массовой долей 6%, не менее, Па	3	3	3	4	4
	ЧАС 2 (способ «пасты»)				
Коэффициент седиментации в ксилоле	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9
Пластическая вязкость суспензии в ксилоле с массовой долей 6%, не менее, МПа·с	4	4	4	5	5
Динамическая вязкость суспензии в ксилоле с массовой долей 6%, не менее, МПа·с	13	13	13	15	15
Предел текучести (ДНС) суспензии в ксилоле с массовой долей 6%, не менее, Па	6	6	6	7	7

Из таблиц видно, что более эффективным можно считать способ пасты, так как при использовании одного реагента и разных способов модификации свойства полученных образцов более близки к стандарту. Также следует отметить, что полное соответствие требованиям достигается образцами (ЧАС 1 способ «пасты», ЧАС 2 сухой способ) при соотношении модификатор-глина 2:5.

Исследования реологических свойств суспензий (глава 4.2) проводились для образцов, полученных способом пасты с соотношением реагентов 2:5. Исследования по сравнению образцов, полученных сухим способом и способом «пасты» также проведены для образцов, модифицированных при соотношении глина-модификатор равном 2:5.

На основании проведенных исследований была разработана принципиальная схема получения органофильной сапонитовой глины, представленная на рисунке 4.2. Технологическая схема, отражающая предполагаемое для использования оборудование, описана в Главе 5.

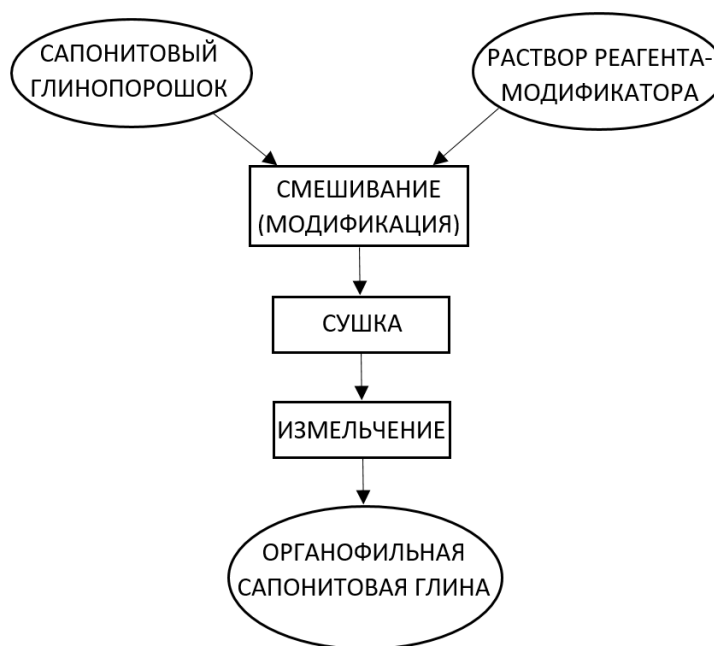


Рисунок 4.2 – Принципиальная схема получения органофильной сапонитовой глины (составлено автором)

4.1.2 Рентгеноструктурный анализ сапонитовой глины, модифицированной азотсодержащими органическими веществами

Рентгеноструктурный анализ образцов сапонитовой глины, модифицированной азотсодержащими органическими соединениями, проводился с целью выявления изменений кристаллической решетки сапонита, межплоскостного расстояния и размера кристаллитов. Рентгенограммы образцов представлены на рисунке 4.3.

На рентгенограмме исходного сапонита по полученному межплоскостному расстоянию (d) идентифицируются следующие минералы: 3,62 Å; 2,67 Å; 2,51 Å; 2,06 Å – гематит; 6,13 Å; 5,61 Å; 4,53 Å; 3,87 Å; 2,97 Å; 2,19 Å; 1,94 Å – магнетит; 3,31 Å; 2,43 Å; 1,97 Å; 1,45 Å – кварц.

В глине, модифицированной аминокислотой, идентифицируются следующие минералы: 4,25 Å; 3,33 Å; 2,27 Å; 2,23 Å; 1,66 Å – кварц; 2,70 Å; 2,51 Å; 1,68 Å; 1,66 Å – гематит. Наличие других соединений идентифицируется по результатам ИК-спектроскопического анализа в главе 4.1.4.

При модификации глины ЧАС 1 идентифицированы такие минералы как $3,33 \text{ \AA}$ – кварц; $2,69 \text{ \AA}$ – гематит. Наличие других соединений идентифицируется по ИК-спектрам и рассмотрено в главе 4.1.4.

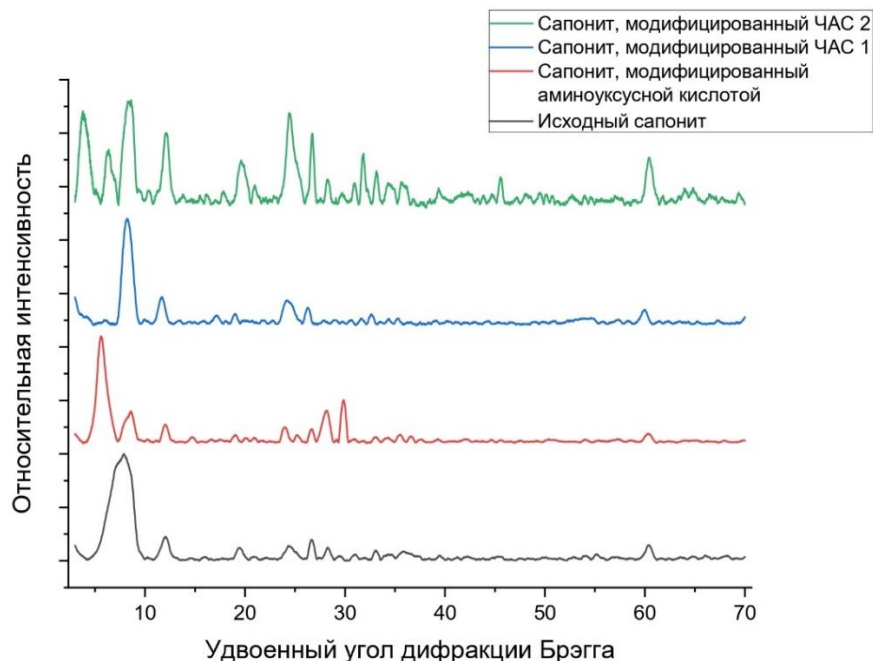


Рисунок 4.3 – Рентгенограммы образцов сапонитовой глины до и после модификации (составлено автором)

В обработанной ЧАС 2 глине по полученному межплоскостному расстоянию (d) идентифицируются следующие минералы: $2,69 \text{ \AA}$; $1,69 \text{ \AA}$; $1,48 \text{ \AA}$; $1,45 \text{ \AA}$ – гематит; $4,26 \text{ \AA}$; $3,31 \text{ \AA}$; $2,44 \text{ \AA}$; $2,66 \text{ \AA}$; $2,18 \text{ \AA}$; $2,12 \text{ \AA}$; $1,99 \text{ \AA}$; $1,81 \text{ \AA}$; $1,67 \text{ \AA}$ – кварц; $3,14 \text{ \AA}$; $2,87 \text{ \AA}$; $2,85 \text{ \AA}$; $1,88 \text{ \AA}$ – $\text{Mg}(\text{SiO}_3)\text{Cl}_3\text{H}_{16}\text{MgNO}_3$. Наличие других соединений идентифицируется по ИК-спектрам и будет рассмотрено в главе 4.1.4.

Сапонит идентифицируется на исходной глине и всех модифицированных глинах по межплоскостным расстояниям: $10,27\text{--}11,21 \text{ \AA}$ ($2\theta \sim 7\text{--}8^\circ$), $4,19\text{--}4,29 \text{ \AA}$ ($2\theta \sim 12^\circ$); $4,56\text{--}4,99 \text{ \AA}$ ($2\theta \sim 19^\circ$); $3,61\text{--}3,66 \text{ \AA}$ ($2\theta \sim 24^\circ$); $1,53 \text{ \AA}$ ($2\theta \sim 60^\circ$). Наиболее заметные изменения в дифракционной картине наблюдаются при модификации сапонита ЧАС 2, что указывает на изменения в кристаллической решетке.

Для определения интеркаляции модификаторов в межслоевое пространство необходимо более подробно рассмотреть участок рентгенограммы $2\theta \sim 7\text{--}8^\circ$, так как этот рефлекс соответствует плоскости 001, отвечающей межслоевому расстоянию в сапоните (рисунок 4.4).

Из рисунка 4.4 видно, что рефлекс исходного сапонита обнаруживается при $2\theta = 7,88^\circ$, при модификации он смещается в сторону больших углов и становится менее широким по сравнению с исходным, это соответствует уменьшению межплоскостного расстояния с $11,21 \text{ \AA}$ у исходного минерала до $10,27\text{--}10,75 \text{ \AA}$ у модифицированных образцов (таблица 4.7). Этот эффект

свидетельствует о сжатии межслоевого пространства в кристаллической решетке сапонита, а, следовательно, и об отсутствии интеркаляции в него модификаторов.

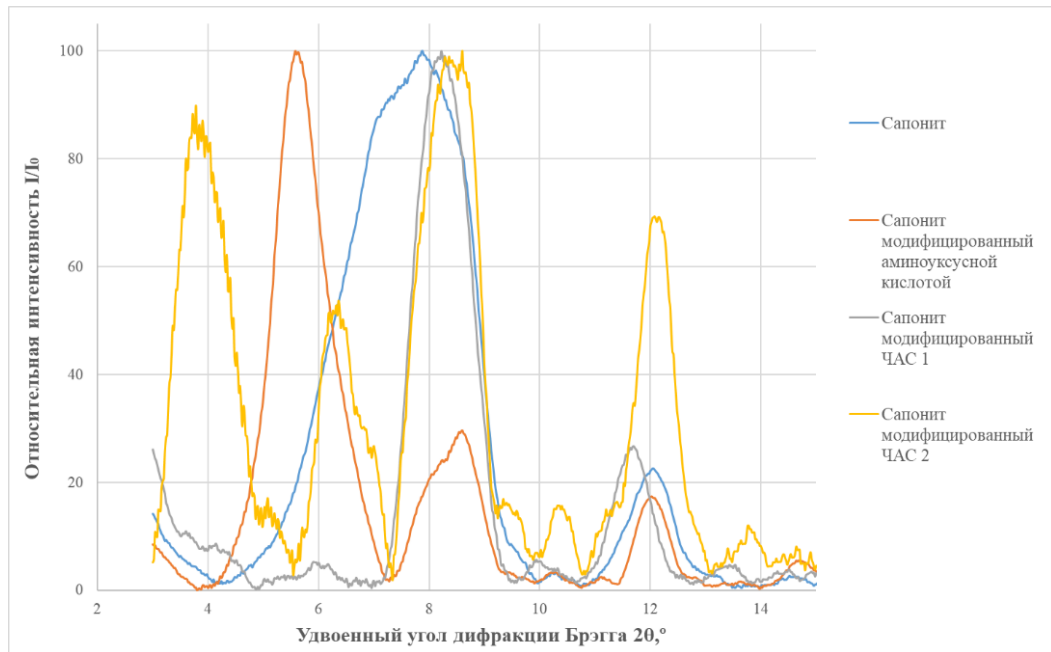


Рисунок 4.4 – Участок рентгенограммы образцов сапонитовой глины, отвечающий межслоевому расстоянию (составлено автором)

Таблица 4.7 – Параметры кристаллической решетки, рассчитанные по уравнению Вульфа-Брэгга (по данным автора)

Образец	Относительная интенсивность I/I_0	Удвоенный угол дифракции Брэгга $2\theta, ^\circ$	Межплоскостное расстояние $d, \text{Å}$	Полуширина пика $B, ^\circ$	Средний линейный размер кристаллитов, Å
Исходный Сапонит	100	7,88	11,21	2,61	29,46
Сапонит, модифицированный аминоксусной кислотой	29,64	8,60	10,27	1,04	74,34
Сапонит, модифицированный ЧАС 1	100	8,22	10,75	1,24	62,06
Сапонит, модифицированный ЧАС 2	100	8,60	10,27	1,31	58,73

Однако более заметным результатом модификации является резкое улучшение кристалличности материала. Полуширина дифракционных рефлексов уменьшилась с $2,61^\circ$ у исходного образца до $1,04-1,31^\circ$ у модифицированных, что привело к увеличению среднего размера кристаллитов более чем в два раза — с $29,64 \text{ Å}$ до $59-74 \text{ Å}$.

Также следует отметить появление новых рефлексов достаточно высокой интенсивности при модификации ЧАС 2, что может указывать на появление новых фаз в кристаллической решетке основного минерала.

4.1.3 Исследование энергетической неоднородности поверхности органомодифицированной сапонитовой глины

Распределение кислотно-основных центров по поверхности сапонитовых частиц исходного глинопорошка и образцов, модифицированных азотсодержащими органическими реагентами, были определены методом Танабе с целью определения изменений энергетической неоднородности поверхности. Результаты исследований по распределению кислотно-основных центров (в процентном соотношении) в зависимости от реагента и способа обработки представлены в виде гистограммы на рисунке 4.5.

Из данных рисунка 4.5 следует, что распределение кислотно-основных центров на поверхности образца не зависит от способа обработки. При этом для образцов, модифицированных аминокислотой, отмечается незначительный рост количества кислотных центров Льюиса, а, следовательно, и акцепторных свойств поверхности, и одновременное снижение числа кислотных центров Бренстеда – снижение донорных свойств поверхности.

Обработка сапонитовой глины четвертичными аммониевыми солями приводит к резкому сокращению количества кислот Льюиса, поверхность представлена в основном кислотами и основаниями Бренстеда, это означает усиление донорных свойств поверхности сапонитовых частиц.

На рисунке 4.6 представлены кривые распределения центров адсорбции (РЦА) для следующих образцов: сапонитовый глинопорошок (исходный сапонит), сапонитовая глина, модифицированная аминокислотой, модифицированная ЧАС 1 и ЧАС 2, полученных сухим способом и способом «пасты».

На графике распределения центров адсорбции необработанной сапонитовой глины выделяются области, описывающие следующие активные центры: кислотные центры Бренстеда ($pK_a +2,5$) и кислотные центры Льюиса ($pK_a +15,0$).

Так как метод Танабе предполагает образование водных суспензий образцов и их отстаивание, рассмотрено взаимодействие реагентов-модификаторов с поверхностью глинистых частиц в водной среде.

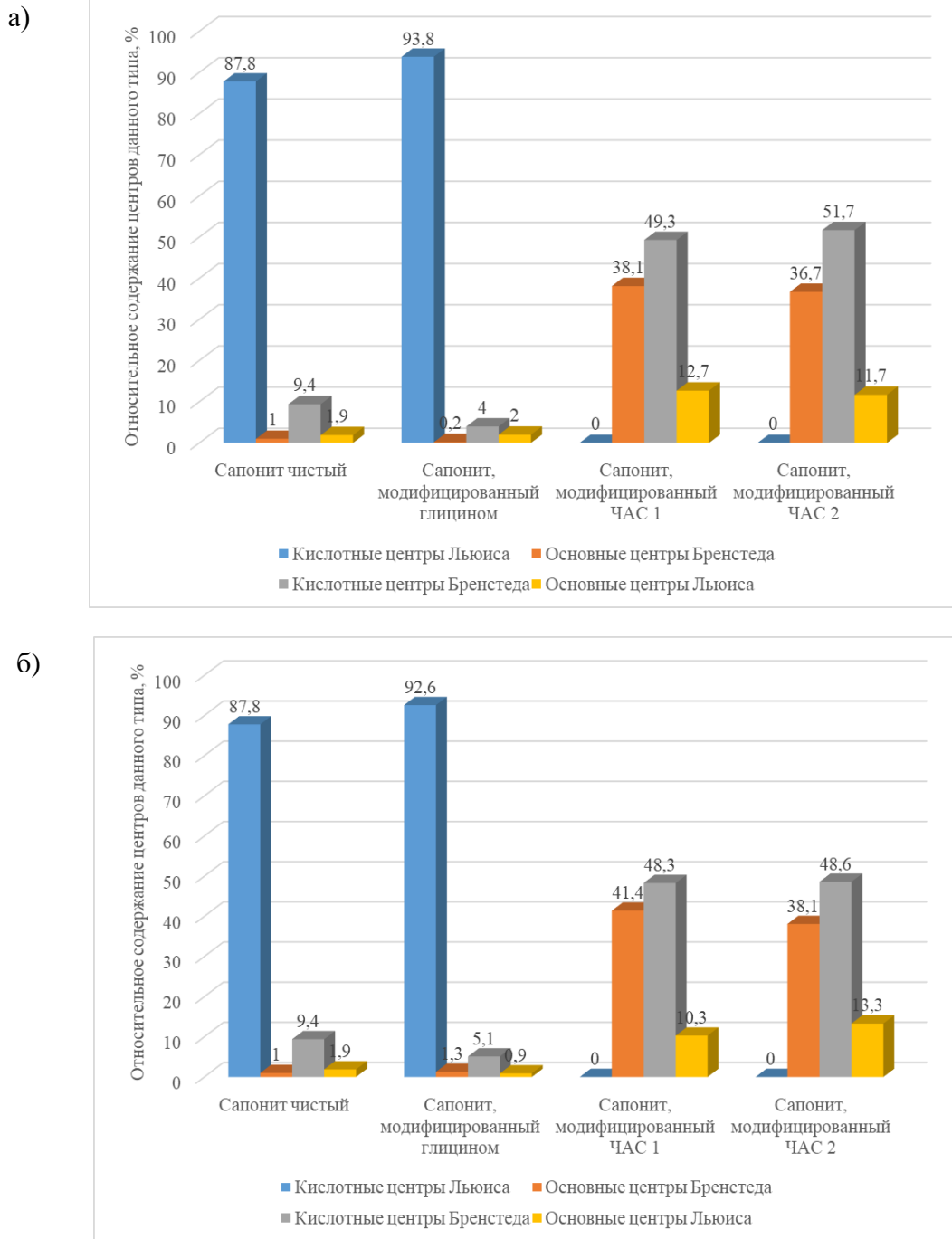


Рисунок 4.5 – Распределение кислотно-основных центров поверхности сапонитовой глины в зависимости от модификатора при обработке: а) сухим способом; б) способом «пасты» (составлено автором)

Отличие результатов исследования поверхности для образцов, модифицированных аминокислотой, от образцов, модифицированных ЧАС, предположительно объясняется образованием в водном растворе аминокислоты цвиттер-ионов (рисунок 4.6).

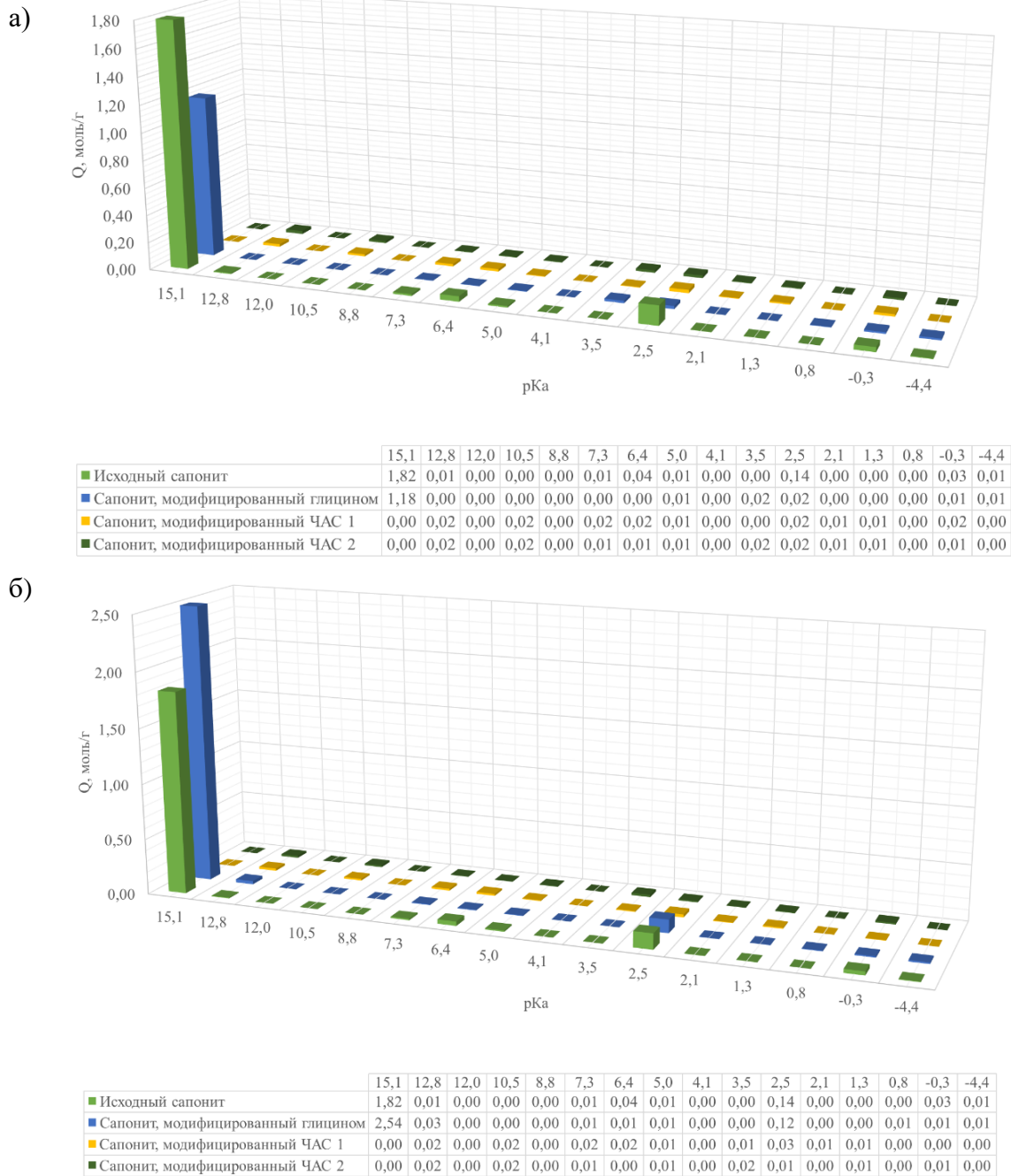


Рисунок 4.6 – РЦА на поверхности образцов сапонитовой глины, полученных а) сухим способом; б) способом «пасты» (составлено автором)

Образцы глины, модифицированной аминокислотой сухим способом, демонстрируют сокращение сорбционной емкости кислотных центров Льюиса, что обусловлено адсорбцией молекул аминокислоты на поверхности в результате механохимической активации при смешении в шаровой мельнице, и дальнейшей сорбции в водной среде при проведении анализа кислотно-основных центров (рисунок 4.7).

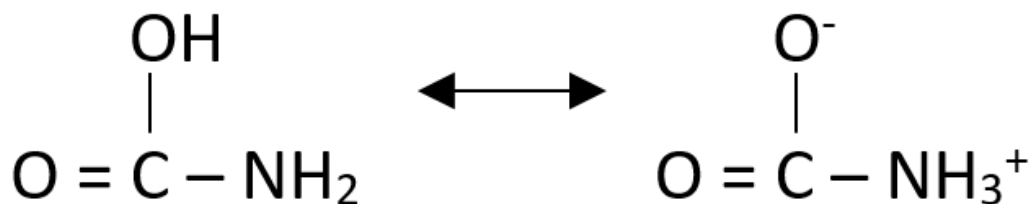


Рисунок 4.7 – Образование цвиттер-ионов аминокислоты в водном растворе
(составлено автором)

Известно, что глинистые частицы имеют отрицательный заряд поверхности ввиду сломов кристаллической решетки, а также изоморфных замещений Si^{4+} на Al^{3+} в кремнекислородных тетраэдрах, в монтмориллонитах чаще – Al^{3+} на Mg^{2+} в алюмокислородных октаэдрах. Так как атомы кислорода получают недостаточный положительный заряд от центрального катиона ($\text{Al}^{3+} \rightarrow \text{Mg}^{2+}$), ввиду его меньшей валентности, на них формируется избыточный отрицательный заряд. Отрицательный электростатический заряд удерживает катионы в межслоевом пространстве и на поверхности минерала, за счет чего проявляется высокая способность к катионному обмену. В данном случае происходит катионный обмен с $-\text{NH}_3^+$ группой аминокислоты (рисунок 4.8 а).

При модификации сапонитовой глины способом «пасты» увеличивается сорбционная способность Льюисовских кислотных центров, а, следовательно, и их концентрация на поверхности сапонитовых частиц. Появление новых кислотных центров Льюиса в этом случае может объясняться сорбцией цвиттер-ионов аминокислоты на поверхности глинистых частиц за счет кислотных центров Бренстеда (рисунок 4.8 б). Таким образом, на поверхности глинистых частиц оказываются группы $-\text{NH}_3^+$, являющиеся сильными акцепторами электронов, а значит, могли проявиться как кислотные центры Льюиса.

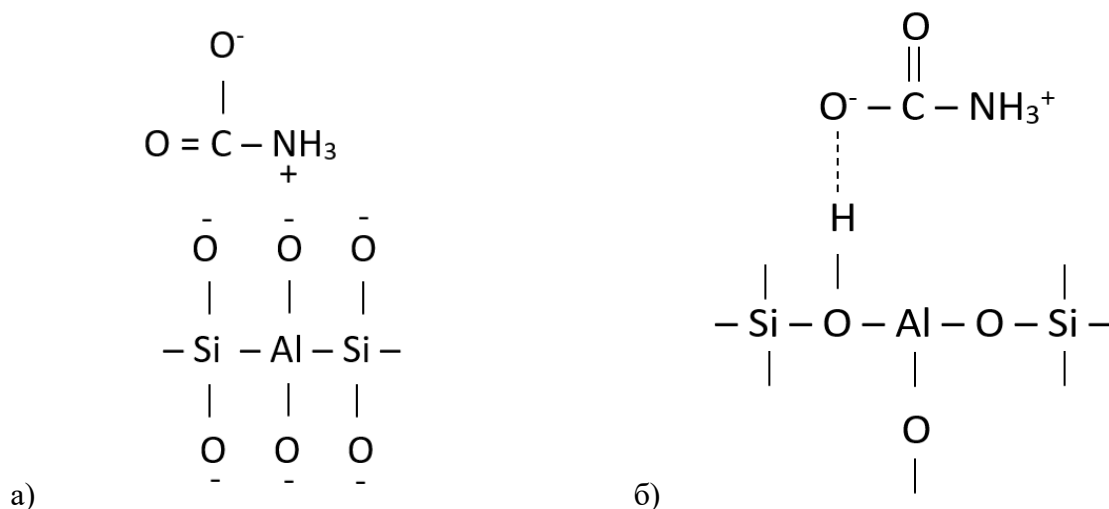


Рисунок 4.8 – Взаимодействие аминокислоты с поверхностью сапонитовых частиц: а) адсорбция в результате катионного обмена (сухой способ); б) адсорбция за счет центров Бренстеда (способ «пасты») (составлено автором)

Таким образом, модификация сапонитовой глины аминоксусной кислотой оставляет на поверхности частиц функциональные группы и активные сорбционные центры, что способствует сохранению гидрофильности материала, не придавая олеофильных свойств поверхности.

Модификация четвертичными аммониевыми солями вне зависимости от способа модификации приводит полному исчезновению кислотных центров Льюиса с РЦА. Это свидетельствует о том, что катионы ЧАС замещают обменные катионы на внешней поверхности глинистых частиц, взаимодействуя преимущественно с отрицательно заряженными участками решетки алюмосиликата за счет электростатического взаимодействия (рисунок 4.9).

Кроме того, наличие исчезающе низкого количества активных центров других видов на поверхности частиц, модифицированных ЧАС, означает, что их поверхность более энергетически однородна по сравнению с исходной глиной и образцами, модифицированными аминоксусной кислотой. Следовательно, поверхность глинистых частиц почти полностью покрыта алкильными радикалами, в результате чего сапонит приобретает выраженные органофильные свойства.

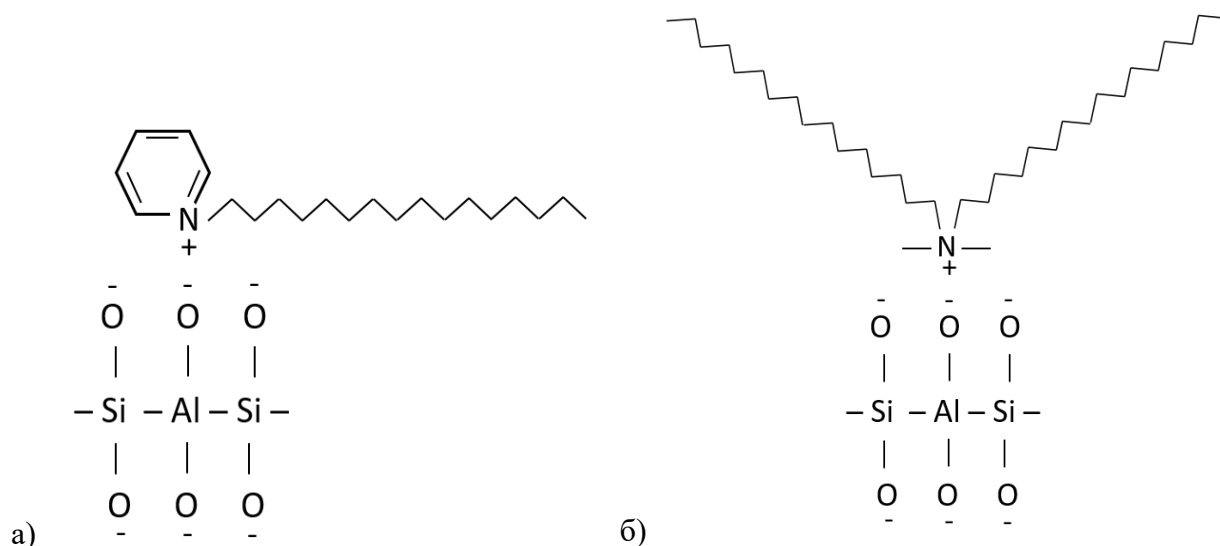


Рисунок 4.9 – Взаимодействие четвертичных аммониевых соединений с кислотными центрами Льюиса: а) ЧАС 1; б) ЧАС 2 (составлено автором)

4.1.4 ИК-спектроскопия образцов сапонитовой глины, модифицированной азотсодержащими органическими веществами

ИК-спектроскопическое исследование образцов позволяет идентифицировать те или иные функциональные группы веществ в исследуемых образцах, а также наличие некоторых типов химических связей, в том числе в образованных за счет модификации соединениях.

На рисунке 4.10 представлены спектры поглощения азотсодержащих органических соединений, которые применялись в качестве реагентов-модификаторов сапонитовой глины.

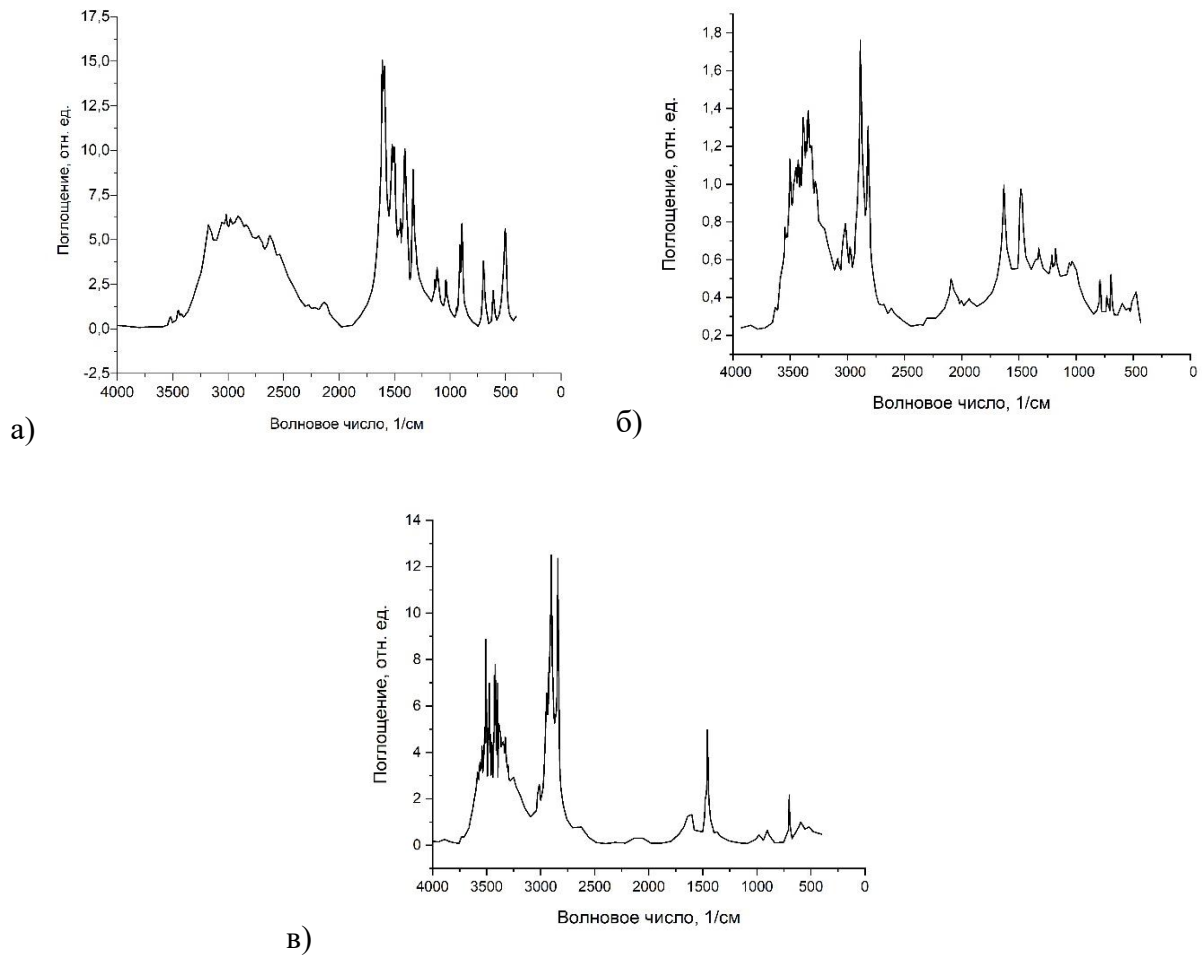


Рисунок 4.10 – ИК-спектры азотсодержащих органических веществ, использованных в качестве модификаторов: а) аминоксусная кислота; б) ЧАС 1; в) ЧАС 2 (составлено автором)

В ходе исследований проведен ИК-спектроскопический анализ образцов сапониновой глины: исходный сапонит, сапонит, модифицированный аминоксусной кислотой, сапонит, модифицированный ЧАС 1 и сапонит, модифицированный ЧАС 2 (рисунок 4.11).

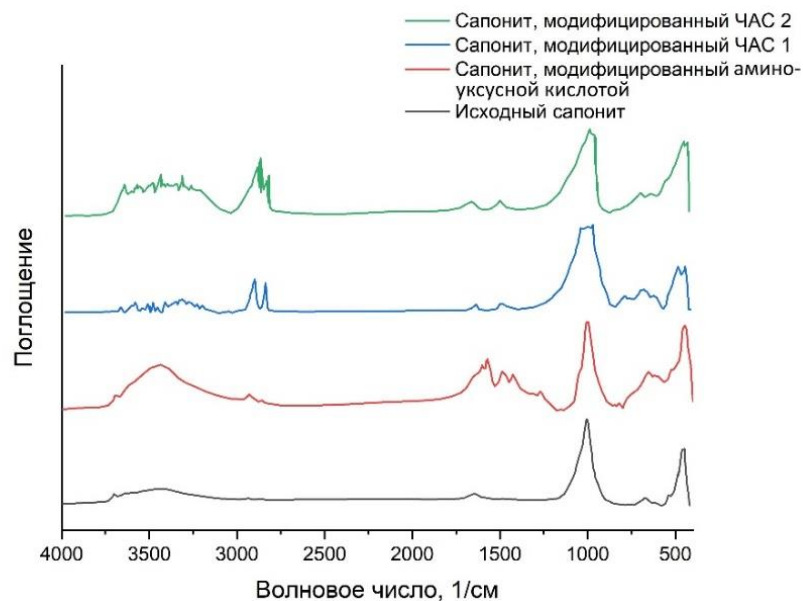


Рисунок 4.11 – ИК-спектры поглощения образцов сапониновой глины (составлено автором)

В таблице 4.8 представлены полосы поглощения исследуемых образцов в соответствии с предполагаемым видом колебаний химических связей. В каждом образце наблюдаются полосы поглощения, характерные для слоистых силикатов – деформационные колебания Si-O-Si (~445 см⁻¹) и перпендикулярные колебания Si-O (1006 см⁻¹), а также присущие сапониту валентные и деформационные колебания Mg₃OH (~3700 см⁻¹; 660 см⁻¹), параллельные колебания Mg-O (~530 см⁻¹) и деформационные колебания в алюмоокислородных октаэдрах [AlO₆] [93].

Таблица 4.8 – Полосы поглощения в ИК-спектрах образцов сапонита (по данным автора)

Полоса поглощения, см ⁻¹				Вид связи
Исходный сапонит	Сапонит, модифицированный аминокислотой	Сапонит, модифицированный ЧАС 1	Сапонит, модифицированный ЧАС 2	
3702	3697	3662	3642	(v) Mg ₃ OH [93]
3450	3436	3478	3480	Кристаллизационная вода OH-группа [103]
-	-	3410	3435	
-	-	3312	3311	(δ) N-H [112]
-	2929	-	-	(v) асимм. CH ₂ - [99]
-	-	2875	2868	(v) симм. C-H связь в CH ₂ - [99]
-	2858	2848	2821	
1651	-	1620	1662	ОН-группа [103]
-	1603	-	-	(δ) NH ₂ - [98]
-	1571	-	-	
-	1487	1463	1497	(δ) N-H [105]
-	1427	-	-	C=O (в COOH) [98]
3702	3697	3662	3642	(v) Mg ₃ OH [93]
-	1313	-	-	R-COO ⁻ (карбоновые кислоты) [98]
-	1270	-	-	(v) C-N [98]
-	-	-	1039	Si-O [71]
1006	1006	1006	1006	
-	-	746	-	Циклическое соединение [101]
671	654	699	699	(δ) Mg ₃ OH [103]
615	617	622	641	(v) [AlO ₆] [71]
541	524	-	522	Mg-O [93]
444	445	445	447	(δ) Si-O-Si [93]

При модификации сапонитовой глины аминокислотой возрастает интенсивность полос поглощения, в спектре возникают близкорасположенные полосы, что

характерно также для спектра аминокислотной кислоты (рисунок 4.9 а). Появляются полосы, соответствующие колебаниям связей, характерных для карбоновых кислот: связанная водородной связью ОН-группа ($\sim 2900 \text{ см}^{-1}$), деформационные колебания функциональных групп NH_2 - ($1603, 1571 \text{ см}^{-1}$) и N-H (1487 см^{-1}), валентные колебания C-N (1270 см^{-1}).

Спектры поглощения для образцов глины, модифицированных четвертичными аммониевыми соединениями, имеют характерные пики, соответствующие следующим видам колебаний: деформационные колебания N-H ($\sim 3400, 3300, 1450 \text{ см}^{-1}$); симметричные валентные колебания связи C-N в группах CH_2 - ($\sim 2800\text{-}2900 \text{ см}^{-1}$). Кроме того, образец, модифицированный ЧАС 1, имеет характерную полосу колебания для циклических соединений ($\sim 740 \text{ см}^{-1}$), что соответствует наличию цикла в цетилпиридинбромиде.

4.1.5 Термический анализ азотсодержащих модификаторов сапонитовой глины

На рисунке 4.12 представлен результат термического анализа аминокислотной кислоты. Из рисунка видно, что температура разложения аминокислотной кислоты согласуется со справочными данными [47], где температура разложения аминокислотной кислоты равна $290 \text{ }^\circ\text{C}$, на I эндотермической стадии теряется $51,8\%$ основного вещества, в диапазоне температур $311,6 - 508,1 \text{ }^\circ\text{C}$ наблюдается устойчивость разложения соединения и потеря составляет $48,6\%$, в области $614,9 - 710,3 \text{ }^\circ\text{C}$ наблюдается экзотермический эффект, происходит окисление продуктов разложения аминокислотной кислоты.

Термограмма цетилпиридина бромистого (ЧАС 1) представлена на рисунке 4.13. По полученным данным I эндотермического пика ЧАС1 начинает плавиться в температурном диапазоне $63,1 - 78,4 \text{ }^\circ\text{C}$ теряя при этом 5% , II эндотермический эффект в диапазоне температур $225,2\text{-}392,1 \text{ }^\circ\text{C}$ и с уменьшением массы образца на $93,4\%$ указывает на термическую деструкцию алкильной части ПАВ, в результате которой образуются легко воспламеняющиеся летучие вещества.

На рисунке 4.14 представлены кривые ДСК и ТГ для модификатора глины - диалкилдиметиламмоний хлорид. В случае $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{ClN}$ наблюдается особое термическое поведение, I эндотермический эффект наблюдается в диапазоне $59,8\text{-}72,2 \text{ }^\circ\text{C}$, что указывает на начало плавления ПАВ.

Первоначально гидратированная соль представляет собой аморфную область, которая впоследствии кристаллизуется во время нагревания (холодная кристаллизация в диапазоне температур $198,8 - 293,2 \text{ }^\circ\text{C}$), за которой следуют несколько эндотермических пиков, которые могут быть отнесены к плавлению аморфной и кристаллических фракций. Согласно литературным данным, диалкилдиметиламмоний хлорид демонстрируют жидкокристаллическое поведение, где в основном наблюдаются два эндотермических перехода, и они могут быть

приписаны плавлению кристалла в жидкокристаллическую фазу при более низких температурах, за которыми следует точка кристаллизации [78].

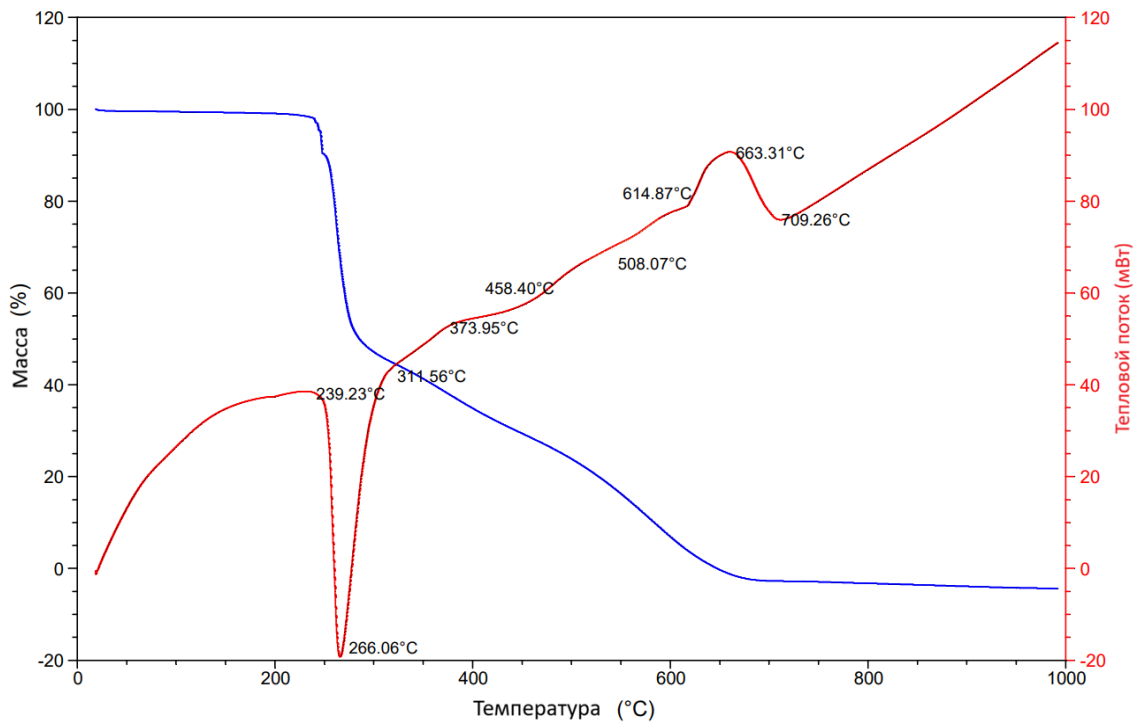


Рисунок 4.12 – Кривые ДСК и ТГ анализа аминокислоты
(составлено автором)

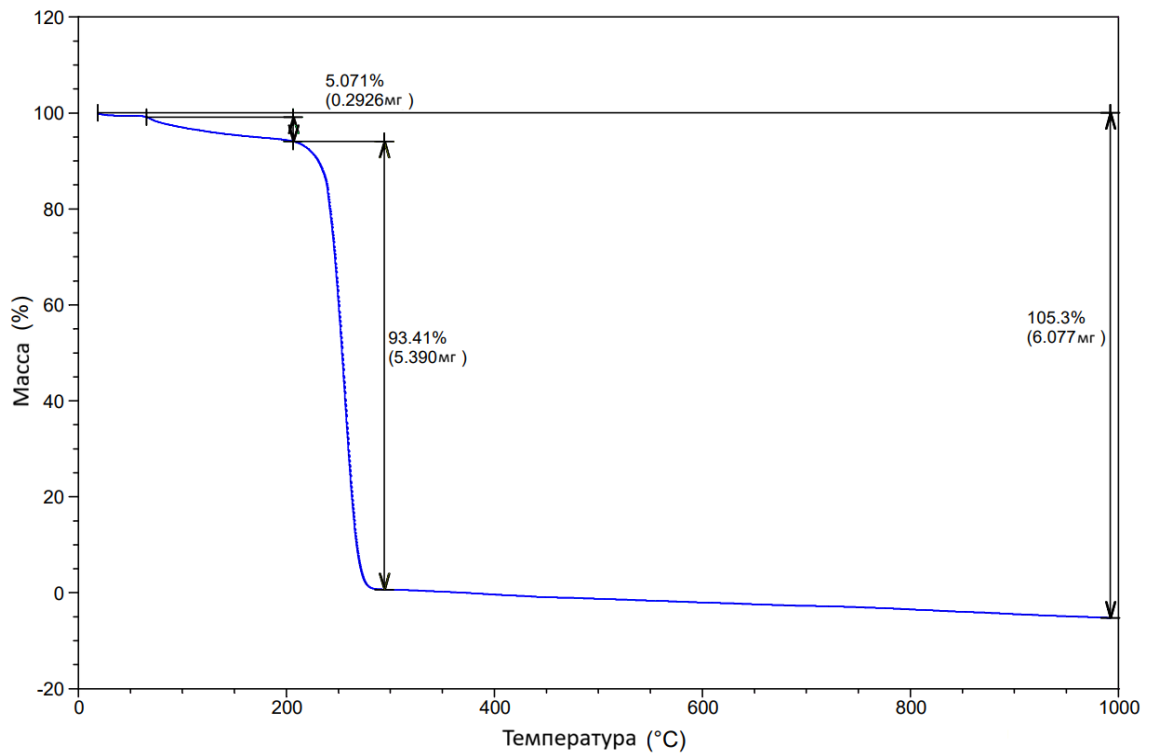
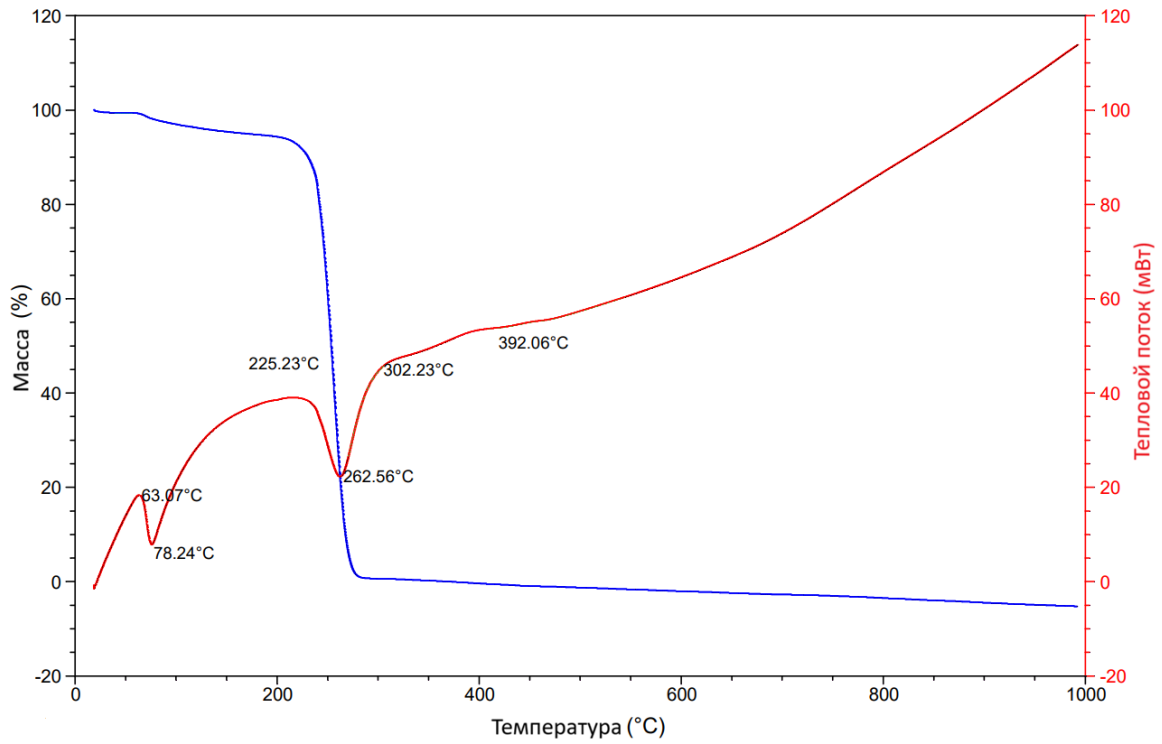


Рисунок 4.13 – Кривые ДСК и ТГ анализа цетилпиридина бромистого
(составлено автором)

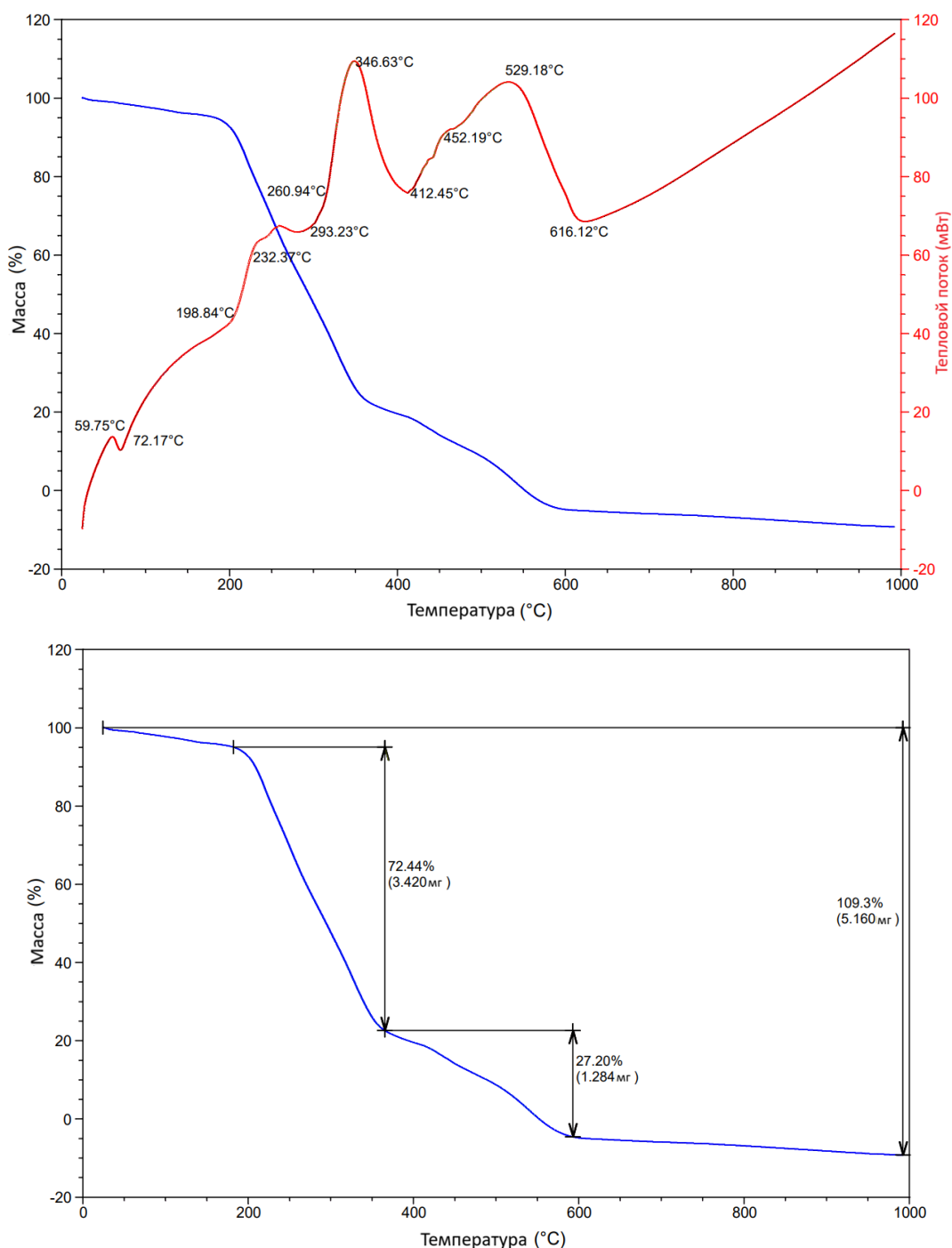


Рисунок 4.14 – Кривые ДСК и ТГ анализа диалкилдиметиламмоний хлорида
(составлено автором)

4.1.6 Термический анализ модифицированной сапонитовой глины в зависимости от способа обработки

С целью определения фазовых превращений органоглины в зависимости от способа её получения и азотсодержащего органического соединения-модификатора был произведён термогравиметрический анализ образцов глины, модифицированных аминокислотой, цетилпиридин бромидом, диалкилдиметиламмоний хлоридом, подготовленных сухим способом (рисунок 4.15).

Согласно полученным данным на всех трёх термограммах (рисунок 4.15 а, б, в) можно выделить 3 участка: I эффект в диапазоне температур 100 -200 °С, II эффект в диапазоне температур 230-433 °С (рисунок 4.15 г), III эффект в диапазоне температур 730-856 °С.

I эндотермический эффект в образце, модифицированном аминокислотой характеризует потерю адсорбированной воды (103 °С). Для образца, модифицированного цетилпиридиний бромистым, пик в этом диапазоне скорее всего указывает на начало плавления ПАВ (72 °С). При модификации диалкилдиметиламмоний хлоридом какие-либо эффекты отсутствуют. Следовательно, четвертичные аммониевые соли наиболее эффективны для придания гидрофобных свойств сапонитовому глинопорошку при модификации сухим способом.

II эндотермический эффект отвечает второму этапу дегидратации модифицированной глины, такой пик DTG может быть вызван дегидроксилированием межслоевого пространства глинистых минералов [68]. Стоит отметить, что для глины, модифицированной диалкилдиметиламмоний хлоридом, характерна более высокая термическая стабильность, чем для глины обработанной аминокислотой и цетилпиридиний бромистым.

III эндотермический эффект в диапазоне температур 781,9-861,3 °С обусловлен разрушением карбонатной составляющей глинистой сапонит содержащей массы [62].

Степень конверсии реагентов-модификаторов была рассчитана исходя из соотношения реагентов 2:5. Потери массы азотсодержащих органических веществ составляют 100% ввиду их полного разложения. При 100% конверсии потери массы, приходящиеся на модификатор, составили бы (13):

$$\Delta m_{\%} = \frac{100\% \cdot 2}{(2+5)} = 28,57\% \quad (13)$$

Степень конверсии рассчитана с учетом потери массы образца, приходящейся на реагент-модификатор по результатам ТГА (14):

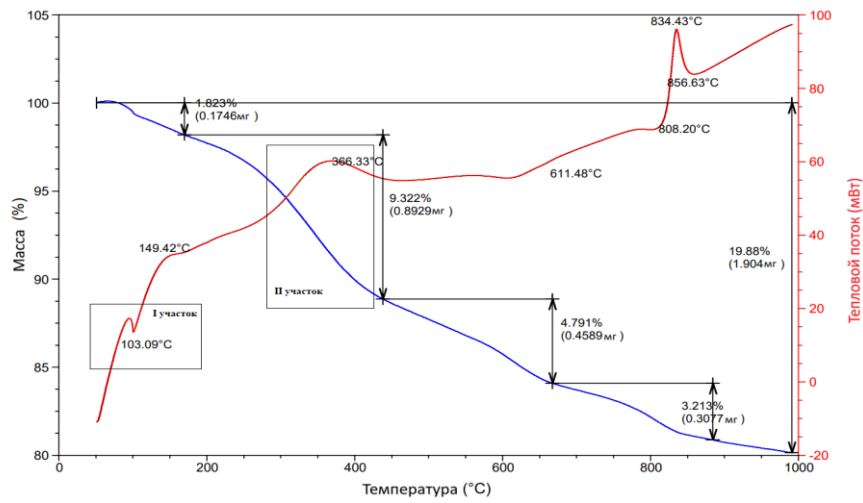
$$\alpha_{\%} = \frac{\Delta m_{TGA}}{\Delta m_{\%}} \cdot 100\% \quad (14)$$

где Δm_{TGA} – потеря массы модификатора по ТГА, %.

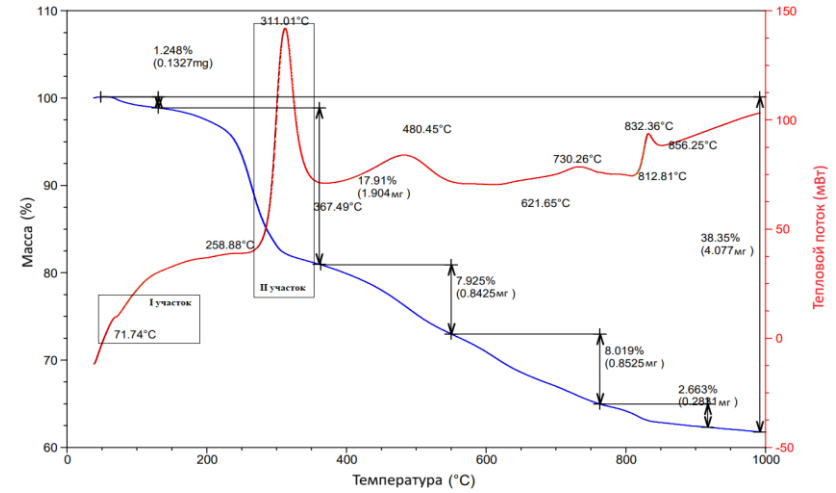
Расчет степени конверсии реагентов-модификаторов представлен в таблице 4.9.

На рисунке 4.16 а, б, в представлен результат термогравиметрического анализа органически модифицированной сапонит содержащей массы, приготовленной по методу «пасты».

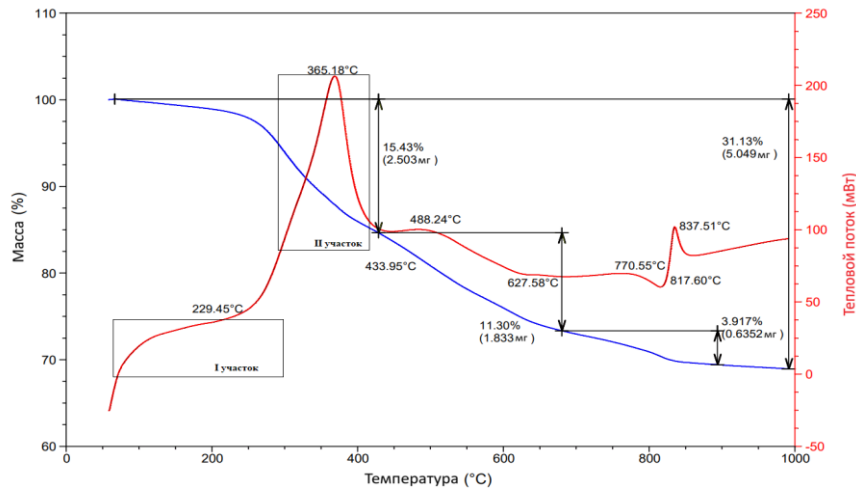
Согласно результатам термогравиметрии при температуре 0-200°С пиков, соответствующих выходу воды, не наблюдается, следовательно, полученные образцы гидрофобны.



а)



б)



в)

г)

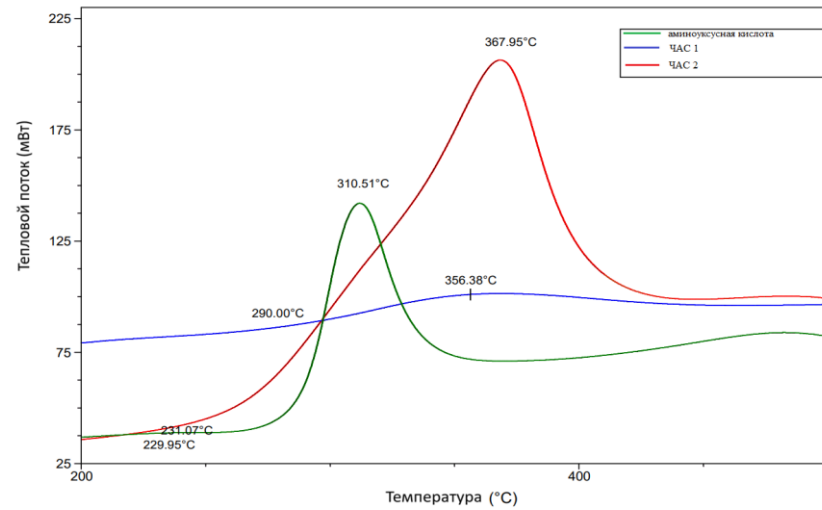
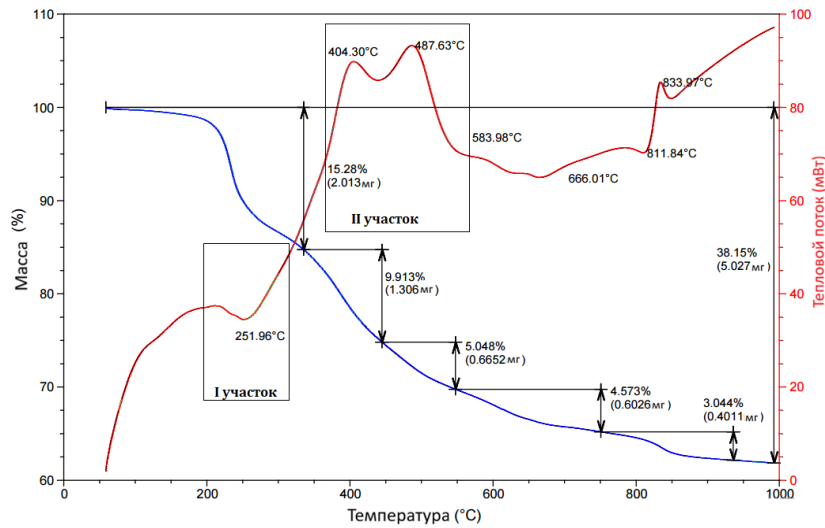
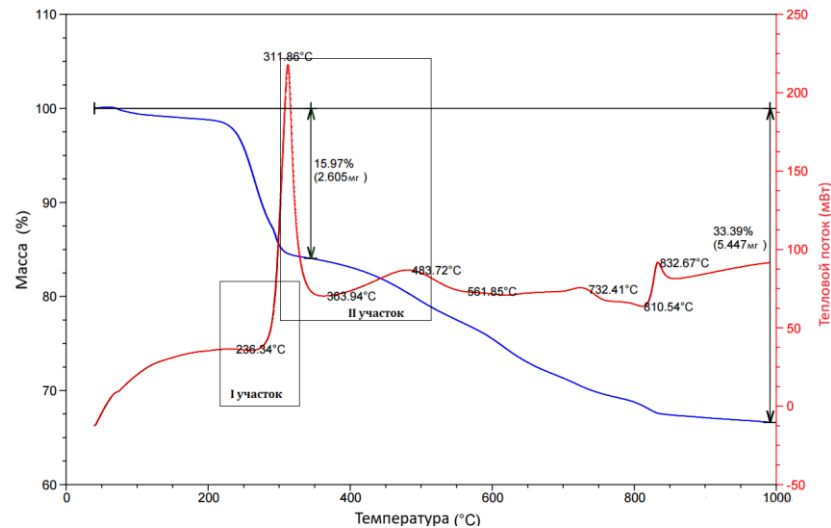


Рисунок 4.15 – Комплексная термограмма сапонитовой глины, обработанной азотсодержащими соединениями сухим методом:

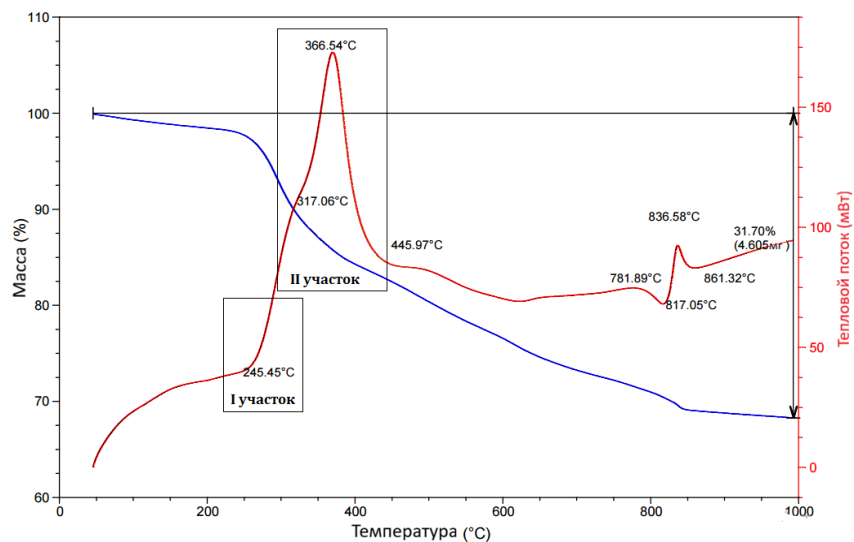
а) аминоксусная кислота, б) цетилпиридиний бромистый, в) диалкилдиметиламмоний хлорид; г) интервал температур дифференциальной кривой 200-400 °С (составлено автором)



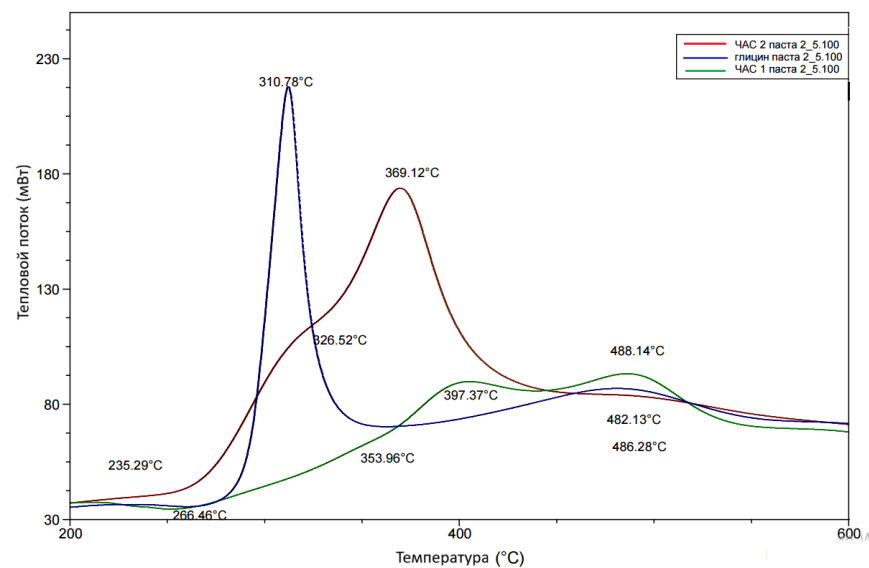
а)



б)



в)



г)

Рисунок 4.16 – Комплексная термограмма образцов сапонитовой глины, обработанной азотсодержащими соединениями методом пасты: а) аминокусная кислота, б) цетилпиридиний бромистый, в) диалкилдиметиламмоний хлорид; г) интервал температур дифференциальной кривой 200-400 °С (составлено автором)

Таблица 4.9 – Расчет степени конверсии реагентов-модификаторов (по данным автора)

Способ модификации	Реагент	Δm_{TGA} , %	α , %
Сухой способ	Аминоуксусная кислота	11,14	38,99
	ЧАС 1	27,09	94,82
	ЧАС 2	15,43	54,01
Способ «пасты»	Аминоуксусная кислота	25,19	88,17
	ЧАС 1	22,52	78,82
	ЧАС 2	17,51	61,29

На рисунке 4.16 г представлена термограмма участка температур 200-600 °С для трёх образцов, подготовленных методом пасты, подобно данным, полученным и при сухом смешивании. Как видно из графика для разложения аминоксусной кислоты при большей скорости теплового потока только на 1 участке происходит плавление азотсодержащего модификатора при температуре 310°С, для ЧАС 1 и ЧАС 2 таких участка два – у ЧАС 1 в диапазоне температур 397 – 488°С, для ЧАС 2 326 – 397°С.

Суммируя полученные данные, можно сделать вывод, что придание сапонитовой глине гидрофобных свойств зависит от метода её обработки и от конкретного вещества, использованного в качестве модификатора. Среди рассмотренных образцов наибольшей гидрофобностью и термической стабильностью обладает сапонитовая глина, модифицированная ЧАС 2. Наиболее эффективный метод модификации – метод «пасты», так как он позволяет получить гидрофобные образцы со всеми тремя реагентами.

4.1.7 Текстуальные характеристики органоимодифицированной сапонитовой глины

Текстуальные характеристики образцов сапонитовой глины, модифицированных азотсодержащими органическими соединениями, представлены в таблице 4.10. Исходный сапонит обладает невысокой удельной площадью поверхности и малым объемом пор. Свыше 95% порового пространства приходится на мезопоры, что находится в интервале от 2 до 50 нм, что обуславливает значительный интерес к сапонитовой глине в качестве эффективного сорбента.

Проведенная модификация сапонита азотсодержащими органическими веществами закономерно привела к существенному уменьшению объема пор и их площади поверхности. Указанные изменения объясняются процессом сорбции молекул модификатора на поверхности глины и последующей блокировкой порового пространства.

Для образцов, полученных способом «пасты» при обработке аминоксусной кислотой и ЧАС 1, а также для образца, модифицированного сухим способом с применением ЧАС 2 характерен крайне низкий общий объем пор, что служит убедительным свидетельством практически полного заполнения пор реагентами-модификаторами.

Таблица 4.10 – Текстульные характеристики и распределение пор по размерам органомодифицированной глины (по данным автора)

Реагент и способ модификации	Общий объем пор, см ³ /г	Площадь поверхности пор, м ² /г	Вид пор	Микропоры	Мезопоры						Макропоры
			Размер пор, нм	До 2	2-5	5-10	10-20	20-30	30-40	40-50	Более 50
Исходный сапонит	0,093	48,11	По объему пор, см ³	0,0002	0,0281	0,0215	0,0223	0,0078	0,0051	0,0047	0,0031
			По доле пор, %	0,22	30,28	23,17	24,03	8,41	5,50	5,06	3,33
Аминоуксусная кислота, сухой способ	0,042	12,57	По объему пор, см ³	0	0,0116	0,0097	0,0087	0,0044	0,0022	0,0028	0,0027
			По доле пор, %	0	27,55	23,04	20,67	10,45	5,23	6,65	6,41
Аминоуксусная кислота, способ «пасты»	0,004	0,45	По объему пор, см ³	0,0006	0,0003	0,0003	0,0005	0,0004	0,0004	0,0008	0,0010
			По доле пор, %	13,95	6,98	6,98	11,63	9,30	9,30	18,60	23,26
ЧАС 1, сухой способ	0,011	1,99	По объему пор, см ³	0,0007	0,0016	0,0024	0,0026	0,0010	0,0009	0,0011	0,0013
			По доле пор, %	6,03	13,79	20,69	22,41	8,62	7,76	9,48	11,22
ЧАС 1, способ «пасты»	0,003	0,17	По объему пор, см ³	0,0005	0,0007	0,0007	0,0005	0,0002	0,0002	0,0002	0,0002
			По доле пор, %	16,13	22,58	22,58	16,13	6,45	6,45	6,45	6,45
ЧАС 2, сухой способ	0,001	0,09	По объему пор, см ³	0,0001	0,0001	0,0001	0,0004	0,0002	0,0002	0,0002	0,0001
			По доле пор, %	7,14	7,14	7,14	28,57	14,29	14,29	14,29	7,14
ЧАС 2, способ «пасты»	0,024	4,30	По объему пор, см ³	0,0005	0,0055	0,0056	0,0046	0,0027	0,0011	0,0022	0,0022
			По доле пор, %	2,05	22,54	22,95	18,85	11,07	4,51	9,02	9,02

Остальные исследованные образцы, наряду с исходным сапонитом, демонстрируют сохранение мезопористой структуры, где свыше 80% пор остаются в мезопористом диапазоне, а вариации в распределении пор по размерам являются несущественными. При этом можно выделить четкую последовательность в снижении общего объема пор. Наибольшая пористость характерна для исходного сапонита, за которым следует сапонит, модифицированный аминокусусной кислотой сухим способом. Далее следует образец, обработанный ЧАС 2 способом «пасты», и наименьший объем пор наблюдается у сапонита, модифицированного ЧАС 1 сухим способом.

4.1.8 Морфологические исследования органоимодифицированного сапонита

Минерал сапонит по сравнению с другими представителями группы монтмориллонита обладает наиболее высокой дисперсностью и соответственно ёмкостью обмена. Классификация морфологических типов глинистых минералов, разработанная Д.Д. Котельниковым [45], предоставляет четкие критерии для анализа их структуры. Согласно этой систематизации, выделяются три основных типа: тонколистватый, высокодисперсный с изометричной формой пластинок и тип с удлиненной формой частиц. Данная классификация служит ключом к интерпретации наблюдаемых изменений в структуре материала.

На рисунках 4.17 и 4.18 представлены результаты электронно-микроскопического исследования, наглядно демонстрирующие морфологическое строение минерала сапонита до и после его обработки модификатором — диалкилдиметиламмоний хлоридом (ЧАС 2).

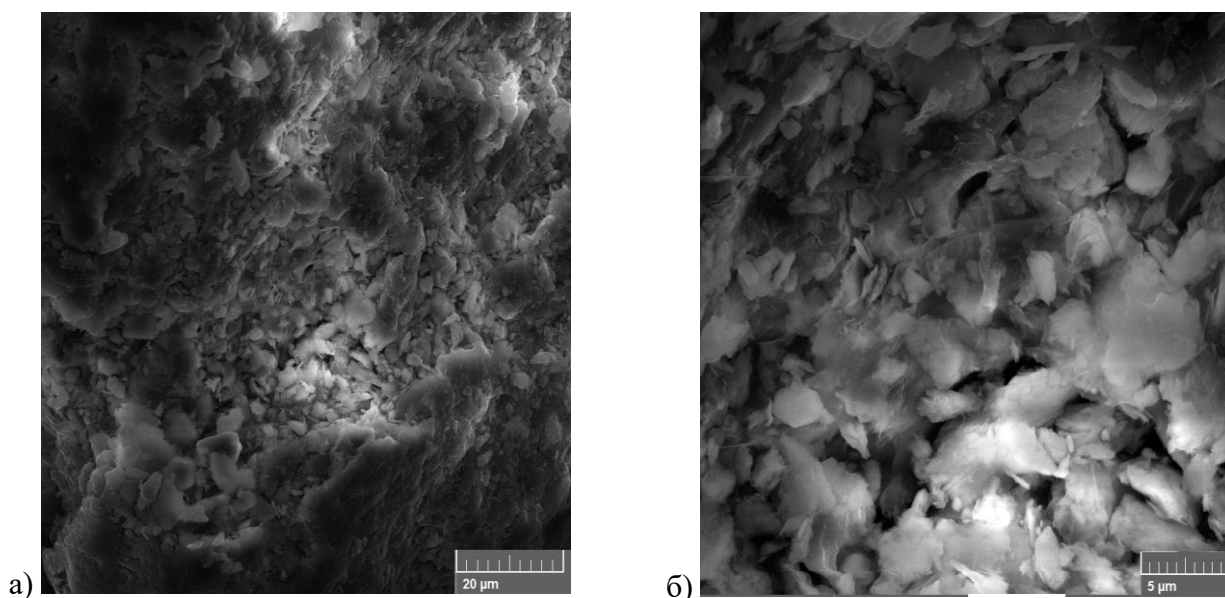


Рисунок 4.17 – СЭМ-изображения не модифицированного сапонита (фото автора)

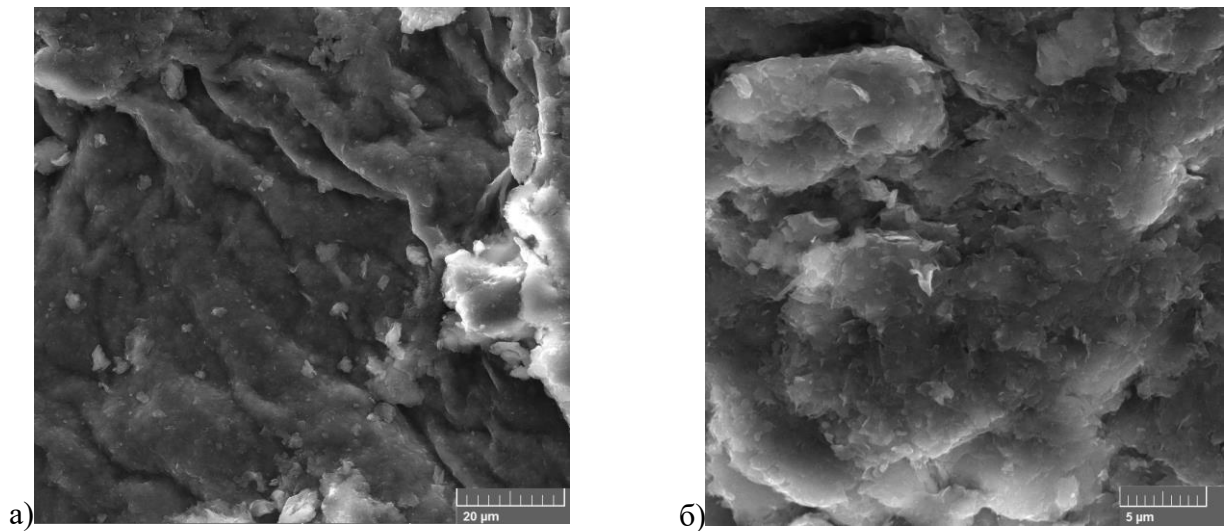


Рисунок 4.18 – СЭМ-изображения модифицированного диалкилдиметиламмоний хлоридом сапонита (составлено автором)

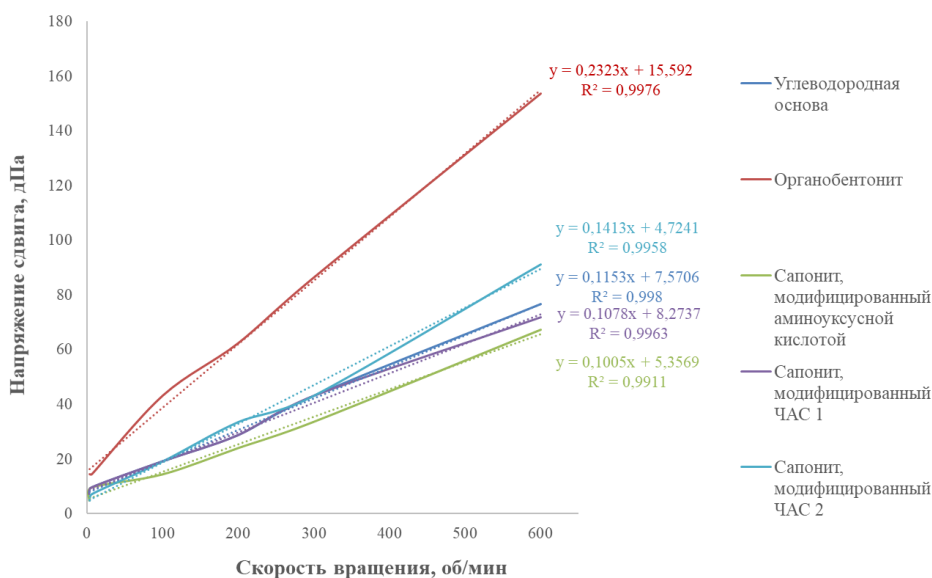
Анализ микроснимков немодифицированного сапонита (рисунок 4.17) позволяет четко идентифицировать его структуру как тонколистовую. На изображениях видны отдельные, слабо связанные слои и частицы глины, что является прямым следствием вулканогенного происхождения минерала и отражает его высокодисперсную природу.

Морфология сапонита, обработанного ЧАС 2 (рисунок 4.18), свидетельствует о глубокой трансформации его структуры. На снимках отчетливо наблюдается уплотнение и агрегация ранее обособленных тонкослойных частиц. Образование более плотных и крупных конгломератов является неоспоримым доказательством успешного протекания процесса модификации.

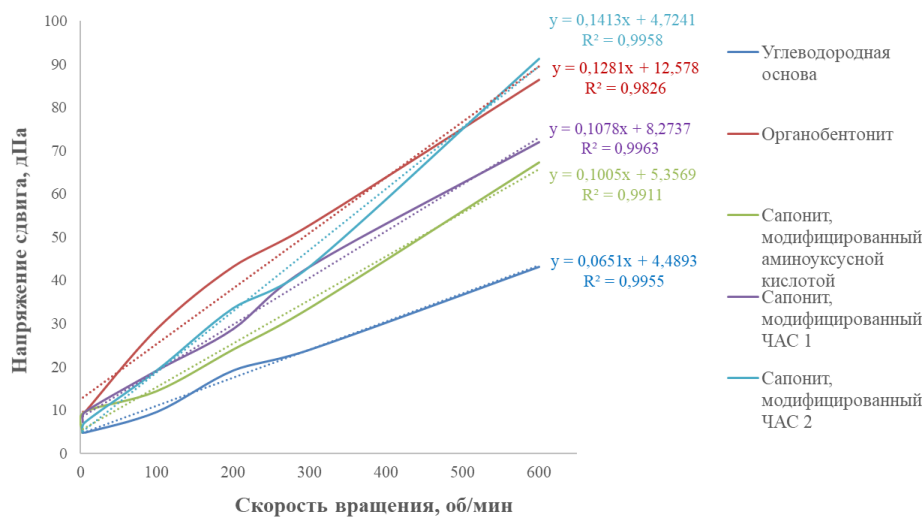
4.2 Моделирование реологического поведения сапонитсодержащих суспензий на углеводородной основе

Для подтверждения возможности использования органомодифицированной сапонитовой глины в качестве реагента для повышения вязкости были подготовлены суспензии, содержащие 12 г органоглины на 400 мл углеводородной основы [122]. Реологическое поведение суспензий, в составе которых образцы органоглины, полученные способом «пасты» при соотношении реагентов 2:5, сравнивалось с поведением суспензий с твердой фазой, представленной органотфильной глиной «NeoInvert Bent S» марки 1 (рисунок 4.19).

Как видно из рисунка 4.19 модели течения всех полученных суспензий соответствуют модели Бингама, что характерно для буровых растворов на углеводородной основе. Реологическое поведение суспензий на основе дизельной фракции (180-350 °С) с сапонитовой органомодифицированной глиной в качестве твердой фазы мало отличается от реологического поведения углеводородной основы. При этом промышленный образец (органобентонит) значительно повышает сопротивление сдвигу, а, следовательно, вязкость системы.



а)



б)

Рисунок 4.19 – Модели течения суспензий с дисперсионной средой, представленной а) дизельной фракцией (180-350 °С); б) маслом «Титан 5IND» сразу после получения (составлено автором)

Модели течения суспензий на основе базового масла «Титан 5IND» показывают значительное повышение сопротивления сдвигу по сравнению с углеводородной основой. При этом наилучшим реагентом для модификации сапонитовой глины является ЧАС 2, так как вязкость суспензии при высоких скоростях вращения составляет свыше 70 дПа, что сравнимо с вязкостью суспензии с твердой фазой, представленной промышленным образцом органофильной глины.

Полученные суспензии были выдержаны в течение 16 часов по ГОСТ 33697-2015 [15], после чего их реологические характеристики были измерены повторно и сравнены в таблице 4.11.

Таблица 4.11 – Сравнение реологических характеристик суспензий органофильных глин в углеводородных основах (по данным автора)

Образец	Время выдерживания, ч	ДНС, дПа	СНС, дПа		Пластическая вязкость, сПз
			10 с	10 мин	
Дизельная фракция (180-350°С)					
Органобентонит «NeoInvert Bent S»	0	67,2	14,4	14,4	19,2
	16	67,2	14,4	14,4	19,2
Сапонит, модифицированный аминоксусной кислотой	0	0	4,8	7,2	33,6
	16	0	4,8	4,8	24,0
Сапонит, модифицированный ЧАС 1	0	14,4	7,2	7,2	28,8
	16	14,4	4,8	7,2	24,0
Сапонит, модифицированный ЧАС 2	0	4,8	7,2	7,2	48,0
	16	4,8	7,2	7,2	43,2
Масло «Титан 5IND»					
Органобентонит «NeoInvert Bent S»	0	19,2	9,6	9,6	33,6
	16	19,2	9,6	9,6	33,6
Сапонит, модифицированный аминоксусной кислотой	0	0	4,8	4,8	24,0
	16	0	4,8	4,8	19,2
Сапонит, модифицированный ЧАС 1	0	19,2	4,8	4,8	19,2
	16	19,2	4,8	4,8	19,2
Сапонит, модифицированный ЧАС 2	0	28,8	4,8	4,8	24,0
	16	28,8	4,8	4,8	24,0

Данные таблицы показывают, что при выдерживании приготовленных суспензий (масло «Титан 5IND») в течение 16 часов не изменяются свойства образцов промышленного образца органофильной глины и полученных образцов сапонитовой глины, модифицированной ЧАС. Следовательно, полученные суспензии соответствуют ГОСТ.

4.3 Выводы по главе 4

1. В настоящей главе сапонитовая глина рассмотрена в качестве сырья для получения органофильной глины. В качестве модифицирующих агентов на основании литературных данных были использованы азотсодержащие органические соединения: аминоксусная кислота, цетилпиридиний бромистый (ЧАС 1), деметилдидециламмония хлорид (ЧАС 2). В ходе исследований сравнивались два способа модификации глины: сухой способ и способ «пасты». На основании определения смачиваемости образцов органомодифицированной глины дизельной фракцией (180-350 °С) и маслом «Титан 5IND» по методу Вашбурна. Также выявлено, что

наиболее рационально применять для модификации способ «пасты» при соотношении модификатор-глина 2:5 и времени контакта 45-60 минут.

2. Рентгеноструктурный анализ показал незначительные изменения в межплоскостном расстоянии минерала сапонита, что свидетельствует о незначительном воздействии на структуру минерала и отсутствии интеркаляции молекул модификаторов в межслоевое пространство минерала.

3. Распределение кислотно-основных центров по поверхности исходного сапонитового глинопорошка и модифицированных образцов указывает на блокировку Льюисовских кислотных центров за счет адсорбции азотсодержащих органических веществ, поверхность глинистых частиц становится более энергетически однородной.

4. Результаты термогравиметрического анализа свидетельствуют о гидрофобности полученных образцов вне зависимости от способа их получения и применяемого реагента-модификатора.

5. Инфракрасные спектры образцов органомодифицированной сапонитовой глины указывают на наличие азота и CН_2 -групп, входящих в состав азотсодержащих органических соединений. Кроме того, для образца, модифицированного аминокислотой, идентифицируется характерная карбоксильная функциональная группа, а для образца, модифицированного цетилпиридиний бромистым (ЧАС1), обнаруживается полоса поглощения, соответствующая наличию циклического соединения.

6. Для полученных образцов органомодифицированной глины наряду с исходным сапонитом характерно наличие мезопор. Установлено, что модификация сапонитовой глины азотсодержащими органическими соединениями приводит к снижению площади поверхности и объема пор, что соответствует результатам СЭМ-снимков, выраженным уплотнением тонкослойной структуры сапонита.

7. Реологические модели, построенные для суспензий образцов сапонитовой глины, модифицированной способом «пасты» показали, что органомодифицированные образцы не изменяют вязкости дизельной фракции (180-350 °С), но повышают вязкость масла «Титан 5IND». При этом наиболее эффективным реагентом для повышения вязкости буровых растворов на углеводородной основе можно считать сапонитовую глину, модифицированную ЧАС 2, так как её вязкость суспензии в масле «Титан 5IND» сравнима с вязкостью суспензии промышленного образца органотфильной глины «NeoInvert Bent S» марки 1 в масле «Титан 5IND».

ГЛАВА 5 ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ САПОНИТОВОГО ШЛАМА С ПОЛУЧЕНИЕМ ОРГАНОМОДИФИЦИРОВАННОЙ САПОНИТОВОЙ ГЛИНЫ

Ломоносовское месторождение находится в 100 км от города Архангельск, инфраструктура региона развита слабо – сообщение между ГОКом и городом осуществляется по грунтовой дороге. Участок хвостового хозяйства Ломоносовского ГОК находится на территории водосборного бассейна ручья Безымянный. Ёмкости, образующие чаши хвостохранилища, оборудованы с помощью намывных дамб. В ходе технологического процесса обогащения алмазонасной руды шлам, образованный в результате смешивания вмещающей породы с водой, поступает по пульпопроводу с обогатительной фабрики в емкости хвостохранилища. При этом ограждающие дамбы образованы теми же вмещающими породами, представленными главным образом минералом сапонитом. Сапонитовый сгущенный осадок имеет достаточно низкую плотность. Низкие прочностные свойства ограждающих дамб обуславливают необходимость периодического расширения площади хвостохранилища и увеличивает риск загрязнения близлежащих почв и водных объектов. На сегодняшний день разрабатываются только две кимберлитовые трубки месторождения (Архангельская, им. Карпинского-1) из шести разведанных (Архангельская, им. Карпинского-1, им. Карпинского-2, Пионерская, Поморская, им. Ломоносова). Это говорит о перспективах развития алмазодобычи, а, следовательно, увеличения производственных мощностей обогатительной фабрики, которые повлекут за собой увеличение объемов сапонитового шлама. Известно, что площадь хвостохранилища периодически приходится увеличивать даже при условии, что разработка новых кимберлитовых трубок еще не начата. Поэтому предприятие занимается разработкой наиболее эффективного способа утилизации шлама обогащения алмазонасной руды с целью сокращения зоны участка хвостового хозяйства и получения товарных продуктов, которые позволят привлечь дополнительную прибыль. Создание технологии комплексной переработки сапонитового шлама является первоочередной задачей для АО «Севералмаз». В главе 4 рассмотрена технологическая схема, которая в данный момент тестируется на Ломоносовском ГОКе, а также обозначены некоторые её недостатки. В данной главе предложена технологическая схема комплексной переработки сапонитового шлама, которая позволит получить более широкую линейку товарных продуктов на основе сапонитовой глины.

5.1 Технологическая схема комплексной переработки шлама обогащения кимберлитовой руды с получением сапонитового глинопорошка

Действующая на данный момент опытно-промышленная установка по переработке сапонитового шлама предполагает получение кека высокой влажности, который является сырьем

для получения в качестве товарного продукта минерального сапонитсодержащего порошка, используемого в качестве пуццолановой добавки в бетонные смеси.

Однако рассматриваемый в данной работе путь использования сапонитового глинопорошка в качестве структурообразующего агента для буровых растворов становится не возможен ввиду использования полиакриламидного флокулянта на стадии осаждения сапонитового шлама, а также отсутствия стадии разделения шлама на глиносодержащую суспензию и песок. Поэтому предлагается применение технологической схемы, представленной на рисунке 5.1.

Согласно технологической схеме рисунка 5.1 исходная сапонитовая суспензия извлекается из чаши хвостохранилища (1) погружным насосом (2) (глубина отбора не более 1 м), подаётся центробежным насосом (3) на батарею гидроциклонов (4), где осуществляется разделение водно-глинистой суспензии и песка. Далее глинистая основа поступает на фильтр-пресс (или декантерную центрифугу) (5), частично обезвоженная глина подаётся на ленточный конвейер с автоматической регулировкой температуры (6), измельчение производится в валковой дробилке (или шаровой мельнице) (7), фасовка осуществляется на установке типа «биг-бэг» (8), вода после фильтр-пресса (5) поступает на пескомойку (9). Песок после пескомойки (9) поступает на ленточный конвейер с автоматической регулировкой температуры (6) и далее на расфасовочную установку типа «биг-бэг» (8). Рассматриваемая технология предполагает подачу дополнительных объемов воды для нужд обогатительной фабрики (11) с отстойника карьерной воды ПНС-1 (10). При этом не исключается вариант, предполагающий сброс воды, полученной в ходе сепарации в гидроциклонах, в приёмочный колодец обогатительной фабрики (11) и возвращение части объемов воды на стадию промывки песка (9).

Основные преимущества данной технологической схемы заключаются в отсутствии дополнительного применения химических реагентов для осаждения сапонитового шлама, а также стадии разделения глинистого материала и песка, что позволит получить сапонитовый глинопорошок. Полученный таким образом материал не только подлежит применению в качестве пуццолановой добавки к бетонам, но и является перспективным в качестве структурообразующего агента буровых растворов, а также в качестве сырья для получения органомодифицированной сапонитовой глины.

5.1.1 Расчет материального баланса производства сапонитового глинопорошка

Расчет материального баланса для технологии комплексной переработки сапонитсодержащего шлама с получением сапонитового глинопорошка осуществлялся, исходя из производительности перерабатываемого шлама 300 м³/ч.

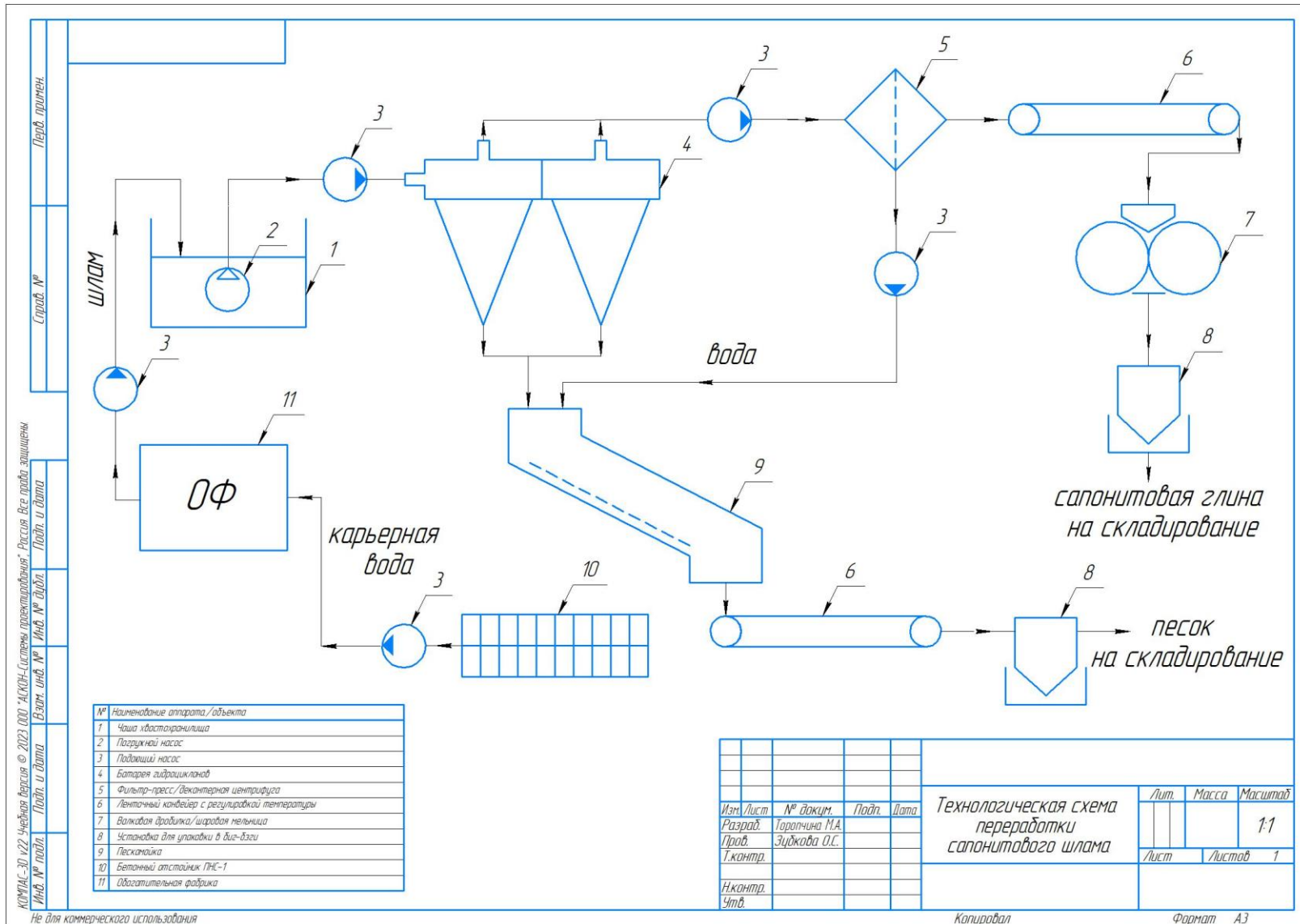


Рисунок 5.1 – Технологическая схема комплексной переработки шлама обогащения алмазоносной руды с получением сапонитового глинопорошка [25]

Промышленный сапонитсодержащий шлам, отобранный на участке хвостового хозяйства Ломоносовского ГОКа (приложение Д), содержал сапонитовую глину, концентрация которой составляла 16 г/л. Рабочий режим технологического узла был принят 300 м³/ч.

Таким образом, расчет общего материального баланса производился по следующим данным:

$V_{\text{ш}} = 300 \text{ м}^3/\text{ч}$ – объемный расход шлама

$C_{\text{г}} = 16 \text{ г/л}$ (16 кг/м³) – содержание глины в шламе (измеренное)

$\rho_{\text{ш}} = 1018 \text{ кг/м}^3$ – плотность глинистого шлама (измеренное)

$C_{\text{п}} = 1,278 \text{ кг/м}^3$ – содержание песка в шламе (измеренное)

В таблице 5.1 представлен общий материальный баланс узла переработки с шлама обогащения алмазоносной руды с получением сапонитового глинопорошка.

Таблица 5.1 – Материальный баланс технологии переработки сапонитсодержащего шлама (по данным автора)

Приход		Расход	
Материал	Производительность, т/ч	Материал	Производительность, т/ч
Сапонитовый шлам	305,4	Сапонитовый глинопорошок	4,8
		Мелкодисперсный песок	0,4
		Вода	300,2
Итого:	305,4	Итого:	305,4

5.1.2 Характеристика сапонитового глинопорошка в качестве товарного продукта

Реализация любого производимого на предприятии товарного продукта предполагает наличие технической документации, описывающей его физические и технические характеристики, методы их контроля, безопасность применения, параметры производства, условия хранения и транспортировки продукта, обеспечивающие сохранность заданных свойств [16].

Для сертификации товарных продуктов необходимо наличие государственного стандарта (ГОСТ), технических условий (ТУ). ГОСТ содержит общие характеристики определенного типа продукции. ТУ разрабатывается в случае отсутствия ГОСТ на новый вид продукции, либо в случае необходимости уточнения описанных в ГОСТе характеристик на продукцию конкретного производителя. В 2018 году АО «Севералмаз» были разработаны ТУ на комплексное минеральное удобрение Сапонит [52]. При реализации на предприятии предлагаемой технологической схемы переработки шлама кимберлитовой руды с получением сапонитового глинопорошка, который в дальнейшем может быть представлен на рынке нефтегазового сервиса

как структурообразующий агент буровых растворов, потребуется разработка технических условий на данный вид продукции. Разработка технических условий на сапонитовый глинопорошок должна производиться на основе ГОСТ Р 56946-2016 «Материалы буровых растворов» [17], а также с применением существующих технических условий на бентонитовые глинопорошки для буровых растворов [54].

В таблице 5.2 приведены основные показатели для полученного сапонитового глинопорошка в сравнении с бентонитовым глинопорошком марки ПМБМ.

Таблица 5.2 – Основные технические характеристики глинопорошков (по данным автора)

Наименование показателя	ГОСТ Р 56946-2016	Бентонит ПМБМ	Сапонит
Выход глинистого раствора вязкостью 20 мПа·с, м ³ /т	Более 12	17	10
Массовая доля влаги, %	-	8-9	5-6
Остаток на сите №0071, %	Не более 4	2	0,2
Статическая фильтрация, см ³ /30 мин	Не более 15	15	22

Часть показателей сапонитового глинопорошка не соответствует требованиям ГОСТ Р 56946-2016, следовательно, необходима разработка технических условий на продукт, а также линейки марок сапонитовых глинопорошков, модифицированных полимерами (например, рассмотренной в главе 3 ПАЦ), с улучшенными по сравнению с исходным глинопорошком свойствами.

Оценка экологических и токсикологических рисков полученного продукта проводилась в соответствии с ГОСТ 32419-2013 на основании известных данных без проведения дополнительных испытаний.

Сапонитовый глинопорошок, представляющий собой твердое порошкообразное вещество, на основе имеющихся данных предположительно обладает следующими видами опасности:

а) опасность для организма человека:

- химическая продукция, вызывающая раздражение дыхательных путей;
- химическая продукция, вызывающая раздражение кожи;
- химическая продукция, вызывающая раздражение глаз.

б) опасность для окружающей среды:

- химическая продукция, обладающая хронической токсичностью для водной среды.

Данные, указывающие на то, что сапонитовый глинопорошок обладает опасностью, обусловленной его физико-химическими свойствами, отсутствуют.

1. Классификация опасности продукции по воздействию на организм человека.

Согласно критериям классификации опасности, представленным в таблице 19 ГОСТ 32419-2013, сапонитовый глинопорошок относится к химической продукции, вызывающей раздражение:

- при вдыхании, так как при ингаляционном воздействии пылевых частиц может вызывать механическое раздражение слизистых оболочек дыхательных путей, что проявляется в виде кашля, першения в горле и затруднения дыхания;

- при контакте с кожей, так как мелкодисперсные частицы глины могут вызывать механическое раздражение кожных покровов, особенно при длительном контакте и наличии микротравм;

- при попадании в глаза, так как твердые частицы могут вызывать механическое повреждение слизистой оболочки глаз, покраснение и слезотечение.

2. Классификация опасности продукции по воздействию на окружающую среду.

Согласно критериям классификации опасности, представленным в таблице 27 ГОСТ 32419-2013, сапонитовый глинопорошок относится к химической продукции, обладающей хронической токсичностью для водной среды, класса опасности 4, так как не растворимо в воде и не способно к быстрому разложению в водной среде, что обусловлено природой вещества - является природным алюмосиликатным минералом с низкой химической активностью и биодоступностью.

3. Результаты классификации.

Сапонитовый глинопорошок относится к следующим видам и классам опасности:

- химическая продукция, вызывающая раздражение дыхательных путей;
- химическая продукция, вызывающая раздражение кожи;
- химическая продукция, вызывающая раздражение глаз;
- химическая продукция, обладающая хронической токсичностью для водной среды, 4 класса.

Рекомендуемые меры предосторожности:

При работе с продукцией использовать средства индивидуальной защиты органов дыхания (респираторы), защитные очки и перчатки. Обеспечить эффективную вентиляцию рабочих помещений. Избегать образования пылевоздушных смесей. При попадании в окружающую среду собрать механическим способом и утилизировать в соответствии с местными нормативами.

5.1.3 Расчет массы сапонитового глинопорошка для получения бурового раствора на водной основе

Расчет потребного количества сапонитового глинопорошка для получения бурового раствора производился с учётом удельного веса сапонита, равного $\rho_{сп} = 2,1 \text{ г/см}^3$ и влажностью $n = 10\%$ для приготовления 100 м^3 бурового раствора с удельным весом $\rho_{бр} = 1,15 \text{ г/см}^3$.

В таблице 5.3 приведены исходные данные и геолого-технические условия бурения проектной скважины, для которых производился расчет технологических параметров процесса [48]:

Таблица 5.3 – Конструкция скважины (по данным автора)

Направление	$h_H = 80 \text{ м}$	$d_H = 0,394 \text{ м}$	$K_{кав} = 1,5$
Кондуктор	$h_K = 430 \text{ м}$	$d_K = 0,295 \text{ м}$	$K_{кав} = 1,4$
Эксплуатационная колонна	$h_{э.к.} = 2280 \text{ м}$	$d_{э.к.} = 0,216 \text{ м}$	$K_{кав} = 1,2$

$\rho_{п} = 2,6 \text{ г/см}^3$ – плотность разбуриваемой породы;

$\rho_{ш} = 1,5 \text{ г/см}^3$ – плотность шлама (смесь выбуренной породы и раствора);

$\rho_{в} = 1,0 \text{ г/см}^3$ – плотность воды;

$\varepsilon = 80 \%$ - степень очистки бурового раствора.

В таблице 5.4 приведены результаты экономического расчёта, определяющего затраты на приготовление бурового раствора, в котором в качестве основного компонента используется сапонитовый глинопорошок.

Таблица 5.4 – Затраты сапонитового глинопорошка на бурение скважины с заданными параметрами (по данным автора)

Показатель	Единица измерения	Величина
Масса сапонита, необходимая для получения 1 м^3 бурового раствора	т/м^3	0,34
Масса сапонита, необходимая для получения 100 м^3 бурового раствора	т	34,43
Расход воды на приготовление 1 м^3 бурового раствора	$\frac{\text{т}}{\text{м}^3}$ ($\frac{\text{м}^3}{\text{м}^3}$)	0,86
Расход воды на приготовление 100 м^3 бурового раствора	т (м^3)	86,36
Необходимое количество бурового раствора для бурения под направление	м^3	14,62
Необходимое количество бурового раствора для бурения под кондуктор	м^3	41,13
Необходимое количество бурового раствора для бурения эксплуатационной скважины	м^3	100,21
Максимальный объем скважины	м^3	155,95
Необходимое количество бурового раствора для бурения	м^3	586,39

Затраты на буровой раствор на основе бентонитовой глины, при плотности бентонита $\rho_{гл} = 2,7 \text{ г/см}^3$ и влажности $n = 10 \%$, при тех же условиях бурения составит $486,5 \text{ м}^3$.

5.1.4 Расчет экономической эффективности применения сапонитового глинопорошка в качестве структурообразующего агента буровых растворов на водной основе

На основе произведенных расчетов проведено экономическое обоснование целесообразности реализации бурового раствора на водной основе с применением сапонитового глинопорошка. В таблице 5.5 представлена сравнительная стоимость бентонитового и сапонитового глинопорошков для пробуривания в заданных условиях.

Таблица 5.5 – Состав и текущие цены на реагенты, необходимые при бурении под направление с применением бурового раствора на основе сапонитового и бентонитового глинопорошка (по данным автора)

Наименование	Расход, т/м ³	Цена, руб/ кг	Стоимость глинопорошка на 1м ³ , руб.	Стоимость компонентов бурового раствора в заданных условиях, руб.	Примечание
Бентонитовый глинопорошок ПБМБ	0,27	24,1	6 507,00	3 165 655,50	Стоимость по прайсу компании «Адамант»: https://adamant-prm.com/product/bentonit-pbmb/
Сапонитовый глинопорошок	0,34	9,0	3 060,00	1 794 384,00	Стоимость по прайсу Сапонитовая мука Сапокорм для КРС по цене 5500 грн в Киевская обл., г. Киев – ООО «Природные минералы» (agrovektor.com)

Таким образом, замена традиционно применяемого бурового раствора на основе бентонита на буровой раствор на сапонитовой основе позволит получить экономию в размере **1 371 271,50 руб.** из расчёта на скважину глубиной 2280 м.

Конечные цены сапонитового глинопорошка для покупателей будут определяться индивидуальными условиями заключаемых договоров, при этом конечная цена будет зависеть от дальности «плеча доставки» и объёмов поставок.

5.2 Технологическая схема получения органофильной сапонитовой глины из сапонитового глинопорошка

Полученный по вышеописанной схеме (рисунок 5.1) сапонитовый глинопорошок может быть использован в качестве сырья для органофильной сапонитовой глины, которую предлагается реализовывать в качестве компонента буровых растворов на углеводородной основе.

В ходе проведенных экспериментальных исследований было выявлено, что наиболее подходящим реагентом для модификации сапонитовой глины с целью придания ей органифильных свойств является диметилдидециламмония хлорид (ЧАС 2). При этом более высокую эффективность на этапе лабораторных исследований показал способ «пасты». На основании полученных данных была разработана принципиальная технологическая схема получения органифильной сапонитовой глины из сапонитового глинопорошка, представленная на рисунке 5.2.

Согласно схеме рисунка 5.2 в емкости для подготовки раствора модификатора (1) предварительно готовится водный раствор диметилдидециламмония хлорида, который с помощью подающего насоса (2) дозируется в смеситель Вернера (шнековый смеситель периодического действия или смеситель с Z-образными лопастями) (4). Параллельно с этим из бункера (3) в смеситель (4) поступает сапонитовый глинопорошок так, что массовое соотношение глинопорошка и раствора составляет 1:1. После получения вязко-пластичной массы она поступает на ленточный конвейер с автоматической регулировкой температуры (5), где подвергается сушке и транспортируется на валковую дробилку (или шаровую мельницу) (6) для измельчения. Конечной стадией описываемого процесса является упаковка готового продукта в биг-бэги на специальной установке (7).

Полученная таким образом органифильная сапонитовая глина может быть реализована как товарный продукт в нефтегазовом сервисе, а именно, в качестве реологической добавки к буровым растворам на углеводородной основе, согласно проведенным лабораторным исследованиям. Кроме того, данный продукт является перспективным для исследований в области применения его в качестве компонентов при производстве нанокompозитных материалов, смазочных масел, сухих строительных смесей и сорбентов для очистки воды от загрязнений органическими веществами.

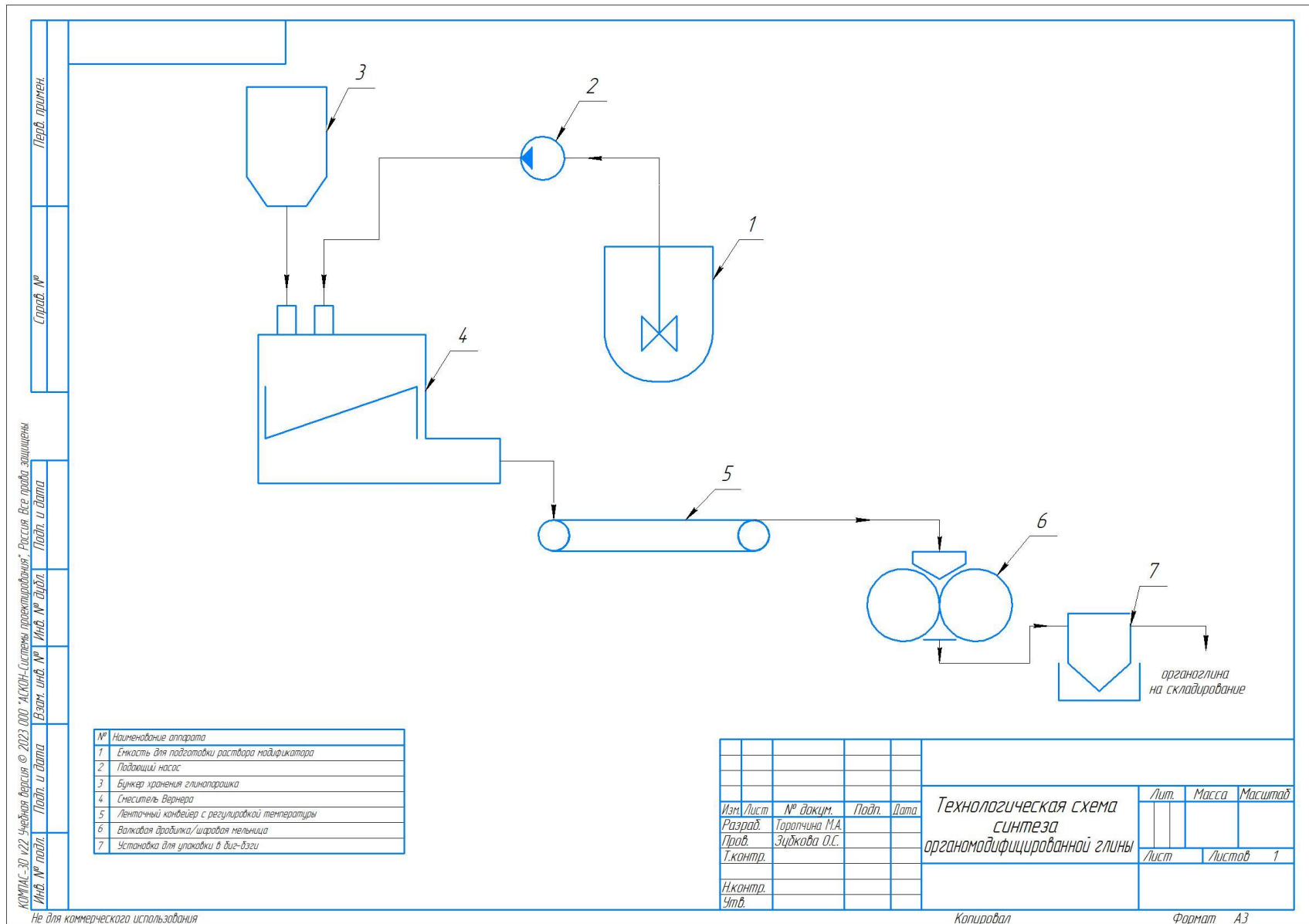


Рисунок 5.2 – Технологическая схема получения органофильной сапонитовой глины из сапонитового глинопорошка (составлено автором)

5.2.1 Расчет материального баланса производства органофильной сапонитовой глины

Расчет материального баланса для технологии производства органофильной сапонитовой глины осуществлялся, исходя из производительности технологического узла производства сапонитового глинопорошка при условии, что весь произведенный глинопорошок подвергается дальнейшему переделу. Производительность установки по исходному сапонитовому глинопорошку принята равной 4,8 т/ч. Расчет общего материального баланса производился по следующим данным:

$W_r = 4,8$ т/ч – массовый расход сапонитового глинопорошка

$W_r : W_b = 1:1$ – соотношение масс глинопорошка и воды (определено экспериментально)

$W_r : W_m = 5:2$ – соотношение масс глинопорошка и модификатора (определено экспериментально)

Результат расчета общего материального баланса процесса получения органофильной сапонитовой глины представлен в таблице 5.6.

Таблица 5.6 – Материальный баланс получения органофильной сапонитовой глины (по данным автора)

Приход		Расход	
Материал	Производительность, т/ч	Материал	Производительность, т/ч
Сапонитовый Глинопорошок	4,80	Органофильная сапонитовая глина	6,72
Вода	4,80	Вода	4,80
Модификатор	1,92		
Итого:	11,52	Итого:	11,52

5.2.2 Характеристика органофильной сапонитовой глины в качестве товарного продукта

Органофильная сапонитовая глина может оказаться перспективным материалом для различных отраслей экономики, в частности в нефтегазовом сервисе в качестве реологической добавки для буровых растворов на углеводородной основе. Технические условия на органофицированную сапонитовую глину должны разрабатываться с учетом требований ГОСТ Р 59456-2021 «Глины органофильные и гидрофильные наноструктурированные» [18], а также в технических условиях на органобентонитовые глинопорошки для буровых растворов ТУ 20.59.59-396-14023401-2023 [53].

Образцы органофильной глины, полученные при способом «пасты» при соотношении реагентов 2:5, были оценены согласно ГОСТ Р 59456-2021 [18], измеряемые показатели приведены в таблице 5.7.

Таблица 5.7 – Оценка полученных органофильных глин по ГОСТ Р 59456-2021 (по данным автора)

Наименование показателя	Норма по ГОСТ Р 59456-2021	Реагент-модификатор		
		Аминоуксусная кислота	ЧАС 1	ЧАС 2
Насыпная плотность, г/см ³	0,40-0,55	0,4	0,5	0,5
Потери массы при прокаливании, %	35-50	40	35	35
Коэффициент седиментации в ксилоле	0,9-1,0	0,7	0,8	0,9
Пластическая вязкость суспензии в ксилоле с массовой долей 6%, не менее, МПа·с	4	2	4	5
Динамическая вязкость суспензии в ксилоле с массовой долей 6%, не менее, МПа·с	13	11	13	15
Предел текучести (ДНС) суспензии в ксилоле с массовой долей 6%, не менее, Па	3	2	5	7
Массовая доля влаги, %	0,5-4,0	0,5	0	0
Размеры частиц, не более, мм	0,075	0,071	0,071	0,071
Остаток на ситах 0,063 мм, не более, %	5,0	3,0	3,0	3,0

Как видно из таблицы только сапонитовая глина, модифицированная ЧАС 2, соответствует ГОСТ по всем определенным показателям.

Необходима разработка технических условий на сапонитовую глину, модифицированную диметилдидециламмония хлоридом, а также поиск других реагентов для модификации сапонитовой глины и создание новых марок продукции.

Оценка экологических и токсикологических рисков использования органофильной сапонитовой глины проводилась в соответствии с ГОСТ 32419-2013 на основании известных данных о составляющих полученного продукта.

Сапонитовая глина, модифицированная диалкилдиметиламмония хлоридом, представляющая собой твердое порошкообразное вещество, на основе имеющихся данных обладает следующими видами опасности:

а) опасность для организма человека:

- химическая продукция, вызывающая раздражение дыхательных путей;
- химическая продукция, вызывающая раздражение кожи;
- химическая продукция, вызывающая серьезные повреждения/раздражение глаз.

б) опасность для окружающей среды:

- химическая продукция, обладающая острой токсичностью для водной среды;
- химическая продукция, обладающая хронической токсичностью для водной среды.

Данные, указывающие на то, что продукция обладает опасностью, обусловленной ее физико-химическими свойствами (взрывоопасность, легковоспламеняемость, окисляющая способность), отсутствуют.

2 Классификация опасности продукции по воздействию на организм человека.

Согласно критериям классификации опасности, представленным в таблице 19 ГОСТ 32419-2013, продукция относится к:

- химической продукции, вызывающей раздражение дыхательных путей, так как при ингаляционном воздействии пыли может вызывать раздражение слизистых оболочек дыхательных путей, кашель и затруднение дыхания;
- химической продукции, вызывающей раздражение кожи, так как при продолжительном контакте может вызывать покраснение, зуд и раздражение кожных покровов;
- химической продукции, вызывающей серьезное раздражение глаз, так как при попадании может вызывать покраснение, слезотечение и временное повреждение глаз.

3 Классификация опасности продукции по воздействию на окружающую среду.

Согласно критериям классификации опасности, представленным в таблице 27 ГОСТ 32419-2013, продукция относится к:

- химической продукции, обладающей острой токсичностью для водной среды, категория 1, так как значение EC50 для дафний составляет менее 1 мг/л в течение 48 часов;
- химической продукции, обладающей хронической токсичностью для водной среды, категория 1, так как значение NOEC для водных организмов составляет менее 0,1 мг/л, а продукция обладает низкой биоразлагаемостью и способна к долговременному негативному воздействию на водные экосистемы.

4 Результаты классификации.

Сапонитовая глина, модифицированная диалкилдиметиламмония хлоридом, относится к следующим видам и классам опасности:

- химическая продукция, вызывающая раздражение дыхательных путей;
- химическая продукция, вызывающая раздражение кожи;
- химическая продукция, вызывающая серьезное раздражение глаз;
- химическая продукция, обладающая острой токсичностью для водной среды, категория 1;
- химическая продукция, обладающей хронической токсичностью для водной среды, категория 1.

Меры предосторожности:

При работе использовать средства индивидуальной защиты (респиратор, защитные очки, перчатки). Избегать попадания в окружающую среду. Обеспечить герметичность оборудования при хранении и транспортировке.

5.2.3 Расчет массы органоглины для получения бурового раствора на углеводородной основе

Для буровых растворов на углеводородной основе характерно содержание 1-2% массовых органоглины вне зависимости от ее плотности, так как в органической суспензии в отличие от водной не происходит набухания глины, а функция органоглины наряду с другими утяжелителями состоит в повышении плотности раствора и, как следствие, его вязкости.

Потребный объем бурового раствора плотностью $\rho_{бр} = 1,15 \text{ г/см}^3$ на углеводородной основе был рассчитан для конструктивных характеристик скважины, представленных в таблице 5.8 [48].

Таблица 5.8 – Конструкция скважины (по данным автора)

Эксплуатационная колонна	$h_э = 1526 \text{ м}$	$d_э = 0,152 \text{ м}$	$K_{кав} = 1,00$
Открытый ствол	$h_{ос} = 1729 \text{ м}$	$d_{ос} = 0,146 \text{ м}$	$K_{кав} = 1,05$

$\varphi_{пот} = 1 \text{ м}^3/\text{м}^3$ – коэффициент потерь

$\varphi_{разб} = 0 \text{ м}^3/\text{м}^3$ – коэффициент разбавления

Результаты расчета потребного объема бурового раствора на углеводородной основе представлены в таблице 5.9.

Таблица 5.9 – Потребный объем раствора на углеводородной основе на бурение скважины с заданными параметрами (по данным автора)

Показатель	Единица измерения	Величина
Объем эксплуатационного участка скважины	м^3	28
Объем участка открытого ствола скважины	м^3	4
Объем скважины по окончании бурения	м^3	32
Минимальный объем на поверхности	м^3	70
Объем раствора в циркуляции по окончании бурения интервала	м^3	102
Фильтрация в проницаемые пласты	м^3	1
Потери на системе очистки	м^3	4
Потери на разбавление	м^3	0
Технологические потери	м^3	3
Общие потери раствора	м^3	8
Необходимый объем бурового раствора для бурения интервала	м^3	110

Масса потребного объема раствора определяется по (15):

$$M = V_n \cdot \rho_{бр} \quad (15)$$

где V_n – потребный объем бурового раствора, м^3

$$M = 110 \text{ м}^3 \cdot 1,15 \text{ г/см}^3 \cdot 1000 \text{ кг/м}^3 = 126500 \text{ кг} = 126,5 \text{ т}$$

Если принять максимальное содержание органоглины в буровом растворе равным 2%, то её масса составит (16):

$$m_{ог} = 0,02 \cdot M \quad (16)$$

$$m_{ог} = 0,02 \cdot 126,5m = 2,53m$$

Масса органоглины, необходимая для подготовки 110 м³ раствора на бурение скважины с заданными параметрами составляет 2,53 т.

5.2.4 Расчет экономической эффективности применения органофильной сапонитовой глины в качестве реологической добавки для буровых растворов на углеводородной основе

Полученные данные расчета позволяют сравнить экономические затраты на применение органобентонитовых глинопорошков и получаемого сапонитового глинопорошка для получения бурового раствора на углеводородной основе, необходимого для бурения скважины в обозначенных условиях. В таблице 5.10 представлена сравнительная стоимость бентонитового и сапонитового глинопорошков для бурения в заданных условиях.

Таблица 5.10 – Текущие цены на органофильные глинопорошки (по данным автора)

Наименование	Расход, т	Цена, руб/ кг	Стоимость компонентов бурового раствора для заданных условий, руб.	Примечание
Органофильная глина для РУО	2,53	200,0	506 000	Стоимость по прайсу компании ООО «БУРХИМ»: http://burhim.ru/
Органофильная сапонитовая глина:	2,53	259,0	196 290	-
Сапонитовая глина	1,81	9,0	16 290	Стоимость по прайсу Сапонитовая мука Сапокорм для КРС по цене 5500 грн в Киевская обл., г. Киев – ООО «Природные минералы» (agrovektor.com)
Диметилдицил аммония хлорид	0,72	250,0	180 000	Стоимость по коммерческому предложению компании «Снабио» https://snabio.ru/

Из расчета следует, что замена традиционно органобентонита на органофильную сапонитовую глину позволит получить экономию в размере **309 710 руб.** из расчёта на скважину глубиной 1729 м. Конечная цена органофильной сапонитовой глины будет зависеть от дальности

«плеча доставки» и объёмов поставок, а также от затрат на производство, так как расчет приведен по стоимости сырья.

5.3 Выводы по главе 5

1. Разработана технологическая схема комплексной переработки шлама обогащения алмазоносной руды с получением сапонитового глинопорошка и песка в качестве товарной продукции. Технологическая схема включает в себя следующие основные стадии: разделение шлама на водно-сапонитовую суспензию и песчаную фракцию, сгущение сапонитовой суспензии до кека, сушка сапонитового кека, измельчение и упаковка сапонитового глинопорошка. При этом сапонитовый глинопорошок остается перспективным материалом как в качестве готового к реализации товарного продукта, так и в качестве сырья для дальнейшего технологического передела.

2. В результате технико-экономического анализа был рассчитан общий материальный баланс технологии получения сапонитового глинопорошка. Сравнительный расчет применения бентонитового и сапонитового глинопорошков в качестве структурообразующих агентов бурового раствора на водной основе для бурения в одинаковых геолого-технических условиях показал, что выгода от применения сапонитового глинопорошка составляет 1 371 271 рублей.

3. Разработана технологическая схема получения органофильной сапонитовой глины из сапонитового глинопорошка, включающая такие стадии, как подготовка раствора модификатора, получение вязко-пластичной глинистой массы, её сушка и измельчение, упаковка товарного продукта. Получаемую органофильную сапонитовую глину предлагается использовать в качестве структурообразующего агента буровых растворов на углеводородной основе. При этом данный материал остается перспективным для других отраслей производства, например, создание нанокompозитных материалов и др.

4. Проведен расчет общего материального баланса технологической схемы получения органофильной сапонитовой глины. Технико-экономический анализ показал, что выгода от использования органофильной сапонитовой глины для получения бурового раствора на углеводородной основе по сравнению с использованием органобентонита составит 309 710 рублей; расчет проведен исходя из стоимости реагентов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе предложено новое технологическое решение по утилизации шлама обогащения кимберлитовой руды с получением сапонитового глинопорошка, предлагаемого в качестве реагента для буровых растворов на водной основе. Описана модификация сапонитовой глины четвертичными аммониевыми солями для получения высокорентабельного продукта – реологической добавки в буровые растворы на углеводородной основе.

Полученные результаты диссертационного исследования позволяют сделать следующие выводы и рекомендации:

1. На основании результатов экспериментальных исследований установлена кристаллохимическая формула сапонитовой глины Ломоносовского месторождения $\{4\text{H}_2\text{O}[(\text{Na}, \text{Mg}, \text{K})_{0,94}\text{Ca}_{0,17}]_{1,11}\}(\text{Mg}_{1,82}\text{Fe}^{3+}_{0,35}\text{Al}_{0,42})_3[\text{Al}_{0,58}\text{Si}_{3,42}]_4(\text{O}_{9,55}\text{OH}_{2,45})_{12}$. Поверхность частиц сапонитовой глины представлена преимущественно кислотными центрами Льюиса, образованными за счет незавершенных координационных связей.

2. Разработана технологическая схема комплексной переработки шлама обогащения алмазоносной руды с получением в качестве товарного продукта сапонитового глинопорошка с содержанием сапонита свыше 90%. Преимущество данной схемы по сравнению с разработанными ранее другими авторами состоит в том, что сапонитовый глинопорошок может использоваться как сырье для широкого ряда товарных продуктов, в том числе органофильной сапонитовой глины.

3. Сапонитовый глинопорошок в комбинации с полианионной целлюлозой (ПАЦ) позволяет получить седиментационно устойчивую суспензию с низкой водоотдачей (7–9 см³/30 мин), что указывает на перспективность использования ПАЦ для повышения вязкости буровых растворов на водной основе. Реологическая модель такой суспензии соответствует модели течения Гершеля-Балкли.

4. Разработан способ получения органофильной сапонитовой глины посредством модификации азотсодержащими органическими соединениями. Установлено, что наиболее эффективным модифицирующим агентом является диалкилдиметиламмония хлорид (ЧАС 2). Для модификации необходимо применять способ «пасты» при соотношении модификатор-глина 2:5 и времени контакта 45-60 минут. Предложена технологическая схема получения органофильной сапонитовой глины на основе сапонитового глинопорошка.

5. Изменение распределения кислотно-основных центров по поверхности сапонитовых частиц после модификации четвертичными аммониевыми солями свидетельствует о блокировке кислотных центров Льюиса катионами реагентов-модификаторов. Вязкость суспензии органофильной сапонитовой глины в масле «Титан 5IND» сравнима с вязкостью суспензии

органофильной глины «NeoInvert Bent S» в масле «Титан 5IND». Модели течения полученных суспензий отвечают модели течения Бингама.

6. Произведен технико-экономический расчет затрат предприятия на технологическое оборудование при реализации предлагаемых схем. Показана экономическая эффективность применения сапонитового глинопорошка в приготовлении буровых растворов для заданных геолого-технических условий бурения.

Переработка сапонитового шлама с получением в качестве товарного продукта органофильной сапонитовой глины имеет высокие коммерческие и экологические перспективы. Благодаря низкой стоимости сырья, продукт обладает огромным ценовым преимуществом при высоких эксплуатационных характеристиках. Дальнейшие исследования по получению органофильной сапонитовой глины могут иметь практическое применение не только для нефтегазового сервиса, но также и для строительной отрасли (производство сухих строительных смесей и лакокрасочных материалов), водоочистки (производство сорбентов).

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

АО – акционерное общество;

ОФ – обогатительная фабрика;

ГОК – горно-обогатительный комбинат;

УХХ – участок хвостового хозяйства;

XRD – рентгеновская дифракция;

DTA-TGA (ДТА) – дифференциальный термический анализ;

ИК – инфракрасный;

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия;

ЧАС – четвертичная аммониевая соль;

ЧАС 1 – четвертичная аммониевая соль 1 – цетилпиридиний бромистый;

ЧАС 2 – четвертичная аммониевая соль 2 – диметилдециламмония хлорид;

ПАА – полиакриламид;

ПАЦ – полианионная целлюлоза;

РФА – рентгенофлуоресцентный анализ;

ПНД Ф – природоохранные нормативные документы федеративные;

СанПиН – Санитарно-эпидемиологические правила и нормативы;

ПДК – предельно допустимые концентрации;

Å - Åнгстрем, $1\text{Å}=0,1\text{ нм}$;

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Алванян, К.А. Закономерности изменения физико-химических свойств бентонитовой глины, обработанной высоким давлением: диссертация кандидата геолого-минералогических наук: 25.00.08 / К.А. Алванян. – Пермь, 2021. – 105 с.
2. Алексеев, А.И. Очистка карьерных вод ПАО «Севералмаз» от дисперсных частиц глинистого минерала сапонита методом сгущения / А.И. Алексеев, О.С. Зубкова, А.С. Полянский // Вестник Санкт-Петербургского технологического института (технический университет). – 2020. – Т. 55. – С. 22–27. – DOI:10.36807/1998-9849-2020-55-81-22-27.
3. Алексеев, А.И. Усовершенствование технологии обогащения сапонитовой руды в процессе добычи алмазов / А.И. Алексеев, О.С. Зубкова, А.С. Полянский // Известия вузов. Северо-Кавказский регион. Технические науки. – 2020. – Т. 1. – С. 74–80. – DOI:10.17213/1560-3644-2020-1-74-80.
4. Анюхина, А.В. Преобразование адсорбционных свойств бентонитовых глин путем комплексного техногенного воздействия / А.В. Анюхина, В.В. Середин, А.А. Миронова // Вестник Пермского университета. Геология. – 2021. – Т. 20, № 4. – С. 326–333. – DOI:10.17072/psu.geol.20.4.326.
5. Анюхина, А.В. Влияние термической обработки глин на их адсорбцию по красителю метиленовый голубой / А.В. Анюхина, В.В. Середин, А.В. Андрианов, Т.Ю. Хлуденева // Недропользование. – 2021. – Т. 21, № 2. – С. 52–57. – DOI:10.15593/2712-8008/2021.2.1.
6. Анюхина, А.В. Закономерности изменения адсорбционных свойств глин при техногенном воздействии: диссертация кандидата геолого-минералогических наук: 25.00.08 / А.В. Анюхина. – Пермь, 2022. – 118 с.
7. Артыкова, Д.М.-К. Влияние органоглины на реологические и механические свойства полимера / Д.М.-К. Артыкова, К.Б. Мусабеков, В.Г. Куличихин // 30-й симпозиум по реологии : сборник тезисов докладов. – Москва, 2021. – С. 31–32.
8. Ахмадеев, Р.Г. Химия промывочных и тампонажных жидкостей / Р.Г. Ахмадеев, В.С. Данюшевский. – Москва : Недра, 1981. – 152 с.
9. Бахарев, С.А. Очистка оборотной воды алмазодобывающего предприятия в хвостохранилище акустическим способом / С.А. Бахарев // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2015. – № 10. – С. 68–79.
10. Бортников, С.В. Изучение активации щелочноземельного бентонита карбонатом натрия / С.В. Бортников, Г.А. Горенкова // Вестник Хакасского государственного университета им. Н.Ф. Катанова. – 2012. – № 1. – С. 14–17.

11. Булатов, А.И. Буровые промывочные и тампонажные растворы : учебное пособие для вузов / А.И. Булатов, П.П. Макаренко, Ю.М. Проселков. – Москва : Недра, 1999. – 424 с. : ISBN 5-247-03812-6.
12. Булах, А.Г. Структура, изоморфизм, формулы, классификация минералов / А.Г. Булах, А.А. Золотарев, В.Г. Кривовичев. – Санкт-Петербург : Издательство Санкт-Петербургского университета, 2014. – 133 с. : ISBN 978-5-288-05549-2
13. Вержак, В.В. Сапонит из месторождения алмазов им. М.В. Ломоносова / В.В. Вержак, В.Н. Аполлонов, В.К. Гаранин, К.В. Гаранин, Г.П. Кудрявцева, В.Г. Шлыков // Записки Горного института. – 2003. – № 3. – С. 64–73.
14. Герасин, В.А. Получение полимер-алюмосиликатных нанокомпозитов с низкомолекулярными и олигомерными модификаторами методом одностадийного смешения в расплаве / В.А. Герасин, М.А. Гусева, П.Д. Комаров, В.В. Куренков, М.Е. Миняев, И.Э. Нифантьев // Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 2020. – Т. 62, № 6. – С. 420–429. – DOI:10.31857/S2308112020050077.
15. ГОСТ 33697-2015. Растворы буровые на углеводородной основе. Контроль параметров в промышленных условиях : межгосударственный стандарт : издание официальное : введен впервые : дата введения 2016–07–01. – Москва : Стандартиформ, 2015. – 32 с.
16. ГОСТ Р 1.3-2018. Технические условия на продукцию. Общие требования к содержанию, оформлению, обозначению и обновлению : национальный стандарт Российской Федерации : издание официальное : утвержден и введен в действие Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 29 ноября 2018 г. № 1054-ст : введен впервые : дата введения 2019–02–01. – Москва : Стандартиформ, 2018. – 28 с.
17. ГОСТ Р 56946-2016. Материалы для буровых растворов. Технические условия и испытания : национальный стандарт Российской Федерации : издание официальное : утвержден и введен в действие Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 30 августа 2016 г. № 977-ст : введен впервые : дата введения 2017–04–01. – Москва : Стандартиформ, 2016. – 45 с.
18. ГОСТ Р 59456-2021. Глины органотфильные и гидрофильные наноструктурированные. Технические требования и методы испытаний : национальный стандарт Российской Федерации : издание официальное : утвержден и введен в действие Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 27 сентября 2021 г. № 966-ст : введен впервые : дата введения 2021–12–01. – Москва : Российский институт стандартизации, 2021. – 38 с.
19. Ергожин, Е.Е. Органоминеральные сорбенты и полифункциональные системы на основе природного алюмосиликатного и угольно-минерального сырья / Е.Е. Ергожин, А.М. Акимбаева. – Алматы : Print-S, 2007. – 375 с. : ISBN 9985-877-00-9

20. Зубкова, О.С. Комплексная переработка сапонитовых руд с добавкой щелочного алюмосиликатного сырья: диссертация кандидата технических наук: 05.17.01 / О.С. Зубкова. – Санкт-Петербург, 2020. – 131 с.

21. Зубкова, О.С. Влияние содосульфатной смеси на физико-химические свойства сапонитовой суспензии / О.С. Зубкова, **М.А. Торопчина** // Вестник Воронежского государственного университета инженерных технологий. – 2022. – Т. 84, № 4 (94). – С. 178–184. DOI: 10.20914/2310-1202-2022-4-178-184

22. Зубкова, О.С. Комплексный подход к решению проблемы утилизации шлама обогащения кимберлитовой руды / О.С. Зубкова, **М.А. Торопчина** // Безопасность, защита и охрана окружающей природной среды: фундаментальные и прикладные исследования : Сборник докладов Всероссийской научной конференции, Белгород, 23–27 октября 2023 года. – Белгород : Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова, 2023. – С. 226–230.

23. Зубкова, О.С. Исследования сорбционных способностей сапонитового глинистого минерала по отношению к ионам Cu^{2+} / О.С. Зубкова, **М.А. Торопчина**, К.А. Панкратьева // Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Технические науки. – 2023. – № 1 (217). – С. 49–56. – DOI:10.17213/1560-3644-2023-1-49-56.

24. Зубкова, О.С. Разработка состава и исследование свойств сорбента на основе сапонита / О.С. Зубкова, И.Н. Пягай, К.А. Панкратьева, **М.А. Торопчина** // Записки Горного института. – 2023. – Т. 259. – С. 21–29. – DOI:10.31897/PMI.2023.1.

25. Зубкова, О.С. Комплексная переработка сапонитового шлама с получением глинопорошка / О.С. Зубкова, **М.А. Торопчина**, К.А. Панкратьева // Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Технические науки. – 2024. – № 1 (221). – С. 76–82. – DOI:10.17213/1560-3644-2024-1-76-82.

26. Зубкова, О.С. Кислотное выщелачивание магния из сапонитовой глины / О.С. Зубкова, **М.А. Торопчина**, К.А. Панкратьева // Обогащение руд. – 2025. – № 2. – С. 45–50. – DOI:10.17580/or.2025.02.07.

27. Кидалов, Н.А. Влияние химических добавок на свойства бентонитовых суспензий для песчано-глинистых смесей / Н.А. Кидалов, А.С. Князева, Т.Ю. Безбабнова, В.В. Смирнова // Известия Волгоградского государственного технического университета. – 2016. – № 9 (188). – С. 131–134.

28. Кидалов, Н.А. Исследование способов активации глин и их влияние на свойства формовочных смесей / Н.А. Кидалов, Н.И. Габельченко, А.С. Адамова, А.П. Шелохин, Д.И. Попов // Известия Волгоградского государственного технического университета. – 2019. – № 7 (230). – С. 41–45.

29. Малов, А.И. Модель месторождения алмазов им. М.В. Ломоносова как системы «вода–порода»: формы миграции, насыщенность подземных вод относительно породообразующих и рудных минералов, экологическая оценка качества вод / А.И. Малов, Е.С. Сидкина, Б.Н. Рыженко // *Геохимия*. – 2017. – № 12. – С. 1128–1140. – DOI:10.7868/S0016752517090035.
30. Миненко, В.Г. Обоснование и разработка электрохимического метода извлечения сапонита из оборотных вод / В.Г. Миненко // *Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых*. – 2014. – № 3. – С. 180–186.
31. Монтаев, С.А. Технология получения органоминеральной добавки на основе смешанно-слоистых глин для повышения устойчивости отделочных смесей / С.А. Монтаев, В.И. Логанина, Н.Б. Адилова, Н.Б. Шакешев, К.А. Нариков // *Новости науки Казахстана*. – 2020. – № 4 (126). – С. 161–174.
32. Мосталыгина, Л.В. Кислотная активация бентонитовой глины / Л.В. Мосталыгина, Е.А. Чернова, О.И. Бухтояров // *Вестник Южно-Уральского государственного университета*. Серия: Химия. – 2012. – № 24 (283). – С. 57–61.
33. Мошняков, М.Г. Реология и исследование текучести глин российских месторождений для производства керамики / М.Г. Мошняков, Т.А. Орлова // *Вестник Самарского государственного университета*. Серия технические науки. – 2016. – № 4 (52). – С. 147–157.
34. Невзоров, А.Л. Модификация песка суспензией сапонитовой глины – одним из отходов алмазодобывающей промышленности / А.Л. Невзоров, Ю.В. Саенко, А.М. Ширанов // *Construction and Geotechnics*. – 2022. – Т. 13, № 4. – С. 103–115. – DOI:10.15593/2224-9826/2022.4.08.
35. Неделькин, В.И. Физико-химические основы получения материалов с заданными свойствами : учебно-методическое пособие / В.И. Неделькин. – Москва : МАДИ, 2021. – 76 с.
36. Облицов, А.Ю. Утилизация отходов обогащения алмазоносной руды месторождения имени М.В. Ломоносова: диссертация кандидата технических наук: 25.00.36 / А.Ю. Облицов. – Санкт-Петербург, 2012. – 161 с.
37. Облицов, А.Ю. Перспективные направления утилизации отходов обогащения алмазоносной породы месторождения имени М.В. Ломоносова / А.Ю. Облицов, В.А. Рогалев // *Записки Горного института*. – 2012. – Т. 195. – С. 163–167.
38. StatNano : официальный сайт статистических данных о науке и технологиях. – URL: <https://statnano.com/> (дата обращения: 03.09.2024). – Текст : электронный.
39. Пальчикова, Л.С. Разработка технологии получения высококачественных глинопорошков для бурения на базе глин российских месторождений: диссертация кандидата технических наук: 05.15.10 / Л.С. Пальчикова. – Краснодар, 2000. – 137 с.

40. Патент № 2256685 Российская Федерация, МПК С09К 7/00 (2006.01). Способ получения глинопорошка для буровых растворов : № 2003130384/03 : заявлено 14.10.2003 : опубликовано 20.07.2005 / С.А. Рябоконт, Л.С. Пальчикова, Н.С. Голубков, О.Н. Сенник, Н.Н. Петрова ; заявитель ОАО «НПО «Бурение». – 5 с.

41. Патент № 2818698 Российская Федерация, МПК С01В 25/34 (2006.01), С01В 25/45(2006.01), С22В 7/00(2006.01), СПК С01В 25/34 (2024.01); С01В 25/45 (2024.01); С22В 7/006 (2024.01). Способ получения магний-аммонийного фосфата из сапонитового шлама. Заявка № 2023123961 : заявл. 18.09.2023 : опубл. 03.05.2024 ; О.С. Зубкова, **М.А. Торопчина**, Е.А. Волошук; заявитель/патентообладатель федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II». - 13 с.

42. Патент на изобретение №2837427 Российская Федерация, МПК С01В 33/44 (2006.01), С09С 1/42 (2006.01), С09С 3/10 (2006.01), СПК С01В 33/44 (2025.01); С09С 1/42 (2025.01); С09С 3/10 (2025.01). Способ получения органомфильной сапонитовой глины. Заявка № 2024118181 : заявл. 01.07.2024 : опубл. 31.03.2025; О.С. Зубкова, **М.А. Торопчина**; заявитель/патентообладатель федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II». - 6 с.

43. Патент на изобретение №2802778 Российская Федерация, МПК С04В 33/132 (2006.01), СПК С04В 33/132 (2023.05). Способ получения глинопорошка и песка из сапонитового шлама. Заявка № 2023101611: заявл. 26.01.2023: опубл. 01.09.2023; В.Н. Кучин, О.С. Зубкова, **М.А. Торопчина**; заявитель/патентообладатель федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II». – 9 с. : ил.

44. Рязанова, А.С. Способность смектитовой компоненты бентонитовой глины к интеркаляции глицина / А.С. Рязанова // Вестник Пермского университета. Геология. – 2020. – Т. 19, № 1. – С. 44–49. – DOI:10.17072/psu.geol.19.1.44.

45. Саркисян, С.Г. Глинистые минералы и проблемы нефтегазовой геологии / С.Г. Саркисян, Д.Д. Котельников. – 2-е изд., перераб. и доп. – Москва : Недра, 1980. – 232 с.

46. Середин, В.В. Изменение сил адгезии монтмориллонитовой и каолиновой глин, обработанных стрессовым давлением / В.В. Середин, И.В. Лунегов, М.В. Федоров, Н.А. Медведева // Engineering Geology World. – 2019. – Т. 14, № 2. – С. 44–59. – DOI:10.25296/1993-5056-2019-14-2-44-59.

47. Смирнов, В.А. Аминокислоты и полипептиды : учебное пособие : часть 1 / В.А. Смирнов, Ю.Н. Климочкин. – Самара : Самарский государственный технический университет, 2007. – 110 с. : ISBN 978-5-7964-1057-4

48. Соловьев, Н.В. Практическое руководство для курсового проектирования по дисциплине «Буровые промывочные и тампонажные растворы» / Н.В. Соловьев, А.А. Анненков, Е.Н. Соловьев. – Москва : РГГУ им. С. Орджоникидзе, 2009. – 87 с.

49. **Торопчина, М.А.** Сапонитовая глина как новый сырьевой источник для получения буровых растворов / **М.А. Торопчина** // Рациональное использование природных ресурсов и переработка техногенного сырья: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, химия и биотехнология : Материалы Международной научной конференции, Алушта–Белгород, 30 мая – 03 июня 2022 года. – Белгород : Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова, 2022. – С. 362–366.

50. **Торопчина, М.А.** Применение сапонитовой глины для получения бурового раствора / **М.А. Торопчина, О.С. Зубкова** // Актуальные проблемы недропользования : Тезисы докладов XVIII Международного форума-конкурса студентов и молодых ученых, Санкт-Петербург, 15–21 мая 2022 года. – Санкт-Петербург : Санкт-Петербургский горный университет, 2022. – Т. 1. – С. 302–304.

51. **Торопчина, М.А.** Перспективы использования сапонитовой глины как структурообразующего агента в буровых растворах / **М.А. Торопчина, В.Н. Кучин** // Технологические решения строительства скважин на месторождениях со сложными геолого-технологическими условиями их : Материалы Международной научно-практической конференции, Тюмень, 15 февраля 2023 года. – Тюмень : Тюменский индустриальный университет, 2023. – С. 93–96.

52. ТУ 20.15.79-001-26043171-2018. Удобрение минеральное комплексного действия «Сапонит» : технические условия : утверждены и введены в действие АО «Севералмаз» : дата введения 2018–07–01. – Москва : АО «Севералмаз», 2018. – 22 с.

53. ТУ 20.59.59-396-14023401-2023. Органофильный бентонит NeoInvert Bent S : технические условия : утверждены и введены в действие ООО «Химпром» : дата введения 2023–03–01. – Москва : ООО «Химпром», 2023. – 19 с.

54. ТУ 39-0147001-105-93. Глинопорошки для буровых растворов : технические условия : дата введения 1994–01–01. – Москва, 1993. – 27 с.

55. Филиппович, Е.Н. Влияние растворимых натриевых солей на структурообразование глинистых частиц сырья Шеланговского и Ключищенского месторождений / Е.Н. Филиппович, А.И. Хацринов, А.В. Скворцов, А.З. Сулейманова, Л.И. Зарипова // Строительные материалы. – 2018. – № 6. – С. 32–37.

56. Чантурия, В.А. Теоретическое и экспериментальное обоснование методов получения вторичных продуктов из сапонитсодержащих техногенных вод / В.А. Чантурия, В.Г. Миненко // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. – 2023. – № 6. – С. 91–104. – DOI:10.15372/FTPRPI20230609.
57. Чантурия, В.А. Сорбция редкоземельных элементов на модифицированном сапоните / В.А. Чантурия, В.Г. Миненко, А.Л. Самусев, Г.А. Кожевников, Е.В. Копорулина // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. – 2024. – № 3. – С. 145–154. – DOI:10.15372/FTPRPI20240315.
58. Чантурия, В.А. Сорбция золота на модифицированном сапоните / В.А. Чантурия, В.Г. Миненко, А.Л. Самусев // Записки Горного института. – 2025. – Т. 276, № 2. – С. 49–57.
59. Ahmad, I. Influence of metal-oxide-supported bentonites on the pyrolysis behavior of polypropylene and high-density polyethylene / I. Ahmad, M.I. Khan, H. Khan, M. Ishaq, R. Tariq, K. Gul, W. Ahmad // Journal of Applied Polymer Science. – 2015. – Vol. 132, No. 1. – P. 41221. – DOI:10.1002/app.41221.
60. Aizenshtadt, A.M. Study of the potential use of tailings from Severalmaz JSC for the production of mineral additives to cement binders / A.M. Aizenshtadt, M.V. Morozova, M.A. Frolova, A.M. Tyurin // Obogashchenie Rud. – 2024. – No. 3. – P. 42–48. – DOI:10.17580/or.2024.03.07.
61. Alexeev, A. Improving the technology of enrichment of saponite ore in the process of diamond mining / A. Alexeev // University News. North-Caucasian Region. Technical Sciences Series. – 2020. – Vol. 1. – P. 74–80. – DOI:10.17213/1560-3644-2020-1-74-80.
62. Aragaw, T.A. Removal of water hardness using zeolite synthesized from Ethiopian kaolin by hydrothermal method / T.A. Aragaw, A.A. Ayalew // Water Practice and Technology. – 2019. – Vol. 14, No. 1. – P. 145–159. – DOI:10.2166/wpt.2018.116.
63. Baki, V.A. The impact of mechanochemical activation on the physicochemical properties and pozzolanic reactivity of kaolinite, muscovite and montmorillonite / V.A. Baki, X. Ke, A. Heath, J. Calabria-Holley, C. Terzi, M. Sirin // Cement and Concrete Research. – 2022. – Vol. 162. – P. 106962. – DOI:10.1016/j.cemconres.2022.106962.
64. Bardziński, P.J. On the impact of intermolecular interactions between the quaternary ammonium ions on interlayer spacing of quat-intercalated montmorillonite: a molecular mechanics and ab-initio study / P.J. Bardziński // Applied Clay Science. – 2014. – Vol. 95. – P. 323–339. – DOI:10.1016/j.clay.2014.04.035.
65. Boussen, S. The rheological, mineralogical and chemical characteristic of the original and the Na₂CO₃-activated Tunisian swelling clay (Aleg Formation) and their utilization as drilling mud / S. Boussen, D. Sghaier, F. Chaabani, B. Jamoussi, S. B. Messaoud, A. Bennour // Applied Clay Science. – 2015. – Vol. 118. – P. 344–353. – DOI:10.1016/j.clay.2015.10.017.

66. Caglar, B. Covalent grafting of pyridine-2-methanol into kaolinite layers / B. Caglar, Ç. Çırak, A. Tabak, B. Afsin, E. Eren // *Journal of Molecular Structure*. – 2013. – Vol. 1032. – P. 12–22. – DOI:10.1016/j.molstruc.2012.08.004.
67. Cardoso, M.A.F. Development of organoclays for use in oil-based drilling fluids / M.A.F. Cardoso, H.S. Ferreira, I.A. Da Silva, H.C. Ferreira, G.A. Neves // *Materials Science Forum*. – 2012. – Vol. 727–728. – P. 1557–1562. – DOI:10.4028/www.scientific.net/MSF.727-728.1557.
68. Chen, Q. Influence of interlayer species on the thermal characteristics of montmorillonite / Q. Chen, R. Zhu, L. Ma, Q. Zhou, J. Zhu, H. He // *Applied Clay Science*. – 2017. – Vol. 135. – P. 129–135. – DOI:10.1016/j.clay.2016.09.014.
69. Chouikhi, N. CO₂ adsorption of materials synthesized from clay minerals: a review / N. Chouikhi, J.A. Cecilia, E. Vilarrasa-García, S. Besghaier, M. Chlendi, F.I. Franco Duro, E. Rodriguez Castellon, M. Bagane // *Minerals*. – 2019. – Vol. 9, No. 9. – P. 514. – DOI:10.3390/min9090514.
70. Christidis, G.E. Industrial minerals: significance and important characteristics / G.E. Christidis // *Advances in the characterization of industrial minerals* / ed. by G. Ferraris, G.E. Christidis. – European Mineralogical Union, 2010. – P. 1–12. – DOI:10.1180/EMU-notes.9.1.
71. Chukanov, N.V. Infrared spectra of mineral species: extended library / N.V. Chukanov. – Dordrecht : Springer Netherlands, 2014. – DOI:10.1007/978-94-007-7128-4.
72. De Stefanis, A. Catalytic pyrolysis of polyethylene: a comparison between pillared and restructured clays / A. De Stefanis, P. Cafarelli, F. Gallese, E. Borsella, A. Nana, G. Perez // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. – 2013. – Vol. 104. – P. 479–484. – DOI:10.1016/j.jaap.2013.05.023.
73. Dmitrenko, Yu.A. Estimation of saponite sorptive properties with regard to fluoride ions / Yu.A. Dmitrenko, A.V. Mamchenko, N.I. Shpilevaya // *Journal of Water Chemistry and Technology*. – 2012. – Vol. 34, No. 6. – P. 271–276. – DOI:10.3103/S1063455X12060045.
74. Elordi, G. Polyethylene cracking on a spent FCC catalyst in a conical spouted bed / G. Elordi, M. Olazar, P. Castaño, M. Artetxe, J. Bilbao // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2012. – Vol. 51, No. 43. – P. 14008–14017. – DOI:10.1021/ie3018274.
75. Erawati, E. Kinetic study on the pyrolysis of low-density polyethylene (LDPE) waste using kaolin as catalyst / E. Erawati, Hamid, D. Martenda // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. – 2020. – Vol. 778, No. 1. – P. 012071. – DOI:10.1088/1757-899X/778/1/012071.
76. Finck, N. Structural iron in smectites with different charge locations / N. Finck, M. L. Schlegel, K. Dardenne, C. Adam, S. Kraft, A. Bauer, J.-L. Robert // *Physics and Chemistry of Minerals*. – 2019. – Vol. 46, No. 7. – P. 639–661. – DOI:10.1007/s00269-019-01028-y.
77. Fu, M. Investigation on the co-modification process of montmorillonite by anionic and cationic surfactants / M. Fu, Z. Zhang, L. Wu, G. Zhuang, S. Zhang, J. Yuan, L. Liao // *Applied Clay Science*. – 2016. – Vol. 132–133. – P. 694–701. – DOI:10.1016/j.clay.2016.08.025.

78. Galamba, J. Development of cellulose-based polymeric structures using dual functional ionic liquids / J. Galamba, V.D. Alves, N. Jordão, L.A. Neves // *RSC Advances*. – 2021. – Vol. 11, No. 62. – P. 39278–39286. – DOI:10.1039/D1RA03204F.

79. García-Romero, E. On the structural formula of smectites: a review and new data on the influence of exchangeable cations / E. García-Romero, A. Lorenzo, A. García-Vicente, J. Morales, J. García-Rivas, M. Suárez // *Journal of Applied Crystallography*. – 2021. – Vol. 54, No. 1. – P. 251–262. – DOI:10.1107/S1600576720016040.

80. Gorbacheva, S.N. Rheology and tribology of ester-based greases with microcrystalline cellulose and organomodified montmorillonite / S.N. Gorbacheva, Y.M. Yarmush, S.O. Ilyin // *Tribology International*. – 2020. – Vol. 148. – P. 106318. – DOI:10.1016/j.triboint.2020.106318.

81. Guo, F. Glyphosate adsorption onto kaolinite and kaolinite–humic acid composites: experimental and molecular dynamics studies / F. Guo, M. Zhou, J. Xu, J. B. Fein, Q. Yu, Y. Wang, Q. Huang, X. Rong // *Chemosphere*. – 2021. – Vol. 263. – P. 127979. – DOI:10.1016/j.chemosphere.2020.127979.

82. Hadi, B. Effect of neat kaolin and CuO/kaolin on the yield and composition of products from pyrolysis of polystyrene waste / B. Hadi, A.M. Sokoto, M.M. Garba, A.B. Muhammad // *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*. – 2017. – Vol. 39, No. 2. – P. 148–153. – DOI:10.1080/15567036.2016.1201548.

83. Jiang, L. Enhanced adsorption of humic acid on amino-modified bentonite / L. Jiang, H. Sun, T. Peng, J. Du, L. Xia // *Clays and Clay Minerals*. – 2023. – Vol. 71, No. 1. – P. 91–105. – DOI:10.1007/s42860-023-00233-9.

84. Khandamov, A.D. Minerals that make up the montmorillonite group / A.D. Khandamov, M.R. Djumaniyazova, T.D.I. Tursunova // *Asian Journal of Chemical Sciences*. – 2022. – Vol. 11, No. 2. – P. 28–32. – DOI:10.9734/ajocs/2022/v11i219118.

85. Kodama, H. Ferrian saponite in a gabbro saprolite at Mont Mégantic, Quebec / H. Kodama // *Clays and Clay Minerals*. – 1979. – Vol. 27, No. 4. – P. 279–282.

86. Kohyama, N. Iron-rich saponite (ferrous and ferric forms) / N. Kohyama, S. Shimoda, T. Sudo // *Clays and Clay Minerals*. – 1973. – Vol. 21, No. 4. – P. 229–237. – DOI:10.1346/CCMN.1973.0210405.

87. Krupskaya, V.V. Transformation of structure and adsorption properties of montmorillonite under thermochemical treatment / V.V. Krupskaya, S.V. Zakusin, E.A. Tyupina, O.V. Dorzhieva, M.S. Chernov, Ya.V. Bychkova // *Geochemistry International*. – 2019. – Vol. 57, No. 3. – P. 314–330. – DOI:10.1134/S0016702919030066.

88. Krupskaya, V. The influence of acid modification on the structure of montmorillonites and surface properties of bentonites / V. Krupskaya, L. Novikova, E. Tyupina, P. Belousov, O. Dorzhieva,

S. Zakusin, K. Kim, F. Roessner, E. Badetti, A. Brunelli, L. Belchinskaya // *Applied Clay Science*. – 2019. – Vol. 172. – P. 1–10. – DOI:10.1016/j.clay.2019.02.001.

89. Lazaratou, C.V. The role of clays, clay minerals and clay-based materials for nitrate removal from water systems: a review / C.V. Lazaratou, D.V. Vayenas, D. Papoulis // *Applied Clay Science*. – 2020. – Vol. 185. – P. 105377. – DOI:10.1016/j.clay.2019.105377.

90. Li, J. A new type of whole oil-based drilling fluid / J. Li, P. Yang, J. Guan, Y. Sun, X. Kuang, S. Chen // *Petroleum Exploration and Development*. – 2014. – Vol. 41, No. 4. – P. 538–544. – DOI:10.1016/S1876-3804(14)60064-1.

91. Li, Q. Cation adsorption at permanently (montmorillonite) and variably (quartz) charged mineral surfaces: mechanisms and forces from subatomic scale / Q. Li, R. Li, W. Shi // *Applied Clay Science*. – 2021. – Vol. 213. – P. 106245. – DOI:10.1016/j.clay.2021.106245.

92. Ling, F. Effect of bentonite slurry on the function of foam for changing the permeability characteristics of sand under high hydraulic gradients / F. Ling, S. Wang, Q. Hu, S. Huang, Z. Feng // *Canadian Geotechnical Journal*. – 2022. – Vol. 59, No. 7. – P. 1061–1070. – DOI:10.1139/cgj-2021-0196.

93. Madejová, J. IR spectra of clay minerals / J. Madejová, W.P. Gates, S. Petit // *Developments in Clay Science*. – Elsevier, 2017. – Vol. 8. – P. 107–149. – DOI:10.1016/B978-0-08-100355-8.00005-9.

94. Manuella, F.C. Origin of saponite-rich clays in a fossil serpentinite-hosted hydrothermal system in the crustal basement of the Hyblean Plateau (Sicily, Italy) / F.C. Manuella, S. Carbone, G. Barreca // *Clays and Clay Minerals*. – 2012. – Vol. 60, No. 1. – P. 18–31. – DOI:10.1346/CCMN.2012.0600102.

95. Martín-Alfonso, J.E. Rheological and tribological approaches as a tool for the development of sustainable lubricating greases based on nano-montmorillonite and castor oil / J.E. Martín-Alfonso, M.J. Martín-Alfonso, C. Valencia, M.T. Cuberes // *Friction*. – 2021. – Vol. 9, No. 2. – P. 415–428. – DOI:10.1007/s40544-020-0407-y.

96. Matusik, J. Arsenate, orthophosphate, sulfate, and nitrate sorption equilibria and kinetics for halloysite and kaolinites with an induced positive charge / J. Matusik // *Chemical Engineering Journal*. – 2014. – Vol. 246. – P. 244–253. – DOI:10.1016/j.cej.2014.03.004.

97. Morida, K. Systematic comparison of the hydration and dehydration of Na⁺-, K⁺-, and NH₄⁺-saturated montmorillonite, nontronite, hectorite, saponite, and Fe-saponite by in situ X-ray diffraction measurements / K. Morida, K. Fukushi, H. Sakuma, K. Tamura // *Applied Clay Science*. – 2023. – Vol. 237. – P. 106898. – DOI:10.1016/j.clay.2023.106898.

98. Mostovoy, A. Reinforced epoxy composites modified with functionalized graphene oxide / A. Mostovoy, A. Shcherbakov, A. Yakovlev, S. Arzamastsev, M. Lopukhova // *Polymers*. – 2022. – Vol. 14, No. 2. – P. 338. – DOI:10.3390/polym14020338.
99. Msadok, I. Synthesis and characterization of Tunisian organoclay: application as viscosifier in oil drilling fluid / I. Msadok, N. Hamdi, M. A. Rodríguez, B. Ferrari, E. Srasra // *Chemical Engineering Research and Design*. – 2020. – Vol. 153. – P. 427–434. – DOI:10.1016/j.cherd.2019.11.010.
100. Nikolopoulou, A. Solvothermal preparation of TiO₂/saponite nanocomposites and photocatalytic activity / A. Nikolopoulou, D. Papoulis, S. Komarneni, P. Tsolis-Katagas, D. Panagiotaras, G.H. Kacandes, P. Zhang, S. Yin, T. Sato // *Applied Clay Science*. – 2009. – Vol. 46, No. 4. – P. 363–368. – DOI:10.1016/j.clay.2009.09.007.
101. Onyinyechi Clare Amaefule. Synthesis, characterization and antimicrobial evaluation of quaternary ammonium compounds from natural oils / Onyinyechi Clare Amaefule, G.O. Ojediran, C.O. Akalazi // *Open Access Research Journal of Science and Technology*. – 2024. – Vol. 11, No. 1. – P. 071–085. – DOI:10.53022/oarjst.2024.11.1.0058.
102. Pashkevich, M. Reutilization prospects of diamond clay tailings at the Lomonosov Mine, northwestern Russia / M. Pashkevich, A. Alekseenko // *Minerals*. – 2020. – Vol. 10, No. 6. – P. 517. – DOI:10.3390/min10060517.
103. Ponce, C. Spectroscopic studies of synthetic and natural saponites: a review / C. Ponce, J.T. Klopogge // *Preprints*. – 2020. – Vol. 10 – P. 29. – DOI:10.20944/preprints202011.0312.v1.
104. Quainoo, A.K. Natural amino acids as potential swelling and dispersion inhibitors for montmorillonite-rich shale formations / A.K. Quainoo, B.M. Negash, C.B. Bavoh, A. Idris // *Journal of Petroleum Science and Engineering*. – 2021. – Vol. 196. – P. 107664. – DOI:10.1016/j.petrol.2020.107664.
105. Redondo, M. Microparticles as BDMDAC (quaternary ammonium compound) carriers for water disinfection: a layer-by-layer approach without biocide release / M. Redondo, A. Pereira, C.M. Pereira, L.F. Melo // *Nanomaterials*. – 2023. – Vol. 13, No. 23. – P. 3067. – DOI:10.3390/nano13233067.
106. Sarier, N. The modification of Na-montmorillonite by salts of fatty acids: an easy intercalation process / N. Sarier, E. Onder, S. Ersoy // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2010. – Vol. 371, No. 1–3. – P. 40–49. – DOI:10.1016/j.colsurfa.2010.08.061.
107. Seliverstov, E.S. Thermocatalytic conversion of plastics into liquid fuels over clays / E.S. Seliverstov, L.V. Furda, O.E. Lebedeva // *Polymers*. – 2022. – Vol. 14, No. 10. – P. 2115. – DOI:10.3390/polym14102115.

108. Sembiring, F. Catalytic pyrolysis of waste plastic mixture / F. Sembiring, C.W. Purnomo, S. Purwono // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2018. – Vol. 316. – P. 012020. – DOI:10.1088/1757-899X/316/1/012020.

109. Silva, I.A. Modification of bentonites with nonionic surfactants for use in organic-based drilling fluids / I.A. Silva, F.K.A. Sousa, R.R. Menezes, G.A. Neves, L.N.L. Santana, H.C. Ferreira // Applied Clay Science. – 2014. – Vol. 95. – P. 371–377. – DOI:10.1016/j.clay.2014.04.021.

110. Alekseev, A.I. Purification of open pit water of PJSC «Severalmaz» from disperse particles of clayey mineral saponite by the coagulation method / A.I. Alekseev, O.S. Zubkova, A.S. Polyanskiy // Bulletin of the Saint Petersburg State Institute of Technology (Technical University). – 2020. – Vol. 55. – P. 22–27. – DOI:10.36807/1998-9849-2020-55-81-22-27.

111. Suquet, H. Swelling and structural organization of saponite / H. Suquet, C. De La Calle, H. Pezerat // Clays and Clay Minerals. – 1975. – Vol. 23, No. 1. – P. 1–9. – DOI:10.1346/CCMN.1975.0230101.

112. Tagorti, G. Alcohol-free synthesis, biological assessment, in vivo toxicological evaluation, and in silico analysis of novel silane quaternary ammonium compounds differing in structure and chain length as promising disinfectants / G. Tagorti, B. Yalçın, M. Güneş, A.Y. Burgazlı, T. Kuruca, N. Cihanoğlu, E. Akarsu, N. Kaya, R. Marcos, B. Kaya // Journal of Hazardous Materials. – 2024. – Vol. 466. – P. 133470. – DOI:10.1016/j.jhazmat.2024.133470.

113. Tchernish, R.W. Zeolites of the world / R.W. Tchernish. – Phoenix, Arizona : Geoscience Press, 1992. – 563 p. : ISBN 0-945005-07-5

114. Tole, I. Mechanochemical activation of natural clay minerals: an alternative to produce sustainable cementitious binders – review / I. Tole, K. Habermehl-Cwirzen, A. Cwirzen // Mineralogy and Petrology. – 2019. – Vol. 113, No. 4. – P. 449–462. – DOI:10.1007/s00710-019-00666-y.

115. Tuchowska, M. Organo-modified vermiculite: preparation, characterization, and sorption of arsenic compounds / M. Tuchowska, M. Wołowiec, A. Solińska, A. Kościelniak, T. Bajda // Minerals. – 2019. – Vol. 9, No. 8. – P. 483. – DOI:10.3390/min9080483.

116. Wal, K. Application of clay minerals and their derivatives in adsorption from gaseous phase / K. Wal, P. Rutkowski, W. Stawiński // Applied Clay Science. – 2021. – Vol. 215. – P. 106323. – DOI:10.1016/j.clay.2021.106323.

117. Yan, H. Effect and mechanism of cation species on the gel properties of montmorillonite / H. Yan, Z. Zhang // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2021. – Vol. 611. – P. 125824. – DOI:10.1016/j.colsurfa.2020.125824.

118. Yang, Y. Swelling pressure of montmorillonite with multiple water layers at elevated temperatures and water pressures: a molecular dynamics study / Y. Yang, R. Qiao, Y. Wang, S. Sun // Applied Clay Science. – 2021. – Vol. 201. – P. 105924. – DOI:10.1016/j.clay.2020.105924.

119. Yin, Q. Preparation and characterization of novel cationic–nonionic organo-montmorillonite / Q. Yin, Z. Zhang, S. Wu, J. Tan, K. Meng // *Materials Express*. – 2015. – Vol. 5, No. 3. – P. 180–190. – DOI:10.1166/mex.2015.1228.
120. Zhao, Y. Behavior of Cr(VI) removal from wastewater by adsorption onto HCl activated Akadama clay / Y. Zhao, W. Qi, G. Chen, M. Ji, Z. Zhang // *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. – 2015. – Vol. 50. – P. 190–197. – DOI:10.1016/j.jtice.2014.12.016.
121. Zhou, C.H. Modification, hybridization and applications of saponite: an overview / C.H. Zhou, Q. Zhou, Q.Q. Wu, S. Petit, X.C. Jiang, S.T. Xia, C.S. Li, W.H. Yu // *Applied Clay Science*. – 2019. – Vol. 168. – P. 136–154. – DOI:10.1016/j.clay.2018.11.002.
122. Zhuang, G. Comparative study on the structures and properties of organo-montmorillonite and organo-palygorskite in oil-based drilling fluids / G. Zhuang, Z. Zhang, M. Jaber, J. Gao, S. Peng // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. – 2017. – Vol. 56. – P. 248–257. – DOI:10.1016/j.jiec.2017.07.017.
123. Zhuang, G. Synergistically using layered and fibrous organoclays to enhance the rheological properties of oil-based drilling fluids / G. Zhuang, J. Gao, S. Peng, Z. Zhang // *Applied Clay Science*. – 2019. – Vol. 172. – P. 40–48. – DOI:10.1016/j.clay.2019.02.014.
124. Zhuang, G. The interaction between surfactants and montmorillonite and its influence on the properties of organo-montmorillonite in oil-based drilling fluids / G. Zhuang, Z. Zhang, S. Peng, J. Gao, F.A.R. Pereira, M. Jaber // *Clays and Clay Minerals*. – 2019. – Vol. 67, No. 3. – P. 190–208. – DOI:10.1007/s42860-019-00017-0.
125. Zhuang, G. Organoclays used as colloidal and rheological additives in oil-based drilling fluids: an overview / G. Zhuang, Z. Zhang, M. Jaber // *Applied Clay Science*. – 2019. – Vol. 177. – P. 63–81. – DOI:10.1016/j.clay.2019.05.006.
126. Zubkova, O. Complex processing of saponite waste from a diamond-mining enterprise / O. Zubkova, A. Alexeev, A. Polyanskiy, K. Karapetyan, O. Kononchuk, M. Reinmöller // *Applied Sciences*. – 2021. – Vol. 11, No. 14. – P. 6615. – DOI:10.3390/app11146615.
127. Zubkova, O.S. Potential Application of Saponite Clay for Production of Drilling Fluids / O.S. Zubkova, V.N. Kuchin, **M.A. Toropchina**, A.S. Ivkin // *International Journal of Engineering Transactions B: Applications*. – 2024. – Vol. 37, No. 11. – P. 2142–2149. – DOI:10.5829/ije.2024.37.11b.01.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Патент на изобретение № 2802778

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

**ПАТЕНТ**

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2802778

**СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ГЛИНОПОРОШКА И ПЕСКА
ИЗ САПОНитОВОГО ШЛАМА**

Патентообладатель: *Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Санкт-Петербургский горный университет" (RU)*

Авторы: *Кучин Вячеслав Николаевич (RU), Зубкова Ольга Сергеевна (RU), Торочина Мария Андреевна (RU)*

Заявка № 2023101611

Приоритет изобретения 26 января 2023 г.

Дата государственной регистрации

в Государственном реестре изобретений
Российской Федерации 01 сентября 2023 г.Срок действия исключительного права
на изобретение истекает 26 января 2043 г.

Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

Ю.С. Зубов



ПРИЛОЖЕНИЕ Б

Патент на изобретение № 2837427

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2837427

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ОРГАНОФИЛЬНОЙ
САПОНитОВОЙ ГЛИНЫ

Патентообладатель: *Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II" (RU)*

Авторы: *Зубкова Ольга Сергеевна (RU), Торончина Мария Андреевна (RU)*

Заявка № 2024118181

Приоритет изобретения 01 июля 2024 г.
Дата государственной регистрации
в Государственном реестре изобретений
Российской Федерации 31 марта 2025 г.
Срок действия исключительного права
на изобретение истекает 01 июля 2044 г.

Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

Ю.С. Зубов



ПРИЛОЖЕНИЕ В

Патент на изобретение № 2818698

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ
№ 2818698СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ МАГНИЙ-АММОНИЙНОГО
ФОСФАТА ИЗ САПОНИТОВОГО ШЛАМА

Патентообладатель: *федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II" (RU)*

Авторы: *Зубкова Ольга Сергеевна (RU), Торопчина Мария Андреевна (RU), Волощук Евгений Алексеевич (RU)*

Заявка № 2023123961

Приоритет изобретения 18 сентября 2023 г.

Дата государственной регистрации
в Государственном реестре изобретений
Российской Федерации 03 мая 2024 г.

Срок действия исключительного права
на изобретение истекает 18 сентября 2043 г.

Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

Ю.С. Зубов



ПРИЛОЖЕНИЕ Г

Акт внедрения результатов исследования в деятельность АО «НПО «ПОЛИЦЕЛЛ»



АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО «НПО «ПОЛИЦЕЛЛ»

600020, г. Владимир, ул. Линейная, дом 3,
 тел.: +7 (4922) 32-68-84, e-mail: mail@npo-polycell.ru, сайт: https://www.npo-polycell.ru/
 ИНН 3329041133, КПП 332901001, ОГРН 1063340024197, ОКПО 97457491

УТВЕРЖДАЮ



Генеральный директор

АО «НПО «ПОЛИЦЕЛЛ»

В.А. Тихонов

Дата « 12 » 20 21 г.

АКТ

о внедрении (использовании) результатов кандидатской
 диссертационной работы Торопчиной Марии Андреевны на тему
 «Комплексная переработка сапонитового шлама с получением
 органоминеральных продуктов» по научной специальности
 2.6.7 «Технология неорганических веществ»

Специальная комиссия в составе:

Председатель: Полищученко В.П. (руководитель научно-технологического центра, к.х.н.)

Члены комиссии: Яровенко О.И. (заведующая лабораторией),
 Смирнов М.Е. (ведущий технолог).

составили настоящий акт о том, что результаты диссертации на тему «Комплексная переработка сапонитового шлама с получением органоминеральных продуктов», представленной на соискание ученой степени кандидата наук, использованы в инновационной деятельности АО «НПО «Полицелл»».

Материалы и результаты работы использованы:

При разработке новой линейки реагентов для буровых растворов в виде экспериментальных данных по исследованию возможности получения органофильных глин на основе сапонитового глинопорошка.

Использование указанных результатов дает потенциальную возможность, ориентируясь на полученные результаты экспериментальных исследований, разработать дополнительный вид органофильных глин на основе сапонитовой глины.

Председатель комиссии

Руководитель научно-технического центра



В.П. Полищукенко

Члены комиссии:

Заведующая лабораторией
АО «НПО «Полицелл»»



О.И. Яровенко

Ведущий технолог
АО «НПО «Полицелл»»



М.Е. Смирнов

ПРИЛОЖЕНИЕ Д
Акт отбора пульпы



п. Светлый

20 мая 2023 г.

АКТ
Отбора проб пульпы

Комиссия в составе:

Начальник УХХ ОФ	Ю.А. Мартыненко
Мастер ЦТК	Е.А. Мелюкова
Мастер службы режима	А.В. Соколюк

составили настоящий акт в трех экземплярах о том, что 20 мая 2023 года в целях проведения научных исследований Научного центра «Проблем переработки минеральных и техногенных ресурсов» (Вход. № 50-570-23 от 12.05.2023 г.), был произведен отбор проб оборотной воды хвостохранилища Обогажительной фабрики:

Наименование пробы

- проба пульпы хвостохранилища с глубины 1 м. (в пластиковой канистре, объем пробы 10 л.) - 5 шт., емкость предварительно промыта.
- проба пульпы хвостохранилища с глубины 1,5 м. (в пластиковой канистре, объем пробы 10 л.) - 5 шт., емкость предварительно промыта.

Место отбора:

- ПК47 хвостохранилище участка хвостового хозяйства ОФ.
Комиссией произведен полный осмотр отобранных проб на предмет наличия алмазов. Видимых алмазов в приготовленных пробах не обнаружено.
Отобранные пробы направляются для исследования в адрес: Научного центра «Проблем переработки минеральных и техногенных ресурсов», 199106, г.Санкт-Петербург, 21-я линия В.О., дом 2.

Начальник УХХ ОФ		Ю.А. Мартыненко
Мастер ЦТК		Е.А. Мелюкова
Мастер службы режима		А.В. Соколюк