

УДК 541.183+541.18.053:53.096

## Модифицированные глаукониты и их сорбционные свойства\*

Г. С. КУАНЫШЕВА<sup>1</sup>, Б. Д. БАЛГЫШЕВА<sup>1</sup>, А. Б. АСИЛОВ<sup>1</sup>, Ф. Х. УРАКАЕВ<sup>2</sup><sup>1</sup>Казахский национальный университет им. аль-Фараби, проспект аль-Фараби, 71, Алматы 050040 (Казахстан)

E-mail: beikut2013@mail.ru

<sup>2</sup>Институт геологии и минералогии им. В. С. Соболева Сибирского отделения РАН, проспект Академика Коптюга, 3, Новосибирск 630090 (Россия)

### Аннотация

С использованием механической активации смеси глауконитового песка и дигидрофосфата натрия  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  при различных массовых соотношениях (1 : 1, 2 : 1, 3 : 1, 4 : 1) в планетарной мельнице получены адсорбенты на основе глауконита. Методами рентгенофазового и термического анализа исследованы свойства полученных продуктов. Определена степень сорбции в отношении ионов марганца, меди, никеля и цинка из соответствующих растворов сульфатов в интервале концентраций 60–1000 мг/л.

**Ключевые слова:** глауконит, глауконитовый песок, дигидрофосфат натрия, механическая активация, сорбенты, удобрения, микроэлементы

### ВВЕДЕНИЕ

Известно, что глинистые минералы включают различные группы алюмосиликатов, основные типы которых переходят один в другой. Глауконит (Г) – калийсодержащий водный алюмосиликат с усредненной формулой  $\text{K}_{<1}(\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Al}, \text{Mg})_{2-3}[\text{Si}_3(\text{Si}, \text{Al})\text{O}_{10}][\text{OH}]_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , минерал из группы гидрослюд подкласса слоистых силикатов непостоянного и сложного состава. Он относится к наиболее распространенному и многообразному классу минералов, которые состоят из однотипных алюмосиликатных слоев (2 : 1) [1], разделенных межслоевыми прослойками из катионов  $\text{K}^+$ , молекул воды и обменных катионов [2–5].

Известно, что глаукониты обладают хорошими сорбционными свойствами [5–10] по отношению к микроэлементам Zn, Mn, Ni, Cu,

Co(II), содержание которых в почвах Казахстана очень невелико. Благодаря этому, они перспективны для получения на их основе ценных в народном хозяйстве калийных удобрений с микроэлементами [6, 7].

Цель данной работы – исследование сорбционных свойств модифицированных глауконитов, полученных на основе широко распространенных глауконитовых песков с применением термических и механохимических (в присутствии добавки) методов.

Необходимо отметить, что влияние механической активации (МА) на структуру и физико-химические свойства глауконита до сих пор практически не исследовалось.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объекта исследования выбраны музейный образец глауконита (Институт геологии и минералогии СО РАН, Новосибирск), Каратауский глауконитовый концентрат и глауконитовый песок – отход Соко-

\* Материалы IV Международной конференции “Фундаментальные основы механохимических технологий”, 25–28 июня 2013 г., Новосибирск

ловско-Сарыбайского месторождения руд (Казахстан). Для МА применялась программируемая планетарная мономельница Pulverisette 6 (частота вращения водила  $100\text{--}600\text{ мин}^{-1}$ ) с фурнитурой из нержавеющей стали. Внутрен-

ние размеры барабана: высота 7 см, диаметр 10 см, вместимость  $500\text{ см}^3$ ; радиус шаров 0.5 см, число шаров – 109 шт. Для МА глауконитов и смесей глауконитового песка с дигидрофосфатом натрия ( $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ) в различных

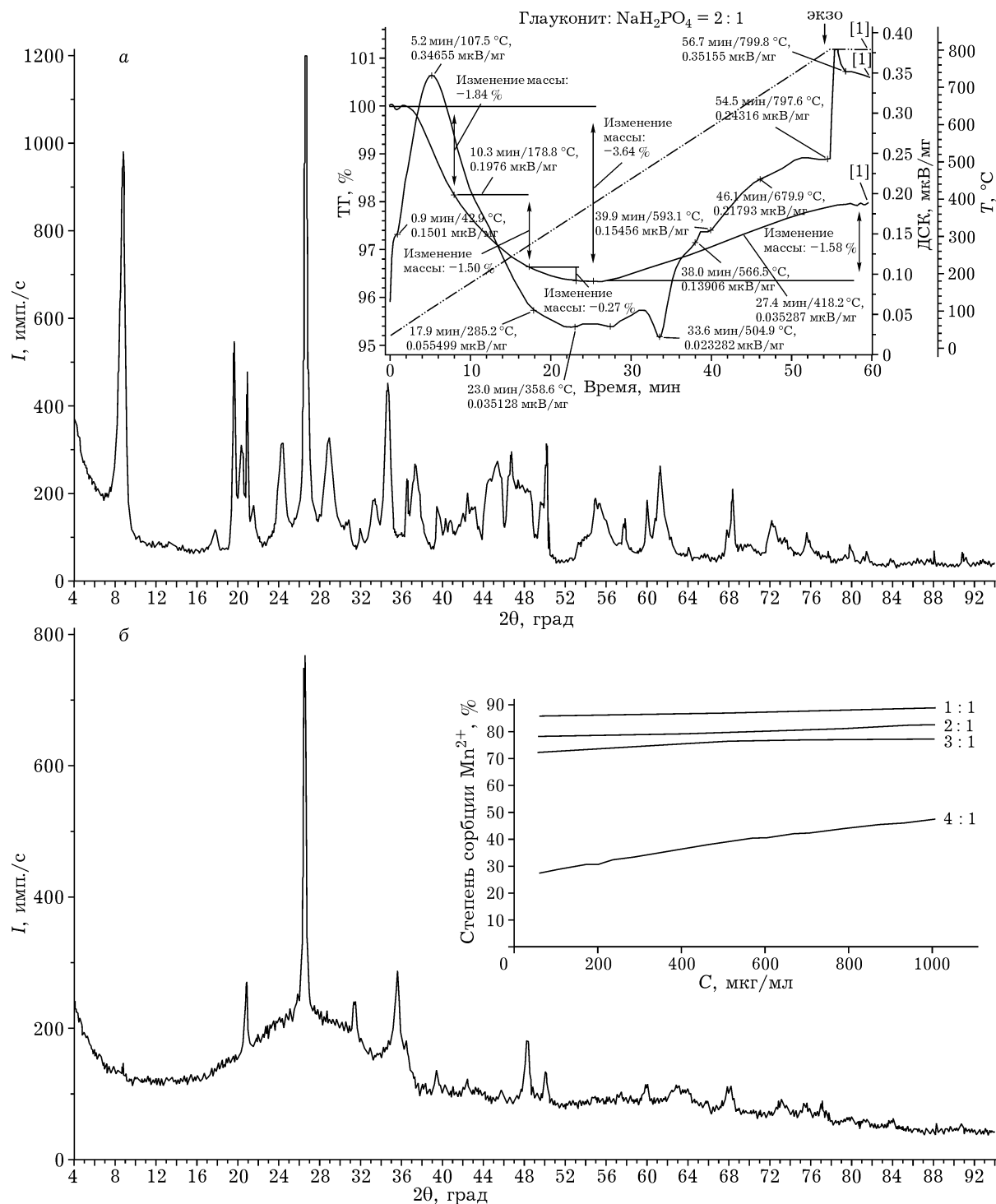


Рис. 1. Данные РФА ( $\text{CuK}_\alpha$ -излучение) для исходного (а) и механически активированного (б) музейного образца глауконита. На вставках: а – данные термического анализа для МА-смеси (2 : 1); б – зависимость степени сорбции для ионов  $\text{Mn}^{2+}$  механически активированными смесями от концентрации исходного раствора.

массовых соотношениях (1 : 1, 2 : 1, 3 : 1, 4 : 1) использовались навески массой 24 г. Выбран единый режим механической обработки для всех смесей:

- гомогенизация при  $140 \text{ мин}^{-1}$  в течение 7 мин, пауза 1 мин, реверс, три повтора, суммарное время 28 мин; вскрытие, осмотр, перешихтовка (с целью исключить спекание МА-материала на дне барабана);

- измельчение при 210, 280,  $350 \text{ мин}^{-1}$  в течение 7 мин, пауза 1 мин, реверс, один повтор; общее время 42 мин, осмотр, перешихтовка;

- измельчение + МА в условиях режима “измельчение” при  $420 \text{ мин}^{-1}$  (осмотр, перешихтовка),  $490 \text{ мин}^{-1}$  (перешихтовка),  $560 \text{ мин}^{-1}$  (завершение); Итоговое время МА составляло 112 мин.

Характеристики полученных образцов изучались стандартными методами рентгенофазового (РФА), термического (ТГ, ДСК, ДТА, атмосфера азота) и рентгенофлуоресцентного анализа, а также термическим отжигом.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 показано влияние МА музейного образца глауконита на его структурные характеристики. Данные РФА для глауконитового концентрата и песка отличаются только

повышенным содержанием в песке кварца (рис. 2, 3). Если предположить, что убыль массы образца обратно пропорциональна содержанию в нем кварца, то глауконитовый песок содержит почти в 10 раз больше кварца, нежели концентрат (убыль массы составляет 14.93 и 1.40 % соответственно, см. рис. 2, 3).

Согласно результатам дериватографического исследования всех МА-образцов (см. рис. 1, а, вставка), наблюдается рост кривой ТГ после плавного понижения, связанного с потерей адсорбционной, кристаллизационной и конституционной воды. Это указывает на взаимодействие образцов с азотом. Увеличение массы образца определяется исходным соотношением глауконитового песка и  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  в смеси. Максимальная адсорбция азота характерна для МА-образца смеси в соотношении 1 : 1 с наибольшим содержанием  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ : максимальная убыль массы составляет 3.59 %, дальнейшее ее увеличение – 2.78 %. Для образцов глауконитового концентрата (см. рис. 2) и песка (см. рис. 3) без добавки кислой соли подобное явление не наблюдалось. Таким образом, добавка  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  существенно влияет на сорбционные свойства образцов.

Из данных рис. 2 следует, что тепловые эффекты на ДСК проявляются при  $450^\circ\text{C}$

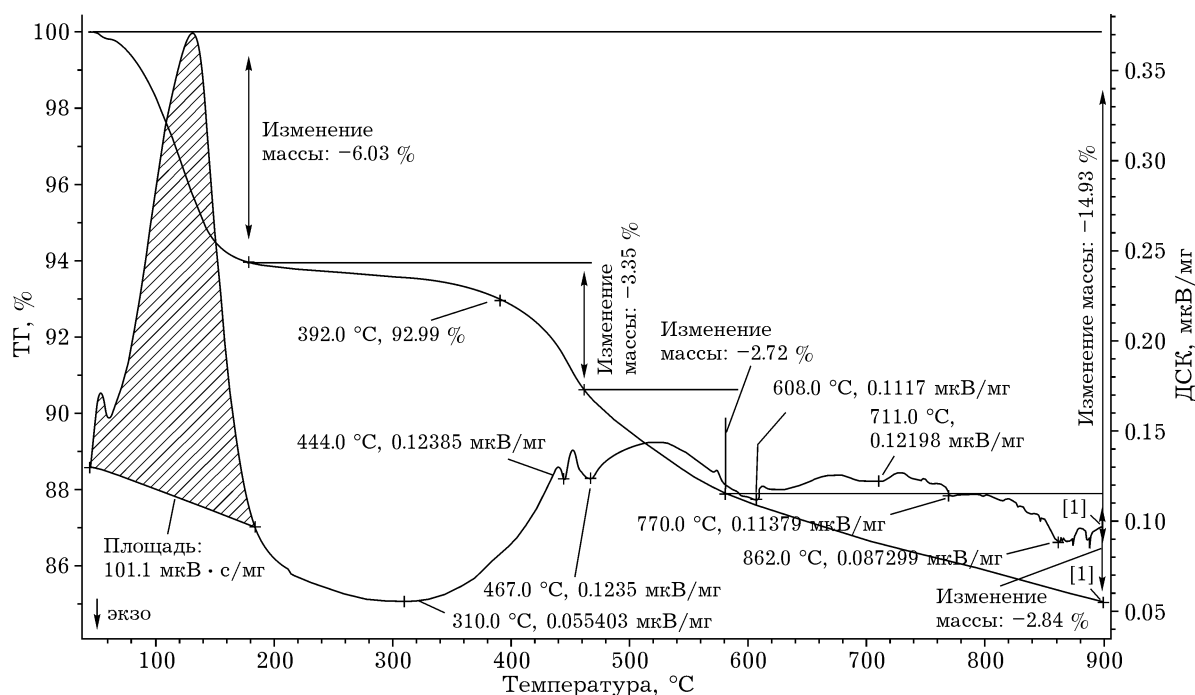


Рис. 2. Данные термогравиметрии (ТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) исходного глауконитового концентрата.

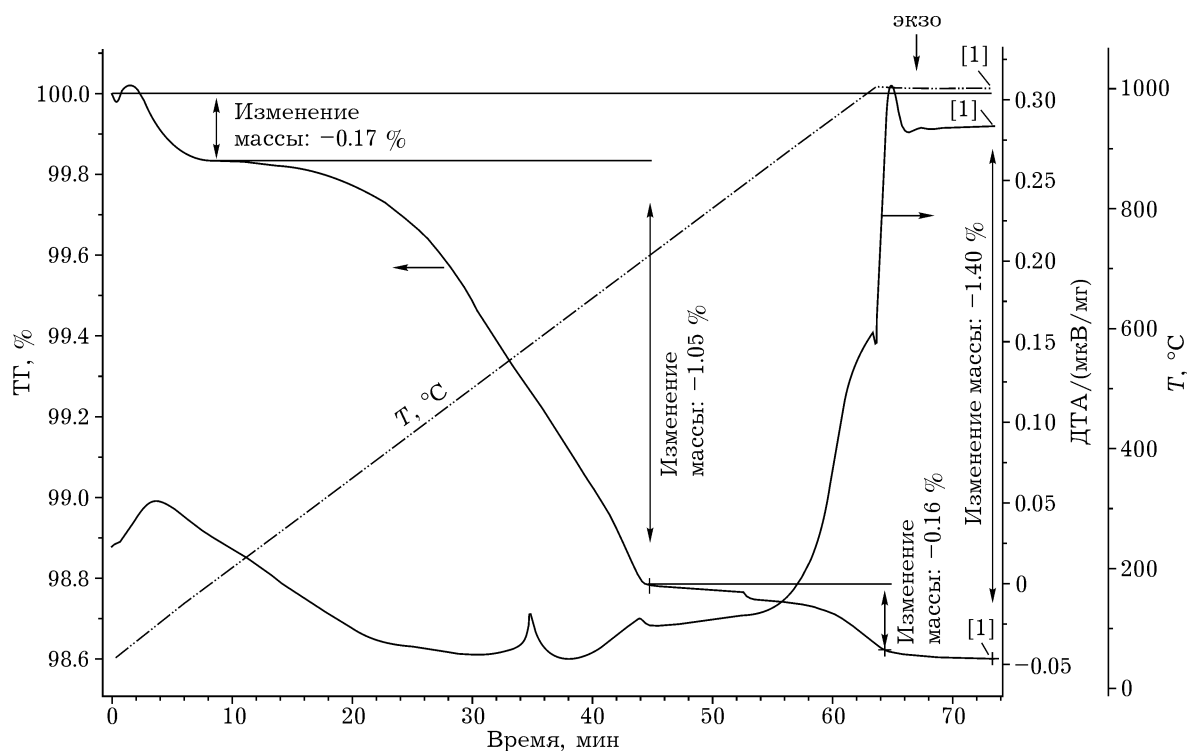


Рис. 3. Данные ТГ и дифференциального термического анализа (ДТА) исходного глауконитового песка.

(эндо) и 900 °С (экзо), поэтому для изучения термической модификации глауконита выбраны именно эти температуры. Данные ДТА для глауконитового песка, как оказалось, сопоставимы с результатами ДСК для концентрата (см. рис. 2, 3).

Согласно результатам РФА исходного и термически обработанного глауконитового концентрата, с ростом температуры возникают и усиливаются рефлексы гематита и магнетита, а интенсивность линий кварца уменьшается. При 450 °С (Г-450) рефлексы глауконита слабеют, а при 900 °С (Г-900) и вовсе исчезают.

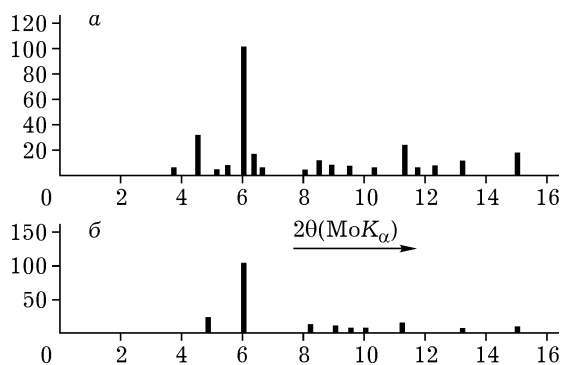


Рис. 4. Данные РФА образцов глауконитового песка: а – исходный образец; б – механически активированная смесь 1 : 1.

На рис. 4 показаны штрихдиаграммы РФА исходного глауконитового песка и МА-образца – его смеси с  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  в соотношении 1 : 1. Видно, что после МА многие рефлексы исчезают, а материал частично аморфизуется (ср. рис. 1).

Содержание ионов никеля, цинка, марганца и меди в исходных и равновесных растворах определяли с помощью оптического эмиссионного спектрометра с индуктивно связанной плазмой Optima 5100 DV (Perkin Elmer) при длинах волн 325, 228, 224 нм. В качестве стандартного образца использовали государственный стандартный образец с содержанием ионов никеля, цинка, марганца и меди 10 мг/л. На рис. 5 приведены результаты исследований сорбционных свойств исходного и модифицированных образцов на основе глауконитового песка (Г-природный) из водных растворов соответствующих ионов с концентрацией 60 мг/л.

Видно, что степень сорбции  $\alpha_s$  в отношении ионов в случае механоактивированной смеси (1 : 1) в несколько раз выше по сравнению с таковой для глауконитового песка и убывает в ряду:  $\text{Zn}^{2+}$  ( $\alpha_s = 94.9\%$ ) >  $\text{Mn}^{2+}$  (86.2%) >  $\text{Cu}^{2+}$  (85.6%) >  $\text{Ni}^{2+}$  (48.9%). После отжига глауконитового песка его сорбционная способность в отношении этих ионов уменьшается,

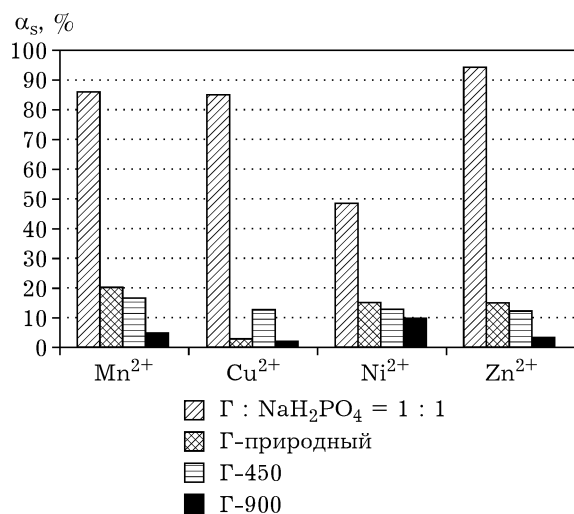


Рис. 5. Изменение степени сорбции глауконитового песка для ионов марганца, меди, никеля и цинка от полученных модифицированных форм глауконита.

за исключением меди. Так, относительно ионов цинка она убывает в ряду: 15.0 % (Γ-песок) > 12.0 % (Γ-450) > 3.4 % (Γ-900); для ионов марганца: 20.4 % (Γ-песок) > 16.3 % (Γ-450) > 4.5 % (Γ-900). В отношении ионов меди наблюдается следующая тенденция: 3.0 % (Γ-песок) < 12.5 % (Γ-450) > 2.1 % (Γ-900). Обнаружено, что отжиг практически не влияет на процесс сорбции образцом ионов никеля: 15.0 % (Γ-песок) > 12.6 % (Γ-450) > 9.6 % (Γ-900).

Увеличение сорбционной способности механоактивированной смеси глауконитового песка с NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> в соотношении 1 : 1, по-видимому, связано с механохимической трансформацией кальциевой формы глауконита в

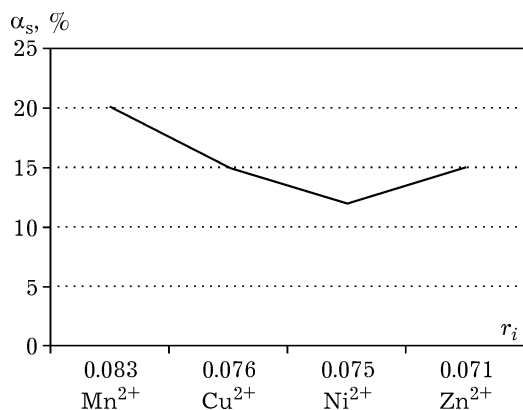


Рис. 6. Зависимость сорбционной способности термомодифицированной при 450 °С механически активированной смеси 1 : 1 от ионного радиуса элементов  $r_i$ .

его натриевую форму при добавлении кислой соли NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>.

На рис. 6 показано влияние отжига этой МА-смеси 1 : 1 при 450 °С на ее способность к сорбции из исходных растворов. Нами построена зависимость степени сорбции  $\alpha_s$  от ионного радиуса ионов металлов  $r_i$ . Установлено, что степень сорбции данной смеси уменьшается в ряду: Mn<sup>2+</sup> ( $\alpha_s = 20\%$ ) > Zn<sup>2+</sup> (15 %) = Ni<sup>2+</sup> (15 %) > Cu<sup>2+</sup> (12 %).

На примере исходных растворов с различной концентрацией ионов марганца изучены сорбционные способности полученных МА-смесей глауконитового песка и кислой соли NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> (см. рис. 1, б, вставка). Видно, что степень сорбции возрастает с увеличением содержания добавки кислой соли и концентрации ионов марганца в исходных растворах, т. е. слабо зависит от концентрации исходных растворов. Следовательно, глауконит можно использовать для извлечения ионов ряда микроэлементов из слабых растворов отходов гидрометаллургических производств.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что механохимическое модифицирование глауконитового песка добавкой кислой соли NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> способствует значительному увеличению сорбционной способности в отношении ионов-микроэлементов. Сорбционная способность возрастает с увеличением содержания кислой соли и слабо зависит от концентрации исходных растворов. Благодаря этому в практических целях можно использовать очень разбавленные растворы. Показано, что термическая обработка глауконитового песка и образцов на его основе значительно ухудшает сорбционные свойства всех полученных в работе сорбционных материалов. Методами рентгенофазового и термического анализа выявлены структурные и фазовые преобразования в глауконите, как в процессе его механической активации, так и термического отжига.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Muller F., Drits V., Plançon A., Robert J.-L. // Clays and Clay Minerals. 2000. Vol. 48. P. 572-585.

2. Norrish K. // *Discussions of the Faraday Society*. 1954. Vol. 18. P. 120-134.
3. Дриц В. А., Каменева М. Ю., Сахаров Б. А., Дайняк Л. Г., Ципурский С. И., Смоляр Б. Б., Букин А. С., Салынь А. И. Проблемы определения реальной структуры глауконитов и родственных тонкодисперсных филлосиликатов. Новосибирск: Наука, 1993. 208 с.
4. Thompson G. R., Hower H. // *Clays and Clay Minerals*. 1975. Vol. 23, No. 4. P. 289-300.
5. Тарасевич Ю. И. Строение и химия поверхности слоистых силикатов. Киев: Наук. думка, 1988. 248 с.
6. Григорьева Е. А. // Сб. докл. науч.-практ. конф. "Глауконит – калийное удобрение и минерал, пригодный для реабилитации загрязненных радионуклидами земель". Челябинск: Изд-во ЧДУ, 2003. 55 с.
7. Васильев А. А. // *Аграрный вестн. Урала*. 2009. № 6(60). С. 35-37.
8. Тарасевич Ю. И. // *Химия и технология воды*. 1991. Т. 13, № 7. С. 632-640.
9. Тарасевич Ю. И. Природные сорбенты в процессах очистки воды. Киев: Наук. думка, 1981. 208 с.
10. Urakaev F. Kh., Assilov A. B., Balgysheva B. D., Kuanysheva G. S., Shevchenko V. S. Mechanochemical Modification of Glauconite, Diatomite and Vermiculite to Obtain Sorbents // *The 15th Annual Conf. YUCOMAT*. Belgrade: Materials Res. Soc. of Serbia, 2013. P. 85.