

УДК 541.183+541.18.053:53.096

Г.С. Куанышева¹, Б.Д. Балгышева^{1*}, А.Б. Асилов¹, Ф.Х. Уракаев²¹ Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Республика Казахстан, г. Алматы² Институт геологии и минералогии имени В.С. Соболева СО РАН, Россия, г. Новосибирск

*E-mail: beikut2013@mail.ru

Термо- и механохимическое модифицирование глауконитов и их сорбционные свойства

С целью применения глауконитов в качестве К-удобрений, а также микроудобрений изучили сорбционные свойства модифицированного глауконита по отношению к ионам Zn, Mn, Ni, Cu, Co (II), в которых наблюдается недостаток большинства почв Республики Казахстан. Показано, что при термомодифицировании фазовый состав глауконита меняется, при этом ухудшаются сорбционные свойства. Установлено, что механохимическое модифицирование с добавкой NaH_2PO_4 имеет максимальный эффект сорбции ($\alpha_{\text{сорб.}} = 94,9\%$), благодаря переходу Са - формы глауконита в натриевую.

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

G.S. Kuanysheva, B. D. Balgysheva, A.B. Asilov, F.H. Urakaev

Termo- and mechanochemical modification of glauconites and sorption property

With aim of usage of glauconite as a K-fertilizers and micronutrients the sorption properties of modified glauconite with respect to ions of Zn, Mn, Ni, Cu, Co (II), containing in insufficient quantity in most soils of Republic of Kazakhstan were studied.

The phase composition of glauconite changes at the thermal modification and the sorption properties decrease. Mechanochemical modification with the addition of NaH_2PO_4 has the maximum effect of sorption ($\alpha_{\text{сорб.}} = 94.9\%$) because of the transition of the Ca – form of glauconite to the Na-form.

Key words: glauconite, glauconite sand, sodium dihydrophosphate, mechanochemical activation, sorbents, fertilizers, micronutrients.

Г.С. Куанышева, Б.Д. Балгышева, А.Б. Асилов, Ф.Х. Уракаев

Глаукониттерді термо- және механохимиялық түрлендіру және олардың сорбциялық қасиеттері

Глаукониттерді К- және микротыңайтқыш ретінде тікелей қолдану үшін Zn, Mn, Ni, Cu, Co (II) иондарына қатысты модифицирленген глаукониттің сорбциялық қасиеттері зерттелді. Қазіргі Қазақстан Республикасының жері үшін бұл өте қажет.

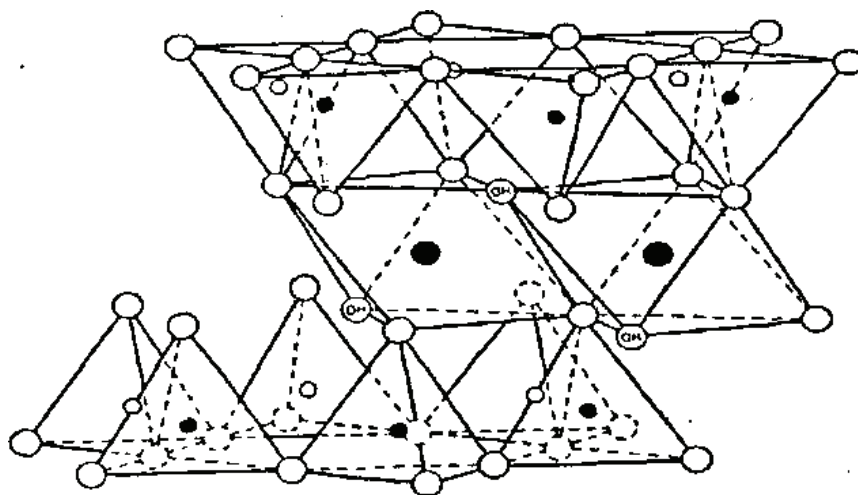
Термомодифицирлеу жүргізгенде глаукониттің фазалық құрамы өзгереді, сонымен бірге сорбциялық қасиеті төмендейтіні көрсетілді. Қоспа NaH_2PO_4 қатысында механохимиялық модифицирленгенде глаукониттегі Са – форма Na-ға ауысатындықтан сорбцияның мәні жоғары ($\alpha_{\text{сорб.}} = 94,9\%$) болады.

Түйін сөздер: глауконит, глауконит құмы, натрий дигидрофосфаты, белсендіру, сорбент, тыңайтқыштар, микроэлементтер.

Введение

Известно, что глинистые минералы включают различные группы алюмосиликатов, основные типы которых почти незаметно переходят один в другой. Глауконит (Г) относится к наиболее распространенному и многообразному классу

минералов, состоящих из однотипных алюмосиликатных слоев 2:1, которые разделяются межслоевыми прослойками не одного, а разных частиц - из катионов K^+ , как в слюдах, из молекул воды и обменных катионов - как в монтмориллонитах [1]. Схематическое изображение структуры глауконита приведено ниже:



- - Алюминий, железо, магний
- - Кремний, алюминий

Для минералов группы глауконита обычно имеют место одновременно адсорбционные (главным образом молекулярная адсорбция) и обменные процессы, резкою границу между которыми провести не удастся. Как следует из [2], что наиболее легко адсорбируются H^+ и OH^- , за ними следуют Cu^{2+} , Al^{3+} , Zn^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , K^+ , Na^+ . В ряду H^+ , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Rb^+ , K^+ , Na^+ , Li^+ , каждый предыдущий катион вытесняет последующий.

Целью проведенных исследований является получение неорганических сорбентов – модифицированных глауконитов и изучение сорбционных свойств по отношению к ряду ионов (II) 3d-элементов с последующим применением их в качестве калийных и микроудобрений.

Эксперимент

В качестве объекта исследования были выбраны Каратауский глауконитовый концентрат и глауконитовый песок – отход Соколовско-Сарыбайского месторождения руд.

Для характеристики исследуемого образцов был проведен рентгено-фазовый анализ (РФА), который показал, что данный тип исходных глауконитовых минералов содержит примеси кварца. Проводился он так же в целях

наблюдения изменений фазового состава глауконитов при термо- и механохимическом (МХ) модифицировании.

Для термических исследований изменения глауконитов был проведен дифференциально термо-гравиметрический анализ (ДТА) на приборе Neutzh.

С целью изучения сорбционных свойств глауконитов содержание ионов никеля, цинка, марганца и меди в исходных и равновесных растворах определяли с помощью оптического эмиссионного спектрометра с индуктивно-связанной плазмой (ИСП) Optima 5100 DV (Perkin Elmer) при длинах волн $\lambda=325, 228, 224$ нм. В качестве стандартного образца использовали ГСО (государственный стандартный образец) с содержанием никеля, цинка, марганца и меди 10 мг/л.

Результаты и обсуждения

Как видно из рисунка 1 очевидные скачки энергии наблюдаются при 450^0 и 900^0 С, поэтому для дальнейшей модификации глауконита были выбраны именно эти температурные значения. ДТА анализ глауконитового песка, мало отличается от Каратауского минерала глауконита (рисунок 2).

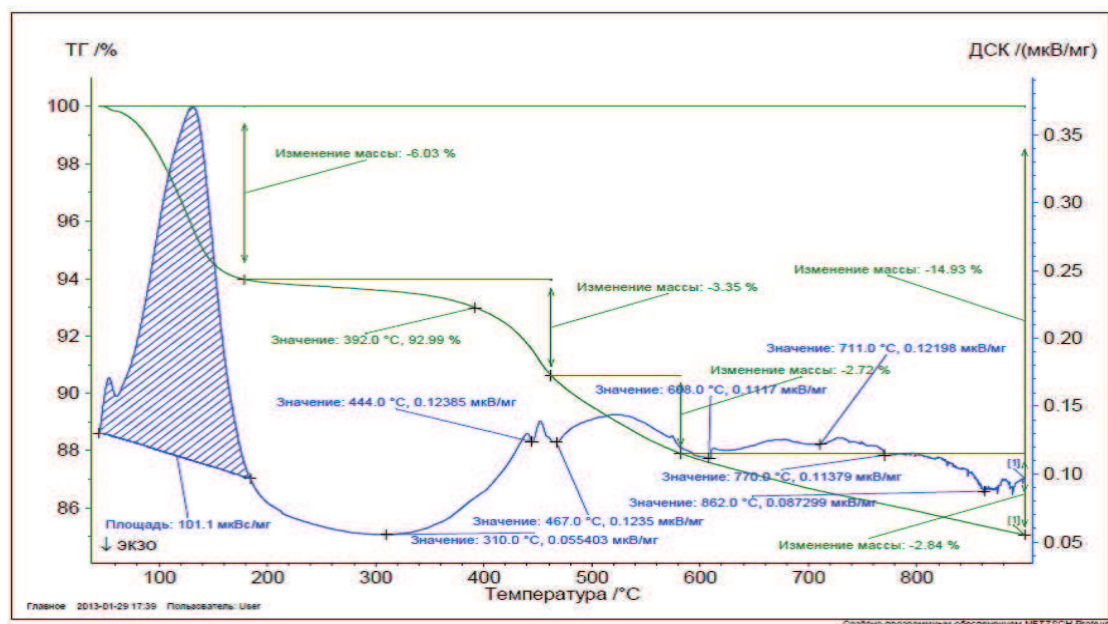


Рисунок 1 – Дифференцированная термогравиметрия глауконитового минерала

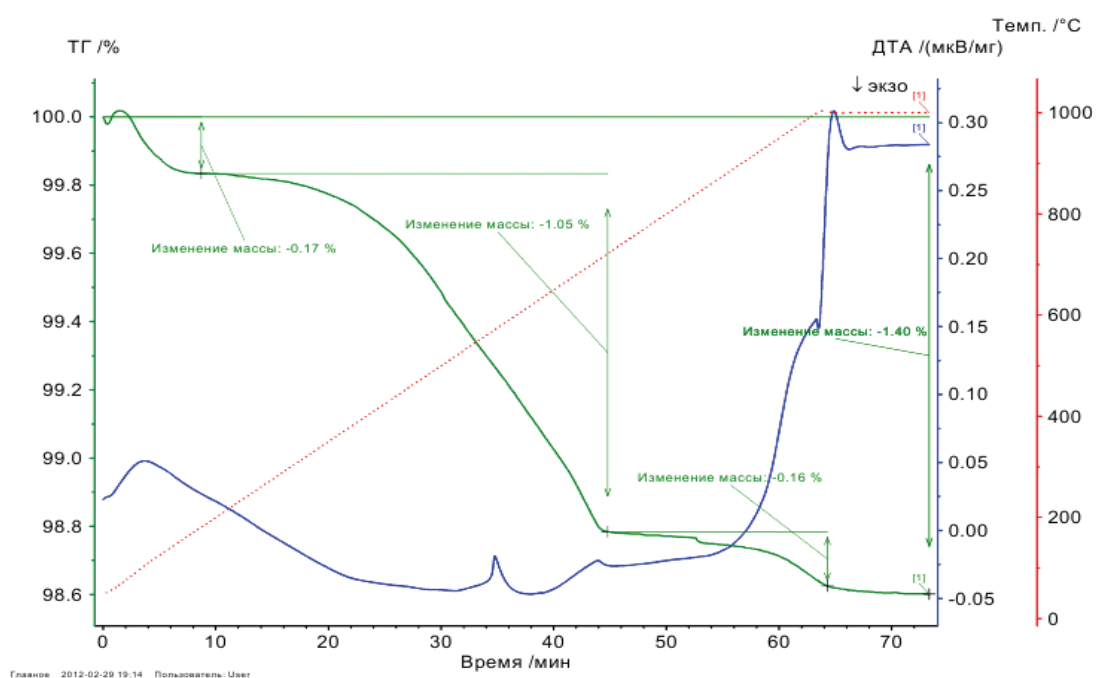


Рисунок 2 – Кривые ДТА глауконитового песка

В таблице 1 представлены результаты РФА термообработанных глауконитов.

Из приведенных данных следует, что большинство значений межплоскостных расстояний мало меняются, кроме первого рефлекса с высокой интенсивностью (11,1; 15,5; 10,6 нм).

Кроме того на представленных диффрак-

тограммах (рисунок 3) видна интенсификация пиков, ответственных за гематит в ходе термомодификации. Пики, ответственные за кварц, сокращаются ($d = 3,18$ нм). В ходе модификации так же наблюдается появление и интенсификация пиков гематита и магнетита. Явные максимумы глауконита отмечены при d

= 2,58; 1,51; 2,42 нм. При 500 °С пики, ответственные за глауконита слабеют, а при 900 °С - вовсе исчезают.

На рисунке 4 приведены штрихдиаграммы исходного (1) и механохимически модифицированного образцов.

В условиях МХ-обработки глауконитового с NaH_2PO_4 (1:1) многие пики глауконита исчезают, материал аморфизуется.

Результаты исследований сорбционных свойств модифицированных глауконитов приведены в таблице 2.

По данным, приведенным в таблице 2, можно однозначно сказать, что степень сорбции марганца относительно невелика (20 %) при малых концентрациях ионов марганца в модельном растворе, более того можно наблюдать уменьшение степени сорбции в ходе

термомодификации природного глауконитового от 20 % в природном и 16 % в модифицированном при 450 °С до 4,5% модифицированного при температуре 900 °С. МХ - модифицированный образец показывает максимальную степень сорбции (86,2%).

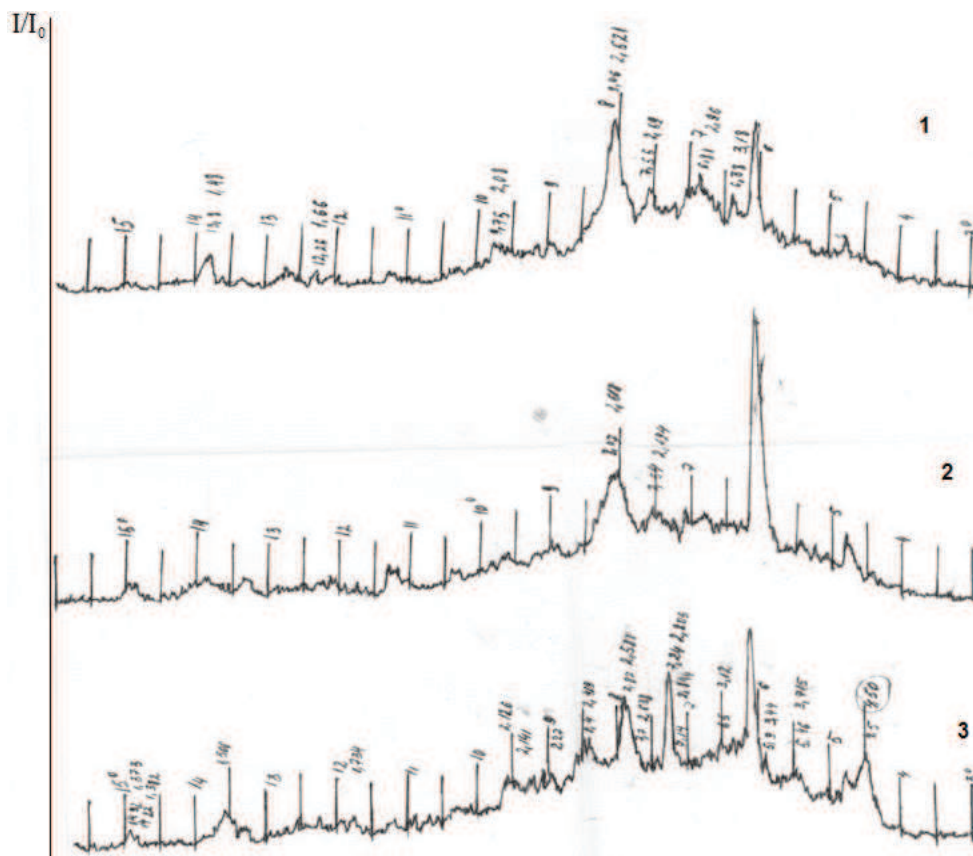
Результаты исследования сорбции ионов меди на глауконите показали, что при малых концентрациях (60 мг/л) преимущественно медь сорбируется на термомодифицированном при 450 °С глауконитовом минерале.

Ионы никеля и цинка показали идентичное поведение с ионами марганца. Наивысшая степень сорбции составила у МХ-модификации $\alpha = 94,9 \%$.

Сопоставление $\alpha_{\text{сорбции}}$ для ионов (II) 3d - элементов указывает на её зависимость от радиуса ионов металлов (рисунок 6).

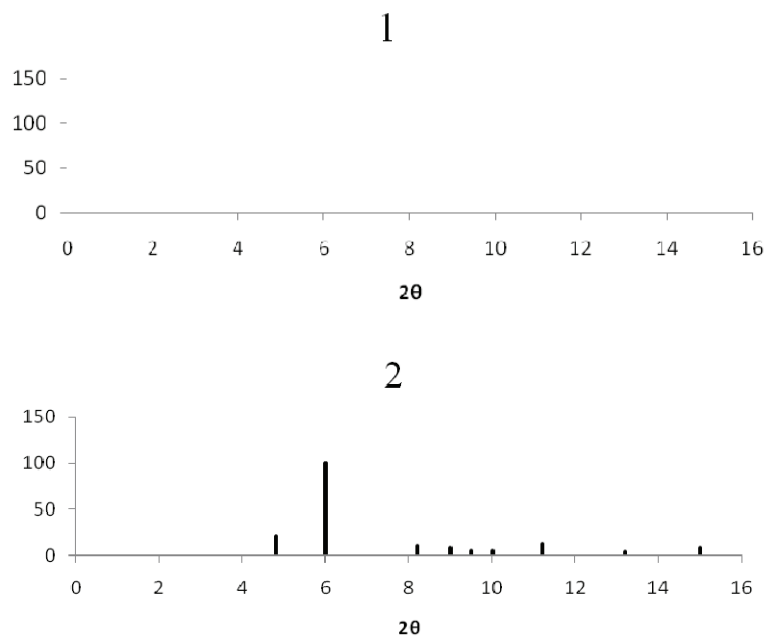
Таблица 1 – РФА глауконита

Экспериментальные данные		Литературные данные	
d, нм	I/I ₀	d, нм	I/I ₀
исходный			
11,3	100	10	100
9,2	81,4	8,3	83
8,4	74,3	7,5	75
7,5	66,4	6,4	64
6,8	60,2	5,6	56
450 °С			
15,5	100	14	100
9,7	62,6	8,7	62,1
7,7	49,6	7,6	54,3
7,2	46,5	6	42,9
6,4	41,3	5,5	39,3
900 °С			
10,6	100	9,7	100
9,3	87,7	8,5	87,6
8,2	77,4	7,2	74,2
6,9	65,1	5,4	55,7
6	56,6	5	51,5



1 - Г природный; 2- Г 450; 3 - Г 900.

Рисунок 3 – Диффрактограммы термообработанных глауконитов

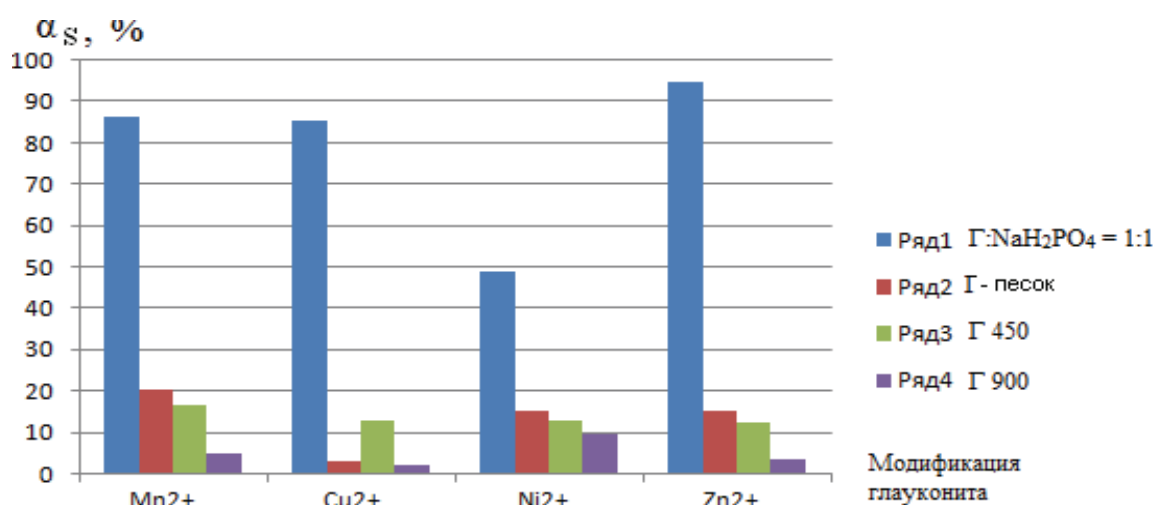
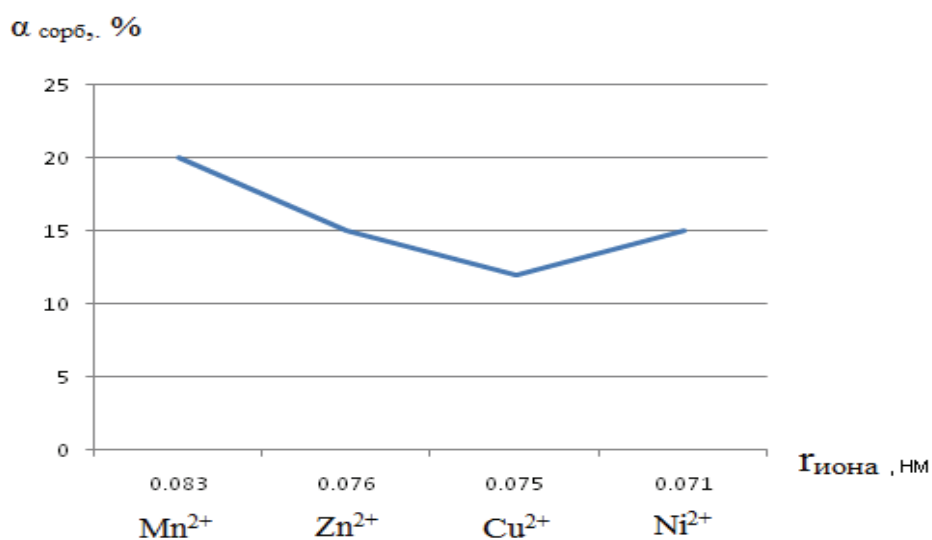


1 – исходный образец;
2 – МХ -обработанный образец (мельница Pulverisette 6, Г+NaH₂PO₄)

Рисунок 4 – Штрихдиаграммы образцов глауконитового песка

Таблица 2 – Результаты количественного анализа исходных и равновесных растворов марганца, меди, никеля и цинка ($C = 60$ мг/л) при сорбции глауконита

Образец	Mn^{2+}		Cu^{2+}		Ni^{2+}		Zn^{2+}	
	C, мг/л	$\alpha_{\text{сорб.}}$ %	C, мг/л	$\alpha_{\text{сорб.}}$ %	C, мг/л	$\alpha_{\text{сорб.}}$ %	C, мг/л	$\alpha_{\text{сорб.}}$ %
Исходный раствор	56.7		58.3		51.6		91.2	
$\Gamma : NaH_2PO_4 = 1:1$	93.0	86.2	592.0	85.6	3831.0	48,9	6.0	94,9
Γ природный	45.2	20.4	56.5	3.0	43.8	15.0	77.5	15.0
Γ 450	47.5	16.3	50.9	12.5	45.1	12.6	80.3	12.0
Γ 900	54.2	4.5	57.1	2.1	46.6	9.6	88.1	3.43

**Рисунок 5** – Изменение степени сорбции Mn, Cu, Ni, Zn от модификации глауконита**Рисунок 6** – Зависимость сорбционной способности термомодифицированного глауконита от ионного радиуса элементов

Как видно из данного рисунка, сорбционная способность ионов металлов ухудшается по мере уменьшения ионного радиуса, что можно объяснить увеличением плотности заряда, усиливающее прочность аквакомплекс - ионов данных металлов, и тем самым делает его менее активным по отношению к сорбенту.

Заключение

1. Показано, что при нагревании фазовый состав исследованных глауконитов изменяется, при этом ухудшаются сорбционные свойства.

2. Установлено, что сорбция на глауконитах преимущественно идет в разбавленных растворах.

3. Выявлен недостаток метода термомодификации, который, исходя из литературных данных, должен включать процедуру конвертации исследуемого минерала в форму щелочных металлов.

4. Установлено, что механохимическое модифицирование с добавкой NaH_2PO_4 имеет максимальный эффект сорбции ($\alpha_{\text{сорб.}} = 94,9 \%$), благодаря переходу Са - формы глауконита в натриевую.

Литература

- 1 Тарасевич Ю.И. Использование природных дисперсных минералов в процессах предмембранной очистки воды // Химия и технология воды. – 1991. – Т. 13, № 7. – 640 с.
- 2 Тарасевич Ю.И. Строение и химия поверхности слоистых силикатов. – Киев, 1988. – 248 с.
- 3 Григорьева Е. А. Сорбционные свойства глауконита Каринского месторождения / Сборник докладов НПК "Глауконит - калийное удобрение и минерал, пригодный для реабилитации загрязненных радионуклидами земель. (Челябинск, Правительство Челябинской области, 3 июля 2003)". – Челябинск: Изд-во ЧДУ, 2003. – 55 с.
- 4 Дриц В.А., Каменева М.Ю., Сахаров В.А., Дайняк Л.Г., Ципурский С.И., Смоляр Б.Б., Букин А.С., Салын А.И. Проблемы определения реальной структуры глауконитов и родственных тонкодисперсных филлосиликатов. – Новосибирск: Наука, 1993. – 200 с.
- 5 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 fifteenth Annual conference YUCOMAT. Belgrade: Materials Research Society of Serbia, 2013. – P. 85.

References

- 1 Tarasevich Ju.I. Using natural dispersed minerals in the premembrane water purification. [*Ispol'zovanie prirodnih dispersnyh mineralov v processah predmembrannoj ochistki vody*]. Himija i tehnologija vody – *Journal of water chemistry and technology*, 1991. 13, 7. 640 s.
- 2 Tarasevich Ju.I. Structure and surface chemistry of layered silicates. [*Stroenie i himija poverhnosti sloistyh silikatov*]. Kiev, 1988. 248 p
- 3 Grigor'eva E. A. Sorption properties of Karin deposit glauconite. [*Sorbcionnye svojstva glaukonita Karinskogo mestorozhdenija*] Proceedings. Cheljabinsk: Izd-vo ChDU, 2003. – 55 s.
- 4 Dric V.A., Kameneva M.Ju., Saharov V.A., Dajnjak L.G., Cipurskij S.I., Smoljar B.B., Bukin A.S., Salyn' A.I. Problem of determining the real structure of glauconite and related fine phyllosilicates. [Problemy opredelenija real'noj struktury glaukonitov i rodstvennyh tonkodispersnyh fillosilikatov]. Novosibirsk: Nauka, 1993. 200 s.
- 5 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 fifteenth Annual conference YUCOMAT. Belgrade: Materials Research Society of Serbia, 2013. P. 85.