



УДК 541

Физико-химические характеристики природной и модифицированной глины месторождения поляна Белгородской области

Везенцев А.И., Королькова С.В., Воловичева Н.А.

Белгородский государственный университет, Белгород

Аннотация

Представлены результаты исследований по изучению влияния процесса активации на изменение вещественного состава и сорбционных характеристик исходных образцов глины месторождения Поляна Шебекинского района Белгородской области и продуктов их модифицирования. Показано, что в процессе модифицирования наблюдается увеличение содержания магния в образцах в 2,5 раза, по сравнению с нативной формой. Установлено, что все модифицированные образцы проявляют более высокие сорбционные свойства по сравнению с обогащенной глиной. Модифицированный образец, подвергшийся 20% - ной кислотной обработке является наиболее эффективным сорбентом

Ключевые слова: модифицированная глина, сорбция

Results of examinations on study of influencing of process of activation on variation of material composition, and sorbate performances of initial samples of clay of a field "Poliana Belgorodskoi oblasti" of Shebekinsky district of the Belgorod region and of products of their modification are introduced. It is demonstrated, that in the course of modification of the content of magnesium in samples in comparison with the native form is 2,5 times are increased. It is established, that all modified samples show higher sorption properties in comparison with the concentrated clay. The modified sample, putted to the 20 % acid treatment is the most effective sorbent.

Введение

Белгородская область богата минеральными ресурсами, которые во многом обеспечивают социально – экономическое развитие региона. Главным минеральным богатством области являются железные руды, однако распространены и неметаллические полезные ископаемые (мел, глины, песок, мергели, апатиты, опоки). На территории Белгородской области разведано семьдесят месторождений разнообразных глин в Краснояружском, Губкинском, Алексеевском, Белгородском, Вейделевском, Валуйском, Борисовском и Шебекинском районах [1].

Теоретическая часть

Глины – это вторичный продукт земной коры, тонкодисперсные нецементированные осадочные горные породы, образовавшиеся в результате разрушения скальных пород в процессе выветривания. Глины состоят в основном из глинистых минералов. К последним относятся каолинит и близкие к нему по строению дикцит и накрит, галлуазит, гидромусковит (иллит), монтмориллонит и др. Все эти минералы образованы слоистой структурой и относятся к слоистым силикатам. Главные химические компоненты глин - SiO_2 (30 – 70 мас. %), Al_2O_3 (10 – 40 мас. %) и H_2O (5 – 10 мас. %); в меньших количествах содержатся Fe_2O_3 , FeO , TiO_2 , CaO , MgO , K_2O , Na_2O , CO_2 [2].

Глины часто содержат также органические примеси. Тип и количество органического вещества, присутствующего в глинах, оказывает влияние на его свойства, в частности плодородие. Органический материал встречается в глинах в двух формах: в виде растительных частиц, обрывков листьев, спор и др. или в виде органических молекул, адсорбированных на поверхности частиц глинистых минералов [3].

Целью настоящей работы является изучение влияния процесса модифицирования на изменение вещественного состава и сорбционных характеристик глины месторождения Поляна Шебекинского района Белгородской области.

Эксперимент

Минералогический состав исследуемых образцов определяли рентгенофазовым анализом¹⁾ по методу порошка на рентгеновском дифрактометре XRD-320 (Швейцария).

Химический состав образцов определяли микрорентгеноспектральным методом с помощью анализатора EDAX совмещенного растровым электронным микроскопом Quanta 200 3D, производства фирмы FAI Company (Голландия).

Содержание монтмориллонита определяли методом адсорбционного люминесцентного анализа, который основан на катионообменной адсорбции глиной органических красителей люминофоров с образованием коагулята органоглинистого комплекса.

Исследование поглотительной способности нативных, обогащенных, активированных форм глины «Поляна» месторождения Шебекинского района проводили в статических условиях с использованием модельного раствора с концентрацией ионов Cu(II) 0,1 М. Продолжительность изотермической стадии сорбции составляла 24 ч. Соотношение фаз (твердая : жидкая) составляло 1 : 100. По окончании сорбции суспензию фильтровали и в фильтрате определяли остаточную концентрацию ионов Cu(II) фотоэлектроколориметрически, а также катионов Mg(II) (титриметрически), которые перешли в раствор в процессе ионообменной сорбции.

Обсуждение результатов

Химический состав нативной, обогащенной и активированных форм глины представлен в табл.1

Анализ данных таблицы показывает, что в процессе обогащения увеличивается доля диоксидов щелочных и щелочно-земельных металлов, а также железа, и титана, при этом содержание оксида кремния уменьшается. Это связано с тем, что в процессе обогащения повышается содержание глинистой составляющей (в нашем случае это монтмориллонит), происходит освобождение породы от примесей.

Таблица 1. Химический состав природных и активированных сорбентов, масс. %

Образец глины	SiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	MgO	CaO	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	Σ
Нативная	70,81	18,13	2,32	0,47	1,45	1,13	4,80	0,89	100,0
Обогащенная	68,84	17,57	2,63	1,36	1,52	1,64	5,28	1,16	100,0
Обогащенная + 10 % HCl	80,02	12,80	2,18	0,39	1,39	0,45	1,80	0,97	100,0
Обогащенная + 20 % HCl	81,09	12,33	2,12	0,37	1,24	0,42	1,54	0,89	100,0
Обогащенная + 30 % HCl	82,60	11,66	1,98	0,28	0,98	0,25	1,51	0,74	100,0
Обогащенная + 10 % HCl + 10% MgCl ₂	81,07	12,75	0,98	0,28	2,71	0,25	1,23	0,73	100,0
Обогащенная + 20 % HCl + 10% MgCl ₂	81,32	12,45	0,47	0,18	3,54	0,22	1,09	0,73	100,0
Обогащенная + 30 % HCl + 10% MgCl ₂	82,67	11,79	0,49	0,15	3,14	0,10	0,96	0,70	100,0

Активация горячими растворами соляной кислоты приводит наоборот к увеличению содержания SiO₂, в то время когда доля остальных оксидов уменьшается. Это связано с тем, что в процессе кислотной активации происходит замена обменоспособных катионов (Mg²⁺, K⁺, Na⁺, Ca²⁺, Fe³⁺) на ионы водорода. Также происходит удаление шестикоординационно катиона алюминия октаэдрического слоя, о чем свидетельствует уменьшение содержания Al₂O₃ в процессе кислотной активации.

Обработка кислотно активированных образцов глины месторождения Поляна 10%-ными растворами хлорида магния показала увеличение содержания MgO, при этом несколько уменьшается содержание таких оксидов, как CaO, K₂O, Na₂O, Fe₂O₃, а содержание SiO₂ и Al₂O₃ практически не изменяется. Это связано с тем, что в процессе активации монтмориллонита не происходит существенных изменений в структуре монтмориллонита, вместе с этим имеет место изоморфное замещение катионами Mg²⁺ других катионов в структуре монтмориллонита. В целом в процессе модифицирования удалось увеличить содержание MgO в образцах в 2,5 раза, по сравнению с нативной формой.

Анализ порошковых рентгеновских дифрактограмм показал, что исследуемые глины можно отнести к полиминеральным монтмориллонит содержащим. Основными компонентами образцов помимо монтмориллонита, являются низкотемпературный кварц, каолинит, иллит и полевые шпаты.

Нами установлено, что массовая доля монтмориллонита в исследуемых образцах нативной и обогащенной глины составила для нативной формы 48 – 51 мас. %, для обогащенной формы 67 – 71 мас. %. Т.е. содержание монтмориллонита в обогащенных образцах возрастает в 1,5 раза.

На энергодисперсионных спектрах всех образцов зафиксированы следующие элементы (в порядке убывания): Si; Al; O; Fe; Na K; Mg; Ca; Ti. Наличие данных элементов является типичным для полиминеральных глин.

Исследована способность обогащенного и магний-замещенных образцов монтмориллонитовой глины поглощать ионы Cu(II) из модельных растворов. Результаты исследования представлены на рисунке 1.

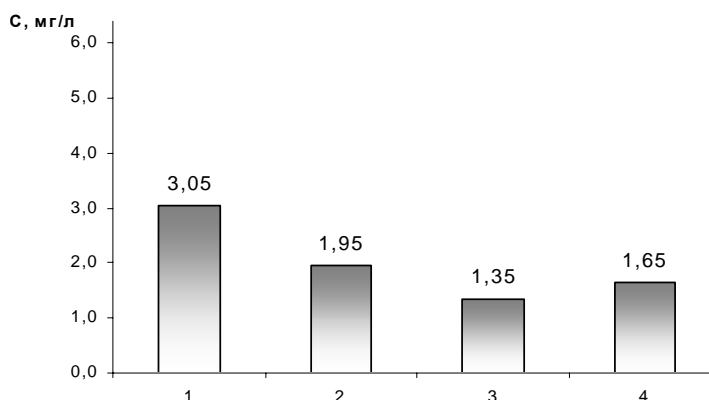


Рис.1. Остаточная концентрация катионов Cu^{2+} после сорбции образцами: 1) обогащенной глины; модифицированной глины; 2) обработка 10%-ным раствором HCl; 3) обработка 20 %-ным раствором HCl; 4) обработка 30 %-ным раствором HCl

Анализ рисунка 1 показывает, что в процессе модифицирования исходной глины в 1,5 - 2 раза увеличивается ее сорбционная способность. Это объясняется повышением содержания обменно-способных катионов Mg^{2+} . Данные по сорбционной способности коррелируют с данными о содержании MgO в исходном и синтерзирванных магний-замещенных образцах. Т.е. с повышением содержания оксида магния в образце увеличивается и его поглощательная способность.

Максимальная сорбционная активность по отношению к ионам Cu(II) зафиксирована у образца модифицированной глины после обработки 20 %-ным раствором HCl; содержание MgO в данном образце составляет 3,54 мас. %.

Нами определена степень перехода ионов Mg^{2+} из сорбентов в раствор в процессе сорбции. Результаты данного исследования представлены на рисунке 2.

Анализ рисунка 2 показывает, что в процессе сорбции происходит не только снижение концентрации ионов Cu(II) в исходном растворе, но и обогащение модельного раствора ионами Mg^{2+} . Причем при использовании в качестве сорбентов магний-замещенных форм в модельный раствор переходит почти в 2,5 – 3 раза больше ионов магния, чем при использовании обогащенной глины.

Этот факт можно объяснить тем, что в обогащенной глине сравнительно низкое содержание магния и поэтому сорбция идет в основном за счет обмена ионов Cu(II) на другие обменоспособные катионы глины.

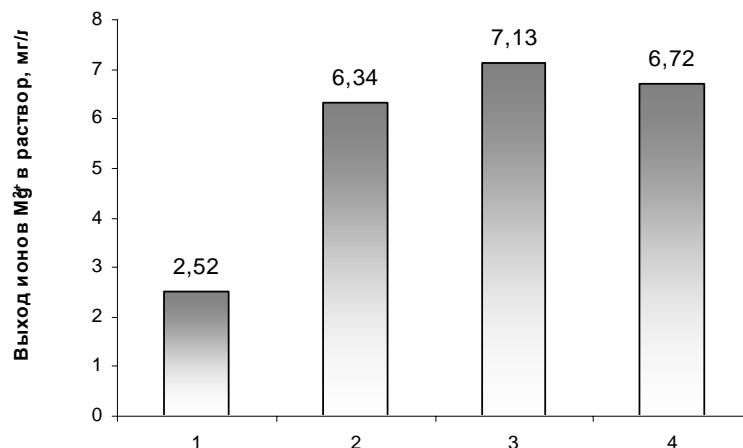


Рис. 2. Степень перехода ионов Mg^{2+} в раствор в процессе катионного обмена при использовании в качестве сорбентов: 1 – обогащенной глины; 2 – образца обогащенной глины дополнительно модифицированной 10 %-ным раствором HCl и 10%-ным раствором $MgCl_2$; 3 - обогащенной глины дополнительно модифицированной 20 %-ным HCl и 10%-ным раствором $MgCl_2$; 4 - обогащенной глины дополнительно модифицированной 30 %-ным HCl и 10%-ным раствором $MgCl_2$

Также обращает на себя внимание тот факт, что в количественном отношении ионов Mg^{2+} переходит больше, чем сорбируется ионов Cu^{2+} . Вероятно, это можно объяснить тем, что одновременно с ионообменной адсорбцией наблюдается еще и выщелачивание ионов Mg^{2+} с поверхности сорбента в процессе контакте со слабокислой средой модельного раствора (в процессе приготовления модельный раствор подкисляли концентрированной серной кислотой, чтобы избежать гидролиз сульфата меди).

Заключение

На основании проведенного исследования можно сделать выводы:

1. Исследуемые глины можно отнести к полиминеральным монтмориллонит содержащим. Основными компонентами образцов помимо монтмориллонита, являются низкотемпературный кварц, каолинит, иллит и полевые шпаты.

2. Установлено, что все модифицированные образцы проявляют более высокие сорбционные свойства по сравнению с обогащенной глиной. Модифицированный образец подвергшийся 20%-ной кислотной обработке является наиболее эффективным сорбентом.

Работа поддержана грантом РФФИ, проект № 06-03-96318

Список литературы

1. Кузнецов А.П., Мекка А.И. Полезные ископаемые и строительные материалы из отходов обогащения железных руд (на примере Кривбасса и КМА)//Геология, экономика, методы прогноза, поисков, оценки и разведки месторождений твердых полезных ископаемых. М., - 1990, - 20 с.

2. Химическая энциклопедия. /Гл. ред. И.Л. Кнунянц. Т. 1. – М.: Изд – во «Советская энциклопедия», 1988. – 624 с.
3. Грим Р.Э. Минералогия и практическое использование глин. – М.: Мир, 1967. – 511 с.