

УДК 541.18.02.553.3/.9

Б. А. СЕРИКБАЕВ, М. Ж. ЖУРИНОВ,
А. Б. АМАНКУЛОВА, Б. К. САБАЗОВ, И. ЖУМАБАЙ

СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ШУНГИТОВ КОКСУЙСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

В работе на основе изучения физико-химических свойств шунгитов Коксуйского месторождения составлены их качественные характеристики. Даны рекомендации по их применению в качестве сорбентов для очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов.

В мире самые большие и промышленно освоенные месторождения шунгитовых пород находятся в Карельской Республике (Российская Федерация). Промышленное освоение шунгитовых месторождений началось с 70-х годов прошлого столетия [1,2]. Известно, что шунгиты Карельского месторождения используется во многих отраслях народного хозяйства.

На территории Алматинской области обнаружены залежи силикатного и карбонатного шунгитов в местности под названием Коксу. Запасы месторождения по некоторым данным оцениваются в 620 млн. тонн. В нашей республике организован и действует научно-производственный центр «Экобиошунгит», который целенаправленно начал заниматься практикой использования Коксуйского шунгита. Нашей же целью является создать фундаментальную основу многопрофильного применения Коксуйского шунгита (таурита) в народном хозяйстве Республики Казахстан.

Минерал таурит является сложной смесью оксидов металлов, в основном оксидов алюминия и оксида кальция, что позволяет предположить в нем хорошие адсорбционные свойства. Кроме этого, минеральное сырье является экологически чистым материалом, что повышает его ценность и приоритетность.

В данной работе были исследованы физико-химические свойства двух разновидностей (силicateного и карбонатного) шунгитов.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследование структуры образцов силикатного и карбонатного шунгитов выполняли с помощью дифрактометра ДРОН-4-07 в режиме 25 кВ, 25 мА. С использованием трубки с кобальтовым (Co) анодом. Съемку рентгенограмм проводили

со скоростью 1 град/мин в диапазоне углов от 8 до 70 °, в режиме непрерывного сканирования, с записью на диаграммную ленту. Скорость диаграммной ленты составляла 720 мм/ч.

Фазовый состав исследуемых образцов определяли методом сравнения найденных по экспериментальным данным межплоскостных расстояний и относительных интенсивностей соответствующих линий рентгенограммы с табличными данными этих величин, приведенными в американской рентгенографической картотеке стандартов JCPDS. Величины межплоскостных расстояний d , набор которых характерен для вещества определенного состава и строения, находили по уравнению Брегга-Бульфа:

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

где Θ – измеренный угол; n – порядок отражения рефлексов; λ – длина волны Å; d – межплоскостное расстояние, Å.

Адсорбционные характеристики силикатного и карбонатного шунгитов изучали методом Брунауэра-Эмметта-Тейлора (БЭТ) по низкотемпературной адсорбции жидкого азота на американском приборе «Micrometrics Accusorb» [3].

На основании данных удельной поверхности и суммарного истинного объема пор рассчитывали средний диаметр пор по формуле (2):

$$D_{cp} = 4V_{adcs} / S_{BET} \quad (2)$$

где D_{cp} – средний диаметр пор, Å; V_{adcs} – объем адсорбированного азота, мл; S_{BET} – удельная поверхность вещества по методу БЭТ-а, м²/г.

Суммарный истинный объем пор рассчитывались по формуле (3):

$$\Sigma_{ist} = V_{adcsmax} \cdot K \quad (3)$$

где Σ_{ist} – истинный объем пор, мл/г; $V_{adcsmax}$ – максимальный объем адсорбированного азота, мл; K – поправочный коэффициент, ($K=0,001558$), мл/г.

Таблица 1. Химический состав Коксуйских шунгитов

Соединение		C	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O
Содержание, масс.%	Силикатный шунгит	10	60	10	6	1,5	5	0,5	2,5
	Карбонатный шунгит	10	60	10	8	2,5	15	0,6	3

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Нами исследовались образцы шунгитов месторождения Коксу двух модификаций. Общим между образцами явились их фракционный состав, который имел размер от 0,1 до 0,3 мм. В таблице 1 приведены результаты спектрального анализа полученных нами силикатного и карбонатного Коксуйского шунгита.

В составе Коксуйских шунгитов в небольших количествах содержатся такие элементы как: Sr, Co, Zn, Y, Cu, Sn, Mo, Ba, Ni, Mn, V и др.

Экспериментальная информация об атомной структуре шунгитового вещества получалась из данных дифракции рентгеновских лучей. Для получения рентгенограмм использовались образцы шунгитов в виде порошков.

Результаты рентгенофазовых данных для проб приведены на рис.1 (силикатный шунгит) и на рис.2 (карбонатный шунгит).

Как следует из рисунков, взятые для анализа шунгиты состоят в основном из 4-х фазовых включений. Ими являются: SiO₂ – кварц; CaCO₃ – кальцит; CaMgSi₂O₆ – диопсид; KAl₂[OH]₂{AlSi₃O₁₀} – мусковит. По литературным данным известно, что такие же фазы существуют и в шунгитах Карельского месторождения [4]. Это говорит о том, что местный шунгит тоже может многопрофильно использоваться во многих отраслях науки и техники.

Рефлексы на рентгенограммах в Å относятся к фазам:

- 3,34; 4,27 и др. – α кварц SiO₂; 10,0; 2,56 и др. – мусковит KAl₂[OH]₂{AlSi₃O₁₀};
- 3,03; 1,91 и др. – кальцит CaCO₃; 2,98; 1,42 и др. – диопсид CaMgSi₂O₆.

Следует отметить, что самый интенсивный рефлекс углерода (C) совпадает с рефлексом SiO₂ – 3,35 Å.

Диопсид, породообразующий минерал, силикат из группы моноклинных пироксенов. Химический состав CaMg [Si₂O₆]; часть Mg может замещаться Fe²⁺.

Мусковит, минерал из группы слюд, химический состав KAl₂[AlSi₃O₁₀]·(OH)₂. Наиболее важное практическое свойство Мусковита заключается в его высоких электроизоляционных качествах. В промышленности Мусковит применяется в виде листовой слюды (для изоляторов, конденсаторов, телефонов и т. п.), слюдяного порошка (при изготовлении кровельного толя, слюдяного картона, огнеупорных красок и пр.) и слюдяного фабриката (для электроизоляционных прокладок в электроприборах).

Кальцит сильно флюоресцируют. Твёрдость по минералогической шкале 3; плотность 2720–2800 кг/м³. При нагревании разлагается при 825 °C; легко растворяется в кислотах.

Природный **Кварц** – очень широко распространённый минерал, является составной частью многих горных пород, а также месторождений полезных ископаемых самого разнообразного генезиса.

Отличительными особенностями двух разновидностей шунгитов являются различия в соотношениях составляющих их фаз. Содержание CaCO₃ – кальцита в Шунгите №2 значительно выше, чем его содержание в Шунгите №1. В количественном выражении содержание CaO в Шунгите №1 составляет - 5%, а в Шунгите №2 - 15% (таблица 1).

По результатам рентгеноспектрального анализа было установлено, что во взятых для исследований шунгитах содержится более 60 % оксида кремния и около 10 % оксида алюминия, известных высокой сорбционной активностью. Кроме того, в шунгите найдены оксиды металлов магния, кальция, железа, обладающих также адсорбционными свойствами к неорганическим и органическим соединениям. Из практики применения сорбентов известно, что эффективность использования любого материала характеризуется удельной поверхностью и объемом пор. В производстве активированных углей установлена взаимосвязь между распределением пор и

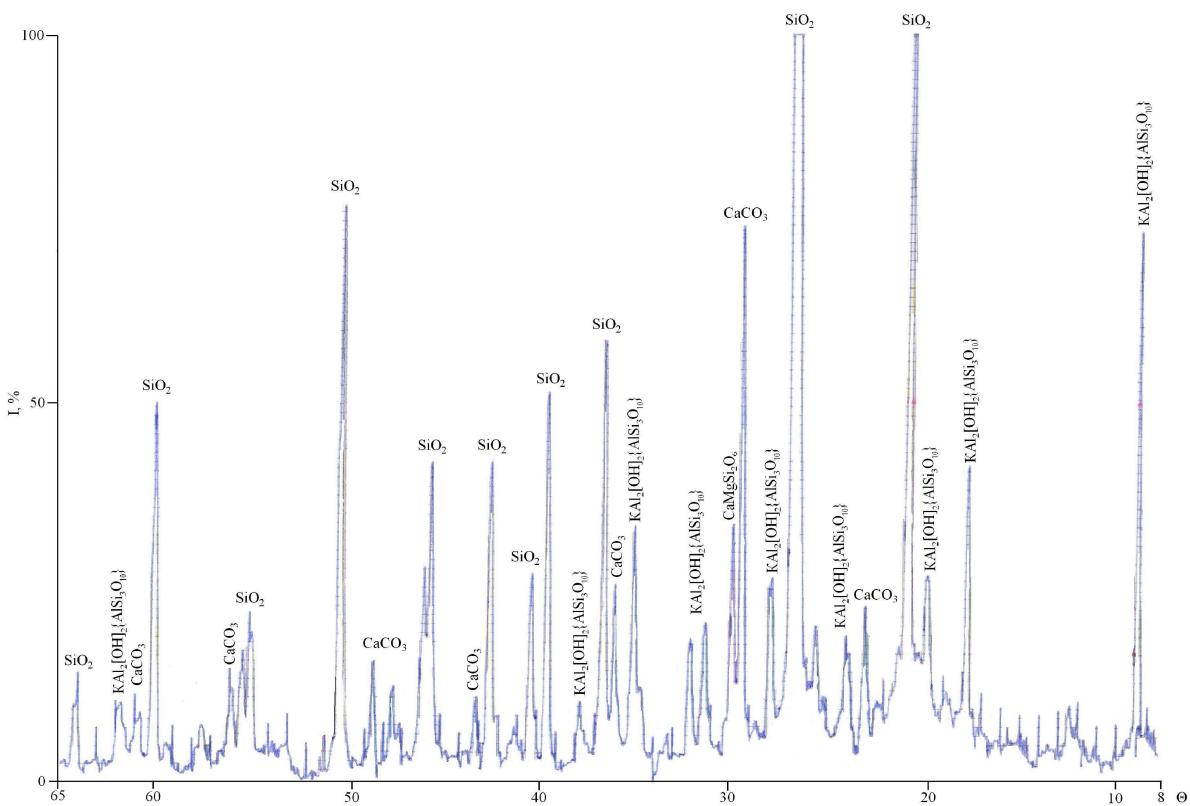


Рис. 1. Рентгенограмма образца силикатного шунгита

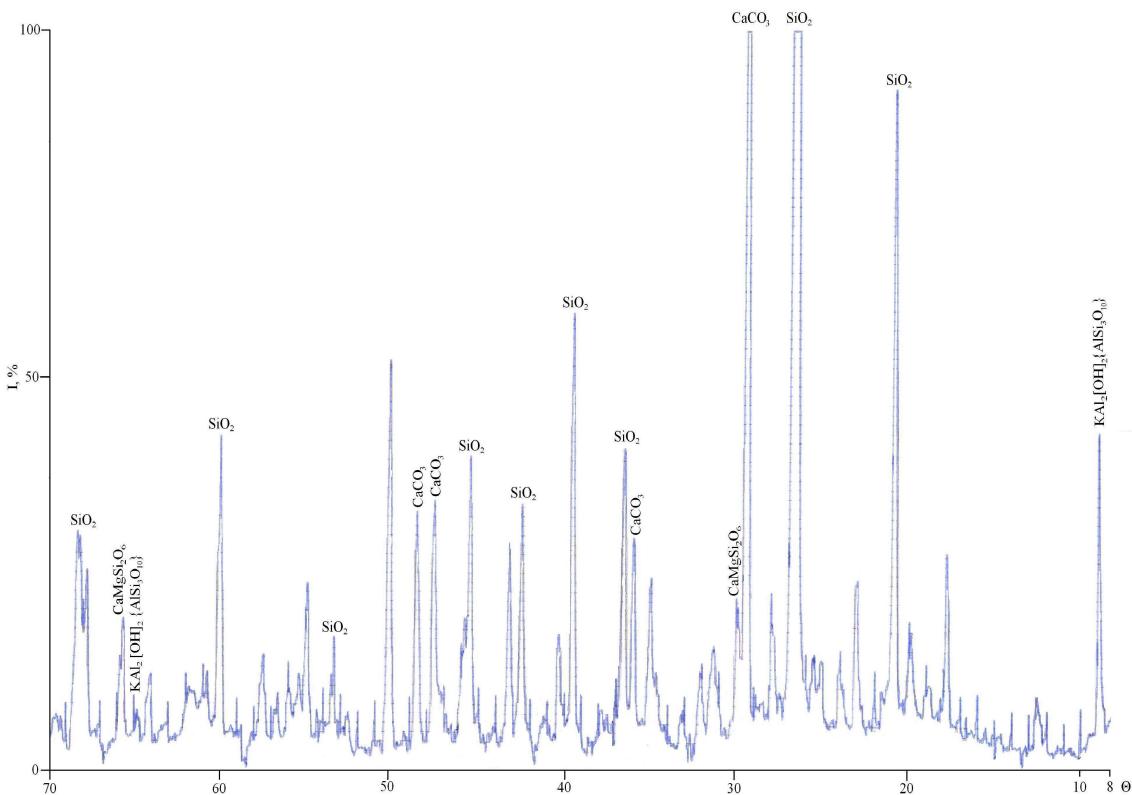


Рис. 2. Рентгенограмма образца карбонатного шунгита

Таблица 2 - Изменение основных характеристик шунгитов до и после обработки

	Удельная поверхность $S_{БЭТ}$, м ²	Истинный объем пор $\Sigma_{ист}$, мл/г	Средний диаметр пор D_{cp} , Å
Силикатный шунгит (№1)	7,545	0,893	20?50
Карбонатный шунгит (№2)	12,247	0,704	15?50
шунгит (№1) + Zn(NO ₃) ₂	6,632	0,763	15?50
шунгит (№2) + Zn(NO ₃) ₂	8,777	0,592	15?50
шунгит (№1) + Pb(NO ₃) ₂	8,164	0,376	10?60
шунгит (№2) + Pb(NO ₃) ₂	5,258	0,624	20?55

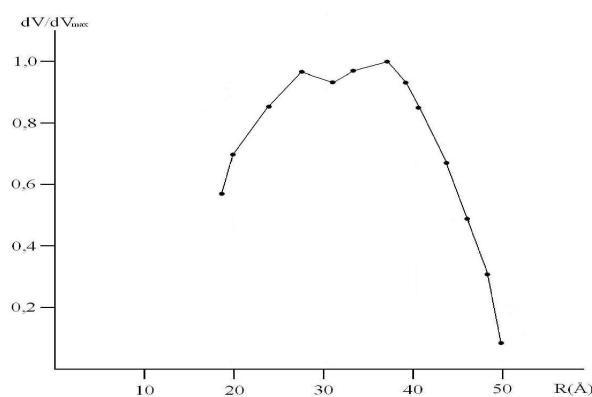


Рис. 3. Диаграмма распределения пор силикатного шунгита

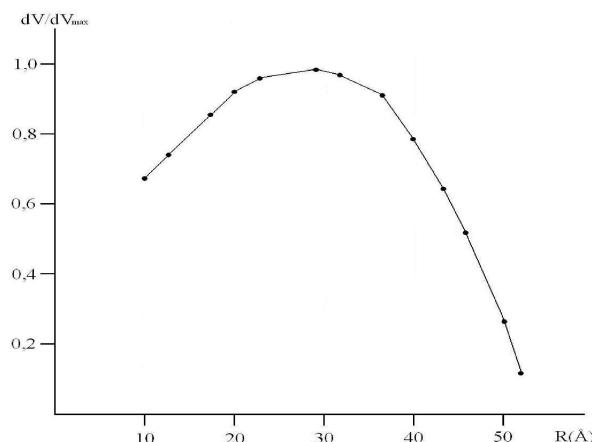


Рис. 4. Диаграмма распределения пор карбонатного шунгита

удельной поверхностью сорбентов. Размеры пор колеблются от 10 Å (при этом удельная поверхность достигает 1000 м²/г) до 1000 Å (удельная поверхность около 1 м²/г). Таким образом, чем меньше средний диаметр пор, тем большей удельной поверхностью обладает сорбент [5]. Нами была проведена серия опытов по распределению пор по диаметрам образцов силикатно-

го и карбонатного шунгитов. Результаты экспериментов приведены на рисунках 3 и 4.

Как видно из рисунков, размер пор силикатных и карбонатных шунгитов составляет 10÷50 Å с максимумом около 30 Å.

Исследовались изменения ряда физических свойств двух модификаций шунгитов при воздействии на них следующими нейтральными солями: KNO₃, ZnNO₃, Pb(NO₃)₂, NiCl₂, CuCl₂, LiCl₂. Концентрации электролитов составляли 5 г/л, а время обработки равнялось одному часу. После обработки образцы шунгитов промывались дистиллированной водой.

В таблице 2 приведена часть результатов по изменению удельной поверхности, истинного объема пор, распределения размера пор до и после обработки двух модификаций Коксуских шунгитов вышеуказанными электролитами.

Как видно из таблицы 2, карбонатный шунгит обладает большей удельной поверхностью, чем силикатный. Уменьшение удельной поверхности и истинного объема пор наблюдается во всех случаях после обработки шунгитов электролитами с одно- и двухвалентными ионами. Особенно заметное изменение удельной поверхности наблюдается у карбонатного шунгита после обработки растворами, содержащими ионы тяжелых металлов. На этой основе можно ожидать практическую значимость Коксуских шунгитов, как сорбентов для очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов. Определенную значимость приобретает необходимость систематических исследований по части сорбционных свойств Коксусского шунгита.

ЛИТЕРАТУРА

- Соколов В.А., Калинин Ю.К., Дюккиев Е.Ф.// Шунгиты – новое углеродистое сырье. Петрозаводск, 1984. С. 239, С. 183.

2. Шунгиты Карелии и пути их комплексного использования. Петрозаводск, 1975. С. 37-40.
3. Андерсон Р. //Экспериментальные методы исследования катализа. М., 1972. С. 480.
4. Рожкова Н.Н., Овчарек М., Миановский А.// Геология и полезные ископаемые Карелии. Петрозаводск Карел. НЦ РАН, 2002. С. 123-129.
5. Большая Советская Энциклопедия (Электронная версия). ЗАО «Новый диск», 2003 .

Резюме

Осы жұмыста Көксу аймағынан табылған шунгиттердің физика-химиялық қасиеттерін зерттеу негізінде олардың сапалық сипаттамалары көлтірілген. Шунгиттерді ағызымыды суларды ауыр металдар иондарынан тазартуға арналған сорбент ретінде қолдану ұсынылады.

*Институт органического катализа
и электрохимии им. Д.В. Сокольского, МОН РК
г. Алматы*

Поступила 05.06.2007 г.