

А. С. ТЛЕУОВ, С. Т. ТЛЕУОВА*, Д. А. ИСАЕВА, Т. А. КАДЫНЦЕВА

*Южно-Казахстанский государственный университет им. М. Ауэзова, Шымкент,
saltanat.talipovna52@mail.ru

ОСОБЕННОСТИ ВЕЩЕСТВЕННОГО СОСТАВА БЕНТОНИТОВОЙ ГЛИНЫ ДАРБАЗИНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

В последние годы закономерный интерес представляют работы, направленные на поиск новых способов выделения фосфора из шламов, в том числе с использованием твердых сорбентов с развитой поверхностью. Проведены исследования с целью изучения возможности использования бентонитовой глины в качестве адсорбента для извлечения фосфора из фосфорного шлама. В статье приведены результаты исследований основных породообразующих минералов, морфологии, элементного и весового состава образцов бентонитовых глин Дарбазинского месторождения, применяемых для выделения фосфора из фосфорсодержащих шламов с дальнейшим использованием в качестве сырья для получения комплексных РК удобрений. Бентонитовые глины достаточно широко распространены, при этом их свойства и состав могут изменяться в зависимости от геологических условий территории, глубины залегания и других факторов. Физико-химическими методами анализа с использованием растрового низковакуумного электронного микроскопа и ИК-спектрофотометра определены элементный состав и микроструктурные особенности образцов глин Дарбазинского месторождения. Согласно данным проведенных исследований бентониты характеризуются наличием минералов монтмориллонита и каолинита, отличаются содержанием примесных минералов полевого шпата, алюмосиликатных соединений и ферритных фаз. В минералогическом составе исследуемых глин содержание монтмориллонита изменяется от 25 % до 60 %. В исследуемых пробах бентонитовых сорбентов наблюдается преобладание набухаемости в пределах 4-8. В основной массе глины относятся к высокодисперсным природным материалам. Содержание частиц размером менее 0,005 мм колеблется в пределах 80-95 %.

Ключевые слова: фосфорный шлам, сорбенты, бентонитовые глины, монтмориллонит, каолинит, алюмосиликаты, РК удобрения.

Введение. В силу того, что производство фосфора является весьма материало- и энергоемким, совершенствование технологии получения фосфора с целью экономии сырья и электроэнергии с одновременным оздоровлением экологической обстановки региона, является актуальной задачей действующих предприятий. Основным техногенным отходом фосфорного производства с высоким содержанием фосфора и его соединений является фосфорсодержащий шлам, образующийся на стадии конденсации желтого фосфора, в результате неполной очистки отходящих пылегазовых составляющих [1].

Несмотря на многочисленные исследования, проблема переработки и утилизации фосфорных шламов на предприятиях все еще остается нерешенной [2].

По современным научным представлениям шламообразование – это процесс высокотемпературной адсорбции и капиллярной конденсации паров фосфора пылевидными частицами, который начинается уже на стадии возгонки фосфора и продолжается в электрофильтре. В дальнейшем неуловленная пыль в электрофильтре, при прохождении по газоходу продолжает взаимодействие с конденсирующимся фосфором и распы-

ляемой водой, образуя трудно разрушаемую эмульсию фосфора в воде – фосфорный шлам [3].

Известно, что шламы с содержанием фосфора не менее 45-50 % перерабатываются на термическую фосфорную кислоту путем сжигания их в циклонных аппаратах. Однако в процессе сжигания шлама из ее минеральной части образуется шлак, который является вторичным отходом, а полученная кислота содержит взвешенные вещества и недоокисленные формы фосфора [4, 5].

Бентонитовые глины представляют собой хорошие недорогие сорбенты для различных веществ, таких как ионы тяжелых металлов, органические красители. Сорбция происходит благодаря наличию в составе глин слоистых силикатов, таких как монтмориллонит, палыгорскит, иллит [6, 7].

Для разработки технологического режима получения сорбентов с целью их использования для выделения фосфора из шламов, необходимо учитывать, что процесс сорбции будет протекать в водной среде при температуре 333-350 К и давлении 1-5 атм в режиме противоточной отмывки исследуемых растворов от минеральных частиц горячей водой при $T=343-360$ К. Имея в виду, что используемые для разрушения фосфорного шла-

ма материалы должны быть сорбентами многократного использования, важными эксплуатационными свойствами таких сорбентов являются их механическая прочность, термостойкость и водостойкость.

Целью настоящего исследования является изучение элементного и весового состава с уточнением минералогических особенностей бентонитовых глин для дальнейшего использования в качестве адсорбента для извлечения фосфора из фосфорного шлама.

Экспериментальная часть. Исследования количественных и качественных характеристик бентонитовых глин Дарбазинского месторождения проводили на пробах № 1-3, отобранных в трех горизонтах пластов месторождения. Морфологические исследования образцов проводились на растровом низковакуумном электронном микроскопе фирмы JEOL JSM – 6490 LV с системами энергодисперсионного микроанализа INCA Entrgy 350 (Oxford Instruments). На ИК-Фурье спектрометре Shimadzu IR Prestige-21 с приставкой нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) Miracle фирмы PikeTechnologies выполнены исследования спектров поглощения минералов исследуемых глин Дарбазинского месторождения. Химический состав образцов определяли методами комплексонометрического титрования.

Обсуждение полученных результатов. Для осуществления процесса очистки фосфорсодержащих шламов необходим подбор сорбентов на основе природных бентонитовых глин, обладающих высокими сорбционными способностями в низкотемпературной области, для извлечения фосфора из эмульсии его в воде.

Для проведения исследований сорбционных процессов с применением гранулированных сорбентов нами выбраны три пробы бентонитовых глин Дарбазинского месторождения Южно-Казахстанской области.

Исследованиями минералогического состава установлено, что основная масса породы состоит из тонкощуйчатого (частицы менее 0,001 мм) агрегата глинистого материала. Кроме основной глинистой массы в шлифах отмечается небольшое количество алевритовых частиц, состоящих из обломков кварца полевого шпата, листочков мусковита, редко хлорита. Отмечается также присутствие зерен глауконита и опала, обрывков диато-

мовых водорослей, замещенных кремнистым веществом, и обломков фосфоритов [8, 9].

Определение дисперсности показало, что основная масса глины состоит из пелитовых частиц (0,01-0,001 мм), содержание которых колеблется в следующих пределах:

- в глинах первого горизонта – 80,2-98,6 %;
- в глинах второго горизонта – 75-86,6 %;
- в глинах третьего горизонта – 91,6-93,6 %,

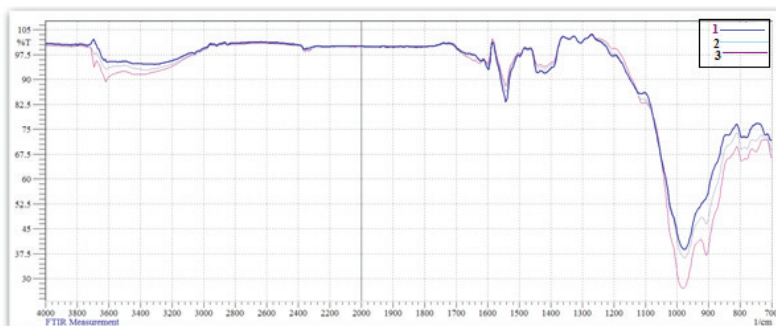
Количество частиц менее 0,001 мм в лучших сортах глин (нижние слои первого горизонта) достигает 70 %.

Содержание отдельных компонентов в глинах определялось по средним пробам и горизонтам. В таблице приведен химический состав исследуемых проб. Погрешность проведенных анализов составляет 1,5-2 %.

Таблица – Результаты химических анализов технологических проб глин Дарбазинского месторождения

№ горизонта	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃ общ	п.п.п.
1	61,66	14,33	5,39	5,76	5,85	1,2	1,6	0,8	9
2	60,11	14,23	5,79	0,84	2,28	1,1	1,95	0,56-2,5	8,58
3	56,85	15,01	5,96	0,65	2,3	0,92	2,42	0,67-1,16	6,72

Результаты ИК-спектрометрического анализа проб характеризуется основными интенсивными полосами поглощения алюмосиликатных составляющих. На рисунке 1 приведены совмещенные спектры исследуемых трех проб глин. Анализ полученных спектров поглощения имеет общий характер в области 700-1090 см⁻¹. Можно наглядно увидеть, что пробы глин состоят из характерных спектров поглощения 1020-1090 см⁻¹ алюмосиликатных групп типа Al-O-Si и 760-790 см⁻¹ Si-O.



1 – бентонит 1-го горизонта, 2 – бентонит 2-го горизонта, 3 – бентонит 3-го горизонта Дарбазинского месторождения

Рисунок 1 – ИК-спектры бентонитовых глин

Электронно-микроскопический анализ образцов в стандартном и низковакуумном режимах на растровом электронном микроскопе предназначен для определения атомного, весового составов, а также микроструктуры твердых неорганических исходных и конечных продуктов. Электронное изображение, полученное в режиме по композиционному контрасту в отраженных электронах, позволяет определить число фаз исходных минеральных, вторичных и некондиционных сырьевых материалов и продуктов неорганического синтеза. Результаты анализа микроструктуры и элементного состава исходных проб бентонитовых глин Дарбазинского месторождения приведены на рисунках 2-4.

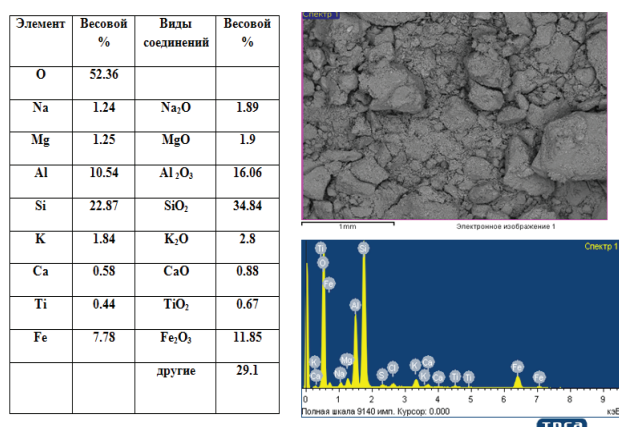


Рисунок 2 – Элементный состав и микроструктура пробы № 1 глины Дарбазинского месторождения

Анализ полученных результатов, с пересчетом на весовое процентное содержание элементов в виде их оксидов, в сочетании с анализом микроструктуры при увеличении в 40 раз показал, что основными оксидами являются, %: SiO₂ 34,84-41,73; Al₂O₃ 12,14-16,06; Fe₂O₃ 8,82-11,85; MgO 1,9-2,72; Na₂O 1,21-1,89; K₂O 2,86-3,68. Анализ микроструктуры пробы №1 Дарбазинской глины показал, что она характеризуется наличием неправильных пластинчатых, овальных и червеобразных агрегатов, характерных для минералов монтмориллонита с включениями полевошпатовых минералов. Промежуточные цепочкообразные округлые зерна характерны для кварцевых соединений. Темные сплошные включения минералов характерны для ферритных фаз [10, 11].

На рисунке 2 приведены микроструктуры бентонитовых глин при увеличении в 40 раз. Минералы глин пробы № 2 Дарбазинского месторождения имеют вид псевдогексагональных чешуек и табличек, часто изогнутых в форме червеобразных агрегатов с наложением слоев, как в слюдах.

Наличие хорошо образованных чешуек и пластинок крупных кристаллов свидетельствует о присутствии минерала каолинита.

Результаты исследования микроструктуры образца глины пробы № 3 Дарбазинского месторождения показали, что данная глина характеризуется соотношением SiO₂:Al₂O₃ в пределах от 3 до 4. Это свидетельствует о наличии нонтронита - минерала монтмориллонитовой группы с замещением алюминия в монтмориллоните железом, кристаллы плотные с оливково-зеленоватым оттенком чешуйчатых агрегатов. Наблюдаются незначительное соотношение калиевого полевого шпата в виде бесцветных изометричных табличатых или удлиненных вдоль оси кристаллов, иногда в виде коротких неправильных бесцветных призм.

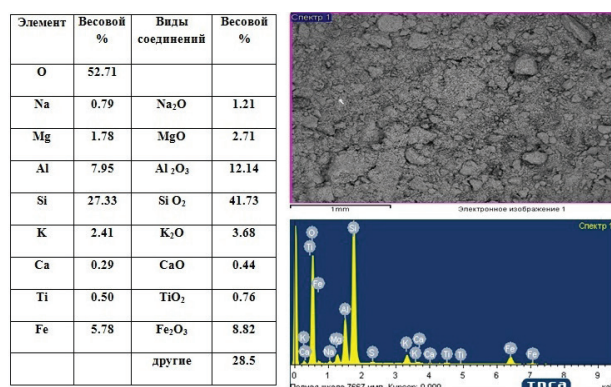


Рисунок 3 – Элементный состав и микроструктура пробы № 2 глины Дарбазинского месторождения

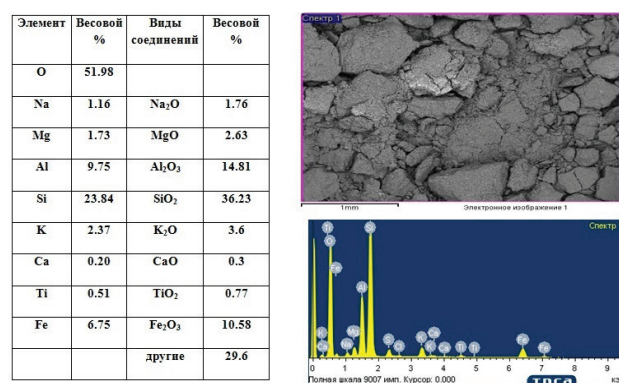


Рисунок 4 – Элементный состав и микроструктура пробы № 3 глины Дарбазинского месторождения

Выводы. Полученные данные позволяют сравнить химический состав и структурные особенности бентонитовых глин Южно-Казахстанской области. Отличительная особенность исследованных глин Дарбазинского месторождения заключается в том, что они характеризуются высоким содержанием SiO₂, FeO, CaO, MgO, K₂O

и пониженным содержанием Al_2O_3 , Fe_2O_3 , Na_2O . Это свидетельствует о преобладании кислых компонентов, включающих до 60-70 % минералов монтмориллонитовой группы в том числе, железистых видов (нонтронитов) и примесей в виде смешанослойных образований, каолинита, кварца, полевых шпатов и цеолитов. Общей особенностью всех трех образцов является то, что значение молекулярного соотношения $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ находится в среднем в пределах 3-4. Таким образом, полученные результаты физико-химических исследований бентонитовых глин с определением текстурных особенностей дают важные сведения, полезные при проведении адсорбционных процессов. Полученные данные химического и минералогического состава бентонитовых глин имеют важное значение для подготовки сорбентов при выделении фосфора из фосфорного шлама с сорбцией примесных компонентов для дальнейшего использования последних в качестве добавок в производстве сложно-смешанных минеральных удобрений.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Тлеуов А.С. Утилизация отходов предприятий фосфорной промышленности. Учебное пособие. – Шымкент: Южно-Казахстанский государственный университет им. М. Ауэзова, 2015. – 176 с.
- 2 Бат'каев Р.И. Разработка технологии получения товарной продукции из техногенных отходов производства желтого фосфора: автореф. дис. ... докт. техн. наук: 05.17.01-Технология неорганических веществ / ЮКГУ им. М. Ауэзова – Шымкент, 2010. – 38 с.
- 3 Мурзагалиев Е.Ш., Бишимбаев В.К., Викторов С.В. Сорбционная гипотеза механизма шламообразования и процесса шламоподавления в электротермическом производстве маломышьяковистого фосфора // Доклады Национальной академии наук РК. – 2008. – № 1. – С. 41-48.
- 4 Tleuov A.S., Shevko V.M., Altybaev Zh.M., Lavrov B.A., Arystanova S.D. Technology of sorbents producing on the basis of aluminosilicate materials for phosphoric production. // *Industrial technology and engineering: сб. трудов МНПК*, Шымкент, 2015.
- 5 Алиев Ш.А., Дышко В.Н., Сушеница Б.А. Использование местных фосфоритов и природных сорбентов для повышения продуктивности земледелия. – М.: ВНИИА, 2004. – 247 с.
- 6 Мосталыгина Л.В., Чернова Е.А., Бухтояров О.И. Кислотная активация бентонитовой глины // Вестник ЮУрГУ. Сер. физ. хим. – 2012. – № 24. – С. 57-61.
- 7 Tleuov A.S., Tleuova S.T., Lavrov B.A., Altybaev Zh.M., Tleuov E.A., Arystanova S.D. Research of physicochemical characteristics of natural aluminosilicates for use as sorbents in the production of phosphorus // *Industrial technology and engineering: Proceedings of International scientific-practical conf.* – Shymkent, Kazakhstan, 2015. – С. 136-142.
- 8 Лыгина Т.З. Бентониты и бентонитоподобные глины. Классификация, особенности состава, физико-химические и технологические свойства // Труды Центрального научно-исследовательского института геологии нерудных полезных ископаемых. – Казань, Россия, 2005. – 72 с.
- 9 Обзор мирового производства бентонита // Евразийский химический рынок. – 2006. – № 12. – 46 с. (международный деловой журнал, Москва)
- 10 Villar M. Influence of dry density and water content on the swelling of a compacted bentonite // *Applied Clay Science*. – 2008. – Vol. 39, Issue 1/2. – P. 38-49.
- 11 Беляева Т.В. Аналитическая химия, Ч.2. Физико-химические методы анализа. – СПб: СЗТУ, 2002. – 100 с.

REFERENCES

- 1 Tleuov A.S. *Utilizatsiya otkhodov predpriyatij fosfornoj promyshlennosti. Uchebnoe posobie* (Waste management at enterprises of phosphorus industry. Text book). Shymkent: Yuzhno-Kazakhstanskij gosudarstvennyj universitet im. M. Auezova (M. Auezov South Kazakhstan State University), 2015. 176 (in Russ.).
- 2 Bat'kaev R.I. *Razrabotka tekhnologii polucheniya tovarnoj produkcii iz tekhnogennykh otkhodov proizvodstva zheltogo fosfora* (Development of technology for marketable products from industrial yellow phosphorus production waste). Abstracts of thesis for ... doct. tech. science: 05.17.01 Technology of inorganic substances. Shymkent: YuKGU im. M. Auezova, 2010. 38 (in Russ.).
- 3 Murzagaliev E.Sh., Bishimbaev V.K., Viktorov S.V. *Sorbtsionnaya gipoteza mekhanizma shlamooobrazovaniya i protsessa shlamopodavleniya pri ehlektrotermicheskom proizvodstve malomys'hyakovistogo fosfora* (Sorption hypothesis of sliming and slime rejection process mechanism in the electrothermal production of low-arsenic phosphorus). *Doklady Natsional'noj akademii nauk RK=Reports of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan*, 2008, 1. 41-48 (in Russ.).
- 4 Tleuov A.S., Shevko V.M., Altybaev Zh.M., Lavrov B.A., Arystanova S.D. Technology of sorbents producing on the basis of aluminosilicate materials for phosphoric production. *Industrial technology and engineering: Sb. trudov MNPK* (Proceedings of ISPC). Shymkent, 2015 (in Eng.).
- 5 Aliev Sh.A., Dyshko V.N., Sushenitsa B.A. *Ispol'zovanie mestnykh fosforitov i prirodnykh sorbentov dlya povysheniya produktivnosti zemledeliya* (The use of local rock phosphate and natural sorbents to improve agriculture productivity) Moscow: VNIIA, 2004. 247 (in Russ.).
- 6 Mostal'ygina L.V., Chernova E.A., Bukhtoyarov O.I. *Kislotnaya aktivatsiya bentonitovoj gliny* (Acid activated bentonite clay) *Vestnik YuUrGU, Fizicheskaya khimiya=Bulletin of South Ural State University, Physical Chemistry*. 2012. 24, 57-61 (in Russ.).
- 7 Tleuov A.S., Tleuova S.T., Lavrov B.A., Altybaev Zh.M., Tleuov E.A., Arystanova S.D. Research of physicochemical characteristics of natural aluminosilicates for use as sorbents in the production of phosphorus. *Industrial technology and engineering: Proceedings of International scientific-practical conf.* Shymkent, Kazakhstan, 2015. 136-142 (in Eng.).
- 8 Lygina T.Z. *Bentonity i bentonitopodobnye gliny. Klassifikatsiya, osobennosti sostava, fiziko-khimicheskie i tekhnologicheskie svoystva* (Bentonite and bentonite clay. The classification features of the composition, physical-chemical and technological properties) Kazan': *Trudy Tsentral'nogo nauchno-issledovatel'skogo instituta geologii nerudnykh poleznykh iskopayemykh* (Kazan: Proceedings of the Central Research Institute of Industrial Minerals Geology), 2005. 72 (in Russ.).
- 9 *Obzor mirovogo proizvodstva bentonita* (Review of the world production of bentonite) *Evrazijskij khimicheskij rynek = Eurasian chemical market. (Mezhdunarodnyj delovoj zhurnal= International Business Journal)*, Moscow, 2006. 12. 46. (in Russ.).
- 10 Villar M. Influence of dry density and water content on the swelling of a compacted bentonite. *Applied Clay Science*. 2008. 39, 1/2. 38-49. (in Eng.).
- 11 Belyaeva T.V. *Analiticheskaya khimiya ch.2. Fiziko-khimicheskie metody analiza*. (Analytical chemistry Part 2. Physical and chemical analysis methods). St. Petersburg: SZTU, 2002. 100 (in Russ.).

ТҮЙІНДЕМЕ

Соңғы уақытта жетілдірілген беттік қабатты қатты сорбенттерді пайдаланып, шлам құрамынан фосфорды бөлудің жаңа әдістерін іздестіру бағыттағы зерттеулерге деген қызығушылық көптеп танытуда. Берілген зерттеу жұмыстарының негізгі мақсаты бентонит саздарын фосфор шламының құрамынан фосфорды бөліп алу үшін адсорбент ретінде қолдану болып табылады. Бұл мақалада РК тыңайтқыштарын алуда негізгі шикізат көзі ретінде қолданылатын фосфорқұрамды қалдықтарды кешенді өңдеуде пайдаланылатын Дарбаза кен орнынан алынған бентонит саз үлгілерінің морфологиясын, негізгі кен түзуші минералдар үлесін, элементтік пен салмақтық құрамын, сондай-ақ құрылымдық ерекшеліктерін зерттеу нәтижелері көрсетілген. Бентонит сазы кеңінен таралғанымен бірге олардың қасиеттері мен құрамы аймақтық геологиялық жағдайларына, таралу тереңдігі мен басқа факторларға байланысты өзгеріп отырады. Физика-химиялық сараптау әдістерінің растрлық төменқсымды электронды микроскоп пен ИҚ-спектрофотометрдің көмегімен Дарбаза кен орынының бентонит саздарының элементтік құрамы мен микроқұрылымдық ерекшеліктері анықталды. Зерттеу нәтижелері бойынша бентонит саздарының құрамы монтмориллонит, сондай-ақ каолинит пен дала шпаттары минералдарының, алюмосиликатты қосылыстар мен ферритті фазалардың болуымен сипатталады. Зерттелетін саздың минералдық құрамындағы монтмориллониттің үлесі 25 %-60 % аралығында жатады. Ал саздың ісінгіштік дәрежесі 3-тен 10 есеге дейін өзгеріп отырады. Әсіресе 4 пен 6 есеге дейін ісінетін саздың үлесі басым болып келеді. Саздың негізгі мөлшері жоғарыдисперсті. Оның құрамындағы 0,005 мм өлшемді бөлшектер шамасы 80-95 % аралығында кездеседі.

Түйінді сөздер: РК тыңайтқыштар, фосфор шламы, сорбенттер, бентонит сазы, алюмосиликаттар, монтмориллонит, каолинит.

SUMMARY

Recently works aimed at search of new ways to phosphorus recovery from the sludge by using solid sorbents with developed surface interest. So possibilities of bentonite clay using as adsorbent for extraction of phosphorus from phosphoric slime are studied. Results of researches of basic rockforming minerals, morphology, element and weight composition of bentonitic clay samples from three fields of Darbazinsk deposit are presented. Bentonitic clays will be applied for recovery of phosphorus from phosphoric slime with further use as raw material for complex PK-fertilizers producing. Bentonite clays are widely prevalent and their composition and properties usually vary with the geological conditions of the area, depth of bedding and other factors. Physical and chemical methods of the analysis as raster low-vacuum electronic microscope and the IR-spectrophotometer were used for determination of element composition and micro-structural features of the Darbazinsk clays samples. According to the carried out analyses data the studied bentonites are characterized by existence of minerals of montmorillonite and kaolinite, also admixtures as feldspar minerals, silica-alumina compounds and ferrite phases. The mineralogical composition of the studied clay includes montmorillonite, which content varies from 25 % to 60 %. The tested clays swelling there are in the interval from 4 up to 8. The bulk of the clay refers to a finely dispersed material. The content of particles with size less than 0.005 mm is varied in range 80–95 %.

Keywords: phosphoric slime, sorbents, bentonite clay, montmorillonite, kaolinite, silica-alumina, PK fertilizer.

Поступила 07.04.2016