

С.В. Паховчишин, Е.В. Корякина, А.К. Матковский, Е.М. Никипелова,
А.В. Панько, В.Ф. Гриценко

ВЛИЯНИЕ КИСЛОТНОЙ АКТИВАЦИИ НА СТРУКТУРНО-СОРБЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ГЛАУКОНИТА И ГИДРОСЛЮДЫ

Показано, что в результате кислотной активации глауконита и гидрослюды происходит частичное разрушение структуры глинистых минералов с переходом ионов K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} и других в раствор. Изучены структурно-сорбционные свойства глауконита и гидрослюды, активированных азотной кислотой. Отмечено увеличение удельной поверхности и сорбционного объема пор для активированных образцов. Величина адсорбции метиленового голубого и поливинилпирролидона из водных растворов для активированных образцов минералов значительно ниже, чем для природных минералов.

Наличие калия и ряда микроэлементов в структуре глауконита и гидрослюды позволяет использовать эти минералы как сырьевые составляющие в производстве комплексных удобрений и мелиорантов. Известно, что содержание калия в глауконитах колеблется в пределах 4—8 % [1—3], поэтому важен подбор условий обработки, обеспечивающих максимальный выход ионов калия из минералов в раствор. В работе [1] представлены результаты испытания комплексного удобрения на основе глауконита, подвергнутого кислотной обработке. При ее воздействии происходит частичное разрушение структуры минералов и ионы калия и микроэлементов переходят в раствор. Кроме того, кислотная активация вместе с термообработкой часто применяется для увеличения удельной поверхности глинистых минералов и получения пористых материалов, обладающих более высокими адсорбционными и каталитическими свойствами. Традиционно для этих целей используются водные растворы серной кислоты [2—7]. Применение для обработки глауконита и гидрослюды растворов азотной кислоты позволило бы упростить процессы производства комплексных удобрений, но результаты активации данных минералов азотной кислотой изучены пока еще недостаточно. Данная работа посвящена исследованию структурно-сорбционных свойств гидрослюды и глауконита после их обработки азотной кислотой.

В качестве объектов исследования были выбраны глауконит Карачаевецкого месторождения (Хмельницкая область, Украина) и гидрослюда Дашуковского месторождения (Черкасская область, Украина). Для кислотной активации глинистых минералов использовали 20 %-й раствор HNO_3 при температуре $90^\circ C$ и соотношении твердая фаза : жидкость = 1:2.5 в течение 6 ч. Обработка проводилась в соответствии с методикой [3, 4]. Структурно-сорбционные характеристики глинистых минералов изучались с помощью высокоскоростного газового сорбционного анализатора NOVA 2200 E. Химический анализ образцов проводили на спектрометре СРМ 20.

Удельные поверхности природных и активированных минералов в водной среде сравнивали, исследуя адсорбцию на них метиленового голубого (МГ) [7—9] и поливинилпирролидона (ПВП) [10, 11]. Для этого в пробирки помещали навески исследуемых глинистых минералов, которые заливали 50 мл водных растворов МГ или ПВП различных концентраций. В течение 2 ч содержимое закрытых пробирок активно перемешивали встряхиванием до достижения адсорбционного равновесия и оставляли в состоянии покоя 24 ч. Затем растворы отделяли от осадков на центрифуге ОПн-8 при 7000 об/мин в течение 15 мин.

Равновесные концентрации МГ в полученных растворах определяли фотометрированием на приборе КФК-3. Анализ проводили с использо-

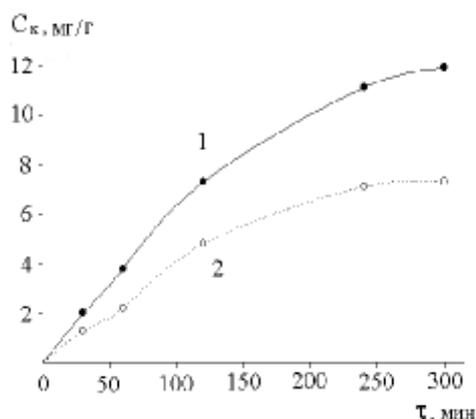


Рис. 1. Переход ионов K^+ (мг/г минерала) в раствор в процессе обработки глауконита (1) и гидрослюды (2) 20 %-й HNO_3 при $90^\circ C$ (соотношение твердая фаза : раствор кислоты = 1:4).

ванием 10 мм кювет при длинах волн 590 и 670 нм [7—9]. Раствор сравнения — дистиллированная вода. Равновесные концентрации ПВП в растворах определяли также с помощью фотоколориметра КФК-3 методом, основанным на способности ПВП образовывать комплексы иод–поливинилпирролидон, интенсивнее окрашенные по сравнению с исходным раствором иода [10, 11]. Использовали кюветы толщиной 20 мм при длине волны 420 нм. В качестве раствора сравнения брали раствор иода.

При помощи пламенного фотометра ПАЖ-2 исследовано влияние длительности обработки глауконита и гидрослюда азотной кислотой на выход из них растворимого калия. Из полученных данных следует, что из глауконита ионы калия переходят в раствор интенсивнее (рис. 1).

Исследование изменения химического состава минералов показало (табл. 1), что после кислотной обработки в результате частичного разрушения их кристаллической структуры с образованием растворимых соединений Al, Fe, Ca, Mg и других наблюдается рост относительного содержания SiO₂ в активированных формах минералов. Согласно [3] это обусловлено образованием аморфной формы кремнезема.

Активация глауконита и гидрослюда азот-

Т а б л и ц а 1

Результаты химического анализа глинистых минералов, % мас.

Минерал	Глауконит		Гидрослюда	
	исходный	обработанный	исходная	обработанная
SiO ₂	53.06	75.02	55.60	68.66
Al ₂ O ₃	7.90	4.18	11.70	8.33
FeO	1.00	0.43	0.14	0.07
Fe ₂ O ₃	13.46	6.33	11.28	4.92
TiO ₂	0.22	0.28	0.44	0.59
CaO	4.56	0.48	1.45	0.48
MgO	3.88	2.75	3.96	2.67
Na ₂ O	0.15	0.10	0.15	0.15
K ₂ O	4.85	2.15	3.90	2.95
MnO	0.02	<0.01	0.04	0.01
P ₂ O ₅	2.02	0.18	0.10	0.08
H ₂ O	2.48	3.48	6.10	6.68
Потери при прокаливании	5.94	4.24	5.11	3.94
S _{общ}	0.02	—	—	—
Сумма	99.54	99.63	99.97	99.53

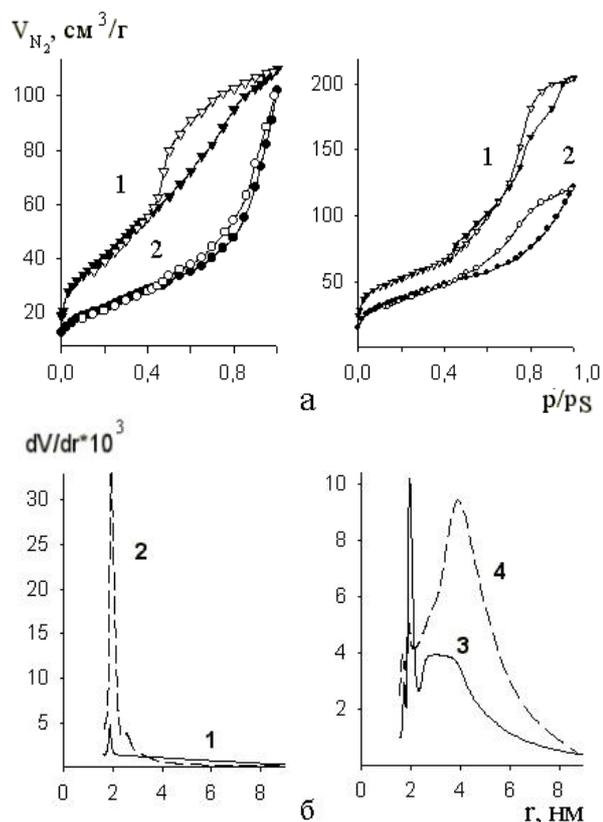


Рис. 2. Изотермы ад(де)сорбции азота (а) и распределение радиусов пор по размерам (б), для образцов: 1 — глауконита; 2 — глауконита активированного; 3 — гидрослюда; 4 — гидрослюда активированной.

ной кислотой существенно изменяет не только химический состав, но и структурно-сорбционные характеристики исследованных образцов. Изотермы адсорбции–десорбции азота при 293 К и кривые распределения радиусов пор по размерам для исследуемых глинистых минералов представлены на рис. 2. На основании полученных изотерм рассчитаны параметры пористой структуры природных и активированных глинистых минералов (табл. 2).

В случае глауконита следует отметить изменение в характере изотермы адсорбции–десорбции. Так, на исходном образце наблюдаются низкие значения величин адсорбции в начальной области ($p/p_s = 0—0.35$) и слабовыраженная петля гистерезиса в результате капиллярной конденсации, что позволяет отнести ее ко II типу. В случае активированного образца имеет место более крутой подъем изотермы в начальной области как результат увеличения удельной поверхности, а также появление выраженной петли гистерезиса,

Т а б л и ц а 2

Сорбционный объем пор V_S , эффективный радиус пор $r_{эф}$, объем микропор v_m и удельная поверхность $S_{уд}$ природных и активированных глинистых минералов

Образец	V_S , см ³ /г	$r_{эф}$, нм	v_m , см ³ /г·10 ²	$S_{уд}$, м ² /г по		
				азоту	аргону	МГ
Глауконит	0.16	1.8 и 7.5	0.7	83	86	72
Г л а у к о н и т активирован ный	0.17	1.8	0.6	143	158	43
Гидрослюда	0.19	2.0 и 3.2	0.5	134	135	93

приближающейся к *S*-образной форме (IV тип по классификации [12]), что свидетельствует о возникновении более развитой пористой структуры.

Кроме того, петля гистерезиса на изотерме адсорбции природного глауконита представляет собой комбинацию Н1 и Н3 типов петель [12], тогда как для активированного образца она относится к Н2 типу. Эти результаты свидетельствуют о существенных изменениях структуры глауконита в результате его кислотной активации. Как видно из табл. 2, наблюдается увеличение удельной поверхности глауконита и гидрослюда в результате активации раствором HNO_3 и одновременное возрастание сорбционного объема пор образцов, однако данные работы [3] свидетельствуют о более существенных изменениях структуры глауконита при воздействии на него растворами серной кислоты.

Кривые распределения объема пор гидрослюда по радиусам (рис. 2, б), полученные ВЖ-методом, содержат два четко выраженных максимума и свидетельствуют о сохранении бипористости исследованных образцов после кислотной обработки. Для глауконита на кривых распределения пор как природного, так и активированного образца имеется только по одному пику с максимумом при 17 Å.

Величины удельной поверхности исходных и активированных глинистых минералов, определенные по низкотемпературной десорбции аргона, хорошо согласуются как с результатами, полученными методом адсорбции азота, так и с данными, описанными в работах других исследователей [3—6].

Определение удельной поверхности дисперсных частиц по данным адсорбции МГ и ПВП из водных растворов широко используется для ха-

рактеристики глинистых минералов [9—11]. Представляло интерес сравнить величины удельной поверхности сухих образцов со значениями, полученными для их водных дисперсий.

На рис. 3 приведены изотермы адсорбции МГ и ПВП на исходных и активированных образцах глинистых минералов. Величины удельной поверхности образцов, рассчитанные по адсорбции МГ, представлены в табл. 2. Из нее следует, что величины удельной поверхности природных образцов глауконита и гидрослюда, рассчитанные по адсорбции МГ, вполне сопоставимы со значениями, рассчитанными по адсорбции азота и аргона. Однако для активированных образцов глауконита и гидрослюда такого соответствия не наблюдается. Изотермы адсорбции как МГ, так и ПВП для активированных образцов находятся ниже соответствующих изотерм для необработанных минералов, что свидетельствует об уменьшении доступной внеш-

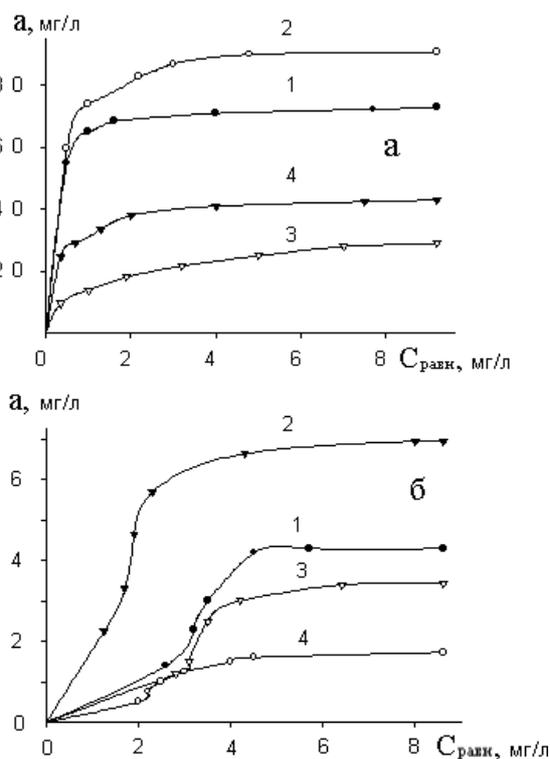


Рис. 3. Изотермы адсорбции метиленового голубого (а) и поливинилпирролидона (б) глинистыми минералами: 1 — глауконит природный; 2 — гидрослюда природная; 3 — глауконит активированный; 4 — гидрослюда активированная.

ней поверхности в результате кислотной обработки.

Изотермы адсорбции ПВП на поверхности исследуемых минералов имеют сложный характер. Тем не менее четко прослеживаются закономерности, отмеченные и при изучении адсорбции МГ. Следует отметить, что полученные нами значения величин адсорбции ПВП на природных минералах хорошо согласуются с данными других авторов [11].

Таким образом, показано, что в результате кислотной активации глауконита и гидрослюды 20 %-м раствором HNO_3 происходит частичное разрушение их кристаллических структур с переходом ионов K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} и других в раствор. Наряду с этим наблюдается существенное изменение структурно-сорбционных характеристик этих минералов — увеличение удельной поверхности и сорбционного объема пор.

РЕЗЮМЕ. Показано, що в результаті кислотної активації глауконіту та гідрослюди відбувається часткове руйнування глинистих мінералів з переходом іонів К, Са, Mg та інших в розчин. Досліджено структурно-сорбційні властивості глауконіту та гідрослюди, активованих азотною кислотою. Відзначено збільшення питомої поверхні і сорбційного об'єму пор для активованих зразків. Величина адсорбції метиленового голубого та полівінілпірролідону з водних розчинів значно менше для активованих зразків мінералів у порівнянні з природними мінералами.

SUMMARY. It was shown that following the acid activation of glauconite and hydromica a partial destruction

of clay minerals occurs with ions K, Ca, Mg and others transfer into solution. It was studied structure-sorption properties of glauconite and hydromica activated by nitric acid. It was noted an increase of specific surface area and sorption volume of pores for activated specimen. Adsorption value of methylene blue and polyvinylpyrrolidone from aqueous solutions is considerably lower for the activated specimen of minerals as compared to natural minerals.

1. Каблуков В.И., Бердюкова В.А. // Материалы 2-й международ. науч. конф. "Актуальные проблемы экологии в современном мире". - Майкоп: Изд-во МГТИ, 2002. - С 89, 90.
2. Комаров В.С. Адсорбционные, физико-химические и каталитические свойства глин Белоруссии. - Минск: Наука и техника, 1970.
3. Тарасевич Ю.И., Марцин И.И. // Укр. хим. журн. -1982. -48, № 5. -С 468—471.
4. Овчаренко Ф.Д. Гидрофильность глин и глинистых минералов. -Киев: Изд-во АН УССР, 1961.
5. Тарасевич Ю.И., Овчаренко Ф.Д. Адсорбция на глинистых минералах. -Киев: Наук. думка, 1975.
6. Vicente M.A., Suarez M., Lopez-Gonzalez J.D., Baneres-Munoz M.A. // Langmuir. -1996. -12. -P 566—572.
7. Овчаренко Ф.Д., Тарасевич Ю.И., Белик Ф.А и др. // Коллоидн. журн. -1973. -35, № 3. -С. 467—475.
8. Еременко Б.В., Баран А.А. // Укр. хим. журн. -1969. -35, № 8. -С. 814—816.
9. Hang P.T., Brindley G.W. // Clays and Clay Min. -1970. -18, № 2. -P 203—212.
10. Blum A.E., Eberl D.D. // Ibid. -2004. -52, № 5. -P 589—602.
11. Полюдек-Фабини Р., Бейрих Т. Органический анализ. -Л.: Химия, 1981.
12. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. -М.: Мир, 1984.

Институт биокolloидной химии им. Ф.Д. Овчаренко
НАН Украины, Киев
Институт химии поверхности НАН Украины, Киев

Поступила 29.09.2005

УДК 535.37

В.П. Махний, И.В. Ткаченко

РАСЧЕТ КОНЦЕНТРАЦИЙ РАВНОВЕСНЫХ ДЕФЕКТОВ В БЕСПРИМЕСНЫХ КРИСТАЛЛАХ СЕЛЕНИДА ЦИНКА МЕТОДОМ КВАЗИХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Рассчитаны концентрации равновесных дефектов в монокристаллах селенида цинка, выращенных из расплава стехиометрического состава. Установлено, что основной механизм дефектообразования осуществляется по схеме Шоттки, причем при 300 К доминируют однозарядные вакансии селена V_{Se}^{\bullet} и двухзарядные вакансии цинка $V_{\text{Zn}}^{\bullet\bullet}$, а также их ассоциаты ($V_{\text{Zn}}^{\bullet}V_{\text{Se}}^{\bullet}$). Проведено сравнение расчетных данных с экспериментальными результатами по исследованию электропроводности и люминесценции кристаллов ZnSe.

© В.П. Махний, И.В. Ткаченко, 2007