

М.М. Байгулбаева*, Е.К. Онгарбаев, А.Б. Жамболова, К. Жумахан
Институт проблем горения, Казахский национальный университет имени аль-Фараби,
Алматы, Казахстан
*e-mail: mur_aly.kz@mail.ru

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ МЕХАНОХИМИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ НА ЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВ ШУНГИТОВЫХ ПОРОД

Аннотация. В работе изучено влияние механохимической активации на элементный состав шунгитовых пород месторождения Коксу. Использование наноструктурированного порошка шунгита в сорбентах может привести к улучшению их сорбционных свойств. В результате механохимической активации в образцах шунгитовых пород карбонатного и сланцевого происхождения уменьшается массовая доля углерода, массовая доля кремния увеличивается. В составе пород также увеличивается содержание кислорода, алюминия и железа, что способствует улучшению сорбционных свойств шунгита. Снижение скорости вращения шаров приводит к незначительному изменению содержания элементов, наблюдается уменьшение содержания углерода, кислорода и натрия, а содержание кремния, алюминия, железа и калия увеличивается. Увеличение соотношения массы образца и массы шаров с 1:1 до 1:3 при скорости измельчения 400 об/мин не привело к значительным изменениям содержания элементов.

Ключевые слова: шунгит, элементный состав, механохимическая активация, углерод, кремний, измельчение, сорбция, дисперсность, кислород, алюминий, железо.

Введение. Тенденции развития нанотехнологий направлены на разработку продуктов с улучшенными качественными и функциональными характеристиками, повышение эффективности использования уже существующих материалов.

Шунгитовые породы - это природный композит, основными компонентами которого являются высокоупорядоченное углеродистое вещество и кремнезём. Они являются сложной смесью углерода, оксидов кремния и металлов, таких как оксид алюминия и оксида кальция, что позволяет предположить в нем хорошие адсорбционные свойства [1, 2]. Благодаря своим физико-химическим свойствам шунгитовые породы имеют практическую ценность при очистке воды и почв от нефтяных загрязнений [3, 4].

Известно, что определяющим свойством сорбентов является их дисперсность, выражаемая в показателях размера частиц и их удельной поверхности. Чем дисперснее образец, тем будет выше уровень сорбционных свойств сорбента с ним. Увеличение дисперсности порошка возможно с применением интенсивных и энергоёмких технологий дробления [5, 6]. В настоящее время находит широкое применение механохимическая активация как метод получения новых высокодисперсных материалов [7, 8]. Применение данного метода по отношению к шунгитовым породам изучено недостаточно, что, вероятно, связано с их высокой механической прочностью [9-11].

В работе изучена возможность увеличения дисперсности шунгитовых образцов путем механохимической активации. Использование наноструктурированного порошка шунгита в сорбентах может привести к улучшению их сорбционных свойств.

Целью работы является изучение влияния механохимической активации на элементный состав шунгитовых пород месторождения Коксу.

Экспериментальная часть. Механохимической активации были подвержены образцы шунгитовых пород месторождения Коксу марки «Таурит». Были выбраны 2 образца: карбонатный ТК фракции 1 мм и сланцевый ТС фракции 1 мм.

Механохимическая активация образцов шунгитовых пород проводилась на планетарной шаровой мельнице Pulverisette 6. Скорость вращения 250-500 об/мин, время активации 20 мин,

масса образцов 70-350 г, масса шариков 70-170 г. Элементный состав образцов определен методом энергодисперсионной спектроскопии на приборе EDAX ametek.

Результаты и их обсуждение. В таблице 1 представлены состав и основные физико-химические показатели образцов шунгита марки «Таурит».

Образцы шунгита марки ТК и ТС по внешнему виду представляют собой зерна и пыль неправильной геометрической формы от темно-серого до черного цвета. Как видно из табличных данных, они отличаются по массовой доле углерода и оксида кремния. В карбонатных образцах содержание углерода 12 мас.%, что в 2 раза больше, чем в сланцевых породах (5,6 мас.%). Массовая доля оксида кремния в сланцевых породах составляет 76,1 %, в то время как в карбонатных породах его меньше - 48,1%. Содержание водорастворимых веществ в образцах не более 1,0 %. Массовая доля влаги в карбонатных образцах 1,0 %, а в сланцевых – 3,5 %. Значение pH водной суспензии находится в пределах 8,2-8,8. Указанные показатели соответствуют требованиям СТ 60-1907-23-ТОО-001-2014.

Количественный анализ элементного состава показал, что образцы шунгита Коксуского месторождения представлены в основном следующими элементами: углерод, кислород и кремний, также присутствуют в небольших долях – алюминий, железо, калий, магний, кальций, натрий (таблица 2).

Как показывают результаты элементного анализа, содержание углерода в карбонатных породах больше (53,03 мас. %), чем их содержание в сланцевых породах (43,20 мас. %). Содержание кремния в сланцевых породах больше (11,67 мас. %), чем в карбонатных образцах. Эти данные подтверждают ранее представленные значения по содержанию чистого углерода и оксида кремния в образцах шунгитовых пород.

Таблица 1. Качественные показатели образцов шунгита марки «Таурит»

Показатель	Нормативное значение по СТ 60-1907-23-ТОО-001-2014 карб. / сланцевый	Карбонатный ТК	Сланцевый ТС
Массовая доля углерода, %	7-15 / 4-8	12,0	5,6
Массовая доля SiO ₂ , %	30-55 / 72-85	48,1	76,1
Содержание водорастворимых веществ, %	не более 1,5	0,72	0,91
Массовая доля влаги, %	-	1,0	3,5
pH водной суспензии	7-10	8,8	8,2
Крупность, мм	-	0-1	0-1

Отмечается относительно высокое содержание кальция в образцах марки ТК карбонатного происхождения. Образцы сланцевого происхождения ТС характеризуются сравнительно высоким содержанием алюминия, калия и железа. Содержание натрия и магния в исходных образцах сильно не отличается.

Таблица 2. Элементный состав образцов шунгитовых пород до и после механохимической активации

Марка	Содержание, мас. %									
	C	O	Si	Na	Mg	Al	K	Ca	Ti	Fe
ТК	53,03	27,05	8,47	0,05	0,31	1,69	0,65	6,38	-	2,38
ТС	43,20	31,88	11,67	0,24	0,59	5,77	2,13	0,58	0,92	3,02
ТК после активации	27,90	37,17	19,65	0,28	0,62	5,64	1,91	0,63	0,56	5,64
ТС после активации	27,05	37,23	20,44	0,29	0,57	6,27	1,95	0,54	0,48	5,00

Анализ элементного состава шунгитовых образцов после измельчения показал, что в результате механохимической активации в полученном продукте снижается массовая доля углерода до 27 мас. %, возрастает массовая доля кремния до 19-20 мас. %. В составе измельченного механохимической активацией продукта увеличивается содержание кислорода до 37 мас.%, алюминия до 5,6-6,2 мас. % и железа до 5-5,6 мас. %, эти элементы способны улучшить сорбционные свойства шунгита. Таким образом, механоактивация приводит к обогащению шунгита кремниевой компонентой.

Механохимическая активация образцов шунгитовых пород проводилась при различных режимах. В таблице 3 приведено содержание элементов в образцах после измельчения в зависимости от режима обработки.

Как видно из табличных данных, снижение скорости вращения приводит к незначительному изменению содержания элементов, наблюдается уменьшение содержания углерода, кислорода и натрия, а содержание кремния, алюминия, железа и калия увеличивается.

Увеличение соотношения массы образца и массы шаров с 1:1 до 1:3 при скорости измельчения 400 об/мин не привело к значительным изменениям содержания элементов. Для всех элементов изменение их количества находится в пределах от 0,5 до 1,5 %.

Таблица 3. Элементный состав образцов шунгитовых пород после механохимической активации при различных режимах (скорость вращения шаров, соотношение масс образца и шаров)

Марка, режим	Содержание, мас. %									
	C	O	Si	Na	Mg	Al	K	Ca	Ti	Fe
ТС, 500 об/мин, 1:2	27,05	37,23	20,44	0,29	0,57	6,27	1,95	0,54	0,48	5,00
ТС, 350 об/мин, 1:2	23,40	36,52	22,61	0,27	0,49	6,61	2,17	0,58	0,72	5,60
ТС, 250 об/мин, 1:2	24,77	36,94	21,62	0,22	0,47	6,46	2,20	0,70	0,49	5,35
ТК, 400 об/мин, 1:1	38,25	29,73	12,85	0,24	0,49	3,04	1,34	9,74	0,23	3,89
ТК, 400 об/мин, 1:3	39,82	30,29	11,66	0,16	0,36	2,60	1,08	9,05	0,37	3,61

Таким образом, в результате механохимической активации наблюдается изменение элементного состава шунгитовых пород, образцы которых будут испытаны в качестве сорбентов для очистки нефтезагрязненных почв.

Заключение. Анализ элементного состава образцов шунгита Коксуского месторождения показывает, что основная массовая доля представлена углеродом, кислородом и кремнием, а остальной состав состоит из алюминия, железа, магния, кальция, натрия и калия. Карбонатные образцы отличаются высоким содержанием углерода, сланцевые образцы – оксида кремния. В результате механохимической активации в образцах снижается массовая доля углерода, возрастает массовая доля кремния. В их составе увеличивается содержание кислорода, алюминия и железа, способные улучшить сорбционные свойства шунгита.

Работа выполнена при финансовой поддержке Комитета науки МОН РК по грантовому проекту AP08856559 «Разработка сорбентов на основе шунгитовых пород для очистки нефтезагрязненных почв».

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Мусина У.Ш. Изучение физико-химических свойств коксуских шунгитистых пород // Вестник КазНТУ. - 2010. - № 6 (82). - С. 3-7.
- [2] Мусина У.Ш. Коксуские шунгитистые породы в процессах обеспечения экологического равновесия // Известия СПбГТИ(ТУ). - 2014. - № 23. - С. 79-83.
- [3] Еликбаев Б.К., Мусина У.Ш., Джамалова Г.А. Биоремедиация нефтезагрязненных почв на основе природного и техногенного углеродсодержащего биоактиватора – Коксуского шунгита // Вестник КазНУ. Серия биологическая. - 2017. - № 4. - С. 141-152.
- [4] Петрова О.А., Карибаева М.К., Шарафиева Г.Т., Сакошев А.К. Использование природных сорбционных материалов для очистки воды // Экологический вестник России. - 2014. - № 3. - С. 48-51.
- [5] Моисеевская Г.В., Шпаков М.Ю., Раздьяконова Т.Н. Об эффективности механоактивации шунгитового наполнителя резин марки Таурит ТС-Д // Каучук и резина. - 2012. - № 6. - С. 14-16.
- [6] Молчанов В.И., Селезнева О.Г., Жирное Е.Н. Активация материалов при их измельчении. - М.: Недра, 2004. - 208 с.
- [7] Полунина И.А., Гончарова И.С., Высоцкий В.В. и др. Модифицирование шунгитового материала для применения в сорбции и мембранной технологии // Сорбционные и хроматографические процессы. - 2016. - Т. 16, № 2. - С. 234-240.
- [8] Eismont Y., Auchynnikaу Y., Avdeychik S., Ikramov A., Grigorieva T. Mechanochemical processes in the formation of engineering materials based on polymers // Material Science. Non-equilibrium phase transformations. - 2015. - № 1. - P. 36-41.
- [9] Полунина И.А., Высоцкий В.В., Сенчихин И.Н. и др. Влияние модифицирования на физико-химические характеристики шунгита // Коллоидный журнал. - 2017. - Т. 79, № 2. - С. 192-197.
- [10] Мосин О., Игнатов И. Минерал шунгит. Структура и свойства // Наноматериалы. - 2013. - № 3 (41). - С. 32-38.
- [11] Шабанова Т.А., Садыков Б.С., Сабаяев Ж.Ж., Мофа Н.Н. Углеродсодержащий минерал Таурит. Его механохимическая обработка и структурные изменения // Материалы VIII Международного симпозиума «Физика и химия углеродных материалов / Нанотехнология». - Алматы, 2014. - С. 290-294.

REFERENCES

- [1] Musina U.Sh. Izuchenie fiziko_himicheskikh svoistv koksuskih shungitistih porod // Vestnik KazNTU. _ 2010. _ № 6 _82, _ S. 3_7.
- [2] Musina U.Sh. Koksuskie shungitistie porodi v processah obespecheniya ekologicheskogo ravnovesiya // Izvestiya SPbGTI_TU, _ - 2014. _ № 23. - S. 79_83.
- [3] Elikbaev B.K._ Musina U.Sh._ Djamalova G.A. Bioremediaciya neftezagryaznennih pochv na osnove prirodnogo i tehnogennogo uglerodsoderjaschego bioaktivatora – Koksuskogo shungita // Vestnik KazNU. Seriya biologicheskaya. - 2017. - № 4. - S. 141_152.
- [4] Petrova O.A._ Karibaeva M.K._ Sharafieva G.T._ Sakoshev A.K. Ispolzovanie prirodniх sorbcionniх materialov dlya ochistki vodi // Ekologicheskii vestnik Rossii. - 2014. _ № 3. - S. 48_51.
- [5] Moiseevskaya G.V._ Shpakov M.Yu._ Razdyakonova T.N. Ob effektivnosti mehanoaktivacii shungitovogo napolnitelya rezin marki Taurit TS_D // Kauchuk i rezina. - 2012. - № 6. - S. 14_16.
- [6] Molchanov V.I._ Selezneva O.G._ Jirnoe E.N. Aktivaciya materialov pri ih izmelchenii. - M._ Nedra_ 2004. - 208 s.
- [7] Polunina I.A._ Goncharova I.S._ Visockii V.V. i dr. Modificirovanie shungitovogo materiala dlya primeneniya v sorbcii i membrannoй tehnologii // Sorbcionnie i hromatograficheskie processi. - 2016. - T. 16_ № 2. - S. 234_240.
- [8] Eismont Y._ Auchynnikaу Y._ Avdeychik S._ Ikramov A._ Grigorieva T. Mechanochemical processes in the formation of engineering materials based on polymers // Material Science. Non_equilibrium phase transformations. - 2015. _ № 1. - R. 36_41.
- [9] Polunina I.A._ Visockii V.V._ Senchihin I.N. i dr. Vliyanie modificirovaniya na fiziko_himicheskie harakteristiki shungita // Kolloidnii jurnal. - 2017. - T. 79_ № 2. - S. 192_197.
- [10] Mosin O._ Ignatov I. Mineral shungit. Struktura i svoistva // Nanomateriali. - 2013. _ № 3 _41, - S. 32_38.
- [11] Shabanova T.A._ Sadikov B.S._ Sabaev J.J._ Mofa N.N. Uglerodsoderjaschii mineral Taurit. Ego mehanoхимическая obrabotka i strukturnie izmeneniya // Materiali VIII Mejdunarodnogo simpoziuma «Fizika i himiya uglerodniх materialov / Nanoinjeneriya». - Almati_ 2014. - S. 290_294.

М.М. Байгулбаева*, Е.К. Онгарбаев, А.Б. Жамболова, Қ. Жұмахан

Жану проблемалары институты, әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан

*e-mail: mur_aly.kz@mail.ru

ШУНГИТ ЖЫНЫСТАРЫНЫҢ ЭЛЕМЕНТТІК ҚҰРАМЫНА МЕХАНОХИМИЯЛЫҚ АКТИВТЕНДІРУДІҢ ӘСЕРІН ЗЕРТТЕУ

Аннотация. Жұмыста Көксу кен орнының шунгит жыныстарының элементтік құрамына механохимиялық активтендірудің әсері зерттелді. Сорбенттерде нанокұрылымды шунгит ұнтағын пайдалану олардың сорбциялық қасиеттерінің жақсаруына әкелуі мүмкін. Механохимиялық активтендіру нәтижесінде карбонат және тақтатас текті шунгит жыныстарының үлгілерінде көміртектің массалық үлесі азайып, кремнийдің массалық үлесі көбейеді. Жыныстардың құрамында оттегі, алюминий мен темірдің мөлшері де көбейеді, бұл шунгиттің сорбциялық қасиеттерінің жақсаруына жағдай жасайды. Шарлардың айналу жылдамдығының азаюы элементтер мөлшерінің шамалы өзгеруіне әкеледі, көміртегі, оттегі және натрий мөлшерінің азаюы байқалады, ал кремний, алюминий, темір және калий мөлшері жоғарылайды. Ұнтақтау жылдамдығы 400 айн/мин болған кезде үлгінің массасы мен шарлардың массасының арақатынасының 1:1-ден 1:3-ке дейін жоғарылауы элементтердің мөлшерінің айтарлықтай өзгеруіне әкелмеді.

Негізгі сөздер: шунгит, элементтік құрам, механохимиялық активтендіру, көміртек, кремний, ұнтақтау, сорбция, дисперстілік, оттегі, алюминий, темір.

M.M. Baigulbaeva*, Y.K. Ongarbayev, A.B. Zhambolova, K. Zhumakhan

Institute of Combustion Problems, al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan

*e-mail: mur_aly.kz@mail.ru

STUDY OF THE INFLUENCE OF MECHANOCHEMICAL ACTIVATION ON THE ELEMENTAL COMPOSITION OF SHUNGITE ROCKS

Abstract. The paper studies the effect of mechanochemical activation on the elemental composition of shungite rocks of the Koksuy deposit. The use of nanostructured shungite powder in sorbents can lead to an improvement in their sorption properties. As a result of mechanochemical activation in samples of shungite rocks of carbonate and shale origin, the mass fraction of carbon decreases, and the mass fraction of silicon increases. The composition of the rocks also increases the content of oxygen, aluminum and iron, which improves the sorption properties of shungite. A decrease in the speed of rotation of the balls leads to a slight change in the content of elements, a decrease in the content of carbon, oxygen and sodium is observed, and the content of silicon, aluminum, iron and potassium increases. An increase in the ratio of the sample mass to the ball mass from 1:1 to 1:3 at a grinding speed of 400 rpm did not lead to significant changes in the content of elements.

Keywords: shungite, elemental composition, mechanochemical activation, carbon, silicon, grinding, sorption, dispersion, oxygen, aluminum, iron.