

## ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ ПРОЦЕССА ОБОГАЩЕНИЯ ПРИРОДНОГО АЛЮМОСИЛИКАТНОГО СЫРЬЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ

*Щербакова Н. Н., Захаревич А. М., Сержантов В. Г., Вениг С. Б.*

*Саратовский национальный исследовательский государственный университет  
им. Н. Г. Чернышевского, Саратов*

Минерал глауконит является сложным калий-содержащим водным алюмосиликатом, относится к группе гидрослюд подкласса слоистых силикатов непостоянного состава. Благодаря высоким катионообменными свойствам, способности избирательного поглощения катионов и долгоживущих радиоизотопов, тяжелых металлов, глауконит широко используется в качестве природного сорбента для очистки воды и почвы.

Глауконитовые пески Белозерского месторождения в Саратовской области являются перспективным сырьем для производства глауконитовых сорбентов различного назначения. Содержание глауконита в песках составляет 41–56 %, присутствуют также гидрослюды, монтмориллонит, хлорит, кварц, кальцит, сидерит, полевой шпат. Компания ООО «ЭкоСорбент» занималась разработкой технологии обогащения глауконитовых песков Белозерского месторождения на основе исследований, проводимых в ЦКП Саратовского университета им. Н. Г. Чернышевского. Для изучения минерального и химического состава глауконитового сырья, структурно-текстурных особенностей использовались рентгеновский дифрактометр ДРОН-3 и сканирующий электронный микроскоп (СЭМ) TESCAN MIRA II LMU с системой ЭДС микроанализа AztecLive Advanced Ultim Max 40. В результате исследований была разработана технология получения концентрата с содержанием глауконита 90–97 %, а также технология получения линейки продуктов: порошков различного фракционного состава и гранулированного глауконита с модифицирующими добавками в зависимости от назначения. Производимые из обогащенных Белоозерских песков глауконитовые материалы – сорбенты могут быть использованы для очистки, умягчения и частичного обессоливания воды, хозяйственных и промышленных стоков. В сфере экологии

и природопользования – для восстановления плодородия грунта, загрязненного нефтепродуктами, солями тяжелых металлов, радионуклидами, пестицидами и др., в ветеринарии и медицине в качестве пищевой добавки и носителя лекарственных средств и полезной микрофлоры.

Разработанная технология обогащения сырьевого глауконитового песка включает удаление примесей, измельчение и последующую механическую и химическую активацию глауконита. Гранулирование порошка глауконита обеспечивает механическую прочность полученного сорбента, позволяет сохранить адсорбированные вещества внутри гранул, расширить спектр и повысить технологичность транспортировки, хранения и внесения комплексных глауконитовых удобрений и микрофлоры в почву, пролонгировать срок их действия, или утилизацию отработанного сорбента [1].

Цель настоящей работы – показать пример использования сканирующего электронного микроскопа с системой ЭДС микроанализа при проведении достаточно-необходимых замеров и определений в процессе обогащения глауконитовых песков и получения сорбентов.

Обработка сырьевого песка должна производиться в режимах, позволяющих сохранить свойства глауконита как сорбента. Продуктом обогащения является слабомагнитный природный железоксидный материал (глауконит) крупностью 0.125–0.05 мм с содержанием  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  18–29 вес. %. Обменная емкость глауконита обусловлена наличием нарушенных связей на боковых гранях (до 10–20 % от общей обменной емкости) и незначительным вкладом краевых гидроксильных групп, что формируется в ходе активации. В процессе производства глауконитового концентрата с минимальным содержанием примесей необходимо соблюдение температуры сушки, режимов удаления примесей, диспергирования продукта.

Так, согласно требованиям ТУ 2322-001-69468254-2013 «Обогащенный глауконит» допускается наличие частиц  $> 0.05$  мм не более 0.1%. Гранулирование также требует тщательного контроля технологических процессов, важно состояние оборудования, способного внести нежелательные металлические включения и обеспечить заданный гранулометрический состав.

Качество конечного продукта определяется соблюдением технологического регламента, основой правильной организации текущего контроля производства являются установленные точки отбора проб и выбор аналитического оборудования. Текущий контроль должен при минимальном количестве задействованных приборов и персонала оперативно отражать характеристики обрабатываемого материала и позволять своевременно вносить коррективы в процесс обработки глауконита, для этого успешно используется автоэмиссионный сканирующий электронный микроскоп MIRA 2 LMU (Tescan).

**Режимы исследования.** Исследования морфологии и химического элементного состава проводились в режиме высокого вакуума порядка  $10^{-2}$  Па. Для морфологии при ускоряющем напряжением 30 кэВ, для химического элементного состава – 20 кэВ. Такие ускоряющие напряжения были выбраны из соображений: 1) получение четкого изображения морфологии и 2) уменьшения затраченного времени при анализе обнаруженных химических элементов с сохранением высокой точности анализа.

**Пробоподготовка.** Подготовка материала к исследованию начинается с его обезвреживания – образец высушивается любым доступным способом, который не приводит к его повреждению. В нашем случае для сушки используется вакуумная камера с рабочим вакуумом  $8 \cdot 10^{-2}$  mbar. После сушки объект закрепляется на предметном столике микроскопа с помощью вакуумной двухсторонней углеродной проводящей липкой ленты (скотч). Если образцы непроводящие, то на них напыляется тонкий проводящий слой, чаще всего используется углерод и золото. В нашем случае использовали золото, так как при напылении золотом получают более светлые изображения, по сравнению с углеродом, что связано с энергией выхода электрона. Напыление золота происходит в вакууме: в камере создается давления менее  $10^{-2}$  Па, после чего подается рабочий газ (аргон) до установления равновесного состояния внутри камеры. При 50 Па в камере зажигается плазма, которая

распыляет золотую мишень, вылетевшие атомы золота осаждаются на поверхность образца. Толщина золотого покрытия контролируется током плазмы и временем напыления. Толщина напыления, как правило, от 5 до 10 нм, что позволяет получать микрофотографии с большим увеличением без собственной визуализации напыленного вещества.

**Исследование морфологии.** Регистрация вторичных электронов дает высокое пространственное разрешение, так как область их образования лежит близко к поверхности образца. По взаимному расположению светлых и темных участков на изображении при детектировании вторичных электронов можно судить о выступах и впадинах исследуемого объекта. С помощью изображений поверхности во вторичных электронах можно быстро оценить распределения объектов по размерам и форме. Также возможно увидеть наличие пор и примерно оценить их количество.

Наличие «засвеченных» участков на изображениях объясняется топографическим контрастом. Этот тип контраста возникает за счёт влияния рельефа поверхности на отраженные, и вторичные электроны и имеет большое сходство с изображением, формируемым в световом микроскопе, и поэтому интерпретация его во многом аналогична описанию контраста в оптическом микроскопе. На рисунке 1 показан пример СЭМ-исследования зерен глауконитового песка на разных стадиях его обработки.

Интерпретация изображений рельефа поверхности, получаемых с помощью СЭМ, относительно проста и может быть основана на обычных приемах, используемых при анализе оптических микрофотографий. Качество изображений, получаемых с помощью СЭМ выше, чем на оптических фотографиях, т.к. в СЭМ значительно выше глубина резкости, следует отметить краевой эффект при формировании контраста. На острых гранях поверхности возможная более высокая эмиссия электронов с поверхности, чем на гладких участках, и острые грани поверхности выделяются как наиболее светлые участки поверхности. Противоположность им составляют темные участки поверхности, из которых идет низкая эмиссия электронов. Низкая эмиссия возможна из областей поверхности не пропускающих из себя эмитируемые электроны, вследствие неоднородности поверхности, например, значительные углубления или области с неровностями, имеющими тупые углы относительно ровных частей поверхности.

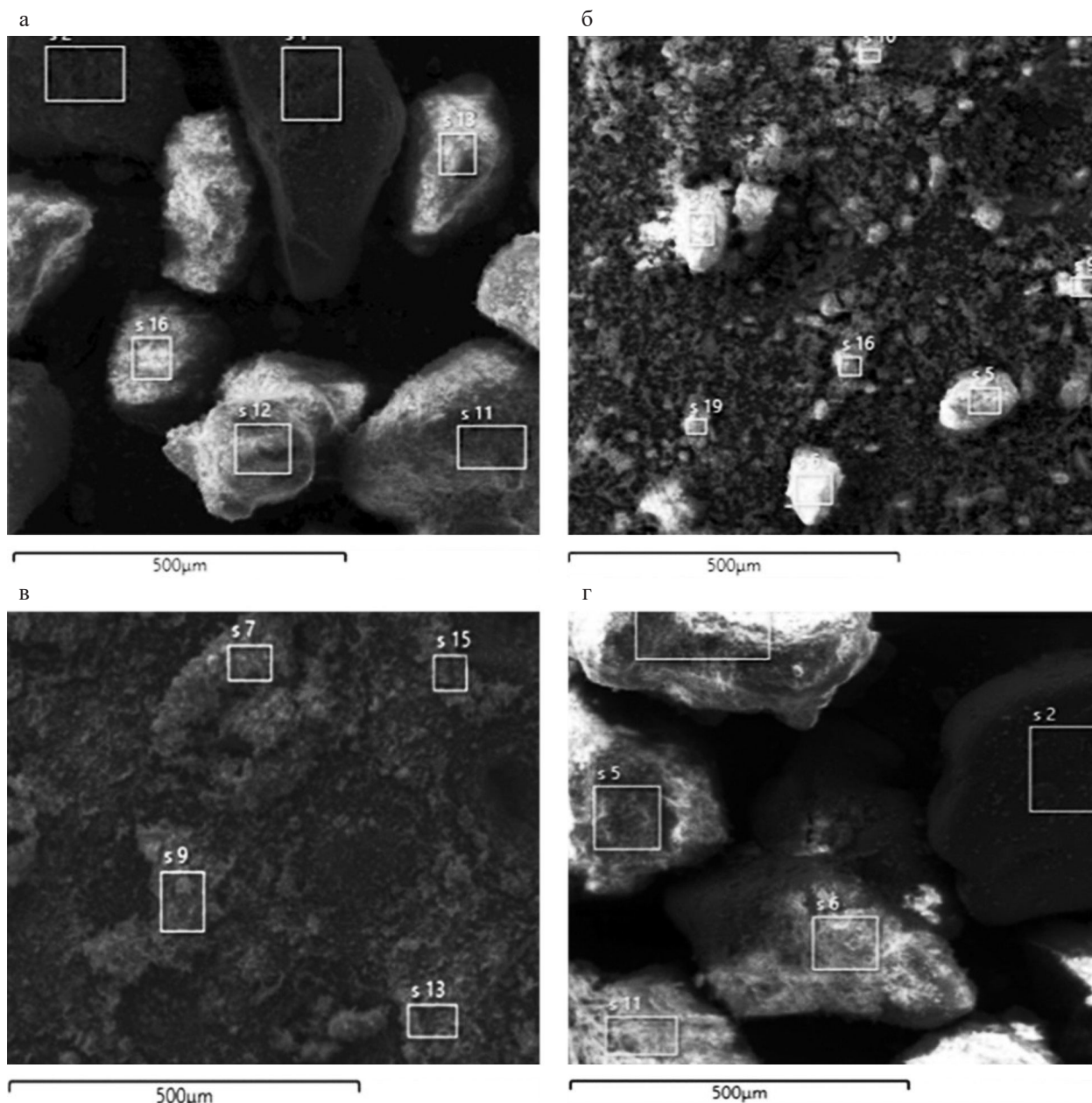


Рис. 1. Электронно-микроскопические изображения зерен глауконитового песка, полученные на разных стадиях его обработки: а – исходный сырьевой глауконитовый песок; б – обогащенный молотый глауконит (0–100 мкм); в – тонкомолотый глауконит (0–10 мкм); г – отходы обогащения. Прямоугольниками показаны участки проведения определений состава

**Исследование химического состава.** Система рентгеноспектрального энергодисперсионного микроанализа AztecLive Advanced Ultim Max 40 позволяет качественно и количественно определять химический элементный состав с выбором исследуемой области – выделены на снимках. Скорость проведения анализа зависит от выбранных условий проведения исследований: в нашем случае это порядка 1 минуты для каждого спектра на выбранном участке, что достаточно для получения надежного результата с высокой точностью.

**Определение размеров частиц.** При исследовании одной отобранной технологической пробы, можно определить морфологию и состав закрупненных частиц, чтобы выявить технологические причины их нахождения в исследуемом продукте. На рисунке 2 показан пример, иллюстрирующий результаты измерения размеров частиц исходного сырьевого глауконитового песка. Далее данные измерений сводятся в таблицу, проводится статистический анализ.

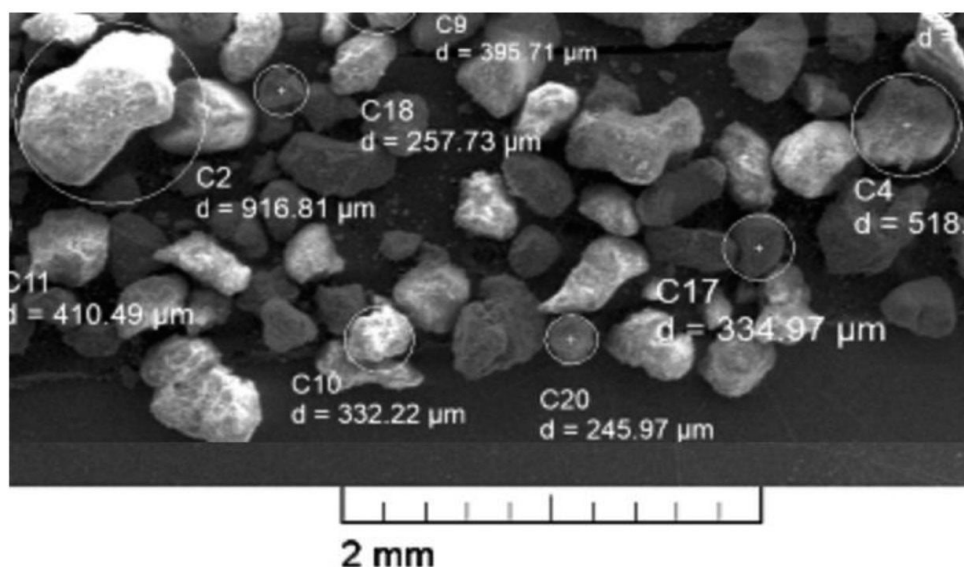


Рис. 2. Электронно-микроскопическое изображение зерен глауконитового песка.  
Пример определения размеров частиц

Таким образом, длительная практика ведения технологического контроля процессов на опытной линии ООО «ЭкоСорбент» при получении порошкообразных и гранулированных материалов показала преимущества использо-

вания СЭМ в технологическом контроле: несложная пробоподготовка, быстрое получение наглядного результата и простота его интерпретации при наличии собственной статистики данных.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Вениг С. Б., Сержантов В. Г., Чернова Р. К, Щербакова Н. Н., Селифонова Е. И., Сплюхин В. П., Хапцев З. Ю. Отечественные технологии получения и применения глауконитовых сорбентов для очистки и восстановления объектов от химических загрязнений // Химическая безопасность. 2018. Т. 2. № 2. С. 183–198.