
© И.Г. Луговская, Ф.И. Отрубянников,
Р.В. Голева, В.В. Кругляков,
А.В. Крылова, 2007

УДК 552.124.4(546.72+546.711)

**И.Г. Луговская, Ф.И. Отрубянников, Р.В. Голева,
В.В. Кругляков, А.В. Крылова**

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛАЖНОСТИ И ПРОЧНОСТИ СВЯЗЫВАНИЯ ВОДЫ В ОКЕАНИЧЕСКИХ ЖЕЛЕЗОМАРГАНЦЕВЫХ КОНКРЕЦИЯХ

Семинар № 25

Океанические железомарганцевые конкреции (ЖМК) рассматриваются как минеральное сырье будущего в качестве комплексных руд черных, цветных и редких металлов, а также сорбентов для очистки сточных вод от ионов металлов [1, 2, 3].

Для корректной оценки прогнозных ресурсов и подсчета запасов ЖМК, проведения анализа их состава и разработки технологий переработки большое значение имеют сведения о содержании, прочности связывания и типах воды в исследуемом материале. ЖМК могут содержать различные по характеру связи формы воды (адсорбированная, кристаллизационная, конституционная, механически захватываемая морская, талассогенная вода) [1, 4].

Целью настоящей работы являлось определение на примере представительного числа образцов влажности ЖМК в стандартных условиях. Исследование изменения содержания воды и гигроскопичности в зависимости от термической обработки конкреций при различных режимах нагрева.

В работе исследована коллекция образцов ЖМК, полученная от ГНЦ ФГУГП «Южморгеология», отобран-

ная с рудного поля Кларион-Клиппертон. Указанные в работе номера образцов соответствуют номерам станций отбора проб.

Определение влажности проводили на анализаторе MA-30 (Sartorius Германия) и классическим гравиметрическим методом. Оба метода основаны на принципе определения изменения массы образца при высушивании до постоянного веса. Для определения влажности (B) в обоих случаях использовали формулу:

$$B = \frac{Q_{\text{исх}} - Q_{\text{высуш}}}{Q_{\text{высуш}}},$$

где $Q_{\text{исх}}$ и $Q_{\text{высуш}}$, масса, соответственно, исходного и высшенного образцов.

Общую характеристику потери воды при термообработке ЖМК, отражающую прочность связывания различных форм воды в материале, исследовали с использованием дериватографического анализа на термометре марки Q-1500 (фирма МОМ, Венгрия) для исходных образцов и на примере образца 220, предварительно высшенного до постоянного веса при 110 °C. Потеря массы образцами ЖМК определялась также, при нагреве до постоянной массы в изотермическом режиме в муфельной

Таблица 1
**Результаты определения влажности образцов ЖМК
на анализаторе МА-30 и классическим методом**

№ образцов	Влажность, %	
	На анализаторе МА-30	Классический метод
170	30,9	30,9
180	28,8	28,6
182	27,3	28,6
186	30,4	30,1
194	29,9	29,8
203	30,0	31,6
204	31,0	31,1
213	23,4	24,5
197	30,2	31,4

Таблица 2
**Влажность приповерхностного слоя и внутренней
части образований ЖМК**

№ об- разца	Составная часть образования ЖМК	Влаж- ность, %	Суммарная влажность, %
191	Приповерхностный слой (черного или темного цвета без примеси глинистого материала)	12,6	28,0
	Ядерная часть (глинистый материал)	15,4	
192	Приповерхностный слой	8,9	27,1
	Ядерная часть	18,2	
234	Приповерхностный слой	11,2	26,4
	Ядерная часть	15,2	

печи при температурах, соответствующих характерным точкам кривой ДТА термограмм: 130, 300, 600 °C, 1000 °C.

В табл. 1 можно видеть, что оба метода измерения влажности показали близкие, а для ряда образцов (170, 194, 204) практически совпадающие результаты. Расхождения в показаниях двух методов не превышали 5% отн. Дальнейшие измерения влажности проводились на анализаторе МА-30.

Для трех образцов (табл. 2) была определена влажность приповерхностного слоя и внутренней части образований ЖМК. Для этого после дробления конкреции вручную отбирались кусочки приповерхностного слоя и внутренней части конкреции. Приве-

денные данные показывают, что для всех образцов характерна более низкая (в 1,2-2 раза) влажность плотного приповерхностного слоя черного или темного цвета (содержащего, основные минералы железа и марганца) по сравнению с внутренней разуплотненной более светлой частью конкреции, обогащенной глинистым материалом.

На рис. 1 приведена кинетическая кривая, представляющая изменение влажности во времени при хранении ЖМК на воздухе при комнатной температуре. Кривая показывает, что в течение 14-15 дней после начала хранения наблюдалось уменьшение массы исходной пробы от 26,7 % до

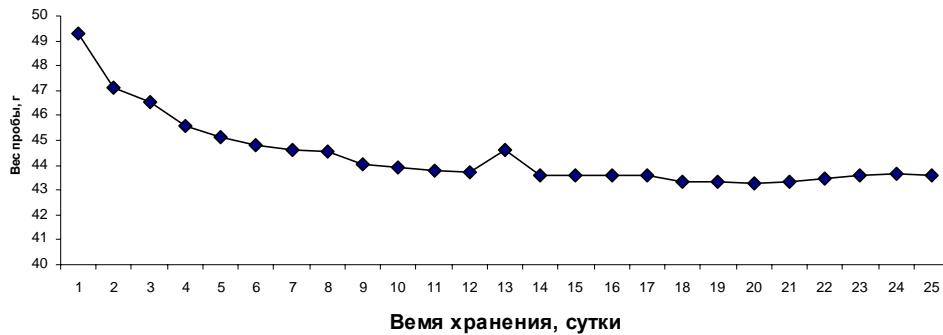


Рис. 1. Изменение массы образца ЖМК во времени при хранении на воздухе при комнатной температуре

8,8 %, что можно объяснить высушиванием на воздухе в нормальных условиях, в первую очередь, глинистых минералов, образующих примазки на поверхности и в углублениях ЖМК. Дальнейшие наблюдения показали, что конечная влажность пробы определялась влажностью окружающей среды, что отражает гигроскопичность образцов. Показатель относительной влажности воздуха помещения составлял 40-55 % при хранении.

Проведенные исследования позволяют сделать заключение о высокой гидрофильтрости ЖМК. Вода, захваченная при отборе образцов и присущая им в виде капельной влаги, способна самопроизвольно испаряться на воздухе при комнатной температуре. Присущая на поверхности и, возможно, в порах ЖМК физически обратимо адсорбированная вода находится в равновесии с влагой воздуха, что обуславливает зависимость влажности образцов от влажности окружающей атмосферы и отражает гигроскопичность образцов. Обе слабо связанные формы воды составляют до двух третей от величины общей влажности исходных

ЖМК (около 18 % от 30 %). Основная часть этой воды связана с глинистой связывающей, на что указывает совпадение количеств воды, удаляемых при самопроизвольной сушке и измерении влажности ядерной части ЖМК (табл. 2). Остальная вода (примерно 10%) связана более прочно и удаляется при температуре 110 °С. Это может быть химически адсорбированная, и часть воды, связанной в основных минералах, поскольку количество такой воды близко соответствует влажности, определенной для поверхностного слоя ЖМК (табл. 2). В литературе имеются указания на то, что потеря воды фероксигитом с переходом в гематит начинается при 50 °С [5], а переход бузерита в бернесцит при 100° [1]. В дальнейших экспериментах использовали образцы, высушенные на воздухе при комнатной температуре, влажность которых составляла около 10 %.

Дериватограммы для всех исходных образцов различались незначительно. На рис. 2 (1) приведена кривая ДТА на примере образца 220. Кривая ДТА характеризуется основным эндотермическим эффектом в

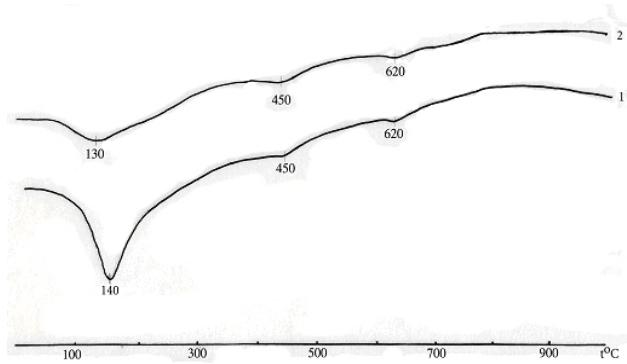


Рис. 2. Дериватограммы образца 220 1) исходный, 2) высушенный при 110 °C.

области температур 50-400 °C, с максимумом при 140 °C. В этой области температур происходит основное уменьшение массы образца (< 21%). Выше 400 °C кривая обнаруживает слабо выраженные эндотермические эффекты с максимумами при 450 °C и 620 °C. Общая потеря массы в процессе нагревания образца до 1000 °C составляет < 30 %. Для, предварительно высушенного при 110 °C образца 220 рис. 2 (2), на кривой ДТА также отмечается эндотермический эффект в области температур 50-400 °C с максимумом при 130 °C. Однако пик менее интенсивен. Потеря массы образцом в этой области температур меньше и составляет 14,04 %, что на 9,2 % ниже, чем у приведенного исходного образца. Можно отметить, что разница в потере массы исходным и высушенным образцом (9,2 %) соответствует влажности образца, измеренной на приборе МА-30 (9,83 %), и, характеризует количество воды, удаляемой с поверхности и из пор материала при 110 °C. В области температур выше 400 °C, как и для исходных образцов, отмечаются слабо выраженные эндотермические эффекты с максимумами при 450 и 620 °C.

Полученные кривые ДТА в определенной степени отвечали описанной в литературе кривой ДТА для

образца объединенной пробы бузеритовых ЖМК из провинции Кларион-Клиппертон, на которой наблюдались эндотермические эффекты при 130,

230, 400 и 600 °C. На основе анализа термо-

грамм с применением рентгенографического исследования авторы заключили, что при 130° происходит дегидратация минералов с выделением воды цеолитного типа, при температурах до 400° и выше 500° вода выделяется вследствие структурных преобразований основных минералов [1]. Таким образом, в соответствии с этими данными потеря массы при термообработке ЖМК до температуры 1000 °C может рассматриваться в основном как потеря воды [1].

В табл. 3 приведены данные о влияние нагрева на изменение массы исходных образцов. Рассмотрение результатов таблицы показывает, что большая часть воды (20-26 %) выделяется при температурах основного эндотермического эффекта до 320-400 °C и только около 6-8% в интервале 400-1000 °C. Общая потеря массы исходных образцов при нагревании до 1000 °C составляет до 32 % (27-32 %).

Данные о влиянии температуры нагрева на массу образцов (крупность 0,074 мм), полученные при изотермическом нагреве образцов в муфельной печи показали, что постоянный вес при сушке и прокаливании образцов такой крупности достигался в среднем за 5,5-6 ч. В изотермическом режиме при 130° наблюдается значи-

Таблица 3
Потеря массы ЖМК при линейном нагреве в дериватографе

№ образца	Интервал температур основного эндозэффекта, °C	Потеря массы, % в области основного эндозэффекта	Потеря массы, % при последующем нагревании до 1000 °C	Общая потеря массы, % при нагреве до 1000 °C
178	50-350	20,40	6,88	27,28
186	50-330	24,88	6,93	31,80
192	50-360	26,00	6,20	32,20
197	50-340	24,36	7,04	31,40
217	50-340	24,32	7,62	32,00
224	50-400	23,32	5,88	29,20
234	50-340	24,32	7,68	32,00
220 (110° C)	50-420	14,04	7,24	21,28

Таблица 4
Общая потеря массы при линейном и изотермическом режиме нагрева образцов до 1000 °C, (%)

Образец	178	180	186	192	197	209	217	224	234
Линейный нагрев	27,28	32,20	31,80	32,20	31,40	29,20	32,00	29,20	32,00
Изотермический нагрев	25,22	29,09	29,69	27,43	28,53	26,14	28,94	26,23	27,70

тельная потеря массы образцами (10,5-17,5 %), составляющая для большинства образцов половину и более от общей потери массы. При 300° уменьшение массы в изотермическом режиме для различных образцов составляет 16,5-22 %, что ниже, чем в пределах основного эндотермического эффекта при линейном нагреве (20-26 %). При температуре обработки в изотермическом режиме 600 °C изменение массы составляло 22-27 % и было выше, чем при 300° для большинства образцов примерно на 5 %, а при повышении температуры от 600 до 1000° С изменение массы составляло примерно 3 %. Таким образом наибольшее уменьшение массы наблюдается при температуре, соответствующей первому пику на кривой ДТА - 130 °C. Общая потеря массы при нагревании образцов в изотермическом режиме в муфельной

печи составляет: при температуре 1000 °C до 30 % (25-30 %).

При сравнении общей потери массы в линейном и изотермическом режимах нагрева до 1000 °C (табл. 4) можно видеть, что в изотермическом режиме для всех образцов наблюдаемая потеря массы на 2-5 % меньше.

В табл. 5 приведена характеристика потери массы по данным дериватографического анализа для образцов, предварительно прокаленных в муфельной печи до постоянного веса при различных температурах.

Для образцов, прокаленных в изотермическом режиме при 300 °C, после контакта с воздухом наибольшая потеря массы, как и для исходных образцов, наблюдается в области основного эндотермического эффекта, причем температурный интервал этого эффекта, как правило, сохраняется. Потеря массы в этой области температур меньше

Таблица 5

Потеря массы при линейном нагреве в дериватографе образцов ЖМК, предварительно прокаленных в муфельной печи при различных температурах

№ образца, температура прокаливания	Интервал температур основного эндотермического эффекта, °C	Потеря массы, % в области основного эндозефекта	Потеря массы, % при последующем нагревании до 1000 °C	Общая потеря массы, % при нагревании до 1000 °C, %
178, 300 °C	50-345	12,08	7,92	20,00
178, 600 °C	50-190	2,48	3,44	5,92
197, 300 °C	50-330	13,20	8,48	21,68
197, 600 °C	50-225	3,20	3,60	6,80
197, 1000 °C	50-140	1,30	0,70	2,00

(10,5-14 %), чем для исходных образцов (20-26 %), как и общая потеря массы (до 22 %), по сравнению с исходными образцами (до 32 %). Общая потеря массы, однако, больше, чем можно было ожидать, учитывая, что в условиях изотермического прокаливания при 300 °C образцы уже теряли в массе до 22 %.

На примере образца 178 можно видеть, что общая потеря массы при нагреве исходного образца до 1000° составила 27,28 % (табл. 3). Прогрев в изотермическом режиме при 300 °C приводил к потере массы 16,5 %. Следовательно, при повторном нагреве в дериватографе до 1000 °C можно было ожидать общей потери массы только <10,5 %. Однако, эта величина составляет около 20 %, что почти на 10 % больше. Соответствующие значения для образца 197 были 31,5 и 20 % и, вместо ожидаемой потери массы в 11,5 %, потеря массы составила < 21,5, что также выше на 10 %. Подобные результаты были получены для всех предварительно прокаленных при 300 °C образцов, что свидетельствует об их гигроскопичности, величина которой может быть оценена примерно в 10 %. Таким образом, термообработка

ЖМК при 300 °C сохраняет в них адсорбционно-активную гидрофильную фазу.

Повышение температуры прокаливания от 300 до 600 °C для всех образцов приводит к сужению интервала основного эндотермического эффекта (на 180-50 °C), и сокращению в 3-4 раза потери массы при температурах эндозефекта по сравнению с образцами, прокаленными при 300°. Примерно в два раза сокращается и количество воды, выделяемой при дальнейшем нагреве до 1000 °C. Общая потеря массы для этих образцов составляет 6-8 %.

Оценка гигроскопичности на примере образца 178 показывает, что при общей потере массы исходного образца 27,28 %, прокаливание при 600 °C сопровождалось потерей массы на 22%, и вместо ожидаемой при повторном прогреве потери массы в 5 %, было получено значение менее 5,92 %, т.е. гигроскопичность составляет менее 1 %. Специально поставленные эксперименты показали, что прирост массы образцов, прогретых при 600 °C и оставленных на воздухе на 12 ч, характеризующий гигроскопичность образцов, составил в среднем 0,2-0,5 %. Следовательно, прокаливание ЖМК при

Таблица 6
**Оценка среднего содержания и прочности связывания
воды в образцах ЖМК**

Образец	Исходный без сушки	Воздушно-сухой	Линейный нагрев до 400 °C	Изотермический нагрев до постоянного веса при температурах:					
				110 °C	130 °C	300 °C	300 °C и кон такт с атмосферой	600 °C	600 °C и контакт с атмосферой
Общее содержание воды, мг· г^{-1}	400-500	200-300	50-100	160	150	50	150	30	35
Содержание слабо связанной воды, мг· г^{-1}	200	-	-	-	-	-	100	-	5

600° приводит к резкому снижению их адсорбционной активности возможно вследствие спекания и уменьшения поверхности адсорбционно-активной фазы.

В табл. 6 приведена оценка общего содержания воды и содержания слабо связанной (механически захватываемой и гигроскопичной) воды, в образцах ЖМК, подвергнутых сушке или прокаливанию в различных температурных условиях.

Результаты показали, что исходные образцы ЖМК могут содержать воды до 500 мг· г^{-1} , из них до 200 мг· г^{-1} связаны слабо и могут удаляться при сушке на воздухе. Воздушно сухие ЖМК содержат воды до 300 мг· г^{-1} .

Большая часть воды воздушно сухих ЖМК удаляется при прогреве до 300 °C. Прокаленные при этой температуре образцы оказываются гигроскопичными и способны при контакте с воздухом поглощать воду (до 100 мг· г^{-1}). Образцы, прокаленные при 600° С, почти не проявляют такой способности и могут поглощать воды менее 5 мг· г^{-1} .

Приведенные характеристики влажности и способность связывания воды конкрециями необходимо учитывать в аналитических исследованиях и при разработках технологий переработки ЖМК, включающих термические воздействия на материал ЖМК.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Челищев Н.Ф., Грибанов Н.К., Новиков Г.В. Сорбционные свойства океанических железомарганцевых конкреций и корок. М., Недра. 1992. 317 с.
- Авдонин В.В., Кругляков В.В., Пономарева И.Н., Титова Е.В. Полезные ископаемые мирового океана. Изд-во МГУ. 2000. 159 с.
- Романчук А.И., Кошель Д.Я., Королев А.Б., Ивановская В.П. Использование глубоководных железомарганцевых конкреций для очистки газов от сернистого ангидрида. Руды и металлы. М., 2004, 4. С.58-65.
- Штеренберг Л.Е. Главные марганцевые минералы океанских железо-марганцевых конкреций. Литология и полезные ископаемые. №1, 1978, С.32-49
- Луговская И.Г., Ожогина Е.Г., Дубинчук В.Т., Ануфриева С.И. Минералогические критерии технологической оценки нетрадиционных видов полезных ископаемых. Разведка и охрана недр. М., 2005, С.36-38. ГИАБ

Коротко об авторах

*Луговская И.Г., Отрубянников Ф.И., Голева Р.В. – ФГУП ВИМС, г. Москва,
Кругляков В.В. – ГНЦ ФГУП «Южморгеология»,
Крылова А.В. – Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, г. Москва.*

Доклад рекомендован к опубликованию семинаром № 25 симпозиума «Неделя горняка-2007». Рецензент д-р техн. наук, проф. В.М. Авдохин.