

## Оценка влияния способов термообработки вермикулита для применения его в качестве гидропонного субстрата

Мосендз И.А.<sup>1</sup>, Кременецкая И.П.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> *Лаборатория природоподобных технологий и техносферной безопасности Арктики ФИЦ КНЦ РАН, Апатиты, ia.mosendz@ksc.ru*

<sup>2</sup> *Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева КНЦ РАН, Апатиты, i.kremenetskaia@ksc.ru*

**Аннотация.** Изучены свойства вспученного вермикулита, полученного в разных печных агрегатах. Установлено, что для получения материала с благоприятными агрофизическими свойствами термообработка может быть выполнена при температуре 450–500 °С. Традиционно для получения вспученного вермикулита используют фракцию 2–4 мм. Настоящие исследования показали, что в электрической модульно-спусковой печи можно обжигать и мелкую фракцию с размером частиц более 0.45 мм.

**Ключевые слова:** вспученный вермикулит, гидропонный субстрат, ремедиация, обжиг, электрическая модульно-спусковая печь.

## Evaluating the effect of vermiculite heat treatment methods for its application as a hydroponic substrate

Mosendz I.A.<sup>1</sup>, Kremenetskaya I.P.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> *Laboratory of Nature-Inspired Technologies and Environmental Safety of the Arctic, Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences, Apatity, ia.mosendz@ksc.ru*

<sup>2</sup> *Tananaev Institute of Chemistry - Subdivision of the Federal Research Centre Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences, Apatity, i.kremenetskaia@ksc.ru*

**Abstract.** The properties of expanded vermiculite obtained in different furnace units were studied. It is established that heat treatment can be carried out at 450–500 °C for obtaining the material with favorable agrophysical properties. Traditionally, 2–4 mm fraction is used to produce expanded vermiculite. The present studies have shown that in the electrical oven with unit-type releasing it is possible to roast fine fraction with a particle size of more than 0.45 mm.

**Keywords:** expanded vermiculite, hydroponic substrate, remediation, roasting, electrical oven with unit-type releasing.

### Введение

В экологической стабильности экосистем почвам отводится важная роль, но из-за влияния антропогенной деятельности, в особенности по отношению загрязнения тяжелыми металлами (ТМ), их качество может быть поставлено под угрозу (Ngole and Ekosse, 2012). Несмотря на то, что почва как природное тело обладает определенной способностью к самоочищению (Важенин, 1972), при повышенных концентрациях ТМ она не в состоянии переводить их в малоактивную форму, что предопределяет поиск эффективных и безопасных технологий детоксикации избыточных количеств ТМ в загрязненных почвах.

К одной из таких технологий можно отнести способ создания почвенно-растительного покрова при рекультивации техногенно нарушенных земель (Иванова и др., 2013), где важным шагом является получение термовермикулита для использования его в качестве гидропонного субстрата, в том числе некондиционного состава (Иванова и др., 2006). В вермикулитовой руде, добычу которой производило предприятие «Ковдорслюда» (г. Ковдор, Мурманская область), содержание вермикулита с примесью гидрофлогопита составляло около 60 %. В связи с этим влиянию минерального состава слюды на процессы трансформации при обжиге посвящены многие из работ, в которых отмечена необходимость повышения эффективности тепловых агрегатов для обжига вермикулита (Ковдорский..., 1966). Поставленная задача успешно решена в конструкции элек-

трической модульно-спусковой печи, разработанной под руководством доктора технических наук А.И. Нижегородова, заведующего кафедрой строительных, дорожных машин и гидравлических систем Иркутского национального исследовательского технического университета (Nizhegorodov, 2015).

В настоящей работе произведена оценка влияния обжига на агрофизические свойства термовермикулита, полученного в двух разных печных агрегатах – электрической модульно-спусковой (ЭМСП) и лабораторной шахтной печах (ШП). Несмотря на то, что в данных агрегатах реализуется метод термоудара, когда материал помещается в разогретое печное пространство и продолжительность достижения заданной температуры обжига является минимальной, отличием печей становится, прежде всего, непрерывность и высокая производительность процесса в ЭМСП.

### Материалы и методы

Для исследования процесса вспучивания вермикулита использовали вермикулитовый концентрат с высоким содержанием гидрофлогопита (ООО «Ковдорслюда») с размером частиц 0.45–1 мм. Химический состав вермикулита (мас. %):  $\text{SiO}_2$  (34.88),  $\text{MgO}$  (22.76),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (10.03),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (5.92),  $\text{CaO}$  (4.86),  $\text{Na}_2\text{O}$  (0.002),  $\text{K}_2\text{O}$  (0.78),  $\text{H}_2\text{O}$  (20.2). Обжиг производили в двух печных агрегатах – электрической модульно-спусковой печи (образец VN) и лабораторной шахтной печи (образец VS). Продолжительность теплового воздействия в печах составила три минуты. Температура обжига выбрана в диапазоне от 400 до 700 °С с шагом 50 °С. Определены показатели, характеризующие агрофизические свойства вспученного вермикулита – насыпная плотность, влагоудерживающая способность, объем и диаметр пор, удельная поверхность, рН ( $\text{H}_2\text{O}$ , KCl).

Насыпную плотность образцов определяли согласно методике ГОСТ 19440-94. Максимальную влагоудерживающую способность устанавливали согласно ГОСТ 32632-2014. Удельную поверхность, объем и средний диаметр пор определяли на автоматическом газоадсорбционном анализаторе TRISTAR 3020. Измерения рН выполняли на иономере И-160 М.

### Результаты и обсуждение

При исследовании образцов выявлено, что самые низкие показатели насыпной плотности и самые высокие – водоудерживающей способности – наблюдаются для материала, полученного в ЭМСП (рис. 1). На рисунке 2 представлена степенная зависимость влагоудерживающей способности от насыпной плотности, показатель степени аргумента приблизительно равен минус единице, т.е. зависимость является приблизительно гиперболической.

По величине диаметра пор (4–5 нм) образцы относятся к мезопористым сорбентам. Судя по графику, представленному на рисунке 3а, влияние температуры на данный показатель не выявлено, но прослеживается небольшая тенденция в увеличении  $d_{\text{пор}}$  по мере роста температуры обжига. Некоторые закономерности наблюдаются и для объема пор (рис. 3б). При обжиге в ЭМСП объем пор начинает увеличиваться при температуре выше 500 °С, а при обжиге в ШП – выше 550 °С. При тем-

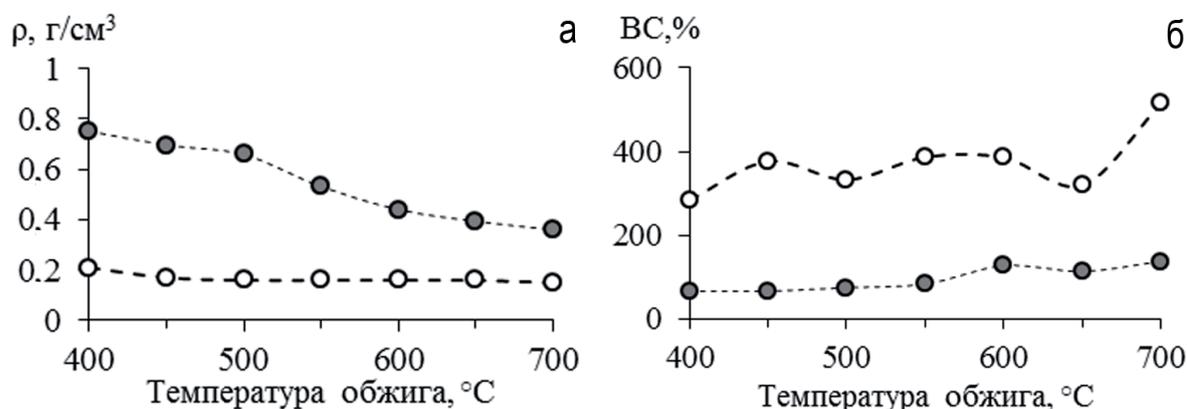


Рис. 1. Влияние температуры обжига на насыпную плотность (а) и водоудерживающую способность (б) образцов VN (○) и VS (●).

Fig. 1. Effect of roasting temperature on bulk density (a) and water saturation (b) of VN (○) and VS (●) samples.

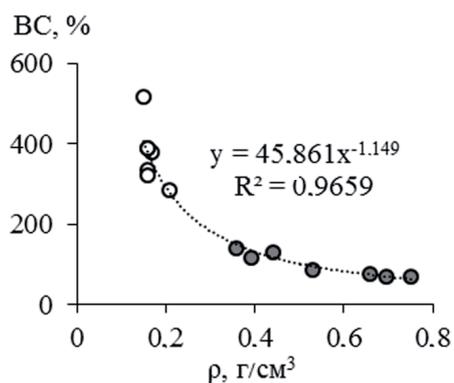


Рис. 2. Зависимость водоудерживающей способности от насыпной плотности, представлены данные для VN (○) и VS (●).  
 Fig. 2. Dependence of water saturation on bulk density, data for VN (○) and VS (●).

пературе обжига 700 °С объем пор образца VN в два раза выше по сравнению с образцом VS. Те же закономерности наблюдаются и для удельной поверхности (рис. 3в). Отесной корреляции данных показателей можно судить и по коэффициентам парной корреляции, которые изменяются в интервале 0.86–0.97 (табл. 1).

Таблица 1. Коэффициенты парной корреляции для характеристик образцов вермикулита.  
 Table 1. Paired correlation coefficients for characteristics of vermiculite samples.

Пары показателей		VS	VN
ρ	BC	-0.94	-0.66
ρ	S	-0.63	-0.34
V	BC	0.85	0.42
V	S	0.97	0.94

Согласно результатам выполненных ранее исследований, в результате обжига при температуре выше 400 °С наблюдается увеличение нескомпенсированного отрицательного заряда решетки вермикулита (Kremenetskaya et al., 2020). В водной суспензии происходит сорбция ионов H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> на поверхности, что проявляется при сравнении зависимости pH суспензии от температуры (рис. 4а). Усиление энергетического воздействия на материал в ЭМСП влияет на показатели pH суспензий, которые выше для VN по сравнению с образцом VS.

В растворе KCl для образцов наблюдается снижение pH (рис. 4б), поскольку в присутствии избытка ионов калия протекает ионный обмен, в результате которого в раствор переходят катионы H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>, обуславливая подкисление раствора (Vieira dos Santos and Masini, 2007; El-Bayaa et al., 2009). Таким образом, дегидроксилирование поверхности вермикулита в результате обжига в интервале температур 400–700 °С оказывает влияние на процесс ионного обмена в растворе KCl (Padilla-Ortega et al., 2014). Емкость катионного обмена для образцов увеличивается по мере роста температуры обжига, причем для образца, полученного в модульно-спусковой печи ее показатели в 2 раза выше (рис. 4в). О состоянии поверхности частиц можно судить и на основании суспензионного эффекта, который был определен после выдерживания образцов в воде в течение суток (рис. 5).

Полученные результаты подтверждают описанные выше особенности образцов. Наименьшая разница между pH суспензии и pH раствора наблюдается для вермикулита, полученного в ШП, а наиболее высокий суспензионный эффект – для образца, подвергнутого термообработке в ЭМСП.

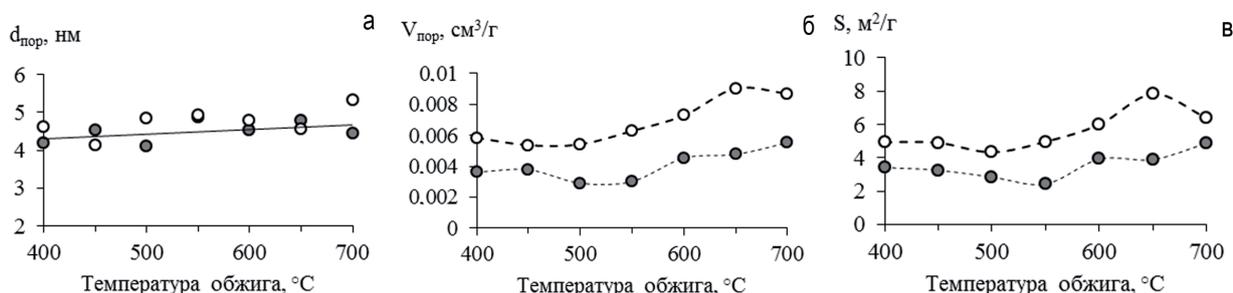


Рис. 3 Влияние температуры обжига на диаметр пор (а), удельный объем пор (б) и удельную поверхность (в) образцов VN (○) и VS (●).

Fig. 3. Influence of roasting temperature on pore diameter (a), pore volume (b) and specific surface area (c) of VN (○) and VS (●) samples.

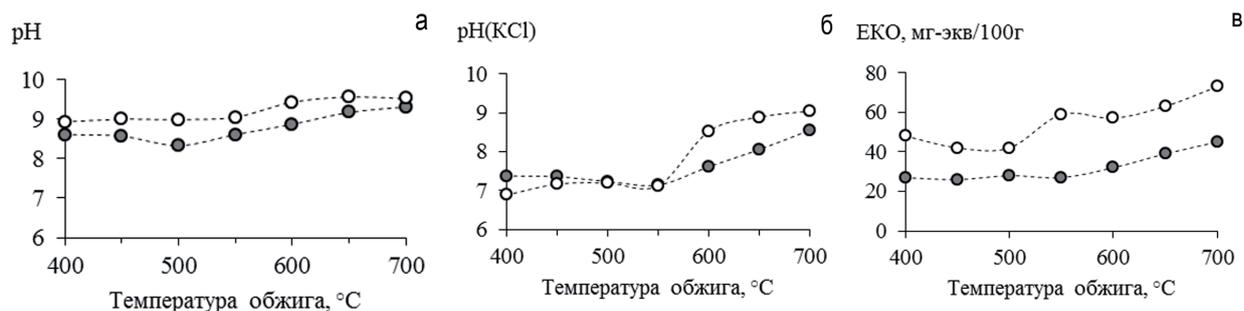


Рис. 4. Влияние температуры обжига на рН суспензии в воде (а), в растворе KCl ( $pH_{исх} - 5.9$ ) (б) и емкость катионного обмена (в) образцов VN (○) и VS (●).

Fig. 4. Influence of roasting temperature on the  $pH_{H_2O}$  (а),  $pH_{KCl}$  (б) and cation exchange capacity (с) of VN (○) and VS (●) samples.

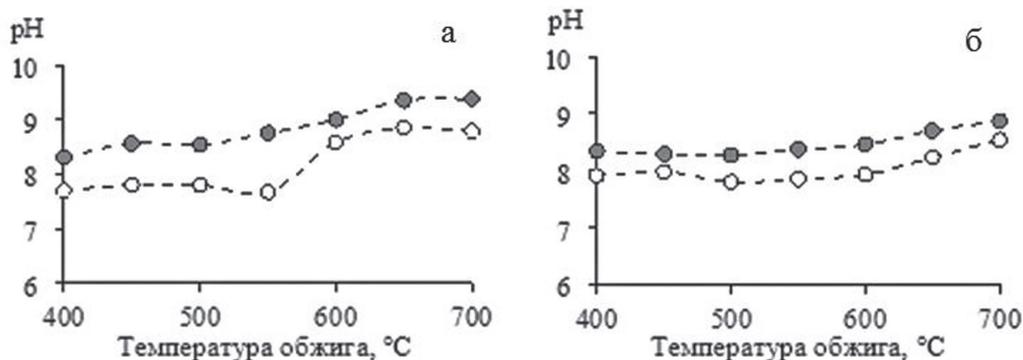


Рис. 5. Влияние температуры обжига на рН суспензии в воде (●) и рН раствора (○) образцов VN (а) и VS (б).

Fig. 5. Influence of roasting temperature on the pH of suspension in water (●) and the pH of the solution (○) of VN (а) and VS (б) samples.

### Заклучение

Сравнение свойств образцов термовермикулита, полученных в электрических печах при высокой скорости нагрева материала, показало, что в электрической модульно-спусковой печи наблюдается более сильное энергетическое воздействие на обжигаемый материал. Вспученный вермикулит, полученный в ЭМСП, характеризуется низкой насыпной плотностью и высокой влагоудерживающей способностью. Следует отметить, что одна из основных характеристик термовермикулита – насыпная плотность – не изменяется при увеличении температуры обжига выше 450 °C. В дальнейшей работе при получении вспученного вермикулита для использования его в качестве гидропонного субстрата следует использовать обжиг в электрической модульно-спусковой печи при 450–500 °C.

Работа выполнена в рамках темы НИР № 0186-2022-0004 и частично поддержана из средств фонда Президента РФ для государственной поддержки молодых российских ученых (грант № МК-2697.2021.1.5).

### Литература

1. Важенин И.Г. Почва как активная система самоочищения от токсического воздействия тяжелых металлов. Химия в сельском хозяйстве. 1982. № 3. С. 3–5.
2. Иванова Л.А., Котельников В.В., Быкова А.Е. Физико-химическая трансформация минерала вермикулита в субстрат для выращивания растений. Вестник МГТУ. 2006. Т. 9. № 5. С. 883–889.
3. Иванова Л.А., Кременецкая М.В., Горбачева Т.Т., Иноземцева Е.С., Корытная О.П. Способ создания почвенно-растительного покрова при рекультивации нарушенных земель. Патент на изобретение RU 2484613 C2, 20.06.2013. Заявка № 2011127453/13 от 04.07.2011.

4. Ковдорский вермикулит. Отв. ред Д.Д. Теннер, С.И. Хвостенков. 1966. М.-Л. Изд-во: Наука. 149 с.
5. El-Bayaa A.A., Badawy N.A., Abd Alkhalik E. Effect of ionic strength on the adsorption of copper and chromium ions by vermiculite pure clay mineral. *Journal of Hazardous Materials*. 2009. V. 170. P. 1204–1209. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.05.100>.
6. Kremenetskaya I., Alekseeva S., Slukovskaya M., Mosendz I., Drogobuzhskaya S., Ivanova L. Expanded vermiculite-reached product obtained from mining waste: the effect of roasting temperature on the agronomic properties. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*. 2020. V. 56(1). P. 103–113. <https://doi.org/10.5277/ppmp19086>.
7. Ngole V.M., Ekosse G.I.E. Copper, nickel and zinc contamination in soils within the precincts of mining and landfilling environments. *International Journal of Environmental Science and Technology*. 2012. V. 9. P. 485–494. <https://doi.org/10.1007/s13762-012-0055-5>.
8. Nizhegorodov A.I. Theory and practical use of modular-pouring electric furnaces for firing vermiculite. *Refractories and Industrial Ceramics*. 2015. V. 56. № 4. P. 361–365. <https://doi.org/10.1007/s11148-015-9848-7>.
9. Padilla-Ortega E., Leyva-Ramos R., Mendoza-Barron J. Role of electrostatic interactions in the adsorption of cadmium (II) from aqueous solution onto vermiculite. *Applied Clay Science*. 2014. V. 88-89. P. 10–17. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2013.12.012>.
10. Vieira dos Santos A.C., Masini J.C. Evaluating the removal of Cd (II), Pb (II) and Cu (II) from a wastewater sample of a coating industry by adsorption onto vermiculite. *Applied Clay Science*. 2007. V. 37. P. 167–174. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2006.12.009>.