

УДК 661.842'065:622.357.8].014/.019

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ АДсорбЦИОННО-СТРУКТУРНЫХ СВОЙСТВ ГИДРОМЕТАСИЛИКАТА КАЛЬЦИЯ НА ОСНОВЕ ДИАТОМИТА

© 2024 г. А. Г. Манукян¹, *

¹ Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Республики Армения, ул. Аргутяна 2-й пер., 10, Ереван, 0051 Армения

*e-mail: hasmikgmanukyan@gmail.com

Поступила в редакцию 10.08.2023 г.

После доработки 22.12.2023 г.

Принята к публикации 23.12.2023 г.

Установлены оптимальные условия известковой обработки диатомита Джрадзорского месторождения (Армения), при которых полученный гидрометасиликатный продукт обладает высокой удельной поверхностью, адсорбционной и фильтрационной способностью. Методами дериватографии, ИК-спектроскопии, рентгенографии установлен механизм образования гидрометасиликата кальция C–S–H(I) при известковой обработке диатомита. По изотермам адсорбции паров воды и бензола изучены адсорбционно-структурные свойства гидрометасиликата кальция и на их основе рассчитаны параметры пористой структуры. Показана эффективность применения гидрометасиликата кальция C–S–H(I) в качестве фильтрующего и адсорбирующего материала.

Ключевые слова: диатомит, известковое молоко, гидрометасиликат кальция, удельная поверхность, фильтрационные и адсорбционные свойства

DOI: 10.31857/S0002337X24010022, EDN: MILHWK

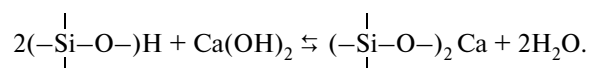
ВВЕДЕНИЕ

Диатомиты являются высококремнистыми породами, сложены преимущественно структурной разновидностью опала ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) [1]. Благодаря своим физическим свойствам и химическому составу, специфической форме и макроструктуре первичных частиц (эффективный радиус $r_{\text{ср}} = 0.3\text{--}1.6$ мкм) природные диатомиты находят широкое применение в химической, нефтехимической, пищевой, медицинской, строительной, цементной промышленности [1–7]. Наиболее перспективно и экономически выгодно использовать эти природные ископаемые для производства адсорбентов, фильтровальных порошков, катализаторов и наполнителей [8–13].

Несмотря на пористую структуру и высокое содержание аморфного кремнезема, удельная поверхность ($10\text{--}40$ м²/г), адсорбционные, фильтрационные свойства при-

родных диатомитов относительно невелики. Для улучшения этих свойств наиболее дешевым и эффективным способом является известковая обработка диатомитов [14, 15].

В литературе [15] взаимодействие $\text{Ca}(\text{OH})_2$ с диатомитом рассматривается как хемосорбция – реакция с поверхностными OH–-группами кремнезема, на первой стадии представляющая собой взаимодействие слабой кислоты (константа диссоциации $10^{-9.8}$) с сильным основанием



Следующей стадией этого взаимодействия является разрыв связей Si–O–Si с образованием аморфных кальциевых гидросиликатов различного состава (до температуры 100 °C при молярных соотношений $\text{CaO} : \text{SiO}_2 \leq 1.5$ образуются гидросиликаты кальция C–S–

Таблица 1. Химический состав диатомитов после их известковой обработки (температура обработки 95 °С, продолжительность 6 ч)

Молярное отношение CaO : SiO ₂ в исходной смеси	Содержание, мас. %							Удельная поверхность по адсорбции азота, м ² /г	рН водной вытяжки
	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO (общ.)	CaO (свобод.)	CO ₂	п.п.п.		
Исходный диатомит	86.50	0.36	5.24	1.50	—	2.29	6.18	37	7.6
0.05	79.00	0.18	4.71	7.40	—	1.10	8.49	65	9.1
0.10	74.13	0.19	4.61	9.75	—	1.40	10.97	96	9.2
0.20	69.96	0.17	4.99	11.66	—	1.20	12.64	138	9.0
0.30	62.99	0.17	4.36	16.85	—	1.50	14.98	200	9.1
0.40	58.30	0.17	4.33	21.00	—	1.98	16.15	190	9.5
0.50	51.60	0.16	4.30	24.38	—	2.05	19.62	150	9.8
0.60	50.30	0.18	4.33	28.11	—	2.70	17.11	130	9.9
0.70	47.60	0.18	5.00	31.30	—	2.70	15.74	100	10.2
0.80	38.50	0.17	4.37	28.65	—	2.90	27.88	95	10.0
0.90	36.00	0.17	4.30	30.54	0.25	1.90	28.90	67	11.6
1.15	36.90	0.15	4.20	40.08	2.50	2.30	18.60	65	12.4

Н(І) и тоберморит 14Å), часть которых может кристаллизоваться [16, 17].

Работа посвящена синтезу и изучению свойств гидротасиликатного продукта при известковой обработке диатомита в гид-

ротермальных условиях, а также рассмотрению механизма превращения диатомита в гидротасиликат кальция. Объектом исследований являлся диатомит Джарадзорского месторождения с содержанием общего кремнезема 86.50 мас. % (в том числе аморфного 77.01) и примесей 15.57 (табл. 1).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Известковую обработку диатомита проводили в металлическом реакторе, снабженном пропеллерной мешалкой и обратным холодильником. Для выбора оптимальных условий обработку проводили при температуре 50–95 °С и массовом соотношении Ж : Т = (4–10) : 1, молярном отношении CaO : SiO₂ в исходной смеси 0.05–1.25. Известковое молоко с концентрацией CaO 150 г/л готовили гашением извести, полученной путем обжига известняка (CaCO₃ ~ 97 мас. %). Через определенные промежутки времени (1–10 ч) из реактора отбирали пробы. Отфильтрованные, промытые и высушенные (при температуре 120 °С до постоянного веса) продукты подвергали комплексным физико-химическим исследованиям.

Для всех исследуемых образцов определяли удельную поверхность методом БЭТ

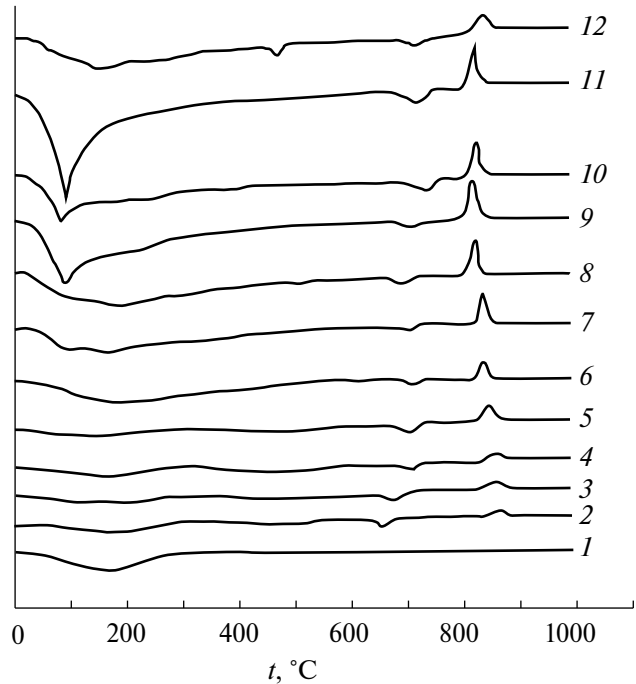


Рис. 1. ДТА-кривые исходного диатомита (1) и обработанных образцов (2–12) (температура обработки 95 °С, продолжительность 6 ч); молярное отношение CaO : SiO₂ в исходной смеси: 2–0.05, 3–0.1, 4–0.2, 5–0.3, 6–0.4, 7–0.5, 8–0.6, 9–0.7, 10–0.8, 11–0.9, 12–1.15.

по низкотемпературной адсорбции азота [18], измеряли изотермы адсорбции паров воды и бензола и на их основе рассчитывали параметры пористой структуры [19, 20]. Термический анализ проводили на дериватографе фирмы MOM при скорости подъема температуры 5 °С/мин, ИК-спектроскопический анализ — на приборе Specord IR в области 400–4000 см⁻¹, рентгенофазовый — на дифрактометре URD63 с использованием CuK_α -излучения и никелевого фильтра. Идентификацию линий дифрактограмм проводили по базе данных ICPDS–1CDD 2004. Химический состав, адсорбционные и фильтрационные свойства определяли по известным методикам [20, 21].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Химический состав и некоторые свойства исходного и обработанного диатомита Джрадорского месторождения приведены в табл. 1. Как видно, исходные компоненты полностью взаимодействуют до молярного отношения $\text{CaO} : \text{SiO}_2 = 0.8$ включительно, при дальнейшем увеличении этого отношения в полученном осадке появляется свободный CaO .

Скачкообразное повышение рН водной вытяжки диатомитов, обработанных при молярном отношении 0.9–1.15 (табл. 1; рис. 1, кривая 12) связано с появлением в этих образцах некоторого количества несвязанного гидроксида кальция (рН водной вытяжки чистого гидротетрагидрата кальция составляет 10.4–10.6 [15, 17]). Температура и продолжительность известковой обработки играют существенную роль в изменении удельной поверхности гидротетрагидратного продукта. Оптимальными условиями известковой обработки, при которых диатомит обладает максимальной удельной поверхностью до 200 м²/г, являются: массовое соотношение Ж:Т = (5–7):1, температура термообработки 95–97 °С, продолжительность 6 ч, молярное отношение $\text{CaO} : \text{SiO}_2$ в исходной смеси 0.3 (табл. 1).

ДТА-кривые (рис. 1) обработанных образцов имеют вид, характерный для гидротетрагидрата кальция типа С–С–Н(І) (по классификации Тейлора [16, 22, 23]) с мо-

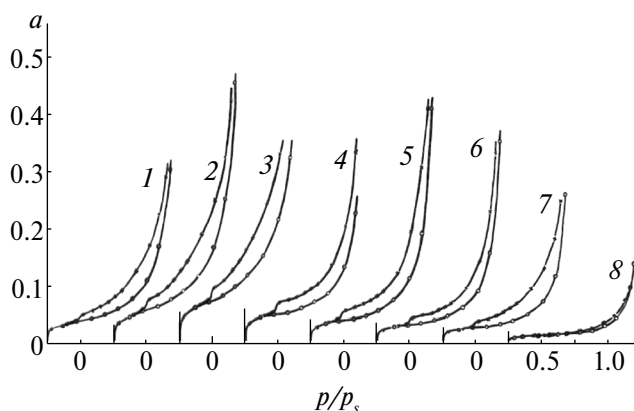


Рис. 2. Изотермы адсорбции паров бензола при температуре 20 °С для исходного диатомита (8) и обработанных образцов (1–7) (температура обработки 95 °С, продолжительность 6 ч); молярное отношение $\text{CaO} : \text{SiO}_2$ в исходной смеси: 1 – 0.1, 2 – 0.2, 3 – 0.3, 4 – 0.5, 5 – 0.6, 6 – 0.8, 7 – 0.9.

лярным отношением $\text{CaO} : \text{SiO}_2 \leq 1.5$). Образование гидротетрагидрата кальция С–С–Н(І) в процессе известковой обработки отражено на кривой ДТА экзотермическим эффектом при температуре 850–870 °С, относящимся к превращению С–С–Н(І) в волластонит. Можно отметить, что при молярном отношении $\text{CaO} : \text{SiO}_2 = 1.15$ в исходной смеси высокотемпературное плечо и диффузионность экзотермического эффекта связаны с тем, что в этом температурном интервале 870–900 °С в волластонит превращается непрерывный ряд гидротетрагидратов кальция типа С–С–Н(І) с молярным отношением $\text{CaO} : \text{SiO}_2 > 0.8$. На ДТА-кривых всех образцов эндотермический эффект при 670–700 °С связан с дегидроксилированием гидротетрагидрата кальция, удалением мостиковых групп, а при 800–860 °С — с разложением небольшого количества карбоната кальция, всегда присутствующего в синтетических гидротетрагидратах кальция [17]. Данный эндотермический эффект декарбонизации всегда переходит в экзотермический эффект превращения гидротетрагидрата кальция С–С–Н(І) в волластонит.

Изотермы адсорбции паров воды и бензола для исследуемых образцов (рис. 2, 3) после их известковой обработки имеют гистерезис типа Б по классификации Де-Бура [24], характерный для слоистых адсорбентов [19, 20]. Ширина петли гистерезиса увеличивается с ростом молярного отношения

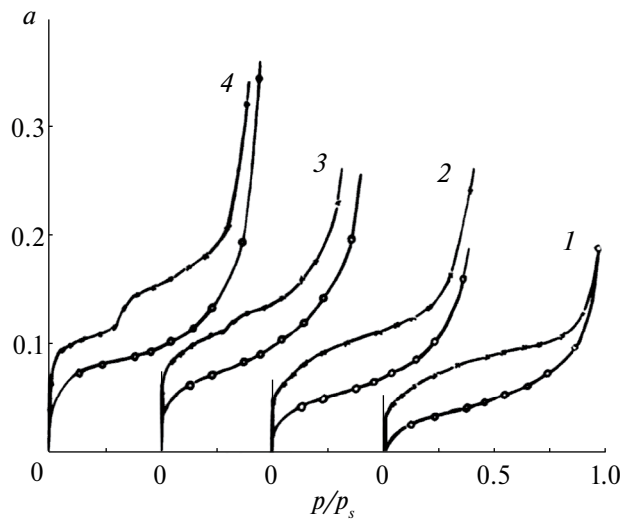


Рис. 3. Изотермы адсорбции паров воды при температуре 20 °С для исходного диатомита (1) и обработанных образцов (2–4) (температура обработки 95 °С, продолжительность 6 ч); молярное отношение CaO : SiO₂ в исходной смеси: 2 – 0.1, 3 – 0.3, 4 – 0.6.

CaO : SiO₂ в исходной смеси. На десорбционных ветвях в интервалах $p : p_s = 0.20–0.25$ (при адсорбции паров бензола) и $0.25–0.3$ (при адсорбции паров воды) наблюдается изгиб, вызванный адсорбцией этих паров в межслоевом пространстве новообразующихся гидрометасиликатов кальция типа С–S–Н(1).

Общий объем пор у обработанных диатомитов резко увеличивается с увеличением молярного отношения в исходной смеси от 0.1 до 0.3, а в интервале 0.3–0.9 понижается.

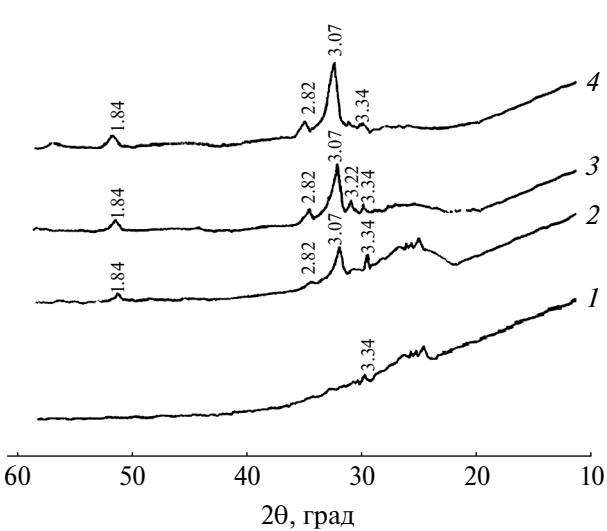


Рис. 4. Дифрактограммы исходного диатомита (1) и обработанных образцов (2–4) (температура обработки 95 °С, продолжительность 6 ч); молярное отношение CaO : SiO₂ в исходной смеси: 2 – 0.2, 3 – 0.4, 4 – 0.8.

При CaO : SiO₂ = 0.3 обработанный диатомит имеет максимальные объем пор и удельную поверхность (табл. 1, табл. 2). Благодаря аморфной однородной поверхности и структурным особенностям (присутствию на поверхности аморфного кремнезема активных центров с ненасыщенными связями [16]) диатомиты, обработанные известковым молоком, обладают развитой пористой структурой и повышенной сорбционной способностью [15, 19].

Таблица 2. Адсорбционно-структурные характеристики диатомитов после обработки известковым молоком (температура обработки 95 °С, $p/p_s = 0.95$)

Молярное отношение CaO : SiO ₂ в исходной смеси	V _п , см ³ /г по адсорбции паров		r _п , Å
	воды	бензола	
Исходный диатомит	0.122	0.085	65
0.1	0.535	0.521	11
0.2	0.640	0.597	11
0.3	0.717	0.702	11
0.4	0.660	0.681	11
0.5	0.510	0.489	9
0.6	0.668	0.692	12
0.7	—	—	12
0.8	0.565	0.480	13
0.9	—	—	13
1.15	0.775	0.745	13

Примечание. V_п – общий объем пор, r_п – средний радиус пор.

Таблица 3. Адсорбционные и фильтрационные свойства исходного уайт-спирита и перхлорэтилена через слой исследуемых порошков

Порошок	Продолжительность фильтрации, с	Скорость фильтрации, м ³ /(м ² с)	Светопропускание, %	Степень отбеливания, %
Исходный уайт-спирит				
С–S–Н(І)	69	8.7	72	67.4
«Специаль-2»	75	7.2	64	48.8
«Кизельгур»	83	6.5	62	21.0
Исходный перхлорэтилен				
С–S–Н(І)	69	8.7	72	67.3
«Специаль-2»	75	7.2	63	48.5
«Кизельгур»	84	6.4	61	20.8

Примечание. Светопропускание исходного уайт-спирита 57%, перхлорэтилена 56.5%.

С увеличением молярных отношений $\text{CaO} : \text{SiO}_2$ в исходной смеси на дифрактограммах (рис. 4) появляются и усиливаются рефлексy при 3.04, 2.62, 1.64 Å, которые характерны для гидросиликата кальция типа С–S–Н(І) (карточка 11–0211). Одновременно с этим исчезает гало в интервале 3.5–4.5 Å, характерное для рентгеноаморфной раз-

видности опала (карточка 38–0448), из которого сложены панцири диатомей. В то же время кварц, присутствующий в диатомитовой породе, не претерпевает сколько-нибудь заметных превращений, о чем свидетельствует неизменность интенсивности рефлекса 3.34 Å на дифрактограммах.

С увеличением молярных отношений $\text{CaO} : \text{SiO}_2$ в исходной реакционной смеси на ИК-спектрах (рис. 5) синтезированных продуктов уменьшается интенсивность полос поглощения при 1100 и 800 см^{–1}, присущих аморфному кремнезему, а при молярном отношении $\text{CaO} : \text{SiO}_2 = 0.8$ они полностью исчезают. Одновременно появляется и возрастает полоса поглощения при 975 см^{–1}, обусловленная симметричными колебаниями мостиковых Si–O–Si-связей и свойственная гидрометасиликатам кальция [25].

Таким образом, рентгенографические и ИК-спектроскопические исследования также подтверждают образование гидрометасиликатов кальция и согласуются с данными [6, 15, 25].

В табл. 3 приведены адсорбционные и фильтрационные свойства обработанных диатомитов. Для сравнения там же приведены соответствующие данные для промышленных фильтрующих порошков «Специаль-2» и «Кизельгур».

Отличительной особенностью фильтрующих порошков является несжимаемость фильтрующего слоя, что позволяет сохранять в нем сквозные поры, способные про-

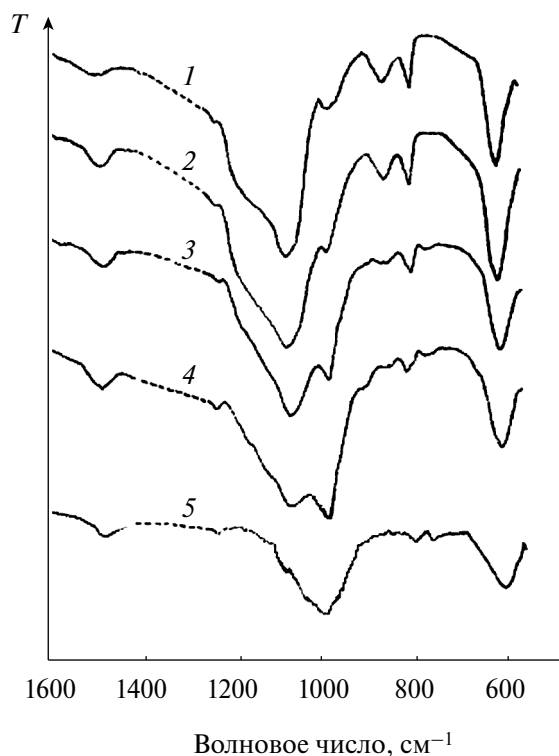


Рис. 5. ИК-спектры исходного диатомита (1) и обработанных образцов (2–5) (температура обработки 95 °С, продолжительность 6 ч); молярное отношение $\text{CaO} : \text{SiO}_2$ в исходной смеси: 2 – 0.1, 3 – 0.3, 4 – 0.8, 5 – 1.25.

пускать жидкость, но задерживать твердые частицы. Исследование гранулометрического состава гидрометасиликата кальция типа С–S–Н(І), проведенное по методике [26], показало, что в образцах преобладают частицы размерами 20–100 мкм. Такой гранулометрический состав образцов создает возможность их плотной укладки в фильтрующем слое и обеспечивает высокую степень очистки органических растворителей при достаточно большой скорости фильтрации [27, 28]. Проведенные исследования (табл. 3) показывают, что гидрометасиликат кальция типа С–S–Н(І) по скорости фильтрации и по адсорбционной способности значительно превосходит традиционные фильтрующие порошки.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлены оптимальные условия известковой обработки диатомита Джрадорского месторождения, при которых полученный гидрометасиликатный продукт обладает высокой удельной поверхностью, адсорбирующей и фильтрующей способностью: массовое соотношение Ж : Т = (5–7) : 1, температура – 95–97, продолжительность 6 ч, молярное отношение $\text{CaO} : \text{SiO}_2 = 0.3$.

На основании комплексного изучения механизма известковой обработки диатомита установлено, что при определенных условиях происходит разрушение первичной структуры диатомита, гидроксид кальция реагирует с аморфным кремнеземом с образованием гидрометасиликата кальция типа С–S–Н(І).

По изотермам адсорбции паров воды и бензола рассчитаны параметры пористой структуры исследуемых образцов.

Результаты сравнения адсорбционных и фильтрационных свойств исследуемых диатомитов после известковой обработки и традиционных фильтрующих порошков «Специаль–2» и «Кизельгур» показывают, что гидрометасиликат кальция типа С–S–Н(І) на основе диатомита Джрадорского месторождения можно рекомендовать в качестве адсорбирующего фильтрующего порошка в процессе очистки отработанных органических растворителей.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Автор заявляет, что у нее нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кремнистые породы СССР / Под ред. Дистанова У.Г. Казань: Татар. кн. изд., 1976. 412 с.
2. Антипина С.А., Верещагин В.И. Фазовый состав и свойства известково-кремнеземистых вяжущих // Строительные материалы. 2008. № 11. С. 48–49.
3. Serkan Dal, Muchait Sutcu, Mustafa sabri Gok, Osman Gencel. Characteristics of Lightweight Diatomite – Based Insulating firebricks // J. Korean Ceram. Soc. 2020. V. 57. № 3. P. 184–191. <https://doi.org/10.1007/s43207-020-00020-5>
4. Логанина В.И., Смирнов Е.Е. Повышение эффективности применения диатомита в отделочных составах // Современное промышленное и гражданское строительство. 2012. Т. 8. № 1. С. 45–52.
5. Иванов С.Э., Беляков А.В. Диатомит и области его применения // Стекло и керамика. 2008. Т. 81. № 2. С. 18–22
6. Elden H., Morsy G., Bokr M. Diatomite: Characterization, Modifications and Applications // Asian J. Mater. Sci. 2010. V. 2. № 3. P. 121–136. <https://doi.org/10.3923/ajmskr.2010.121.136>
7. Taylor Jr., Harold A. Diatomite // Am. Ceram. Soc. Bull. 1995. V. 74. № 6. P. 122–122.
8. Tsai W.–T., Lai C.–W., Hsien K.–J. Characterization and Adsorption Properties of Diatomaceous Earth Modified by Hydrofluoric acid Etching // J. Colloid Interface Sci. 2006. V. 29. № 2. P. 749–754. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2005.10.058>
9. Мдивнишвили О.М., Уридия Л.Я. Способ получения фильтрующего материала на основе диатомита: А. с. 1599055 СССР, МКИ В 01 D 39/00, В 01 20/14.
10. Убаськина Ю.А., Арсентьев И.В., Фетюхина Е.Г., Коростелева Ю.А., Адаев Т.В. Исследование минералогического состава диатомита для его безопасной добычи и применения в промышленности // Вестн. Белгород. гос. технол. ун-та им. В. Г. Шухова. 2016. № 1. С. 128–132.

11. *Gao R., Gu Y., Li G., Sun Q.* Study on Preparation and Adsorption Properties of Diatomite – Based Porous Ceramsite // *Nature Environ. Pollution Technol.* 2016. V. 16. № 4. P. 1283–1286.
12. *Houwaida Nefzi, Latifa Latrous EI Atrache.* Application of Diatomite as a Biosorbent Material for the Removal of Chlortoluron and Isoproturon from Water // *J. Mater. Environ. Sci.* 2018. V. 9. № 5. P. 1614–1621.
<https://doi.org/10.26872/jmes.2018.9.3.104>
13. *Senol Z.M., Senol Arslan D., Simsek S.* Preparation and Characterization of a Novel Diatomite – Based Composite and Investigation of its Adsorption Properties for Uranyl Ions // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2019. V. 321. P. 791–803.
<https://doi.org/10.1007/s10967-019-06662-y>
14. *Мартиросян Г.Г., Манукян А.Г., Овсепян Э.Б., Костянян К.А.* Исследование адсорбционно–структурных свойств природных и обработанных диатомитов // *Журн. прикл. химии.* 2003. Т. 76. № 4. С. 551–555.
15. *Дмитриев П.П.* Известковая активация природных минеральных сорбентов для нефтепродуктов. Ташкент: ФАН, 1975. 85 с.
16. *Taylor F.W.* The Calcium Silicate Hydrates – The Chemistry of Cements. N. Y. V. 1. 467 p.
17. *Либау Ф.* Структурная химия силикатов. М.: Мир, 1988. 410 с.
18. *Грег С., Сингх Н.* Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М.: Мир, 1970. 408 с.
19. *Дубинин М.М.* Адсорбция и пористость. М.: Наука, 1976. 127 С.
20. Экспериментальные методы адсорбции и молекулярной хроматографии / Под. ред. Киселева А.В. М.: МГУ, 1976. 198 с.
21. *Пономарев А.И.* Методы химического анализа силикатных и карбонатных горных пород. М.: АН СССР, 1961. 414 с.
22. *Пашкевич А.А., Броневой В.А., Краус И.П.* Термография продуктов глиноземного производства. М.: Металлургия, 1983. 130 с.
23. *Манукян А.Г.* Дериватографический метод анализа для исследования механизма известковой обработки диатомитов // Сб. матер. VI междунар. конф. «Химия и химическая технология». Ереван: Изд. ИОНХ НАН РА, 2019. С. 92–94.
24. *De Boer Y.H., Linsen B.G., Osinga Th.J.* Studies on Pore Systems in Catalysts: VI. The Universal t Curve // *J. Catal.* 1965. V. 4. № 6. P. 643–648.
[https://doi.org/10.1016/0021-9517\(65\)90263-0](https://doi.org/10.1016/0021-9517(65)90263-0)
25. *Лазарев А.И.* Колебательные спектры и строение силикатов. Л.: Наука, 1968. 163 с.
26. Справочник по производству строительной керамики / Под. ред. Юшкевича О.М. М.: Госстройиздат, 1961. Т. 1. 464 с.
27. *Конюхова Т.П., Дистанов У.Г., Михайлова О.А., Сенаторова С.З., Чуприна Т.Н.* Способ получения диатомитовых фильтрующих порошков: А. с. 2237510 С1 RU.
28. *Убаськина Ю.А., Алехина М.Б.* Адсорбция хорошо растворимых органических соединений на диатомите // *Физикохимия поверхности и защита материалов.* 2023. Т. 59. № 2. С. 122–127.
<https://doi.org/10.31857/S0044-85623700134>