

## НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.18.02+541.183

## О ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ОКИСИ КАЛЬЦИЯ ДЛЯ РЕГУЛИРОВАНИЯ ТЕКСТУРЫ ДИАТОМИТА

К. А. БАЛЯН, А. М. АРУТЮНЯН и С. Г. БАБАЯН

Ереванская лаборатория неорганических сорбентов ВНИИ ИРЕА

Поступило 25 IV 1975

Исследован процесс известкования и последующей кислотной активации диатомита Джраждзорского месторождения Армянской ССР.

Показано, что в результате известкования и последующей кислотной активации наблюдаются значительные изменения текстурных характеристик диатомита. На основании данных сорбции кальция диатомитом сделано предположение о возможном механизме процесса известкования. Предложен метод регулирования пористой структуры и поверхности диатомита.

Рис. 1, табл. 4, библиографические ссылки 6.

Адсорбенты на основе природного минерального сырья имеют большое народно-хозяйственное значение. Наибольший интерес приобретает проблема синтеза адсорбентов с заданными физико-химическими свойствами и селективностью. Естественно, что процессу синтеза адсорбентов предшествует детальное исследование физико-химических характеристик исходного сырья и разработка методов регулирования ее текстурой.

В настоящее время известны и широко используются методы щелочной, кислотной и щелочно-кислотной (смешанной) активации природного минерального сырья. Однако применение сильных щелочей часто приводит к значительному диспергированию, повышению содержания коллоидной фракции, растворению исходного сырья, что сказывается на структуре последнего [1—3].

Перспективно использование окиси кальция в качестве активатора. Имеющиеся литературные данные свидетельствуют о том, что механизм известкования природного минерального сырья изучен далеко не полностью. Воздействие извести может быть двояким: во-первых, оно может сводиться к воздействию слабой щелочи; во-вторых, известь может сорбироваться поверхностью природного минерального сырья в количествах, намного превышающих сорбционную емкость [4, 5]. Вышесказанное может сопровождаться как частичным растворением, так и образованием поверхностных соединений.

Целью настоящей работы является изучение процесса известкования диатомита и связанных с ним текстурных изменений.

### Экспериментальная часть

Природный диатомит представляет собой высококремнеземистое сырье, хорошо растворимое в растворах сильных щелочей уже в обычных условиях. Естественно, что применение КОН и NaOH в качестве активаторов с целью регулирования текстуры диатомита не представляется возможным. Воздействие же кислот, в частности HCl, сводится к частичному вымыванию примесных элементов и весьма незначительному изменению величин удельной поверхности и объема сорбирующих пор. В табл. 1 приведены данные химического анализа, величин удельной поверхности и объема сорбирующих пор по бензолу образцов диатомита, подвергнутых водной сепарации в оптимальном режиме и обработанных 15% соляной кислотой при 90° в течение 3 час.

Таблица 1

Образцы	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	п. п. п	S, м <sup>2</sup> /г	V, см <sup>3</sup> /г
Сепарированный диатомит	88,68	0,84	0,89	0,84	0,30	6,70	12,53	0,18
Диатомит, активированный 15% HCl	91,33	0,19	0,38	сл.	сл.	6,12	18,55	0,28

Изучение процесса известкования диатомита проводилось следующим образом. В термостатируемый сосуд, содержащий заданное количество сепарированного диатомита, снабженный мешалкой, приливался раствор известкового молока, в котором количество CaO варьировалось в пределах 5, 10, 20 и 30% от веса диатомита при T:Ж=1:10, t=90°, τ<sub>обработ</sub> = 4 часа. По истечении 4 час. перемешивания в заданном режиме твердая фаза отделялась от маточника. Полученные образцы сушились при 180° в течение 6 час. Данные химического анализа произвесткованных образцов приведены в табл. 2.

Таблица 2

Образцы	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	п. п. п.
5% CaO	82,42	0,60	2,54	3,65	0,30	7,01
10% CaO	78,60	0,80	2,54	5,61	0,40	10,84
20% CaO	69,64	1,00	2,70	10,09	0,40	13,97
30% CaO	57,55	1,00	2,70	16,32	0,40	20,92

Кислотная активация проводилась в оптимальном режиме, установленном следующим образом. В специальном опыте с целью изучения

кинетики перехода кальция из твердой фазы в раствор, кислотной активации подвергался образец с содержанием 10,09% CaO. Через определенные промежутки времени из термостатируемого сосуда, содержащего этот образец, залитый 15% соляной кислотой при T:Ж=1:7 и  $t=90^\circ$ , отбирались пробы по 10 мл раствора, в которых определялось содержание CaO методом трилонометрического титрования. Данные анализа свидетельствуют, что по истечении 45—60 мин. основное количество кальция твердой фазы переходит в раствор. Установление равновесия по другим примесным элементам происходит через 3 часа.

Данные химического анализа произвесткованных образцов, подвергнутых кислотной активации, приведены в табл. 3.

Таблица 3

Образцы	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	п. п. п.
5% CaO + 15% HCl	89,71	0,20	1,02	0,77	0,11	6,73
10% CaO + 15% HCl	90,79	0,20	1,02	0,77	0,11	7,73
20% CaO + 15% HCl	90,94	0,20	1,02	0,77	0,11	8,50
30% CaO + 15% HCl	87,44	0,20	1,02	0,77	0,11	10,72

В табл. 4 приведены значения величин удельной поверхности, измеренные методом тепловой десорбции аргона [6], и объемов сорбирующих пор по бензолу для образцов, подвергнутых известкованию с последующей кислотной активацией.

Таблица 4

Образцы	Произвесткованные				Обработанные кислотой			
	5% CaO	10% CaO	20% CaO	30% CaO	5% CaO	10% CaO	20% CaO	30% CaO
S, м <sup>2</sup> /г	16,61	36,57	64,60	77,44	54,16	86,59	142,70	182,85
V, см <sup>3</sup> /г	0,37	0,46	0,78	0,88	0,27	0,34	0,60	0,76

В отдельном опыте исследовалась кинетика перехода кальция из раствора в твердую фазу в процессе известкования. Было установлено, что концентрация в растворе в течение 3 час. не изменяется и соответствует растворимости окиси кальция, равной 1,5 г-экв/л Ca<sup>2+</sup>. При дальнейшем перемешивании концентрация кальция в растворе уменьшается до практически полного его исчезновения.

### Обсуждение результатов

Как уже указывалось, процесс известкования может протекать двояко. С одной стороны, известь может быть лишь адсорбатом, с другой — воздействие извести может сводиться к частичному растворению диатомита. Данные химического анализа на содержание двуокиси крем-

ния (калориметрическое определение с молибденовой синью) свидетельствуют о том, что на всем протяжении процесса известкования заметного перехода  $\text{SiO}_2$  в раствор не происходит, концентрация  $\text{SiO}_2$  постоянна и равна 1,13 мг/мл.

Наличие на поверхности диатомита большого числа  $\text{OH}^-$ -групп ( $N_{\text{OH}} = 4,5$  на  $100 \text{ \AA}^2$ ) может предопределить образование поверхностных соединений в виде гидросиликатов кальция— $\text{CaSiO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Микроскопические исследования произвесткованных образцов, проведенные с помощью поляризационного микроскопа МИН-8, свидетельствуют о том, что вдоль поверхности диатомита наблюдается образование кристаллической фазы, относящейся к пломбьериту— $\text{CaSiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , встречающемуся главным образом в некристаллических гелях.

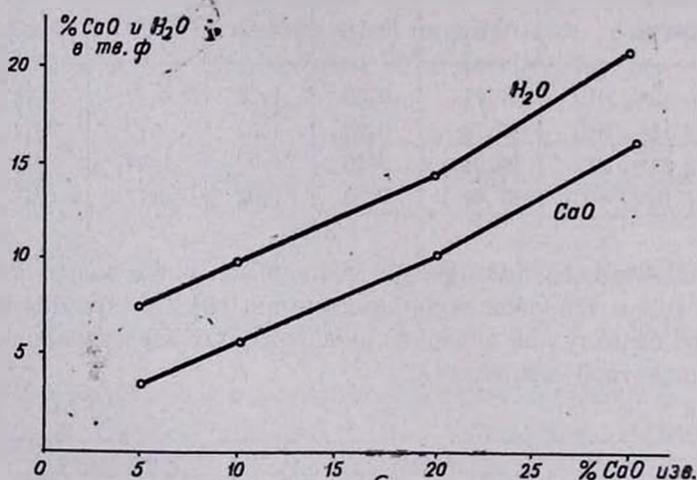


Рис. Зависимость количества  $\text{CaO}$  и  $\text{H}_2\text{O}$  в твердой фазе от количества  $\text{CaO}$ , используемого для известкования.

Естественно, что образование на поверхности гидросиликатов кальция не может не сказаться на величинах удельной поверхности и объема сорбирующих пор, поскольку известно, что гидросиликаты кальция являются адсорбентами с сильно развитой поверхностью. Как следует из данных табл. 4, в результате известкования величина удельной поверхности диатомита изменяется от 12,53 до 77,44  $\text{м}^2/\text{г}$ , а объем сорбирующих пор от 0,18 до 0,88  $\text{см}^3/\text{г}$ . При увеличении количества кальция в твердой фазе в процессе известкования наблюдается симбатное увеличение количества влаги (рис.). Ввиду высокой адсорбционной способности гидросиликатов кальция и способности связывать большое количество влаги это обстоятельство также свидетельствует в пользу адсорбционного механизма, согласно которому известь поглощается сорбентом в количествах, намного превышающих его сорбционную емкость.

Таким образом, механизм известкования диатомита сводится к сорбции с последующим замещением протонов гидроксильных групп поверхности ионами кальция, приводящим к гидросиликатам кальция. Однако не исключена возможность параллельной адсорбции ионов кальция из раствора поверхностью диатомита, недостаток которых восполняется растворением части  $\text{CaO}$  до постоянной концентрации  $\text{Ca}^{2+}$  (1,5 г-экв/л). После полного поглощения извести диатомитом происходит сорбция ионов  $\text{Ca}^{2+}$  и кальций в растворе уже не обнаруживается. Последующая кислотная обработка произвесткованных образцов приводит к дальнейшему росту удельной поверхности до 182,85 м<sup>2</sup>/г. При этом объем сорбирующих пор уменьшается до 0,76 см<sup>3</sup>/г, но остается большим, чем у исходного диатомита, что может быть объяснено заметным вкладом образующихся на поверхности гидросиликатов кальция в величину объема сорбирующих пор.

Микроскопические исследования произвесткованных образцов в первом приближении свидетельствуют о возможности сохранения первоначальной структуры диатомита.

Таким образом, предложенный метод позволяет получить диатомит с регулируемыми величинами поверхности и объема сорбирующих пор, что особенно важно при синтезе адсорбентов с заданной селективностью.

ԴԻԱՏՈՄԻՏԻ ԾԱԿՈՏԿԵՆ ԿԱՌՈՒՅՎԱԾՔԻ ԿԱՐԳԱՎՈՐՄԱՆ ՀԱՄԱՐ  
CaO ՕԳՏԱԳՈՐԾՄԱՆ ՀՆԱՐԱՎՈՐՈՒԹՅԱՆ ՄԱՍԻՆ

Կ. Ա. ԲԱԼԻԱՆ, Ա. Մ. ՀԱՐՈՒՅՈՒՆԻԱՆ և Ս. Գ. ԲԱԲԱՅԱՆ

*Ուսումնասիրված է Ջրածորի հանքավայրի դիատոմիտի կրայնացման հաջորդող թթվային ակտիվացման պրոցեսները: Ցույց է տրված, որ այդ պրոցեսների հետևանքով դիտվում են դիատոմիտի տեքստուրային բնութագրերի նշանակալի փոփոխությունները և որ դիատոմիտը կրայնացման պրոցեսի հետևանքով չի փոխում իր սկզբնական կառուցվածքը:*

THE USE OF CALCIUM OXIDE IN DIATOMITE TEXTURE  
REGULATION

K. A. BALIAN, A. M. HAROUTUNIAN and S. G. BABAYAN

Significant changes in the diatomite texture characteristics were observed as a result of calcination followed by acid activation. A probable mechanism of the calcination process, as well as a method regulating the surface and pore structure of diatomite were proposed on the basis of calcium sorption data on diatomite.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. В. Власов, В. И. Ремезников, Сб. «Рентгенография минерального сырья» № 6, 122, М., Изд. «Недра», 1967.
2. А. С. Султанов, С. А. Бабаходжаева, ДАН Уз.ССР, № 3, 28 (1967).
3. W. Golins, The Oil and Gas. J., 48, 52 (1950).
4. Ф. Д. Овчаренко, Э. Г. Агабальянц, А. Б. Осетровская, ДАН СССР, 147, 162 (1962).
5. S. Diamond, E. Kinter, J. Colloid and Interface Sci., 22, 240 (1966).
6. F. Nelson, F. Eggestson, Anal. Chem., 30, 1387 (1958).