

МОДИФИЦИРОВАНИЕ ДИАТОМИТОВ
ЦОВИНАРСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯА. Г. МАНУКЯН, Г. Г. МАРТИРОСЯН, Э. Б. ОВСЕПЯН, Э. Х. АНАКЧЯН,
А. Г. МИКАЕЛЯН, Е. С. СТЕПАНЯН и К. А. КОСТАНИЯН

Институт общей и неорганической химии НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 14 XI 1992

С помощью рентгенографических, ИК спектроскопических, термовалитических и других физико-химических методов изучена особенность модифицирования наиболее чистого диатомита Цовинарского месторождения в отличие от низкокачественных диатомитов (воротанский и др.). Исследован процесс его известкового модифицирования, который позволяет решить вопрос получения адсорбента с заданными сорбционными характеристиками. Показано, что модифицирование приводит к повышению удельной поверхности и объема пор полученных продуктов от 19 до 257 м²/г и от 0,121 до 0,717 см³/г, соответственно. Исследована целесообразность практического применения модифицированного цовинарского диатомита на примере химической чистки одежды.

Рис. 3, табл. 3, библ. ссылок 9.

Диатомит Цовинарского месторождения наиболее чистый из ряда изученных диатомитов Армении [1], характеризуется низким содержанием полуторных оксидов (табл. 1), высокой концентрацией цельных панцирей (60—70 млн. шт. в см³/г), т. е. по своим качественным показателям не уступает, а в некоторых случаях превосходит лучшие мировые образцы [2]. Несмотря на пористую структуру и высокое содержание аморфного кремнезема, удельная поверхность, адсорбционные, отбеливающие свойства цовинарского диатомита невелики [3]. Для выявления изменений, которые претерпевают диатомитовые породы, а также для улучшения адсорбционно-структурных характеристик было проведено настоящее исследование по известковому модифицированию цовинарского диатомита методом, разработанным в ИОНХ НАН РА [7].

Отличительной чертой этого способа является то, что известковый компонент подается в виде известкового молока. Этот метод позволяет увеличить удельную поверхность продукта в 2 раза по сравнению способами известковой активации [5].

Для опытов использовали известковое молоко с концентрацией 150 г/л СаО и суспензию диатомита Цовинарского месторождения с соотношением Ж:Т=5:1. Определенное количество суспензии с известковой концентрацией SiO₂ загружали в реактор, при постоянном перемешивании подогревали до 95°, добавляли расчетное количество подогретого известкового молока до соотношения C/S=0,1—1,35 и воду, продолжали перемешивать при постоянной температуре (95°). После добавления этих компонентов соотношение Ж:Т в реакционной смеси

составляло около 10:1. Через определенный промежуток времени отбирались пробы и после фильтрации и сушки (при 120°) определялись их удельные поверхности и другие физико-химические показатели.

При известковом модифицировании известь усваивается диатомитом, в результате чего с ростом соотношения C/S в исходной смеси и гидросиликатном продукте увеличивается содержание кальция и соответственно уменьшается содержание других компонентов. Необходимо отметить, что при C/S=1,35 в указанных условиях, по данным химического анализа, появляется несвязанная окись кальция (табл. 1). С увеличением соотношения CaO:SiO₂ в исходной смеси в продуктах наблюдается рост потерь при прокаливании образцов (п. п. п.), основной составляющей которых является химически связанная вода.

Таблица 1

Химический состав диатомита Цовинарского месторождения, модифицированного при t=25°, τ=6 ч в зависимости от соотношения CaO:SiO₂ в исходной смеси, %

Молярное соотношение в исходной смеси, CaO/SiO ₂	SiO ₂	CaO		MgO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Na ₂ O + K ₂ O	п. п. п.	Молярное соотношение CaO:SiO ₂ в готовом продукте	рН водной вытяжки
		в з.	свобод.							
Исходный диатомит	88,26	0,58'	—	0,42	0,49	1,26	0,22	8,6	0,007	6,5
0,1	80,50	8,02	—	0,53	0,33	0,81	0,21	9,2	0,107	9,37
0,2	71,44	12,5	—	0,79	0,61	1,54	0,24	12,0	0,187	9,4
0,4	60,03	23,28	—	0,98	0,71	1,74	0,18	12,9	0,415	9,61
0,5	56,71	26,01	—	0,46	0,39	1,51	0,20	14,6	0,491	10,02
0,6	52,09	28,87	—	0,59	0,62	1,38	0,23	16,9	0,593	10,26
0,8	44,79	34,05	—	0,65	0,50	1,64	0,22	17,7	0,813	10,31
1,0	39,47	38,04	—	0,63	0,41	1,68	0,24	19,0	1,01	10,90
1,25	36,47	42,60	—	0,42	0,25	1,09	0,20	18,3	1,25	11,71
1,35	34,59	44,31	2,84	1,04	0,56	1,07	0,21	18,0	1,35	12,3

Термоаналитические, рентгенографические, ИК спектроскопические исследования подтверждают, что при известковой активации цовинарского диатомита, в отличие от других месторождений, получают сравнительно чистые гидросиликаты кальция серии C—S—H(I).

Рентгенографические исследования исходного диатомита и продуктов его известкового модифицирования показывают, что с увеличением соотношения CaO:SiO₂ на дифрактограммах появляются и возрастают рефлексы 3,07; 2,80; 1,84 Å, характерные для гидросиликата кальция серии C—S—H(I) (по американской картотеке SMJ, 1973).

Параллельно исчезает гало при 3,5—4,5 Å, характерный для рентгеноаморфной разновидности опала, из которого сложены панцири

диатомей. В то же время кварц, присутствующий в диатомитовой породе, не претерпевает сколь-нибудь заметных превращений, о чем свидетельствует неизменность интенсивности рефлекса 3.34 \AA на дифрактограммах (рис. 1). Таким образом, известь, которая поступает в реакционную среду, связывается с аморфным кремнеземом панцирей диатомей с образованием гидросиликатов кальция. Такой механизм известкового модифицирования диатомитов подтверждается ИК спектроскопическими и термоаналитическими исследованиями и согласуется с литературными данными [4—7].

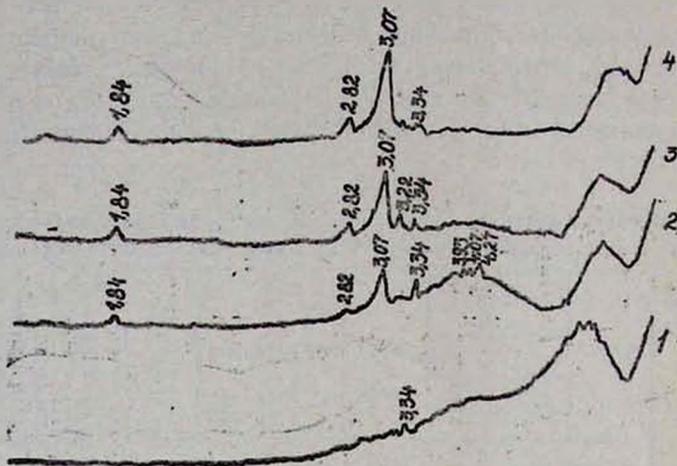


Рис. 1. Дифрактограммы исходного (1) и модифицированных диатомитов Цовинарского месторождения с молярным соотношением $\text{CaO}:\text{SiO}_2$, 2—0,1; 3—0,3; 4—0,5.

С увеличением соотношения C/S в исходной реакционной смеси в ИК спектрах продуктов уменьшаются интенсивности и затем исчезают полосы поглощения $1100, 800 \text{ см}^{-1}$, характерные для аморфного кремнезема, появляется и возрастает полоса поглощения 975 см^{-1} , обусловленная симметричными колебаниями мостиковых Si—O—Si связей при наличии у атома кремния иона кальция [8] и характерная гидросиликатам кальция (рис. 2). По-видимому, у низкокачественных диатомитов гидроокись кальция входит также во взаимодействие с алюмосиликатными, примесными минералами с образованием гидроалюмосиликатов кальция, о чем свидетельствует резкое уменьшение полос поглощения $535, 430 \text{ см}^{-1}$ в ИК спектрах и исчезновение полосы 3620 см^{-1} , характерной для монтмориллонита [9].

Термоаналитические исследования также подтверждают указанный механизм активации диатомитов. Дериватограммы в целом характерны для гидросиликатов кальция, особенно интенсивен экзотермический эффект превращения гидросиликата кальция серии C—S—H(I) в волластонит при $800\text{—}900^\circ$. Экзотермический эффект идентичен и соответствует гидросиликатам кальция, полученным каустификацией щелочно-кремнеземистого раствора известковым моло-

ком. Продукт, полученный нашим способом, по удельной поверхности ($\sim 250 \text{ м}^2/\text{г}$) значительно превосходит аналогичный продукт, полученный путем каустификации ($\sim 150 \text{ м}^2/\text{г}$). С увеличением соотношения C/S увеличивается интенсивность экзотермического эффекта. Увеличиваются также эндотермические эффекты при 80 и 170° , обусловленные удалением адсорбционной воды из пор гидросиликатов кальция и межслового пространства.

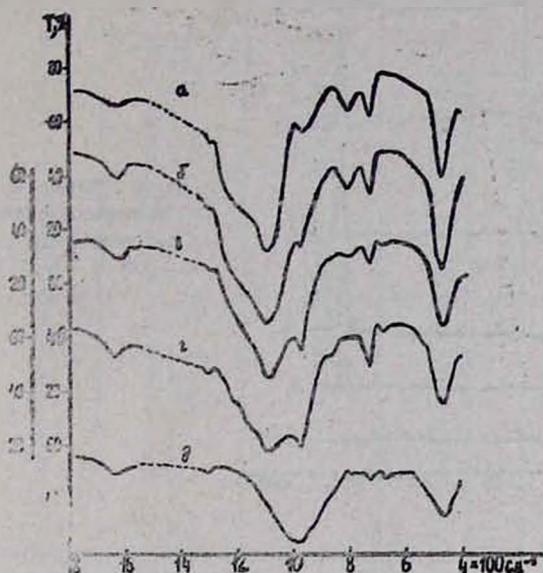


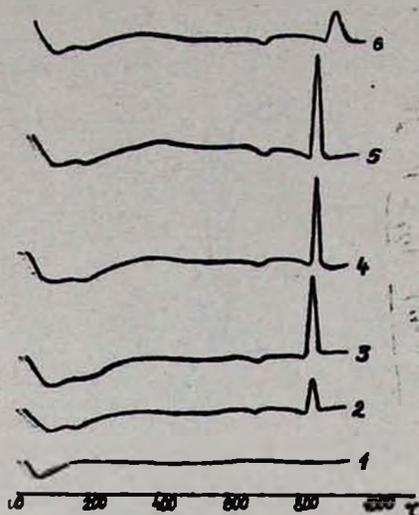
Рис. 2. ИК спектры исходного (а) и модифицированных диатомитов Цювиарского месторождения с соотношением $\text{CaO}:\text{SiO}_2$, б—0,1; в—0,3; г—0,5; д—1,25.

На термограммах всех образцов наблюдаются также два эндотермических эффекта: первый—при $670\text{—}700^\circ$, связанный с дегидроксилированием гидросиликата кальция, удалением мостиковых групп, температура которого с увеличением соотношения CaO/SiO_2 растет (рис. 3); второй—при $800\text{—}860^\circ$, обусловленный разложением карбоната кальция, всегда присутствующего в синтетических гидросиликатах кальция [7]. Этот эндотермический эффект превращения гидросиликата кальция C—S—H (I) в волластонит. Количество выделившегося CO_2 невелико и поэтому потери при прокаливании в химическом анализе модифицированных продуктов можно отнести к удалению из образцов OH -групп, количество которых с увеличением соотношения C/S растет и хорошо согласуется с данными химического анализа (табл. 1).

Изменения в структуре модифицированных продуктов в зависимости от соотношения C/S и времени активации отражаются на некоторых физических показателях продуктов. Так, например, удельная масса модифицированного диатомита растет с увеличением соотношения C/S до 0,8, а в дальнейшем несколько уменьшается. Аналогичным



образом изменяется также насыпная масса модифицированного диатомита (табл. 2). Однако, если удельная масса модифицированных продуктов всегда выше удельной массы исходного диатомита, то насыпная масса вначале до соотношения $C/S=0,2$ несколько снижается и после $C/S=0,4$ становится выше исходного диатомита.



Гис. 3. Кривые ДГА исходного (1) и модифицированных диатомитов с соотношением $CaO:SiO_2$, 2—0,2; 3—0,4; 4—0,6; 5—0,8; 6—1,25 ($t = 95^\circ$; $\tau = 6$ ч).

Различен также характер изменения этих величин с варьированием времени модифицирования. Если удельная масса с увеличением времени растет для всех соотношений C/S , что, возможно, связано с совершенствованием структуры полученного гидросиликата кальция, то насыпная масса, наоборот, уменьшается. Характер изменения пористости с изменением соотношения C/S и времени активации аналогичен изменению удельной массы (табл. 2).

Для оценки сорбционной способности модифицированных диатомитов были измерены их удельные поверхности по азоту. Как видно из данных табл. 2, модифицирование диатомита известковым молоком приводит к резкому увеличению удельной поверхности. Удельная поверхность от 19 для исходного диатомита достигает значения $257 \text{ м}^2/\text{г}$ для образца с $C/S=0,4$ после 4-часовой активации, т. е. возрастает в 13,5 раза. Даже при соотношении $C/S=0,1$ наблюдается более чем 5-кратное увеличение удельной поверхности. Увеличение времени активации диатомита по-разному влияет на рост удельной поверхности готового продукта (табл. 2). Для соотношения $C/S=0,1$ увеличение экспозиции практически не влияет на величину удельной поверхности. Увеличение соотношения C/S до 0,4 приводит к росту удельной поверхности диатомита, причем с увеличением экспозиции удельная поверхность вначале растет, достигая максимального значения после 4-часовой активации, а затем уменьшается после 6 ч активации приблизительно становится равной удельной поверхности образца, подвергнутого известковой активации в течение 1 ч.

Таблица 2

Некоторые показатели модифицированных диатомитов в зависимости от соотношения $\text{CaO} : \text{SiO}_2$ и продолжительности процесса активации

Молярное соотношение $\text{CaO} : \text{SiO}_2$	Продолж. процесса, ч	Насыпная масса, г/см^3	Удельная масса, г/см^3	Пористость, %	Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$
Исходный диатомит	—	0,14	1,62	91,4	19
0,1	2	0,128	1,67	92,3	99
	4	0,121	1,73	93,1	104
	6	0,120	1,85	93,5	104
0,2	2	0,131	1,69	92,3	172
	4	0,126	1,77	92,3	191
	6	0,125	1,89	93,4	157
0,4	2	0,167	1,70	91,2	229
	4	0,157	1,79	91,2	257
	6	0,154	1,90	91,9	217
0,5	2	0,176	1,71	89,7	182
	4	0,171	1,80	90,5	237
	6	0,167	1,90	91,2	164
0,6	2	0,186	1,72	89,2	126
	4	0,178	1,81	90,1	160
	6	0,176	1,92	90,8	152
0,8	2	0,2	1,73	88,4	61
	4	0,2	1,81	89,4	91
	6	0,19	1,91	90,2	102
1,0	2	0,194	1,72	88,7	84
	4	0,192	1,81	89,4	97
	6	0,187	1,91	90,2	140
1,25	2	0,187	1,71	89,1	115
	4	0,185	1,82	89,8	143
	6	0,181	1,90	90,5	148
1,35	2	0,185	1,71	89,2	111
	4	0,182	1,80	89,9	140
	6	0,180	1,88	90,4	159

Таблица 3

Адсорбционно-структурные характеристики модифицированного цовинарского диатомита ($\text{CaO} : \text{SiO}_2 = 0,4$, $t = 95^\circ$, $\tau = 6$ ч)

Наименование адсорбента	Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$	Общий объем пор при $P/S = 0,95$, $\text{см}^3/\text{г}$		Время фильтрации уайт-спирита через слой адсорбента, с	Светопропускание уайт-спирита* после обработки адсорбентом, %
		по воде	по бензолу		
Модифицированный цовинарский д-т	257	0,717	0,702	2,5	68
Специаль-2	40	—	—	2,4	45

* Светопропускание исходного уайт-спирита 35%.

Для выяснения температурного предела устойчивости модифицированного диатомита и оптимальных параметров его термоактивации было исследовано влияние температуры термообработки на удельную поверхность модифицированных диатомитов. Модифицированный диатомит при термообработке до 550—650° практически не меняет свою удельную поверхность независимо от соотношения $\text{CaO}:\text{SiO}_2$. При 750° снижения удельной поверхности модифицированных диатомитов значительные, а при 800° удельные поверхности доходят до 15—20 м²/г в связи с образованием волластонита.

С целью получения дополнительных данных, характеризующих адсорбенты, были получены изотермы паров воды и бензола и на их основе рассчитаны параметры пористой структуры исследованных адсорбентов. Общий объем пор достигает максимального значения от 0,121 до 0,717 см³/г при $\text{CaO}:\text{SiO}_2=0,4$.

В табл. 3 приведены данные для оценки сорбционной, фильтрационной способности модифицированного цовинарского диатомита. Для сравнения здесь же приведены соответствующие данные для известного чешского порошка «Специаль-2». Как видно из таблицы, полученный продукт по скорости фильтрации не уступает «Специаль-2», а по адсорбционной способности значительно превосходит его.

Таким образом, проведенное исследование позволило изучить особенности модифицирования наиболее чистого диатомита Цовинарского месторождения в отличие от низкокачественных диатомитов и определить оптимальные соотношения $\text{CaO}:\text{SiO}_2$ и время известковой активации диатомита при 95°. Это позволяет увеличить удельную поверхность диатомитов по сравнению с исходным в 13 раз (от 19 до 257 м²/г) с доведением общего объема пор от 0,121 до 0,717 см³/г.

ՅՈՎԻՆԱՐԻ ՀԱՆՔԱՎԱՅՐԻ ԴԻԱՏՈՄԻՏԻ ՄՈԴԻՖԻԿԱՑՈՒՄԸ

Է. Գ. ՄԱՆՈՒԿՅԱՆ, Գ. Գ. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ, **Է. Բ. ՀՈՎՍԵՓՅԱՆ**, Է. Ք. ԱՆԱՔՉՅԱՆ,
Ա. Հ. ՄԻՔԱՅԵԼՅԱՆ, Ե. Ս. ՍՏԵՓԱՆՅԱՆ, Լ. Կ. Ա. ԿՈՍՏԱՆՅԱՆ

Ռենտգենոգրաֆիկ, ԻՎ սպեկտրոսկոպիկ, թերմոնալիտիկ և այլ ֆիզիկո-քիմիական մեթոդներով ուսումնասիրվել է Մովինարի հանքավայրի մաքուր դիատոմիտի մոդիֆիկացման առանձնահատկությունը ի տարբերություն ցածրորակ հանքավայրերի (Որոտանի և այլն): Հետազոտվել է Ցովինարի հանքավայրի դիատոմիտի կրային մոդիֆիկացման պրոցեսը, որը հնարավորություն է տալիս ստանալ ադսորբենտ որոշակի սորբցիոն հատկություններով: Ցույց է տրվել, որ մոդիֆիկացիան հնարավորություն է տալիս դիատոմիտի տեսակարար մակերեսը 19-ից բարձրացնել մինչև 257մ²/գ, ծակոտիների տեսակարար ծավալը՝ 0,121-ից մինչև 0,717սմ³/գ:

Ուսումնասիրվել է մոդիֆիկացված դիատոմիտի պրակտիկ կիրառության նպատակահարմարությունը հագուստների քիմիական մաքրման օրինակով:

MODIFICATION OF DIATOMITES FROM TSOVINAR DEPOSIT

H. G. MANUKIAN, G. G. MARTIROSSIAN, **E. B. HOVSEPIAN**

E. Ch. ANAKCHIAN, A. H. MIKAEILIAN, E. S. STEPANIAN and K. A. KOSTANIAN

The modification peculiarities of the pure Tsovinar deposit diatomite in comparison with the low quality of one of the Vorotan and other deposits have been studied by X-ray, IR spectroscopic, thermoanalytic and other physico-chemical methods.

The lime modification process of the diatomites from Tsovinar deposit has been investigated, which makes possible to obtain an adsorbent with definite sorption properties. It has been shown that this modification leads to increasing of the specific surface of diatomite from 19 to 257 m^2/g and the specific volume of pores from 0,121 to 0,717 cm^3/g .

The expediency of practical use of the modified diatomite on the example of chemical cleaning of clothes has been studied.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Авакян Т. А.—Диадомиты Сисианского месторождения АрмССР. Ереван, АНАрмССР, 1974.
2. Кремнистые породы СССР/под ред. У. Г. Дистанова. Казань, Татарское книжное изд-во, 1976.
3. Мартиросян Г. Г., Овсепян Э. Б., Анакчян Э. Х., Манукян А. Г., Микаелян А. Г.—Арм. хим. ж., 1989, т. 42, № 6, с. 356.
4. Авт. свид. 1060567 (1983), СССР/Мартиросян Г. Г., Овсепян Э. Б., Казинян А. А., Надоян Э. М.—Бюлл. изобр., 1983, № 46.
5. Дмитриев П. П.—Известковая активация природных минеральных сорбентов для нефтепродуктов. Ташкент, ФАН, 1975.
6. Авт. свид. 947044 (1980), СССР/Мдивнишвили О. М., Уридия П. Я., Тивадзе А. А.—Бюлл. изобр., 1982, № 28.
7. Балян К. А., Арутюнян А. М., Бабаян С. Г.—Арм. хим. ж., 1976, т. 29, № 12, с. 1001.
8. Лазарев А. Н.—Колебательные спектры и строение силикатов. Л., Недра, 1968.
9. Мартиросян Г. Г., Овсепян Э. Б., Анакчян Э. Х., Манукян А. Г., Зулумян Н. О.—Арм. хим. ж., 1990, т. 43, № 2, с. 93.

Химический журнал Армении, т. 46, № 3—4, стр. 133—138 (1993 г.)

УДК 553:66.046

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ДОЛОМИТА С ГИДРОКСИДОМ КАЛЬЦИЯ ИЛИ ОБОЖЖЕННЫМ ДОЛОМИТОМ В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ

К. Г. ГРИГОРЯН, О. В. ГРИГОРЯН и Г. О. ГРИГОРЯН

Институт общей и неорганической химии НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 21 VII 1993

Изучено влияние температуры, продолжительности опыта, мольного соотношения CaO/MgO и Ж:Т на процесс синтеза продукта и установлены его оптимальные па-