

УДК 613.414.3

ББК 41.43

У-17

Убаскина Юлия Александровна, кандидат химических наук, ведущий специалист ООО «Диатомовый комбинат», т.: (8422) 420839;

Петренко Евгений Викторович, генеральный директор ООО «Диамикс», т.: (8422) 420834.

**ПРОИЗВОДСТВО ОТБЕЛИВАЮЩИХ ЗЕМЕЛЬ ИЗ ДИАТОМИТА:
ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ОПЕРАЦИЯ «КАЛЬЦИНИРОВАНИЕ»
ЧАСТЬ 1. СВОЙСТВА ДИАТОМИТА ПРИ КАЛЬЦИНИРОВАНИИ***
(рецензирована)

В работе приведены результаты исследования свойств диатомита при кальцинировании, части технологического процесса производства отбеливающих земель на основе диатомита. Найдено, что, помимо активации кислотой, улучшению сорбционных свойств диатомита способствует измельчение, не приводящее к разрушению створок, и кальцинирование при температуре, не вызывающей дегидроксилирования, разрушения диатомовых створок и глобул опала, дегидратации (180-200 °С).

Ключевые слова: отбеливающие земли, диатомит, кальцинирование, адсорбция.

Ubaskina Julia Alexandrovna, Candidate of Chemistry, senior specialist of LLC "Diatomic Factory," tel.: (8422) 420839;

Petrenko Eugene Victorovich, General Director of LLC "Diamix", tel.: (8422) 420 834.

**PRODUCTION OF BLEACHING LAND FROM DIATOMITE:
TECHNOLOGICAL OPERATION 'CALCINATION'
PART 1. PROPERTIES OF DIATOMITE WHEN CALCINING**
(reviewed)

This article presents the results of studies of the properties of diatomite when calcining, a part of the production process of bleaching land on the basis of diatomite. It has been found that in addition to activation by acid, the sorption properties of diatomite can be improved by grinding, which does not lead to the destruction of the valves, and calcining at a temperature that doesn't cause dehydroxylation, destruction of the valves of diatoms and opal globules, dehydration (180-200 ° C).

Keywords: bleaching earth, diatomite, calcinations, adsorption.

Введение

В настоящее время в России существует проблема производства отбеливающих земель. В качестве отбеливающих земель в современных условиях широко используются бентониты. Но поскольку данная порода является неоднородной и производство из нее отбеливающих земель является трудоёмким процессом, назрела острая необходимость в создании дешевых и качественных отбеливающих земель, с низкой маслосемкостью, высокой скоростью фильтрации и хорошей отбеливающей способностью. В качестве альтернативного решения нами предлагается применение в качестве отбеливающих земель активированных опалкристиобалитовых пород и в частности диатомита.

Несмотря на схожие внешние признаки и некоторые физические характеристики (высокую дисперсность, высокую удельную поверхность, порошкообразность, плотность, близкое к аморфному состояние минералов, составляющих данную породу), бентониты и диатомит существенно отличаются по составу и свойствам.

В основе бентонитов лежат алюмосиликатные каркасные комплексы, образующие в водной среде гели с развитой поверхностью, способной к адсорбции.

Классический способ активации бентонитов заключается в активации их поверхности кислотой, так как это ведет к кислотному гидролизу и активации алюмосиликатов. Бентониты – глины, набухающие в воде и образующие гели с большой удельной поверхностью. Однако в масляной среде это свойство не может быть использовано максимально, и они теряют свое преимущество перед диатомитами.

Диатомит состоит из пористых кремниевых частиц, почти не способных изменять свойства под воздействием воды, так как застарелые кремнегели, длительно и медленно высушенные под действием времени, способны только ограниченно впитывать воду и могут быть названы практически необратимыми. Одной только активации его кислотой недостаточно, требуется дополнительное модифицирование.

Данное принципиальное различие между двумя типами пород, предназначенных для отбеливания масла, определяет и необходимость поиска принципиально нового подхода к технологии производства отбеливающих земель на основе диатомита, в частности, поиск дополнительных способов его активации.

Одним из таких способов является изменение свойств диатомита под действием температуры (кальцинирование).

В связи с этим, целью работы стало исследование свойств диатомита и пути его возможного модифицирования при кальцинировании.

Материалы и методики.

В качестве объекта исследования использовали диатомит Инзенского месторождения Ульяновской области. Удельную поверхность диатомита исследовали на Nova 1000e. Микроскопические исследования проводили на исследовательском комплексе на базе полиэмиссионного электронного микроскопа Supra SSVP. Дериватограмму диатомита записывали с помощью STA 449 F3 Jupiter (Совмещенный анализ NETZSCH). Дифрактограммы диатомита были получены с помощью рентгеновского дифрактометра ARL X-TRA. ИК-спектроскопию выполняли на ИК-спектрометре ИКС-29. Сорбцию метиленового синего определяли по методике, приведенной в ГОСТ 30036.2-93.

Результаты и их обсуждение

Согласно данным рентгенографического анализа, основную часть диатомита составляет рентгеноаморфный кремнезем (до 62%). Анализ дифрактограмм, выполненных для диатомита, прокаленного при температурах от 100 до 1000°C, с шагом 50°C, показывает, что содержание аморфной части диатомита при кальцинировании не меняется.

Результаты микроскопии показывают, что аморфная часть кремнезема диатомита состоит из створок диатомей и сферических глобул опала (рис. 1).

По мнению авторов статьи [1], створки диатомей представляют собой чередование тридимитовых и кристобалитовых слоев.

Отсутствие дальнего порядка при чередовании слоев регистрируется на дифрактограмме как аморфная фаза. Несмотря на то, что на дифрактограмме створки регистрируются как аморфная фаза, створки диатомей представляют собой разупорядоченные кристаллы тридимита и кристобалита, поэтому они не растворяются при гидротермальном выщелачивании и не впитывают воду.



Рис. 1. РЭМ - Фотография поверхности диатомита

Глобулы опала образуются на этапе формирования диатомового ила. В работе [2] отмечено образование глобул при частичном растворении свежесажженных диатомовых створок. При этом, как только количество кремнезема за счет растворения скелетов достигает определенного уровня, начинается образование кремнеземистого геля, что сопровождается возникновением коллоидных мицелл сферической формы. Малые размеры сфер позволяют им проходить сквозь поры осадка и концентрироваться в определенных местах, где они агрегируются и затем подвергаются минеральной трансформации. Абиоморфные структуры могут быть сложены колломорфным кремнеземом опалово-кристобалитовой группы, а также микрозернистым кристалломорфным халцедоном и кварцем. Для переходных минеральных типов характерны колломорфно-кристалломорфные и субкристалломорфные виды микроструктур.

Глобулы опала, также регистрируемые на дифрактограмме как аморфная фаза, представляют собой опал-кристобалит-тридимитовую фазу, которая растворяется при гидротермальном выщелачивании.

Наличие в аморфной фазе двух разновидностей рентгеноаморфного кремнезема подтверждается результатами экспериментов – при гидротермальном выщелачивании происходит лишь частичное выщелачивание кремнезема из диатомита – до 37%, при содержании рентгеноаморфного опала до 62% и общем содержании кремнезема до 80%.

Аморфная фаза кремнезема диатомита наравне с традиционной глиной, являющейся естественной примесью диатомита, определяет сорбционные свойства кремнезема диатомита.

Физическая адсорбция на диатомите происходит в порах, межпоровом пространстве, при смачивании поверхности, способной к гидратации. Хемосорбция при отбелке происходит благодаря обменным реакциям между пигментами из масла и гидроксильными группами или протонами поверхности диатомита.

Сорбционная емкость отбеливающих земель может быть повышена за счет измельчения или при нагревании.

При этом измельчение породы должно производиться только до размера створок, без разрушения, так как поры створок являются носителями основного сорбционного пространства.

Результаты проведенного нами исследования показывают, что без применения специальных методов измельчения, обычные мельницы (тангенциальная молотковая, планетарная, шаровая, аттритор) измельчают породу только до размера самих частиц.

Кальцинирование диатомита также может вызвать разрушение частиц породы.

Результаты исследования зависимости степени измельчения породы от температуры ее кальцинирования показывают, что размеры частиц кремнезема диатомита при нагревании и быстром охлаждении увеличиваются, что связано с полиморфными превращениями кремнезема, переходом β -тридимита в α -тридимит (при остывании от 130 до 100°C объемное изменение составляет +0,2%), переходом β -кристобалита в α -кристобалит (при 270°C, +3,7%). Происходящие с кремнеземом полиморфные превращения: β -кварц в α -кварц (при 573°C), α -кварц в α -тридимит (при 870°C) вследствие быстрого охлаждения и дегидратации вызывают разрушение частиц, при общей тенденции возрастания объема.

Это подтверждается приведенной в работе [3] зависимостью потери массы диатомита от температуры кальцинирования. Анализ приведенного в данной работе графика показывает, что при нагревании диатомита до 300°C происходит плавная потеря массы в пределах 0,02%/°C, за счет дегидратации. Вероятно, это вызвано тем, что глобулы опала, будучи коллоидами, теряют воду и растрескиваются при кальцинировании.

Анализ собственных дериватографических данных показывает, что диатомит при нагревании теряет массу, причем примерно до 800°C потеря массы происходит за счет сушки, дегидратации глобул, дегидроксилирования поверхности створок и глобул, потери воды примесными глинами (рис. 2).

Между тем особенная структура створок отличается тем, что гидроксильные группы сохраняются в диатомите даже при нагревании до 1000°C [4]. Это подтверждается ИК-спектрометрическим анализом прокаленного диатомита (рис. 3).

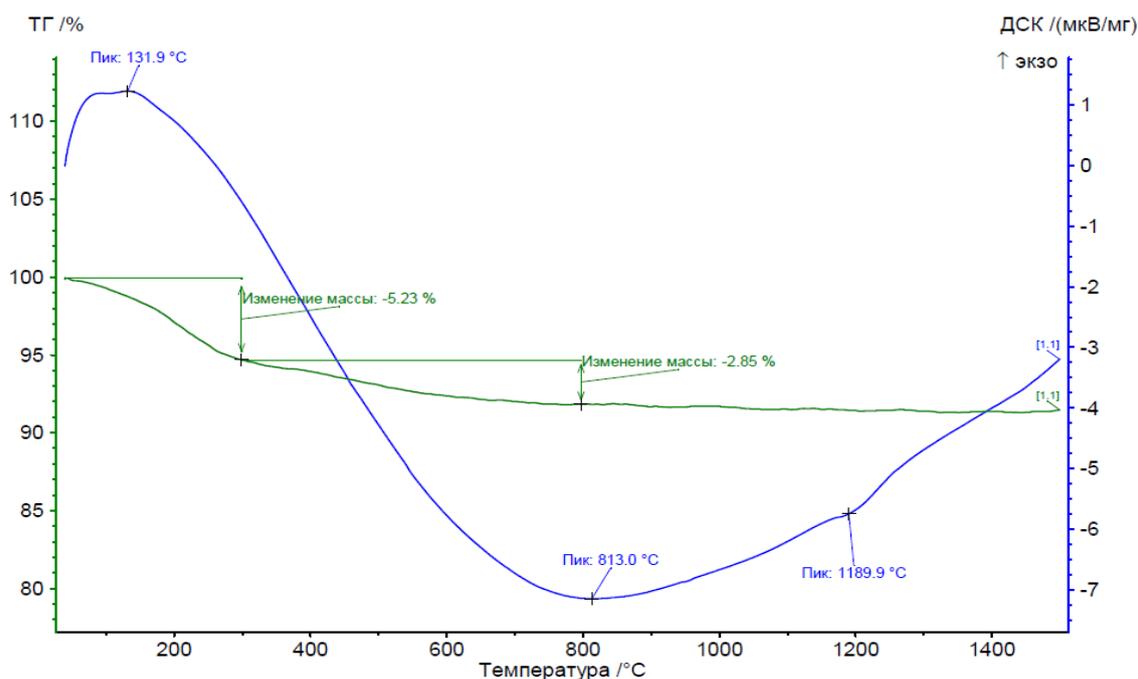


Рис. 2. Дериватограмма диатомита

Принимающие участие в хемосорбции гидроксильные группы диатомита, по мнению авторов [5], находятся в основном в примесях глины, в которых они представлены кислотами Льюиса. Также реакционноспособные гидроксильные группы получают при прокаливании при 600-1000°C, за счет создания напряженных силоксановых связей, которые легко гидролизуются в присутствии воды, образуя кислоты Бренстеда.

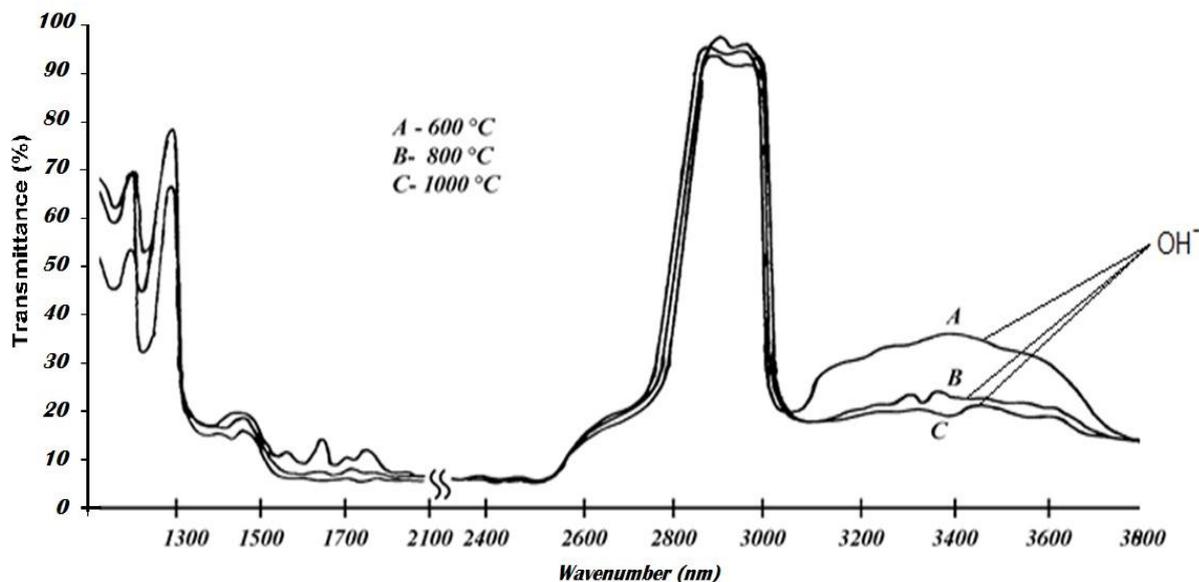


Рис. 3. ИК-спектры прокаленного диатомита

Результаты исследования зависимости сорбционных свойств диатомита от температуры (см. табл. 1) показывают, что сорбция поверхностью диатомита изменяется с ростом температуры, достигая максимума при 300°C.

Однако, для сохранения целостности глобул и створок, нет необходимости увеличивать температуру выше температуры сушки, так как при этом, несмотря на хорошие сорбционные свойства диатомита, происходит необратимая потеря гидроксильных групп, химически связанной воды и протонов кислот.

Заключение

В качестве отбеливающих земель для осветления масел целесообразно использовать аморфный кремнезем диатомит с модифицированными свойствами. Улучшение качества используемого сырья достигается за счет включения в технологию производства отбеливающих земель процессов измельчения, не приводящего к разрушению створок, и кальцинирования. Оптимальные результаты кальцинирования достигаются при температуре сушки не более 180-200°C, не вызывающей дегидроксилирования, разрушения диатомовых створок и глобул опала, и дегидратации.

Таблица 1 - Изменение сорбции метиленового синего (м.с.) поверхностью диатомита от температуры

Температура обжига диатомита, °С	Сорбция м.с. $\cdot 10^3$, мг м.с./мг диат.
100	33,20±2,07
200	27,70±0,12
300	37,60±1,09
400	22,20±0,98
500	26,60±1,46
600	7,20±0,03
700	6,09±0,21
900	1,11±0,01
800	4,11±0,10
1000	0,55±0,02

*Работа выполнена в рамках государственного контракта №14.527.12.0008 от 11.10.2011 г. по теме «Совершенствование технологии и модернизация производства отбеливающих земель на основе опалкристиобалитовых пород для предприятий пищевой промышленности».

Литература:

1. Ильичёва О.М., Наумкина Н.И., Лыгина Т. Интерпретация данных рентгенографического исследования опал-кристиобалит-тридимитовой фазы // Минералогические перспективы: материалы

Международ. минералогического семинара (17-20 мая 2011 г.). Сыктывкар: ИГ Коми НЦ УрО РАН, 2011. С. 51-53.

2. Бурлин Ю.К., Конюхов А.И., Карнюшина Е.Е. Литология нефтегазоносных толщ. М.: Недра, 1991. 288 с.

3. Лисин С.А. Модифицирование биогенного кремнезема и пути его использования: дис. ... канд. хим. наук. Ульяновск, 2004. 144 с.

4. The hydroxyl species and acid sites on diatomite surface: a combined IR and Raman study / Yuan Peng [and others] // Applied surface Science. 2004. № 227(1-4). P. 30-39.

5. Guthrie G.D. Jr., Bish D. L. Modeling the X-ray diffraction pattern of opal-CT // AM. 1995. V. 80. P. 869.

References:

1. Пижичева О. М., Наумкина Н.И., Лыгина Т.З. Interpreting radiographic studies of opal-cristobalite-tridymite phase // Mineralogical perspectives: proceedings of the International Mineralogical Seminar(17-20 May 2011). Syktyvkar: IG Komi UB RAS, 2011. P. 51-53

2. Burlin Y.K., A. Konykhov A.I., Karnyushina E.E. Lithology of oil and gas formations. M.: Nedra, 1991. 288 p.

3. Lisin S. A. Modification of biogenic silica and ways of its use: Diss. ... Cand. Chem. Sciences. Ulyanovsk, 2004. 144 p.

4. The hydroxyl species and acid sites on diatomite surface: a combined IR and Raman study / Yuan, Peng [and oth.] // Applied surface Science. 2004. Number 227 (1-4). P. 30-39.

5. Guthrie G. D. Jr., Bish D. L. Modeling the X-ray diffraction pattern of opal-CT // AM, 1995. V. 80. P. 869.