

Убаськина Ю. А. канд. хим. наук, н. с.
ООО НТЦ «СМИТ», г. Ульяновск

ИЗУЧЕНИЕ КОМПОНЕНТОВ ВОДЫ В ДИАТОМИТЕ И ИХ ВЛИЯНИЕ НА АДсорбЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПОРОДЫ

juliabasjo@gmail.com

В работе рассматривается возможность использования диатомита в качестве адсорбента и влияние компонентов воды, присутствующих в нем, на величину адсорбции. Показано, что в диатомите преобладает химически связанная вода (49,47 % от всего количества воды). Остальные 50,53% приходятся на свободную и физически связанную воду. Показаны темп и характер удаления воды из диатомита при его сушке (прокаливании). Введена поправка величины удельной поверхности на количество воды, присутствующей в диатомите и мешающей определению ее истинного значения. Показана зависимость адсорбции вещества с полярными группами на диатомите от количества присутствующей в нем воды.

Ключевые слова: диатомит, адсорбция, вода, гидрофильность, гидрофобность, удельная поверхность

Введение. Диатомит является одной из уникальнейших горных пород. Его толщи, сложенные из микроскопических кремнистых останков диатомовых водорослей, достигают в некоторых месторождениях Среднего Поволжья 100 м. Образовавшиеся в период палеогена, пласты диатомита существуют практически в неизменном виде по сей день. На территории РФ разведано 27 месторождений диатомита с балансовыми запасами 139,8 млн. м³, разрабатывается 13 месторождений, ежегодная добыча 800 тыс. м³. Известны месторождения диатомита в Закавказье, на Кольском полуострове, Дальнем Востоке, восточном склоне Урала, в Среднем Поволжье. Почти половина этих запасов диатомита находится в Ульяновской области [1].

Несмотря на широкое распространение, применение диатомита весьма ограничено. Это обусловлено, прежде всего, недостаточной изученностью его адсорбционных свойств. Сведения о них весьма разрозненны и имеют, как правило, узконаправленный специализированный характер [1-4]. Между тем, существует острая необходимость в применении диатомита как для сорбции органических материалов (пигментов и восков масел [5,6], нефтепродуктов и т.д. [7]), так и неорганических (известки в цементе, бетоне и строительных растворах [8,9], природных и сточных вод, ионов тяжелых металлов, железа и солей жесткости. [10] и т.д.).

Автор работы [9] связывает адсорбционные свойства диатомита с содержащейся в нем водой. Между тем, качественный и количественный состав воды в диатомите, а также характер ее влияния на величину адсорбции остается неизвестным.

В связи с этим, целью работы стало изучение представленных в диатомите компонентов воды и их влияние на адсорбционные свойства исследуемой породы.

Методология. Материалом для исследования был выбран образец высококремнистого диатомита Среднего Поволжья - Инзенского месторождения Ульяновской области.

ИК-спектры снимали на ИК-спектрометре ИКС-29. Диаграмму ТГ-ДСК записывали на дериватографе STA 449 F3 Jupiter® (Netzsch). Анализ на химический состав диатомита выполняли на рентгенофлуоресцентном спектрометре ARL OPTIM'X. Величину удельной поверхности рассчитывали, исходя из данных изотермической адсорбции, полученных с помощью сорбционного волюметрического анализатора NOVA 1000e. Величину адсорбции красителя метиленового синего на диатомите определяли по методике, приведенной в ГОСТ 21283-93.

Основная часть. Любой мокрый мелкодисперсный материал содержит воду, обычно условно разделяемую на свободную, физически и химически связанную.

Исходя из данных ИК-спектроскопии, нами было определено, что вода в нативном диатомите представлена в свободном виде («жидкая» вода), в виде молекул, удерживаемых силами адсорбции в порах, молекул, прикрепленных к поверхности диатомита химически, в виде внутрислоевых и поверхностных гидроксильных групп, связанных водородными связями, а также гидроксильных групп, изолированных друг от друга. Из соотношения размеров пиков были найдены пропорции, в которых соотносятся друг к другу количества свободной, физически и химически связанной воды в нативном диатомите (табл. 1).

Анализ данных, приведенных в таблице, показывает, что в диатомите преобладает химически связанная вода (49,47 % от всего количества воды). Остальные 50,53% приходятся на свободную и физически связанную воду, что говорит о высокой гидратированности поверхности диатомита и о его гидрофильности.

Таблица 1

Состав воды в нативном диатомите

Компоненты	Массовая доля, %		Коэффициент корреляции с величиной адсорбцией
<u>Свободная вода:</u> - молекулы жидкой воды	35,05		0,93
<u>Физически связанная вода:</u> - молекулы воды, сорбированной в порах	15,48		0,95
<u>Химически связанная вода:</u> - молекулы воды, прикрепленные к поверхности химически	18,10	} 49,47	0,93
- внутрислоевые гидроксильные группы, связанные друг с другом водородной связью	22,93		0,90
- гидроксильные группы, прикрепленные к открытой поверхности, связанные водородными связями	5,98		0,90
- гидроксильные группы, прикрепленные к открытой поверхности, изолированные от других ОН-групп	2,46		0,91

Считается, что в процессе сушки материала (при 105°C) происходит удаление всей свободной воды [11]. При дальнейшем нагревании из материала уходит физическая влага. На этом основании можно сделать вывод, что возможно достичь такой температуры материала, при которой он будет практически полностью высушен - влажность материала будет минимальной и вся содержащаяся в нем влага будет химически связанной. Это особенно актуально при создании материала с гидрофобными свойствами [12].

Нами была исследованы темп и характер удаления компонентов воды из диатомита при его сушке (прокаливании) - свободной, физически и химически связанной. Для этого были записаны ИК-спектры образцов диатомита, высушенных в диапазоне температур от 25 до 1000°C.

На основании найденных пропорций между линейными размерами пиков ИК-спектров об-

разцов диатомита, высушенных в заданном диапазоне температур, были найдены процентные соотношения свободной, физически и химически связанной воды для каждого значения температуры сушки (прокаливания) диатомита.

Затем, для определения количества воды в диатомите, а также для получения контрольных показателей, была снята диаграмма ТГА-ДСК образца нативного диатомита. По диаграмме было определено, что при 1000°C масса диатомита уменьшается на 8,4%, по сравнению с начальной. На основании полученных данных, была рассчитана массовая доля (в %) свободной, физически и химически связанной воды в диатомите в зависимости от температуры его сушки (прокаливания). Изменения массовой доли компонентов воды (в %) в диатомите от температуры сушки (прокаливания) отражены на рис. 1.

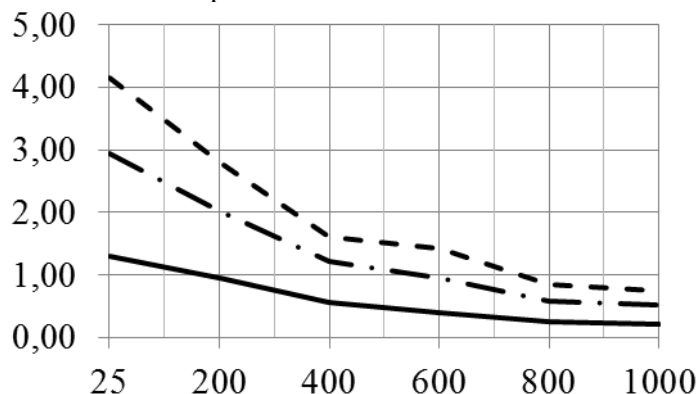


Рис. 1. Изменения массовой доли компонентов воды (в %) в диатомите от температуры сушки (прокаливания). По оси X – температура сушки (прокаливания) диатомита, по оси Y – массовая доля воды, %: -- свободная вода; — физически связанная вода; - - химически связанная вода

Анализ результатов вычислений показывает, что свободная, физически и химически связанная вода удаляется из диатомита не в последовательности, характерной для других материа-

лов (свободная влага → физически связанная → химически связанная) [11]. Вода удаляется из диатомита постепенно, при этом происходит равномерное одновременное удаление всех ком-

понентов воды. На это указывает отсутствие ярко выраженных пиков на кривых, изображенных на рис. 1.

Таким образом, даже после прокаливания при 1000°C диатомит не становится гидрофобным, так как содержит молекулы воды и гидроксильные группы. Это согласуется с данными работы [13], авторы которой обнаружили гидроксильные группы в прокаленном при 1000°C образце диатомита.

Для того, чтобы отразить характер изменения суммарного количества воды в диатомите от

температуры его сушки (прокаливания), была рассчитана массовая доля воды в диатомите (в %), для образцов диатомита, обработанных при температурах от 25 до 1000°C, исходя из данных ИК-спектроскопии. На основании расчетных данных, была построена теоретическая термогравиметрическая кривая диатомита, отражающая потерю воды в % по массе. Построенная кривая была соотнесена с экспериментально полученной термогравиметрической кривой для нативного диатомита (рис. 2).

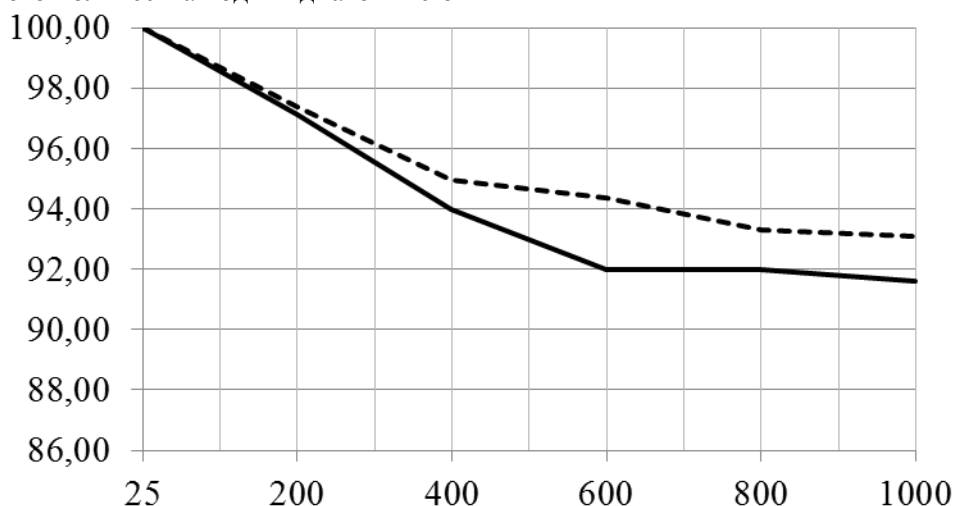


Рис. 2. Термогравиметрические кривые нативного диатомита: экспериментальная (записанная с помощью дериватографа) (—) и теоретическая (построенная на основании данных ИК-спектроскопии (- -)). По оси X – температура сушки (прокаливания) диатомита, по оси Y – массовая доля диатомита, %

Характер термогравиметрических кривых свидетельствует о равномерной дегидратации диатомита при повышении температуры сушки (прокаливания) материала. Анализ термогравиметрических кривых, приведенных на рис. 2, показывает отклонение теоретической кривой от экспериментальной. Предположительно, оно вызвано потерями при прокаливании, за счет сгорания органических веществ (2,5% при 1000°C).

Полученные данные об изменении качественного и количественного содержания воды в диатомите от температуры позволяют уточнить величину удельной поверхности образца диатомита.

Удельную поверхность любого мокрого мелкодисперсного пористого материала стандартизировано определяют, исходя из данных изотермической адсорбции, с помощью сорбционного волнометрического анализатора [14]. Исследуемый образец подвергают дегазации. Дегазация представляет собой процесс удаления с поверхности образца мешающих загрязнений, которые могут существенно исказить измеряемые величины удельной поверхности и пористости. К таким загрязнениям относят свободную и физически связанную воду. При этом дегазация

должна сохранять химически связанную воду: а) входящую в состав кристаллогидратов, б) существующую в немоллекулярной форме в виде ОН-групп, в) "связанную" координационно-ненасыщенными атомами и ионами кристаллической решетки. Традиционно диатомит, благодаря своему химическому составу, считается инертным материалом, не изменяющим свои свойства при нагревании. Поэтому его высушивают при температуре 105°C, считая при этом дегазацию завершённой. Принимается также, что результаты измерений удельной поверхности и пористости будут близки к реальным величинам.

Однако, анализ полученных нами данных показывает, что в диатомите, высушенном при 105°C, остается вода, которая, согласно требованиям методики определения удельной поверхности по данным изотермической адсорбции, мешает получению реальной величины удельной поверхности образца диатомита. Поэтому полученная величина удельной поверхности для исследуемого образца нативного диатомита, равная 30,632 м²/г, не является истинной величиной, и требует внесения поправки.

С учетом имеющихся данных о количестве свободной и физически связанной воды, содер-

жащейся в образце диатомита, высушенном при 105°C, можно рассчитать истинную величину удельной поверхности образца диатомита. По графику, отраженному на рис. 1, было определено количество свободной и физической влаги при 105°C. Суммарно количество свободной и физической связанной воды при данной температуре составляет 3,6%. С учетом этого количества воды, истинное значение удельной поверхности образца диатомита составляет не 30,632 м²/г, а 31,776 м²/г.

Можно сделать вывод, что вода, присутствующая в диатомите, влияет на уменьшение поверхности диатомита, доступной к адсорбции. В то же время, повышенная гидратированность диатомита может объяснять преимущественную адсорбцию соединений с полярными группами.

Нами было исследовано изменение адсорбции раствора метиленового синего – соединения с полярными группами, на диатомите от температуры сушки (прокаливания). Было найдено, что с ростом температуры сушки (прокаливания) диатомита, адсорбция раствора метиленового синего уменьшается. Можно предположить, что это связано с уменьшением количества гидроксильных групп (в том числе, в составе воды) на поверхности диатомита. Для подтверждения этого предположения, были рассчитаны коэффициенты корреляции для всех видов гидроксильных групп и молекул воды, представленных в диатомите, между изменениями их массовой доли (в %) и величинами адсорбции для образцов диатомита, подвергнутых сушке (прокаливанию) в заданном диапазоне температур. Коэффициенты корреляции приведены в табл. 1.

Коэффициенты корреляции достаточно высоки (до 0,95), что говорит о существовании зависимости между количеством воды в диатомите и величинами адсорбции соединений с полярными группами на диатомите: при повышении температуры от 25 до 1000°C одновременно с уменьшением количества воды происходит снижение адсорбции веществ с полярными группами, склонных к адсорбции на гидрофильных поверхностях. Можно также сделать вывод, что гидрофильность диатомита при нагревании снижается.

Выводы. В диатомите преобладает химически связанная вода (49,47 % от всего количества воды). Остальные 50,53% приходятся на свободную и физически связанную воду. Свободная, физически и химически связанная вода удаляется из диатомита не в последовательности, характерной для других материалов (свободная влага → физически связанная → химически связанная). Вода удаляется из диатомита постепенно, при этом происходит равномерное одновремен-

ное удаление свободной, физически и химически связанной воды. Характер термогравиметрических кривых свидетельствует о равномерной дегидратации диатомита при повышении температуры сушки (прокаливания) материала. Диатомит не становится гидрофобным даже после прокаливания при 1000°C, так как прокаленный при 1000°C образец диатомита содержит молекулы воды и гидроксильные группы. Истинная величина удельной поверхности диатомита на 3,6 % больше, чем определенная экспериментально, из-за присутствия в нем свободной и физически связанной воды, мешающей анализу. При повышении температуры от 25 до 1000°C одновременно с уменьшением количества воды в диатомите происходит снижение адсорбции веществ с полярными группами, склонных к адсорбции на гидрофильных поверхностях.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Кремнистые породы СССР /Отв. ред. У. Г. Дистанов. Казань: Тат. кн. изд., 1976. 412 с.
2. Мартиросян Г.Г., Манукян А.Г., Овсепян Э.Б., Костанян К.А. Исследование адсорбционно-структурных свойств природных и обработанных диатомитов // Журнал прикладной химии. 2003. Т.76. №4. С. 551-555.
3. Дацко Т.Я., Зеленцов В.И., Дворникова Е.Е. Физико-химические и адсорбционно-структурные свойства диатомита, модифицированного соединениями алюминия // Электронная обработка материалов. 2011. №6. С. 59-68
4. Лисин С.А. Модифицирование биогенного кремнезема и пути его использования : дис.... канд. хим. наук. Ульяновск.2004. 144 с.
5. Бутина Е.А., Герасименко Е.О., Стрыженко А.А., Шабашева С.В., Никифоров Е.А., Убаськина Ю.А., Барановская Т.Д. Применение отбеливающих земель на основе диатомита для отбеливания растительных масел // Масла и жиры. 2012. №2. С. 17-19
6. Бакун В.Г., Пономарев В.В., Кононенко С.А. Адсорбенты для очистки растительных масел на основе диатомитов и бентонитов Ростовской области // Электрохимия и экология: Всероссийская конференция (Новочеркасск, 17-20 сентября 2008). Новочеркасск: Изд-во ЮРГТУ (НПИ), 2008. С. 105.
7. Бузаева М.В, Булыжев Е.М., Гусева И.Т., Климов Е.С. Очистка сточных вод от нефтепродуктов на модифицированном диатомите и регенерация сорбента // Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Серия: Технические науки. 2011. № 4. С. 125-127
8. Черкасов В.Д., Бузулуков В.И., Емельянов А.И., Черкасов Д.В. О химическом модифицировании диатомита и возможности его дальнейшего использования в качестве активной ми-

неральной добавки в цементы // Вестник Волгоградского государственного архитектурно-строительного университета. Серия: Строительство и архитектура. 2013. №31-2(50). С. 207-211

9. Пустовгар А.П. Эффективность применения активированного диатомита в сухих строительных смесях // Строительные материалы. 2006. №10. С. 62-65

10. Шаповалова Е.В. Перспективные направления использования адсорбентов на основе природного минерального сырья для очистки загрязненных природных и сточных вод // Материалы Международной 66-й научно-практической конференции ФГБОУ ВПО "СибАДИ" (Омск, 18-19 октября 2012 г.). Омск: Изд-во СибАДИ, 2012. С. 142-145

11. Химическая энциклопедия: в 5 т. Т.4: Полимерные-Трипсин/ Редкол.: Зефилов Н. С. (гл. ред.) и др. М.: Большая Российская энцикл., 1995. 639 с.: ил.

12. Патент РФ № 2011133147/05, 05.08.2011. Донских В.В, Ерохин С.Н., Зайцева Л.А, Симаненков С.И.,Козадаев Л.Э., Путин Б.В Способ получения гидрофобного цеолита // Патент России № 2481268. 2013. Бюл. № 13.

13. Yuan, P., Wu, D., Chen, Z., Chen, Z., Lin, Z., Diao, G., Peng, J. ¹H MAS NMR spectra of hydroxyl species on diatomite surface // Chinese Science Bulletin. 2001. V.46, I.13. P. 1112-1115

14. Карнаухов А. П. Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов. Новосибирск: Наука. Сиб. предприятие РАН, 1999. 470 с.