

УБАСЬКИНА ЮЛИЯ АЛЕКСАНДРОВНА

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПОЛУЧЕНИЯ
АДСОРБЕНТОВ ИЗ ДИАТОМИТА
ДЛЯ ОЧИСТКИ РАЗЛИЧНЫХ ЖИДКИХ СРЕД**

2.6.7. Технология неорганических веществ

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

доктора технических наук

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении «Институт химических реактивов и особо чистых химических веществ Национального исследовательского центра «Курчатовский институт».

Научный консультант: **Алехина Марина Борисовна**
доктор химических наук, профессор

Официальные оппоненты: **Везенцев Александр Иванович**
доктор технических наук, профессор, профессор кафедры общей химии, ФГАОУ ВО «Белгородский государственный национальный исследовательский университет»

Милютин Виталий Витальевич
доктор химических наук, заведующий лабораторией хроматографии радиоактивных элементов, ФГБУН Институт физической химии и электрохимии имени А. Н. Фрумкина РАН

Ильин Александр Александрович
доктор технических наук, доцент, профессор кафедры технологии неорганических веществ, ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет»

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)», г. Санкт-Петербург

Защита состоится «21» сентября 2023 г. в 14 часов 00 минут на заседании диссертационного совета Д ПНИПУ.05.12, созданного на базе ФГАОУ ВО «Пермский национальный исследовательский политехнический университет», по адресу: 614990, г. Пермь, Комсомольский проспект, 29, аудитория 423.

С диссертацией и авторефератом можно ознакомиться в библиотеке и на официальном сайте ФГАОУ ВО «Пермский национальный исследовательский политехнический университет» (www.pstu.ru).

Автореферат разослан «27» июня 2023 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д ПНИПУ.05.12,
кандидат технических наук, доцент

Е.В. Калинина

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. В современном мире технологические процессы тонкой очистки жидких сред приобретают всё большее значение. К наиболее существенным из них относятся адсорбционные процессы очистки воды и пищевых жидких сред до допустимых значений, указанных в соответствующих нормативах. Особенно актуальной адсорбционная очистка жидких сред становится при наблюдаемом росте использования в быту и на производстве хорошо растворимых органических соединений, токсичных для окружающей среды.

Более всего преимущества адсорбционной очистки проявляются на фоне других методов очистки при небольших концентрациях загрязнителей. Основные области применения адсорбционных процессов в очистке воды – подготовка питьевой воды и доочистка сточных вод.

Также можно отметить высокую потребность в эффективных адсорбентах и фильтрующих материалах предприятий пищевой промышленности. Жидкие среды в пищевом производстве содержат органические примеси, переходящие при переработке сырья в раствор вместе с основным продуктом и влияющие на его качественные характеристики. Особенно это актуально для адсорбционной очистки растительного масла. С 2010 по 2020 годы производство растительных нерафинированных масел в Российской Федерации выросло с 3084 до 7310 тыс. т/год. Следовательно, возросла и потребность маслоэкстракционных заводов в эффективных отечественных адсорбентах, учитывая, что на маслоэкстракционных заводах Российской Федерации, в основном, применяют импортные адсорбенты. На сегодняшний день потребность масложировых предприятий в адсорбентах для очистки подсолнечного масла (отбеливающих землях) составляет от 300 до 1500 тыс. т/год.

В поисках сырья для получения адсорбентов для очистки различных жидких сред все чаще обращаются к опал-кристобалитовым породам: диатомитам, опокам и трепелам. По данным ФГБУ «Росгеолфонд» на 01.01.2021 г. в Российской Федерации учтены 54 месторождения опал-кристобалитового сырья с суммарными балансовыми запасами кат. А+В+С₁ – 312926 тыс. м³, кат. С₂ - 162063 тыс. м³; забалансовыми - 20598 тыс. м³. Балансовые запасы опал-кристобалитового сырья сосредоточены в Приволжском (38,3 % от запасов Российской Федерации), Центральном (18,1 %), Уральском (17,3 %), Дальневосточном (12,4 %), Южном (13,3 %) и Северо-Западном (0,6 %) федеральных округах.

Наиболее перспективным сырьем для получения адсорбентов, предназначенных для очистки различных жидких сред является диатомит – легкая гидрофильная тонкодисперсная высококремнистая порода, состоящая из рентгеноаморфного диатомового ила, глинистой и песчано-алевритовой фракций, широко распространённая на всей территории Российской Федерации, запасы которой составляют 200 млн м³.

Структура потребления диатомита в США и странах СНГ различна. В США он используется в основном для производства фильтровальных порошков (72 %) и наполнителей (14 %). В странах СНГ 85 % диатомита применяется в промышленности строительных материалов и только 15 % – для получения фильтровальных порошков, носителей и наполнителей. В России в отраслевой структуре потребления диатомита также доминирует промышленность строительных материалов, для производства обогащенных порошковых материалов используется лишь 5-7 %. Такая структура потребления диатомита в России обусловлена отсутствием отечественных технологий производства адсорбентов на основе диатомита. Получение адсорбентов из диатомита сопряжено с рядом технологических затруднений, связанных с невозможностью измельчить или предварительно высушить карьерный кусковой диатомит из-за высокого

водопоглощения (до 150 мас. %) и высокой карьерной влажности (до 60 мас. %). В связи с этим, адсорбенты и фильтровальные порошки на основе диатомита получают либо путем прокаливании породы с флюсом или без флюса при температурах выше 1000 °С с последующим дроблением и классификацией, либо с использованием совместных процессов сушки-измельчения и сложной системы классификации, сопряженной с системой аспирации из-за большого пылеобразования. Получаемые таким образом обожженная крошка и порошок диатомита обладают чрезвычайно низкой адсорбционной способностью, особенно по отношению к хорошо растворимым органическим соединениям.

Степень разработанности темы исследования. Коммерческая добыча диатомита началась в 1884 г. в Калифорнии, поэтому первые разработки, связанные с улучшением свойств получаемых порошков из диатомита, запатентованы Робертом Кальвертом и сотрудниками, изучавшими породу из самого крупного месторождения диатомита в США. Исследованиями применения диатомита для фильтрации в системах очистки воды велись в США American Water Works Association в 1928-2004 гг. Развитию производства адсорбентов на основе диатомита способствовала проведенная геологами ГПП «Волгагеология» Личман Т.И. и Мирошниковым И.П. детальная геологическая разведка и поисково-оценочные работы по поиску месторождений диатомитов в Ульяновской области в 1972, 77 гг. и в 1991-93 гг., где расположены наиболее крупные запасы опал-кристобалитовых пород в РФ. Огромный вклад в исследование генезиса, особенностей минералогического состава и свойств опал-кристобалитовых пород был сделан Дистановым У.Г. и другими сотрудниками АО «ЦНИИгеолнеруд». Исследованию структурных, дисперсных, текстурных характеристик и адсорбционных свойств диатомита посвящено большое количество работ как российских, так и зарубежных исследователей. При этом необходимо отметить, что, несмотря на большое разнообразие работ, посвященных исследованию адсорбционной способности диатомита по отношению к хорошо растворимым органическим соединениям, не были выявлены закономерности проявления адсорбционных свойств диатомита по отношению к катионным и анионным органическим соединениям в полярной и неполярной жидких средах, а физико-химические основы получения адсорбентов из диатомита для очистки различных жидких сред не были достаточно разработаны и систематизированы.

В связи с этим, **цель** данной работы заключалась в разработке физико-химических основ получения адсорбентов из диатомита для очистки различных жидких сред и отечественных промышленных технологий производства адсорбентов на основе диатомита.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить **ряд задач**, важнейшими из которых являлись:

1. Исследование состава и свойств опал-кристобалитового сырья для получения адсорбентов, предназначенных для очистки различных жидких сред.
2. Исследование физикохимии поверхности диатомита и ее влияния на адсорбционную способность породы по отношению к хорошо растворимым органическим соединениям.
3. Исследование особенностей применения диатомита для адсорбционной очистки различных жидких сред и разработка проектов лабораторных регламентов получения адсорбентов из диатомита.
4. Разработка физико-химических основ получения адсорбентов из диатомита для очистки различных жидких сред с учетом физико-химических, химико-минералогических, технологических особенностей диатомита как минерального сырья для получения адсорбентов.

5. Разработка промышленных технологий производства адсорбентов на основе диатомита для очистки различных жидких сред с применением разработанных физико-химических основ получения адсорбентов из диатомита.

Научная новизна

1. Определено влияние химического состава опал-кристобалитовых пород: диатомитов Инзенского, Камышловского месторождений и месторождения провинции Рио-Негро, Аргентина, опоки Артемовского месторождения и трепела Полпинского месторождения, на их адсорбционные свойства: на примере катионного красителя метиленового синего установлено, что с увеличением содержания кремнезема в породах адсорбция метиленового синего на исследуемых образцах опал-кристобалитовых пород уменьшается ($r=-0,856\pm 0,008$; $p<0,001$; $N=20$); с увеличением содержания глинозема в породе величина адсорбции метиленового синего на исследуемых образцах опал-кристобалитовых пород повышается ($r=0,872\pm 0,042$; $p<0,001$; $N=20$); с повышением содержания оксидов щелочных и щелочноземельных металлов в породах адсорбция метиленового синего на поверхности опал-кристобалитовых пород также возрастает ($r=0,642\pm 0,010$, $p<0,001$, $N=20$). Аналогичные закономерности обнаружены для образцов диатомитов и опоки Аристовского месторождения, что позволяет сделать вывод об общей для опал-кристобалитовых пород природе полученных закономерностей.
2. Установлено влияние минералогического состава опал-кристобалитовых пород: диатомитов Инзенского, Камышловского месторождений и месторождения провинции Рио-Негро, Аргентина, опоки Артемовского месторождения и трепела Полпинского месторождения, на их адсорбционные свойства: на примере катионного красителя метиленового синего установлено, что при увеличении содержания глинистых минералов в породе величина адсорбции метиленового синего на образцах исследуемых пород возрастает ($r=0,822\pm 0,041$; $p<0,001$; $N=20$).
3. Установлено влияние реакционноспособных гидроксильных групп на адсорбционные свойства инзенского диатомита: при изменении температуры термообработки диатомита от 100 до 900 °С растворимость кремнезема породы возрастает ($r=0,888\pm 0,001$; $p<0,001$, $N=18$), а при температуре термообработки выше 900 °С – уменьшается, что вызвано ростом количества реакционноспособных силоксановых связей на поверхности диатомита вследствие термообработки породы и последующего гидролиза данных связей при адсорбции воды поверхностью диатомита. При этом при увеличении температуры термообработки диатомита количество активных центров адсорбции органических полярных соединений на поверхности диатомита уменьшается: при увеличении температуры термообработки диатомита от 100 до 1000 °С величина адсорбции метиленового синего из раствора на диатомите снижается ($r=-0,920\pm 0,001$; $p<0,001$, $N=20$), что связано с обнаруженным с помощью ИК-спектроскопии уменьшением реакционноспособных гидроксильных групп на поверхности диатомита при повышении температуры его термообработки. Обнаружено, что при увеличении температуры термообработки диатомита от 100 до 1000 °С его водопоглощение линейно возрастает ($r=0,905\pm 0,002$; $p<0,001$, $N=20$), а при увеличении температуры термообработки от 1000 до 1400 °С уменьшается ($r=-0,989\pm 0,001$; $p<0,001$, $N=10$), так как молекулы воды адсорбируются только на гидроксильной (до 1000 °С), но не на силоксановой (от 1000 до 1400 °С) поверхности диатомита.
4. Обнаружена положительная корреляция между величиной водопоглощения исследуемых природных минеральных сорбентов (песка, цеолитсодержащей породы, опоки, вермикулита, диатомита, бентонита) и величиной адсорбции метиленового

синего ($r=0,760\pm 0,040$, $p<0,001$, $N=32$), между величиной водопоглощения сорбентов и содержанием в них глинозема ($r=0,650\pm 0,040$, $p<0,001$, $N=32$), между содержанием в них глинозема и величиной адсорбции метиленового синего на поверхности исследуемых сорбентов ($r=0,930\pm 0,010$, $p<0,001$, $N=32$). Высокая корреляция между содержанием глинозема в исследуемых сорбентах и величиной адсорбции метиленового синего на исследуемых сорбентах подтверждает ранее найденные закономерности для опал-кристобалитовых пород.

5. Установлено, что заряд поверхности диатомита при изменении начального значения рН меняется: до точки нулевого заряда поверхностная плотность заряда имеет положительное значение, после точки нулевого заряда – отрицательное. Обнаружено, что с повышением поверхностной плотности заряда диатомита величина адсорбции анионных органических соединений на поверхности диатомита возрастает (для эозина Н: $r=0,990\pm 0,030$, $p<0,001$, $N=9$, для метилового оранжевого: $r=0,650\pm 0,030$, $0,02<p<0,05$, $N=12$). В результате модифицирования поверхности диатомита раствором кислоты увеличивается положительный заряд поверхности диатомита, а, следовательно, и величина адсорбции анионов органических соединений. Установлено, что при высоких значениях рН раствора при модифицировании поверхности диатомита раствором щелочи заряд поверхности диатомита отрицателен и адсорбция катионов органических соединений из растворов максимальна.
6. Обнаружено, что диатомит содержит достаточное количество свободной кремнекислоты, которая может быть использована в качестве связующего при получении гранулированного адсорбента. Гранулированный адсорбент может быть получен на одной технологической линии с порошковым адсорбентом, влажность которого для гранулирования должна быть увеличена до 33-35 %. Обнаружено, что с увеличением температуры термообработки гранулированного адсорбента из диатомита величина адсорбции метиленового синего на гранулах из диатомита уменьшается ($r=-0,923\pm 0,003$; $p<0,001$; $N=22$). При повышении температуры термообработки гранул выше 500 °С происходит деструкция агломерированных частиц диатомита и их спекание за счет легкоплавких примесей, которое приводит к повышению прочности гранул: при увеличении температуры обработки гранул предел прочности гранул на сжатие возрастает ($r=0,962\pm 0,003$, $p<0,001$, $N=15$).
7. Найдено, что при адсорбционной очистке подсолнечного масла от пигментов и фосфолипидов с увеличением содержания кислотно-активированного диатомита в масле степень извлечения хлорофилла *a* из масла возрастает ($r=0,980\pm 0,020$, $p<0,001$, $N=26$), степень извлечения β-каротина из масла также возрастает ($r=0,840\pm 0,070$, $p<0,001$, $N=14$). Таким образом, кислотно-активированный диатомит является эффективным адсорбентом для адсорбционной очистки растительных масел. Установлено, что степень извлечения β-каротина зависит, в основном, от количества адсорбента. Обнаружено, что при адсорбционной очистке подсолнечного масла с помощью адсорбента на основе диатомита хлорофилл *a* препятствует адсорбции фосфолипидов в кислой масляной среде, что может быть связано с конкуренцией хлорофилла *a* и фосфолипидов при захвате протонных центров на поверхности кислотно-активированного диатомита. Установлено, что степень извлечения хлорофилла *a* из масла может быть увеличена до 90 и более % при добавлении к кислотно-активированному диатомиту 1 мас. % гидроксида алюминия, так как это приводит к увеличению положительного заряда его поверхности.
8. Установлено, что наилучшей кислотой-модификатором поверхности диатомита при получении адсорбента для очистки подсолнечного масла является лимонная кислота, использование которой имеет значительные преимущества перед традиционно

применяемыми техническими сортами неорганических кислот: за счет своей способности протонировать кремнезем диатомита и агрегировать его частицы лимонная кислота способствует более полной очистке масла от пигментов и фосфолипидов, увеличению технологичности способа (улучшению отделяемости масла от адсорбента, возможности использования адсорбента в промышленных схемах адсорбционной очистки масла в процессах рафинации на маслоэкстракционных заводах), увеличению безопасности пищевой продукции за счет применения в качестве активатора поверхности адсорбента разрешенной пищевой добавки – лимонной кислоты E330.

9. Разработаны физико-химические основы получения адсорбентов из диатомита для очистки различных жидких сред с учетом его физико-химических, химико-минералогических, технологических особенностей как минерального сырья для получения адсорбентов. Установлены особенности применения методов измельчения, сушки, классификации диатомита с целью получения из него порошкового адсорбента для очистки воды. Установлены особенности применения методов химического модифицирования породы с целью получения специфических порошковых адсорбентов для очистки воды и подсолнечного масла. Установлены особенности применения методов гранулирования породы с целью получения гранулированного адсорбента из диатомита для очистки воды.

Теоретическая и практическая значимость работы. Теоретическая значимость работы заключается в новом подходе к рассмотрению диатомита как породы с развитой гидроксильной поверхностью, обуславливающей его адсорбционные свойства по отношению к хорошо растворимым органическим соединениям, обосновании полярности поверхности диатомита как функции его химического и минералогического состава и разработке физико-химических основ получения адсорбентов из диатомита для очистки различных жидких сред с учетом его физико-химических, химико-минералогических, технологических особенностей как минерального сырья для получения адсорбентов, обуславливающие особенности применения методов измельчения, сушки, классификации, гранулирования и химического модифицирования диатомита при получении адсорбентов.

Показана однородность диатомита в пределах одного месторождения по составу и свойствам как сырья для получения продукции ожидаемого качества в промышленных объемах.

В результате обобщения накопленного научного материала получены закономерности, позволяющие прогнозировать адсорбционные свойства минерального сырья, которое предполагается использовать для получения адсорбентов для очистки различных жидких сред.

Практическая значимость работы заключается в разработке проектов технологической документации на технологические процессы производства порошкового и гранулированного адсорбента на основе диатомита для очистки воды, адсорбента на основе диатомита для отбеливания подсолнечного масла.

Разработана технология производства адсорбентов на основе диатомита, позволяющая получать на одной технологической линии все разработанные адсорбенты: порошковый и гранулированный адсорбенты на основе диатомита для очистки воды, специфические адсорбенты на основе диатомита для очистки воды от катионных и анионных органических соединений, адсорбент на основе диатомита для отбеливания подсолнечного масла.

Результаты диссертационной работы внедрены при технической модернизации производства на предприятии ГК «Диамикс» (г. Ульяновск): в течение 2011-2015 гг. при

замене технологической линии производства порошка диатомита, состоящей из молотковой тангенциальной мельницы ММТ 1300/2030/750 и системы классификации порошка и аспирации воздуха, содержащей два циклона и рукавный фильтр, на технологическую линию производства порошка диатомита, состоящую из сушильно-дробильного агрегата Atritor 20 А и рукавного фильтра, что позволило существенно расширить применение получаемого порошкового диатомита, в частности, в качестве адсорбента для очистки различных жидких сред; в течение 2011-2016 гг., на участке производства отбеливающих земель, в результате чего было достигнуто существенное увеличение объемов производства продукта надлежащего качества с повышенной активностью (до 90 %) и высокой объемной скоростью фильтрации.

Разработанные промышленные технологии получения адсорбентов из диатомита также могут найти применение при организации производства адсорбентов для предприятий водоподготовки и водоочистки, предприятий текстильной, пищевой, фармацевтической, химической промышленности, коммунально-бытовых предприятий, имеющих вспомогательное водоочистное оборудование, а также масложировых, маслоэкстракционных предприятий, фермерских хозяйств и ферм, занимающиеся производством и очисткой подсолнечного масла.

Методология и методы исследования. При выполнении диссертационной работы использованы современные физико-химические методы исследования, такие, как рентгеновская флуоресценция, порошковая рентгеновская дифракция, метод лазерной дифракции, ИК-термогравиметрия, ИК-Фурье спектроскопия, синхронный термический анализ, электронная микроскопия, метод низкотемпературной адсорбции азота, спектрофотометрия, рН-метрия. Для анализа полученных результатов применялись методы математической статистики с использованием программного обеспечения Microsoft Excel, Advanced Grapher 2.2.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Результаты исследования состава и свойств диатомита как сырья для получения адсорбентов для очистки различных жидких сред.
2. Закономерности проявления адсорбционных свойств диатомита по отношению к катионным и анионным органическим соединениям в полярной и неполярной жидких средах.
3. Способы получения порошкового и гранулированного адсорбентов на основе диатомита для очистки воды.
4. Способы получения специфических адсорбентов на основе диатомита – порошка адсорбента для очистки воды от катионных органических соединений, порошка адсорбента для очистки воды от анионных органических соединений, адсорбента для отбеливания подсолнечного масла.
5. Физико-химические основы получения адсорбентов из диатомита для очистки различных жидких сред с учетом физико-химических, химико-минералогических, технологических особенностей диатомита как минерального сырья для получения адсорбентов.
6. Технологии производства адсорбентов на основе диатомита.

Степень достоверности результатов. При выполнении исследований применяли методы планирования эксперимента, для выполнения экспериментов использовали современные методы исследований, которые проводились в аттестованных лабораториях на оборудовании, имеющем сертификаты, удостоверяющие их соответствие российским стандартам, с использованием современных стандартных и оригинальных методик, приборов и технических средств. Степень достоверности результатов подтверждается многократным повторением экспериментов и отсутствием противоречий с основными

физико-химическими и материаловедческими правилами и закономерностями. Статистический анализ данных и их интерпретация выполнены с использованием математических методов обработки информации.

Связь темы с плановыми исследованиями и финансовая поддержка работы.

Работа выполнена при поддержке НИЦ «Курчатовский институт». Аналитические исследования выполнены с использованием научного оборудования ЦКП «Исследовательский химико-аналитический центр НИЦ «Курчатовский институт» при финансовой поддержке проекта Российской Федерацией в лице Минобрнауки России (Соглашения № 075-11-2021-087 от 22.12.2021, № 075-15-2022-1157 от 16.08.2022, 075-15-2023-370 от 22.02.2023).

Личный вклад автора состоит в постановке цели и задач исследования, разработке методик эксперимента, проведении и интерпретации результатов экспериментов, формулировании научных положений и выводов. Автор выражает благодарность за помощь при выполнении работы научному консультанту, профессору кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов РХТУ им. Д.И. Менделеева (г. Москва), д. х. н. Алехиной М.Б., коллективу лаборатории НТЦ «Силикатные материалы и технологии» (г. Инза Ульяновской области), ведущим специалистам отдела научных разработок ООО «Диамикс» (г. Ульяновск) Фетюхиной Е.Г., к. х. н. Коростелевой Ю.А., Парагузову П.А., Шаровой Н.В., коллективу ЦКП «Исследовательский химико-аналитический центр НИЦ «Курчатовский институт», заведующему лаборатории ультрадисперсных систем Института Химии ФИЦ Коми научного центра Уральского отделения РАН (г. Сыктывкар, Республика Коми), к. х. н. Ситникову П.А., н. с. ФГУП «ЦИАМ им П.И. Баранова» (г. Москва) Арсентьеву И.В., профессору кафедры технологии жиров, косметики, товароведения, процессов и аппаратов КубГТУ (г. Краснодар), д. т. н. Герасименко Е.О., ассоциированному профессору кафедры «Биология и экология» ПГУ (г. Павлодар, Республика Казахстан), к. б. н. Убаськину А.В.

Апробация результатов. Основные положения и результаты диссертационной работы были представлены на международных и всероссийских конференциях, в том числе на: международной конференции «Торф в решении проблем энергетики, сельского хозяйства и экологии» (Минск, 29 мая-02 июня 2006 г.), Всероссийской молодежной научно-технической Интернет-конференции «Новые материалы, наносистемы и нанотехнологии» (Ульяновск, 12-14 мая 2010 г.), XI Международной школе-конференции молодых ученых по химии порфиринов и их аналогов (200 лет открытию хлорофилла) (Иваново, 19-23 сентября 2017 г.), XXI Всероссийской конференции молодых учёных-химиков (с международным участием) (Нижний Новгород, 15-17 мая 2018 г.), Четвертом междисциплинарном научном форуме с международным участием «Новые материалы и перспективные технологии» (Москва, 27-30 ноября 2018 г.), I научно-технической конференции «Материалы с заданными свойствами на переходе к новому технологическому укладу: химические технологии» (Москва, 07 июня 2018), IV Всероссийском научном симпозиуме (с международным участием) «Актуальные проблемы теории и практики гетерогенных катализаторов и адсорбентов» (Иваново-Суздаль, 01-03 июля 2019 г.), Всероссийском интернет-симпозиуме с международным участием «Физико-химические проблемы адсорбции в нанопористых материалах» (Москва, 14-18 октября 2019 г.), Пятом междисциплинарном научном форуме с международным участием «Новые материалы и перспективные технологии» (Москва, 30 октября-01 ноября 2019 г.), II международном симпозиуме «Innovations in life sciences» (Белгород, 19-20 мая 2020 г.), всероссийском интернет-симпозиуме с международным участием «Физико-химические проблемы адсорбции и технологии нанопористых

материалов» (Москва, 9 октября-15 ноября, 2020 г.), Всероссийском интернет-симпозиуме с международным участием, посвященном 100-летию науки о полимерах и 90-летию Воронежского государственного лесотехнического университета «Химически модифицированные минералы и биополимеры в XXI веке CHEMOPOLYS 2020» (Воронеж, 01-03 декабря 2020 г.), V Всероссийской научной конференции (с международным участием) «Актуальные проблемы теории и практики гетерогенных катализаторов и адсорбентов» (Иваново, «Серебряный плёс», 30 июня – 2 июля 2021 г.), Всероссийской конференции с международным участием «Физико-химические проблемы адсорбции, структуры и химии поверхности нанопористых материалов» (Москва, 18-22 октября 2021 г.), VI Всероссийском научном симпозиуме «Физикохимия поверхностных явлений и адсорбции» (Иваново-Суздаль, 1-3 июля 2022 г.), Всероссийском симпозиуме с международным участием «Актуальные физикохимические проблемы адсорбции и синтеза нанопористых материалов» (Москва, 17-21 октября 2022 г.).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 44 работы, 8 из которых являются статьями в журналах, включенных в перечень ведущих рецензируемых научных изданий, и 4 статьи в журналах, индексируемых в международных реферативных базах: Scopus, CA, WoS, 2 патента на изобретение Российской Федерации.

Структура диссертации. Диссертация состоит из введения, шести глав, заключения, списка литературы, содержащего 458 источников, 2 приложения. Диссертация изложена на 359 страницах, содержит 124 рисунка и 96 таблиц, включая приложения.

Соответствие содержания диссертации паспорту специальности. Диссертация по своим целям, задачам, содержанию, научной новизне и методам исследования соответствует направлениям исследований, изложенным в паспорте специальности 2.6.7. Технология неорганических веществ, так как включает технологические процессы получения неорганических продуктов: сорбентов; способы и последовательность технологических операций и процессов переработки сырья в неорганические продукты; разработку теоретических основ и установление общих закономерностей проектирования и технологий изготовления неорганических материалов.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность темы исследования, показана степень разработанности темы, приведены цель и задачи, научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы, приведены основные положения, выносимые на защиту.

В **первой** главе диссертации приведен обзор литературы, посвященный изучению степени разработанности физико-химических основ получения адсорбентов из диатомита для очистки различных жидких сред и обзору известных промышленных технологий производства адсорбентов на основе диатомита.

Вторая глава диссертации содержит подробное описание материалов и методов проведения экспериментальных исследований, а также использованных в работе методов статистической обработки результатов экспериментов.

Основным объектом исследований является диатомит Инзенского месторождения Ульяновской области, добыча которого составляет 22,6 % от всей добычи диатомита в Российской Федерации за год.

В качестве объектов исследований также использовали образцы опал-кристобалитовых пород, минеральных сорбентов, импортных коммерчески доступных отбеливающих земель и фильтрующих загрузок.

Третья глава включает исследование состава и свойств опал-кristобалитового сырья для получения адсорбентов, применяемых для очистки жидких сред.

Установлено, что инзенский диатомит достаточно однороден по химическому составу по всей полезной толще.

Усредненный химический состав диатомита Инзенского месторождения приведен в таблице 1.

Таблица 1 – Усредненный химический состав диатомита Инзенского месторождения, мас. %*

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	K ₂ O	Na ₂ O	MgO	CaO
82,58±1,89	5,52±0,45	2,67±0,27	0,31±0,01	1,25±0,16	0,13±0,04	0,69±0,10	0,37±0,05

*п. п. п. 7,12±0,94%

Изучено влияние химического состава опал-кristобалитовых пород: диатомитов Инзенского, Камышловского месторождений и месторождения провинции Рио-Негро, Аргентина, опоки Артемовского месторождения и трепела Полпинского месторождения, на их адсорбционные свойства по отношению к хорошо растворимым органическим соединениям на примере катионного красителя метиленового синего. Установлено, что величина адсорбции метиленового синего на исследуемых образцах пород уменьшается с увеличением содержания кремнезема в породе ($r=-0,856\pm 0,008$; $p<0,001$; $N=20$) и повышается с увеличением содержания глинозема ($r=0,872\pm 0,042$; $p<0,001$; $N=20$) и оксидов щелочных и щелочноземельных металлов в породе ($r=0,642\pm 0,010$, $p<0,001$, $N=20$). Аналогичные закономерности обнаружены для образцов диатомитов и опоки Аристовского месторождения: величина адсорбции метиленового синего a_{mMC} на данных образцах уменьшается при увеличении содержания в них кремнезема C_{SiO_2} ($r=-0,960\pm 0,010$, $p<0,001$, $N=20$), что можно выразить с помощью логарифмической функции ($s=2,47$, $R^2=0,920$) ($C_{SiO_2} \in [86,98; 95,81]$):

$$a_{mMC} = -473 * \ln(C_{SiO_2}) + 2158 \quad (1)$$

повышается при увеличении содержания в них глинозема $C_{Al_2O_3}$ ($r=0,972\pm 0,001$, $p<0,001$, $N=20$), что можно выразить с помощью экспоненциальной функции ($s=1,84$, $R^2=0,960$) ($C_{Al_2O_3} \in [3,06; 5,21]$):

$$a_{mMC} = 8,12 * e^{0,32 * C_{Al_2O_3}} \quad (2)$$

повышается при увеличении содержания в них оксидов щелочных и щелочноземельных металлов $C_{щел}$ ($r=0,720\pm 0,030$, $p<0,001$, $N=20$), что можно выразить с помощью степенной функции ($s=0,26$, $R^2=0,620$) ($C_{щел} \in [2,289; 3,474]$):

$$a_{mMC} = 0,71 * C_{щел}^{0,39} \quad (3)$$

Можно сделать вывод об общей для опал-кristобалитовых пород природе полученных закономерностей влияния химического состава указанных пород на их адсорбционные свойства по отношению к хорошо растворимым органическим соединениям.

Исследованы особенности минералогического состава инзенского диатомита. В состав инзенского диатомита входят опал-А (около 70%), кварц (не более 7%), минералы железа (глауконит, 1,5-2,0 мас. %), полевой шпат (3,0-3,5 мас. %), слюды (мусковит, 2-3 мас. %), кальцит (0,5-1,0 мас. %), рутил (0,5-1,0 мас. %); 23-27 мас. % глинистых минералов, которые представлены в инзенском диатомите Mg-монтмориллонитом (16,0-18,0 мас. %), иллитом (1,5-2,0 мас. %), каолинитом (5,0-6,0 мас. %), галлузитом (0,5-1,0 мас. %). Обнаружено, что глинистая фракция диатомита обладает цементирующим эффектом по отношению к панцирям диатомей и практически не может быть удалена из породы механическим путем. Найдено, что песчано-алевритовая фракция не отделяется

от диатомовых панцирей классификацией вследствие возможного заполнения пор панцирей диатомей мелкодисперсным кварцевым песком и полевым шпатом.

Исследовано влияние минералогического состава опал-кристобалитовых пород: диатомитов Инзенского, Камышловского месторождений и месторождения провинции Рио-Негро, Аргентина, опоки Артемовского месторождения и трепела Полпинского месторождения, на их адсорбционные свойства по отношению к хорошо растворимым органическим соединениям на примере катионного красителя метиленового синего. Установлено, что при увеличении содержания глинистых минералов в породе величина адсорбции метиленового синего на образцах исследуемых пород возрастает ($r=0,822\pm 0,041$; $p<0,001$; $N=20$), в частности, показано, что при увеличении количества монтмориллонита в диатомите величина адсорбции метиленового синего возрастает ($r=0,990\pm 0,010$, $p<0,001$, $N=21$).

Исследованы текстурные и адсорбционные характеристики инзенского диатомита методом низкотемпературной адсорбции азота (таблица 2, рисунок 1).

Таблица 2 – Текстурные и адсорбционные характеристики порошка диатомита

Показатель	Значения
Форма адсорбента	Порошок
Суммарный объем пор V_{Σ} , $\text{см}^3/\text{г}$	0,514
Объем сорбирующих пор V_S , $\text{см}^3/\text{г}$	0,054
Объем микропор V_{mi} , $\text{см}^3/\text{г}$	0,003
Объем мезопор V_{me} , $\text{см}^3/\text{г}$	0,049
Средний диаметр микропор D_{mi} , нм	1,3
Средний диаметр мезопор D_{me} , нм	5,5
Удельная поверхность $S_{уд}$, $\text{м}^2/\text{г}$ (БЭТ)	$30,34\pm 0,30$
Характеристическая энергия E_0 , кДж/моль	15,45

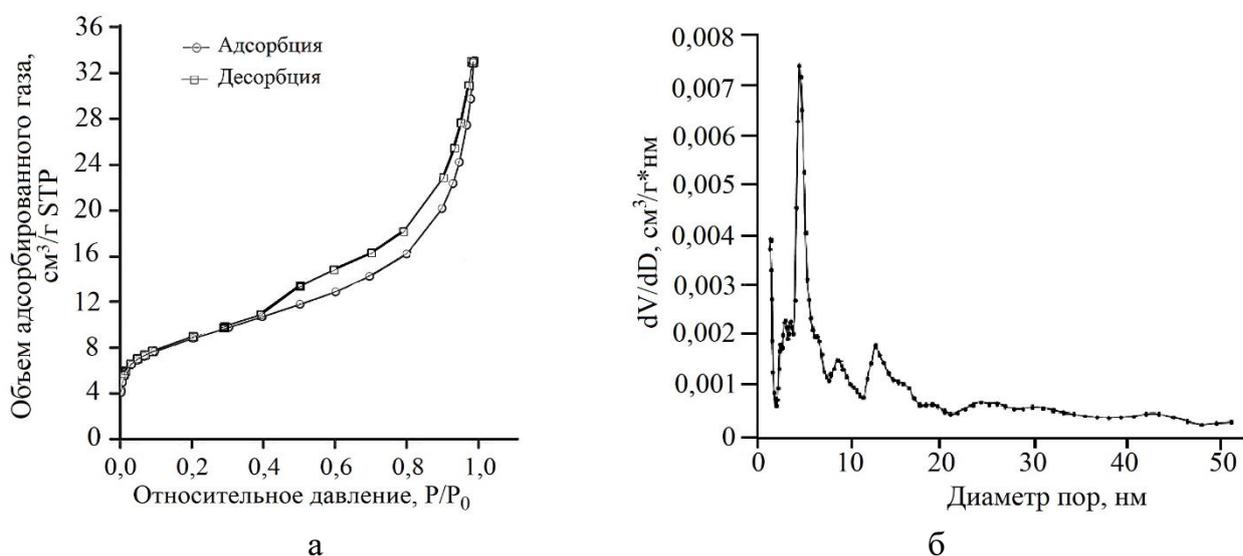


Рисунок 1 – Результаты исследования порошка диатомита методом низкотемпературной адсорбции азота: а) изотерма адсорбции азота на порошке диатомита при $-196,15\text{ }^{\circ}\text{C}$; б) дифференциальная кривая распределения объемов пор по их диаметрам для порошка диатомита

При исследовании текстурных и адсорбционных характеристик инзенского диатомита определено, что в объеме сорбирующих пор диатомита преобладают мезопоры. Измеренная величина удельной поверхности порошка инзенского диатомита составляет $30,34\pm 0,30\text{ м}^2/\text{г}$.

Естественная влажность диатомита Инзенского месторождения колеблется в

пределах 24,6-59,6 %, диатомита Аристовского месторождения – 28,0-53,8 %. Насыпная плотность высушенного до постоянного веса диатомитов Инзенского и Аристовского месторождения колеблется в пределах 300-600 кг/м³. Отмечено, что с увеличением глубины залегания диатомита происходит его уплотнение с образованием пластов спрессованной породы. Сделан вывод о том, что инзенский диатомит, как и другие опал-кристобалитовые породы, в пределах месторождения достаточно однороден по составу и свойствам, что важно при использовании его в качестве сырья для получения адсорбентов для различных жидких сред.

Четвертая глава диссертации посвящена исследованию физикохимии поверхности диатомита и изучению ее влияния на адсорбционную способность породы по отношению к хорошо растворимым органическим соединениям. Установлено влияние реакционноспособных гидроксильных групп на поверхности диатомита на его адсорбционные свойства по отношению к хорошо растворимым органическим соединениям (рисунок 2).

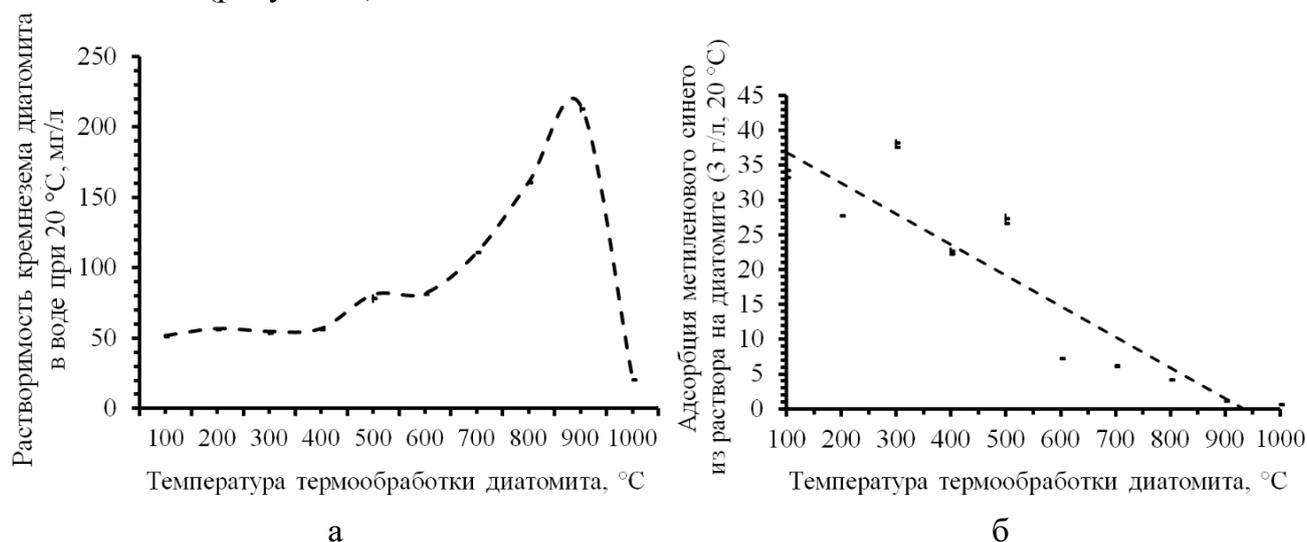


Рисунок 2 – Влияние температуры термообработки инзенского диатомита: а) на растворимость его кремнезема; б) на величину адсорбции метиленового синего на термообработанном диатомите

Обнаружено, что при изменении температуры термообработки инзенского диатомита от 100 до 900 °С растворимость кремнезема породы возрастает ($r=0,888\pm 0,001$; $p<0,001$, $N=18$), выше 900 °С – уменьшается (рисунок 2а). При этом при увеличении температуры термообработки диатомита количество активных центров адсорбции органических полярных соединений на поверхности диатомита также уменьшается: обнаружено, что величина адсорбции метиленового синего из раствора на диатомите снижается при увеличении температуры термообработки диатомита от 100 до 1000 °С ($r=-0,920\pm 0,001$; $p<0,001$, $N=20$) (рисунок 2б).

Так как адсорбция хорошо растворимых органических соединений из растворов на диатомите происходит, главным образом, за счет реакционноспособных гидроксильных групп различной природы, с помощью ИК-спектроскопии в средней ИК-области исследованы молекулы воды и гидроксильные группы на поверхности диатомита. С помощью ИК-спектров нативного и термообработанного при температуре от 100 до 1000 °С диатомита исследовали влияние термообработки породы на ее гидроксильные группы и молекулы воды (рисунок 3). Обнаружено, что при термообработке диатомита вода удаляется из породы постепенно, при этом происходит равномерное одновременное удаление молекул воды и гидроксильных групп всех типов (рисунок 3а). Характер термогравиметрических кривых (теоретической и экспериментальной) также

свидетельствует о равномерной дегидратации диатомита при повышении температуры термообработки материала (рисунок 3б). Найдено, что при увеличении температуры термообработки диатомита от 100 до 1000 °С его водопоглощение линейно возрастает ($r=0,905\pm 0,002$; $p<0,001$, $N=20$), а при увеличении температуры термообработки от 1000 до 1400 °С уменьшается ($r=-0,989\pm 0,001$; $p<0,001$, $N=10$). Такое изменение водопоглощения от температуры термообработки породы может быть связано с тем, что молекулы воды адсорбируются только на гидроксильной (до 1000 °С), но не на силиконовой (от 1000 до 1400 °С) поверхности диатомита. При этом даже после термообработки при 1000 °С диатомит не становится гидрофобным, так как содержит молекулы воды и гидроксильные группы.

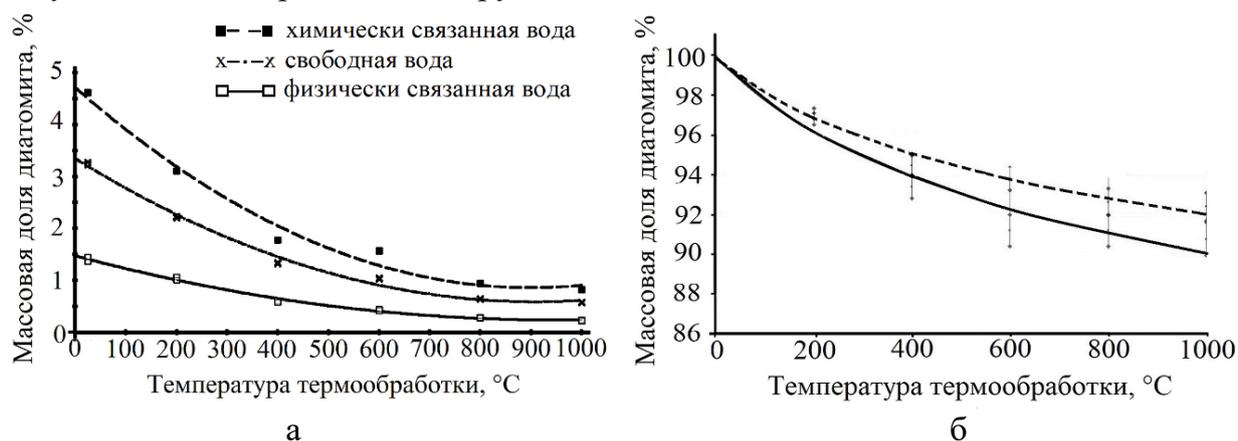


Рисунок 3 – Влияние термообработки диатомита на гидроксильные группы и молекулы воды в нем: а) изменения массовой доли воды (в %) в диатомите от температуры термообработки; б) термогравиметрические кривые нативного диатомита: экспериментальная (записанная с помощью дериватографа) (—) и теоретическая (построенная на основании данных ИК-спектроскопии (- -))

Обнаружена положительная корреляция между величиной водопоглощения исследуемых природных минеральных сорбентов (песка, цеолитсодержащей породы, опоки, вермикулита, диатомита, бентонита) и величиной адсорбции метиленового синего ($r=0,76\pm 0,04$, $p<0,001$, $N=32$), между величиной водопоглощения сорбентов и содержанием в них глинозема ($r=0,650\pm 0,040$, $p<0,001$, $N=32$), между содержанием в них глинозема и величиной адсорбции метиленового синего на поверхности исследуемых сорбентов ($r=0,930\pm 0,010$, $p<0,001$, $N=32$). Высокая положительная корреляция между содержанием глинозема и величиной адсорбции метиленового синего на исследуемых сорбентах подтверждает ранее найденные закономерности для опал-кристобалитовых пород.

Установленные закономерности позволяют прогнозировать адсорбционные свойства минерального сырья, которое предполагается использовать для получения адсорбентов для очистки различных жидких сред.

Так как полярные хорошо растворимые органические соединения адсорбируются на полярном адсорбенте, величину их адсорбции на диатомите определяют электрические явления на поверхности породы (рисунок 4). При определении заряда поверхности диатомита путем измерения ζ -потенциала методом электрофоретического рассеяния света получена $\text{pH}_{\text{ИЭТ}}$ диатомита. Установлено, что ζ -потенциал водной суспензии диатомита уменьшается во всем диапазоне pH (рисунок 4а), поверхность при этом приобретает всё более отрицательный заряд, причем $\text{pH}_{\text{ИЭТ}}$ равна 1,78, что близко к $\text{pH}_{\text{ИЭТ}}$ аморфного кремнезема. При определении заряда поверхности диатомита потенциометрическим методом найдено, что $\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$ диатомита не совпадает с его $\text{pH}_{\text{ИЭТ}}$ и зависит от концентрации фонового электролита (от $5,50\pm 0,42$ (1М КСl) до $6,49\pm 0,06$

(H₂O)) (рисунок 4б). Ионы фонового электролита оказывают влияние как на значение рН_{ТНЗ}, так и на параметры двойного электрического слоя в целом. При этом кривые титрования при изменении концентрации фонового электролита не пересекаются в одной точке, а практически параллельны друг другу (см. рисунок 4б), что может означать, что ионы участвуют в поверхностных реакциях, а не только нейтрализуют поверхностный заряд.

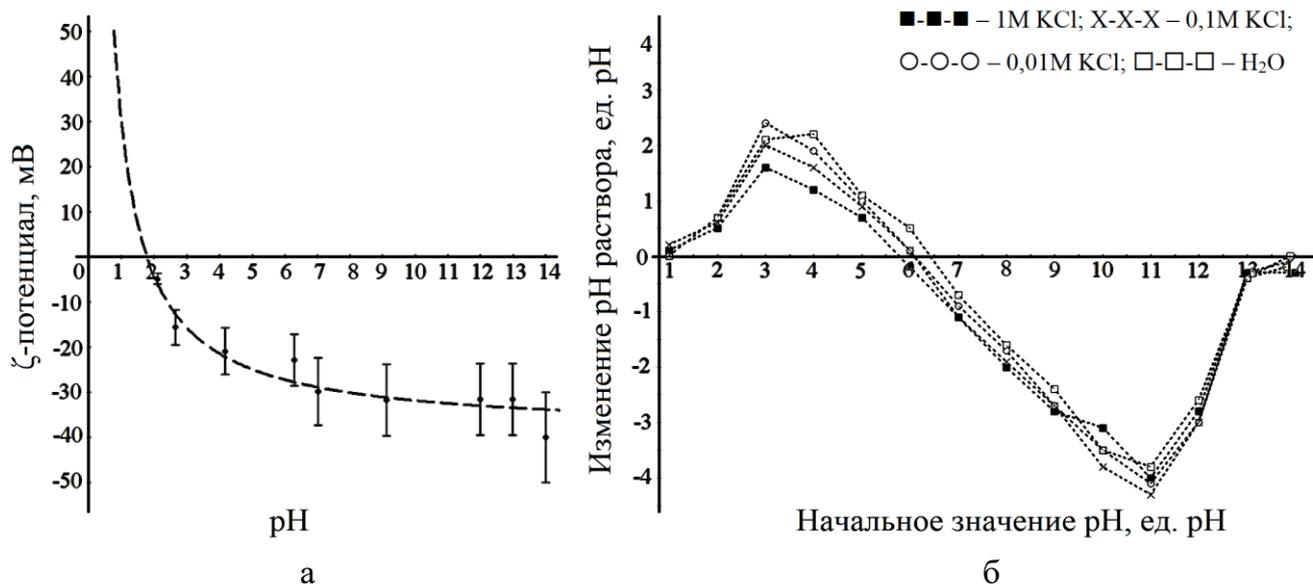


Рисунок 4 – Электрические явления в водных суспензиях диатомита: а) изменение ζ -потенциала водной суспензии диатомита от рН раствора; б) изменение рН раствора при добавлении его к диатомиту от рН_{нач} раствора при разных концентрациях фонового электролита

Такое смещение рН_{ТНЗ} в кислую область при повышении концентрации фонового электролита может свидетельствовать об адсорбции его катионов поверхностью диатомита. По результатам потенциометрического титрования рассчитана величина

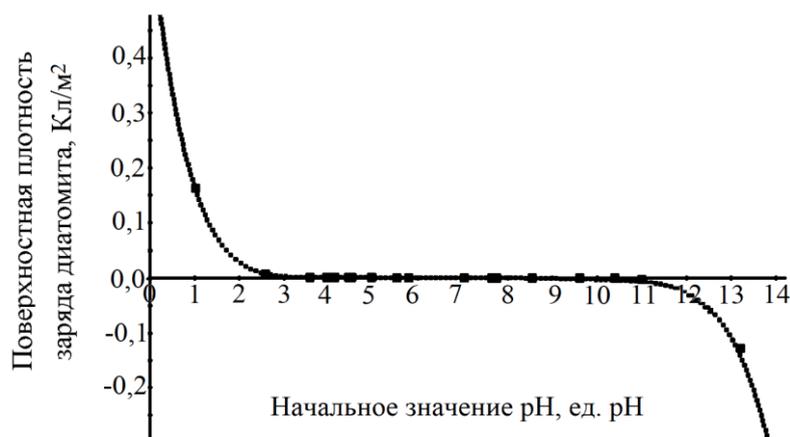
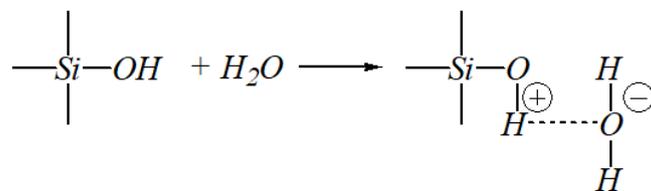


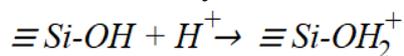
Рисунок 5 – Изменение поверхностной плотности заряда диатомита от рН_{нач} раствора (фоновый электролит – 1 М КСl)

поверхностной плотности заряда диатомита в зависимости от начального рН раствора. Установлено, что заряд поверхности диатомита при изменении начального значения рН меняется: до рН_{ТНЗ} поверхностная плотность заряда имеет положительное значение, после рН_{ТНЗ} – отрицательное (рисунок 5). При использовании потенциометрического титрования для определения заряда поверхности в первую очередь рассматривается равновесие

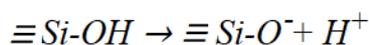
потенциалопределяющих ионов. При добавлении к диатомиту водного раствора вещества сначала на его поверхностных гидроксильных группах адсорбируются молекулы воды по механизму образования водородных связей, затем следует адсорбция молекул воды на уже адсорбированных молекулах Н₂О в виде второго слоя, связанного с первым слоем водородными связями:



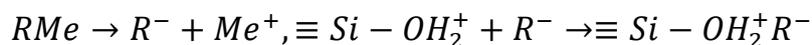
В кислой среде на поверхностных гидроксильных группах и молекулах воды на отрицательно заряженной поверхности диатомита сорбируются протоны, вследствие чего рН раствора при добавлении его к диатомиту повышается:



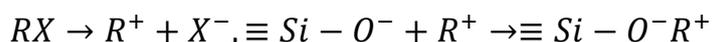
В щелочном растворе происходит, в первую очередь, диссоциация щелочи на катионы металла и гидроксид-ионы, при этом происходит ионный обмен поверхностных протонов на катионы металла, вследствие чего происходит высвобождение протонов в раствор, и рН раствора при добавлении его к диатомиту смещается в сторону более низких значений:



Так как, как указано выше, протоны и гидроксилы являются потенциалопределяющими ионами, причем при рН раствора меньше рН_{ТНЗ} происходит связывание протонов поверхностью, в результате чего рН раствора повышается, а при рН раствора больше рН_{ТНЗ} происходит потеря протонов поверхностью, в результате чего рН раствора снижается, можно условно считать, что поверхность диатомита при рН раствора меньше рН_{ТНЗ} заряжена положительно, а при рН раствора больше рН_{ТНЗ} – отрицательно. Было выдвинуто предположение, что при низких значениях рН, когда заряд поверхности диатомита положителен, адсорбция анионов органических соединений из растворов будет максимальна:



а при изменении рН выше значения рН_{ТНЗ} будет увеличиваться адсорбция катионов органических соединений из растворов, так как поверхность диатомита будет заряжена отрицательно:



В качестве анионных органических соединений использовали ксантовый краситель эозин Н и синтетический органический краситель из группы азокрасителей метиловый оранжевый. В качестве катионных органических соединений использовали метиленовый синий, метиловый фиолетовый 2В и генцианвиолет. Исследовано изменение адсорбции красителей на диатомите от начального рН раствора и поверхностной плотности заряда Q, результаты приведены в таблице 3.

Таблица 3 – Изменение адсорбции красителей на диатомите, мг/г от рН_{нач} раствора при начальной концентрации растворов красителей 3 г/л, 20 °С

рН _{нач}	Q, Кл/м ²	Анионные красители		Катионные красители		
		Эозин Н	Метиловый оранжевый	Метиленовый синий	Метиловый фиолетовый 2В	Генцианвиолет
2	6,50*10 ⁻²	13,50±1,50	5,95±0,05	31,50±4,50	49,50±1,50	28,50±1,50
4	2,75*10 ⁻⁴	6,75±0,75	5,25±0,15	33,75±2,25	46,50±1,50	43,50±1,50
7	-2,22*10 ⁻⁷	1,00±0,10	1,30±0,10	39,75±2,25	45,00±3,00	55,50±1,50
9	-6,93*10 ⁻⁵	0,70±0,10	0,55±0,05	49,50±4,50	64,50±1,50	55,50±1,50

Отмечено, что с повышением начального рН раствора и понижением поверхностной плотности заряда диатомита величина адсорбции анионных органических соединений на поверхности диатомита снижается: для эозина Н коэффициент корреляции Пирсона между поверхностной плотности заряда диатомита и величиной адсорбции

$r=0,990\pm 0,030$, $p<0,001$, $N=9$, зависимость адсорбции эозина Н из раствора $a_mЭН$ на поверхности диатомита от рН раствора описывается экспоненциальной функцией с $R^2=0,830$ ($pH\in[2;14]$):

$$a_mЭН=32\times e^{-0,45pH} \quad (4)$$

для метилового оранжевого коэффициент корреляции Пирсона между поверхностной плотностью заряда диатомита и величиной адсорбции $r=0,650\pm 0,030$, $0,02<p<0,05$, $N=12$, зависимость адсорбции метилового оранжевого из раствора метилового оранжевого из раствора $a_mМО$ на поверхности диатомита от рН буферного раствора описывается экспоненциальной функцией с $R^2=0,934$ ($a_mМО\in [1;14]$):

$$a_mМО=13,6\times e^{-0,34pH} \quad (5)$$

Таким образом, в результате кислотного активирования поверхности диатомита увеличивается положительный заряд поверхности диатомита, а, следовательно, и величина адсорбции анионов органических соединений на диатомите.

Установлено, что при высоких значениях рН раствора, когда заряд поверхности диатомита отрицателен, адсорбция катионов органических соединений из растворов на диатомите максимальна: для метиленового синего зависимость величины адсорбции метиленового синего из раствора на поверхности диатомита $a_mМС$ от рН буферного раствора описывается степенной функцией с $s=4,11$, $R^2=0,690$ ($a_mМС\in [1;14]$):

$$a_mМС=25,8\times pH^{0,24} \quad (6)$$

для метилового фиолетового 2В величина адсорбции при рН 14,0 составляет $261,0\pm 9,0$ мг/г, для генцианвиолета при рН 11,0 – $67,5\pm 1,5$ мг/г.

В пятой главе диссертации отражены особенности применения диатомита для адсорбционной очистки различных жидких сред и приведены разработанные лабораторные способы получения адсорбентов из диатомита.

Для получения порошкового адсорбента из диатомита карьерный диатомит с влажностью 24,6-59,6% сушат в лабораторной вращающейся печи при 150-200 °С в течение 30 мин, охлаждают, затем пропускают через лабораторную щековую дробилку и помещают в лабораторную шаровую мельницу, где измельчают в течение 25 мин до гранулометрического состава менее 100 мкм.

Разработан проект лабораторного регламента получения порошкового адсорбента для очистки воды. Получен и испытан лабораторный образец порошкового адсорбента для очистки воды. Параметры лабораторного образца соответствует значениям параметров, указанным в проекте лабораторного регламента.

После очистки воды отработанный порошок диатомита может быть регенерирован термообработкой, однако при этом происходит снижение величины адсорбции органических соединений на регенерированном порошке диатомита (для метиленового синего в 1,7 раз, 1 цикл регенерации). Для регенерации порошка адсорбента из диатомита может быть рассмотрено в перспективе использование методов окислительной деструкции.

Так как при повышении рН среды величина адсорбции катионных органических соединений возрастает, модифицирование поверхности диатомита раствором щелочи приводит к получению адсорбента с поверхностью, несущей отрицательный заряд, то есть специфического адсорбента для очистки жидких сред от катионных органических соединений.

Аналогично, при снижении рН среды величина адсорбции анионных органических соединений возрастает, модифицирование поверхности диатомита раствором кислоты приводит к получению адсорбента с поверхностью, несущей положительный заряд, то есть специфического адсорбента для очистки жидких сред от анионных органических соединений.

Разработаны способы получения порошковых адсорбентов для очистки воды от катионных и анионных органических соединений путем модифицирования поверхности порошка диатомита растворами щелочи или кислоты.

Обнаружено, что величины адсорбции соответствующих красителей из водных растворов на специфических порошковых адсорбентах из диатомита выше, чем на немодифицированном порошке диатомита (таблица 4).

Таблица 4 – Адсорбция красителей (3 г/л при 20 °С) на разработанных порошковых адсорбентах из диатомита, мг/г

Краситель	Порошковые адсорбенты		
	Неспецифический	Специфические	
		для катионов	для анионов
Эозин Н	1,0±0,1	-	14,8±0,5
Метиловый оранжевый	1,3±0,1	-	5,9±0,1
Метиленовый синий	44,4±1,5	54,8±1,5	-
Метиловый фиолетовый	43,5±1,5	61,0±4,7	-
Генцианвиолет	46,5±1,5	55,5±1,5	-

Разработанные порошковые адсорбенты из диатомита могут применяться в установках с патронным (картриджным) фильтром, применяемых в быту или после фильтров механической очистки воды на производстве для доочистки сточных вод или при подготовке питьевой воды.

В промышленных установках для адсорбционной очистки воды с использованием разработанных порошковых адсорбентов на основе диатомита могут применяться смесители и отстойники с добавлением флокулянтов и коагулянтов.

Промышленные воды индивидуального состава, содержащие хорошо растворимые в воде органические загрязнители, могут быть также очищены с использованием разработанных порошковых адсорбентов на основе диатомита, при этом такая адсорбционная очистка воды может потребовать индивидуальных инженерных решений.

Для использования диатомита в динамических процессах очистки важна проницаемость слоя адсорбента.

Повысить проницаемость слоя адсорбента возможно, если использовать диатомит в гранулированном виде. При гранулировании порошка должна сохраняться доступная к адсорбции поверхность за счет высокой пористости частиц диатомита, но, в то же время, должна увеличиваться его проницаемость за счет увеличения размера агрегатов (гранул).

Для получения гранулированного адсорбента из диатомита в лабораторных условиях был выбран интенсивный смеситель Eirich R02 – смеситель с большими сдвиговыми усилиями.

Отмечено, что гранулирование с помощью смесителя с большими сдвиговыми усилиями имеет несколько преимуществ по сравнению с другими грануляторами, таких, как небольшая длительность процесса, низкий расход связующего и равномерное распределение гранул по размерам.

Порошок диатомита содержит достаточное количество свободной кремнекислоты, которая может быть использована в качестве связующего при получении гранулированного адсорбента.

Так как гранулы, используемые для водоочистки и водоподготовки, должны быть достаточно прочными, для повышения прочности гранул из диатомита необходима их термообработка (рисунок 6).

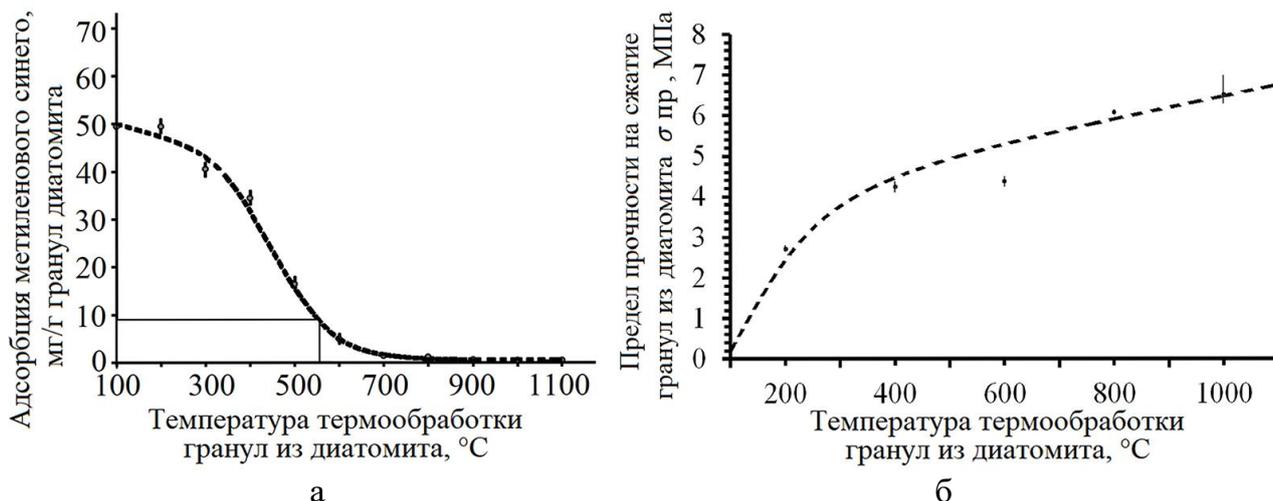


Рисунок 6 – Влияние температуры термообработки гранул: а) на величину адсорбции метиленового синего на гранулах из диатомита; б) на предел прочности гранул из диатомита

Обнаружено, что с увеличением температуры термообработки гранулированного адсорбента из диатомита величина адсорбции метиленового синего на гранулах из диатомита уменьшается ($r=-0,923\pm 0,003$; $p<0,001$; $N=22$) (рисунок 6а).

При повышении температуры термообработки гранул выше 500 °С происходит деструкция агломерированных частиц диатомита и их спекание за счет легкоплавких примесей, которое приводит к повышению прочности гранул: при увеличении температуры обработки гранул предел прочности гранул на сжатие возрастает ($r=0,962\pm 0,003$, $p<0,001$, $N=15$) (рисунок 6б) изменение предела прочности на сжатие $\sigma_{пр}$, МПа, гранул от температуры термообработки t , °С, может быть выражено степенным уравнением ($s=0,384$, $R^2=0,937$) ($t\in[200;1000]$):

$$\sigma_{пр} = 0,173t^{0,522} \quad (7)$$

При термообработке гранул из диатомита при 550 °С можно достигнуть баланса значений их прочности, проницаемости слоя адсорбента и величины адсорбции полярных органических соединений на гранулах.

Для получения гранулированного адсорбента порошок диатомита влажностью 33-35 % гранулируют в лабораторном смесителе интенсивного действия и опудривают порошком диатомита влажностью не более 5 %, полученные гранулы размером до ~4 мм сушат при 150 °С, затем подвергают термообработке при 550 °С во вращающейся печи, охлаждают и классифицируют с помощью набора сит с получением основной фракции – 0,8-2,0 мм (выход ~ 50 %).

Гранулированный адсорбент может быть получен на одной технологической линии с порошковым адсорбентом, влажность которого для гранулирования должна быть увеличена до 33-35 %.

Изучены текстурные и адсорбционные характеристики гранулированного адсорбента из диатомита в сравнении с порошковым адсорбентом (рисунок 7, таблица 5).

Гранулированный адсорбент характеризуется более развитой транспортной пористостью по сравнению с порошковым адсорбентом.

Дифференциальные кривые распределения объемов пор по их диаметрам для порошкового и гранулированного адсорбента свидетельствуют о том, что в результате гранулирования диатомита происходит частичное закрытие микропор и мезопор малых диаметров (до 15 нм), в результате чего гранулированный адсорбент становится более крупнопористым, причем доли пор разных размеров практически одинаковые.

Несмотря на перераспределение пор по размерам, удельная поверхность гранул

составляет $28,62 \text{ м}^2/\text{г}$, что ненамного отличается от величины удельной поверхности порошка диатомита.

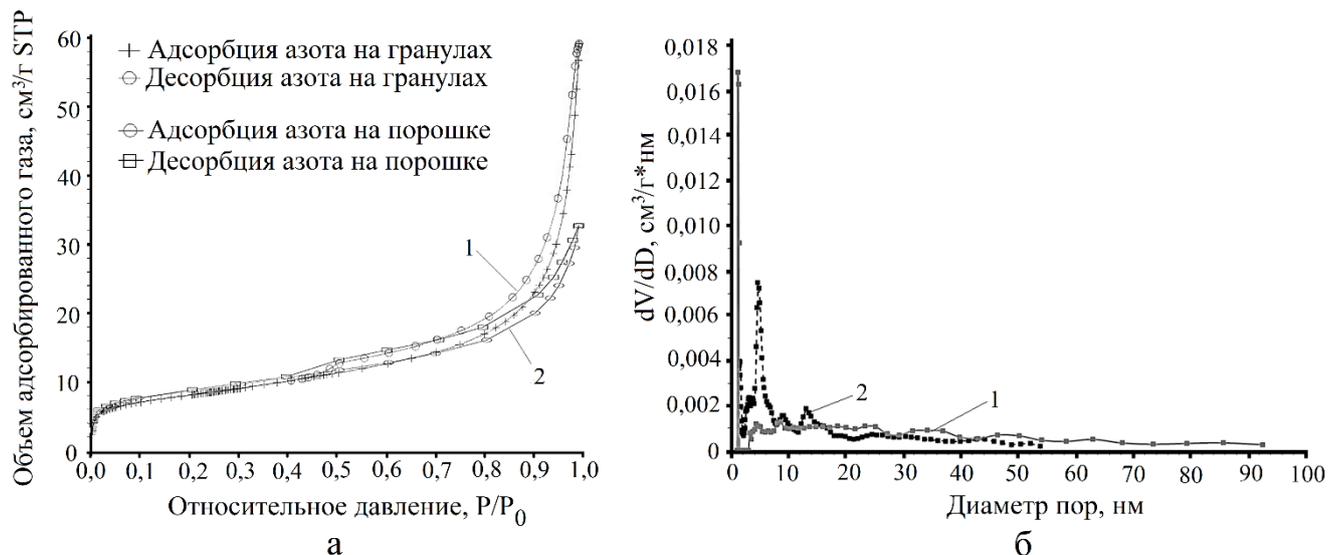


Рисунок 7 – Результаты исследования гранулированного и порошкового адсорбента из диатомита методом низкотемпературной адсорбции азота: а) изотермы адсорбции азота на гранулах (1) и порошке (2) из диатомита при $-196,15 \text{ °C}$; б) дифференциальные кривые распределения объемов пор по их диаметрам для гранул (1) и порошка (2) из диатомита

Таблица 5 – Текстурные и адсорбционные характеристики гранулированного адсорбента из диатомита

Показатель	Значения
Форма адсорбента	Гранулы
Суммарный объем пор V_{Σ} , см ³ /г	1,309
Объем сорбирующих пор V_S , см ³ /г	0,050
Объем микропор V_{mi} , см ³ /г	0,004
Объем мезопор V_{me} , см ³ /г	0,046
Средний диаметр микропор D_{mi} , нм	1,2
Средний диаметр мезопор D_{me} , нм	23,9
Удельная поверхность $S_{уд}$, м ² /г (БЭТ)	$28,62 \pm 0,07$
Характеристическая энергия E_0 , кДж/моль	13,82

Разработан проект лабораторного регламента получения гранулированного адсорбента на основе диатомита для очистки воды.

Получен и испытан лабораторный образец адсорбента, параметры которого соответствуют значениям, указанным в проекте регламента.

Полученное значение величины адсорбции метиленового для лабораторного образца гранулированного адсорбента на основе диатомита ($7,65 \text{ мг/г}$) ниже значения, предполагаемого по графику на рисунке ба (9 мг/г), однако такое значение компенсируется высоким значением проницаемости слоя гранулированного адсорбента. Полученный гранулированный адсорбент на основе диатомита имеет значительно более высокое значение проницаемости слоя ($1,59 \text{ Д}$) по сравнению с проницаемостью слоя карьерного диатомита ($0,053 \text{ мД}$).

Показано, что гранулированный адсорбент может быть регенерирован термообработкой, при этом происходит снижение величины адсорбции метиленового синего на гранулированном адсорбенте после регенерации в 1,9 раз, 1 цикл регенерации.

Для регенерации гранулированного адсорбента из диатомита может быть рассмотрено в перспективе использование методов окислительной деструкции.

Полученный гранулированный адсорбент фракцией 0,8-2,0 мм может применяться в очистке воды в качестве фильтрующей загрузки. Сравнивали параметры гранулированного адсорбента на основе диатомита с применяемыми в настоящее время фильтрующими загрузками: крошкой диатомитовой обожжённой, крошкой опоковой обожжённой, песчано-гравийным фильтром, гидроантрацитом А, цеолитом природным, был сделан вывод, что разработанный гранулированный адсорбент из диатомита по своим параметрам не уступает, а во многом и превосходит применяемые фильтрующие загрузки.

При разработке способа получения адсорбента для очистки подсолнечного масла учитывали, что при адсорбционной очистке подсолнечного масла происходит удаление жирорастворимых пигментов и фосфолипидов. Отбеливание масла производится не только для его осветления, но и с целью стабилизации его свойств.

При адсорбционной очистке подсолнечного масла с помощью адсорбента, полученного из диатомита, определяющее значение имеют строение молекул пигментов – хлорофилла *a*, β -каротина, а также фосфолипидов, и их способность проявлять анионные или катионные свойства при разных значениях рН. Такие реакции возможны благодаря взаимодействию полярных соединений (пигментов и фосфолипидов) с гидроксильной поверхностью полярного адсорбента (диатомита) в пограничном водном слое между поверхностью адсорбента и маслом.

Учитывая, что хлорофилл *a* является веществом с высокой электронной плотностью в хлориновом кольце, было выдвинуто предположение, что он будет сорбироваться преимущественно на кислотно-активированной поверхности диатомита.

Найдено, что с увеличением содержания кислотно-активированного диатомита в масле степень извлечения хлорофилла *a* из масла возрастает ($r=0,980\pm 0,020$, $p<0,001$, $N=26$). Установлено, что степень извлечения хлорофилла *a* из масла может быть увеличена до 90 и более % при добавлении к кислотно-активированному диатомиту 1 мас. % гидроксида алюминия, так как это приводит к увеличению положительного заряда поверхности адсорбента.

β -каротин, в отличие от хлорофилла *a*, имеет симметричную структуру молекулы, состоящую из двух остатков ретинола с сопряженной системой π -связей. Найдено, что с увеличением содержания кислотно-активированного диатомита в масле степень извлечения β -каротина из масла возрастает ($r=0,840\pm 0,070$, $p<0,001$, $N=14$). Установлено, что степень извлечения β -каротина зависит, в основном, от количества адсорбента.

Обнаружено, что при адсорбционной очистке подсолнечного масла с помощью адсорбента на основе диатомита хлорофилл *a* препятствует адсорбции фосфолипидов в кислой масляной среде, что может быть связано с конкуренцией хлорофилла *a* и фосфолипидов при захвате протонных центров на поверхности диатомита, обработанного кислотой. Для того, чтобы достигнуть максимальной эффективности использования отбеливающих земель на основе диатомита при рафинации подсолнечного масла, необходимо извлекать фосфолипиды из масла до стадии адсорбционной очистки, например, с помощью растворов фосфорной или лимонной кислоты.

Найдено, что наилучшей кислотой-модификатором поверхности диатомита при получении адсорбента для очистки подсолнечного масла является лимонная кислота, использование которой имеет значительные преимущества перед традиционно применяемыми техническими сортами неорганических кислот. За счет своей способности протонировать кремнезем диатомита и агрегировать его частицы лимонная кислота способствует более полной очистке масла от пигментов и фосфолипидов, увеличению

технологичности способа, увеличению безопасности пищевой продукции за счет применения в качестве активатора поверхности адсорбента разрешенной пищевой добавки – лимонной кислоты E330.

Для получения адсорбента для отбеливания подсолнечного масла на основе диатомита 100 вес. ч. порошка диатомита, 1 вес. ч. (в перерасчете на глинозем) глиноземсодержащего порошка, 3-6 вес. ч. 33-35 %-го раствора лимонной кислоты перемешивают в течение 10 минут при 800 об/мин в лабораторном интенсивном смесителе. Полученный адсорбент на основе диатомита для отбеливания подсолнечного масла подвергают вылеживанию, после чего получается готовый продукт – адсорбент для отбеливания подсолнечного масла на основе диатомита.

Разработан проект лабораторного регламента получения адсорбента на основе диатомита для отбеливания подсолнечного масла.

Получен и испытан лабораторный образец адсорбента, параметры которого соответствуют значениям, указанным в проекте регламента.

Сравнивали параметры разработанного адсорбента на основе диатомита для отбеливания подсолнечного масла в сравнении с применяемыми в настоящее время в РФ адсорбентами: Taiko Classik 1G (Малайзия), Galleon V2 Super (Индия), Tonsil Optimum 210 FF (Швейцария). Установлено, что разработанный адсорбент на основе диатомита для отбеливания подсолнечного масла не уступает, а во многом и превосходит применяемые импортные адсорбенты.

Получены лабораторные образцы адсорбента на основе диатомита для отбеливания подсолнечного масла: образец а) 1 ч. гидроксида алюминия, 3 ч. 33 %-го раствора лимонной кислоты; образец б) 1 ч. палыгорскитового порошка, 6 ч. 35 %-го раствора лимонной кислоты.

Были измерены концентрации пигментов и фосфолипидов в подсолнечном масле до и после адсорбционной очистки подсолнечного масла полученными образцами адсорбента ($C_{адс}$ 1 мас. %, $T_{суп}$ 90 °С, $t_{отб}$ 40 мин) (таблица 6).

Таблица 6 – Результаты измерения концентраций пигментов и фосфолипидов в подсолнечном масле до и после адсорбционной очистки подсолнечного масла

Параметр	Качественные показатели исходных масел	Адсорбент на основе диатомита для отбеливания подсолнечного масла	
		образец а	образец б
Массовая доля хлорофилла <i>a</i> , мг/кг	0,178±0,003	0,029±0,001	0,028±0,001
Степень извлечения хлорофилла <i>a</i> , %	-	83,9±0,4	84,5±0,1
Массовая доля β-каротина, мг/кг	0,276±0,004	0,067±0,003	0,071±0,001
Степень извлечения β – каротина, %	-	75,6±0,6	74,3±0,1
Массовая доля фосфолипидов, %	0,063±0,001	0,054±0,002	0,053±0,001
Степень извлечения фосфолипидов, %	-	14,8±2,3	15,6±0,1

Можно сделать вывод, что использование разработанного адсорбента для очистки подсолнечного масла позволяет в достаточной степени понизить концентрацию пигментов и в меньшей степени фосфолипидов в подсолнечном масле.

Шестая глава диссертации посвящена разработке промышленных технологий производства адсорбентов на основе диатомита для очистки различных жидких сред с применением разработанных физико-химических основ получения адсорбентов из диатомита.

В результате исследования химического и минералогического состава, текстуры и микроструктуры, физикохимии поверхности диатомита разработаны физико-химические основы получения адсорбентов из диатомита для очистки различных жидких сред.

Отмечено, что при выборе промышленных технологий измельчения, сушки и классификации диатомита необходимо сохранение первоначальной гидроксильной поверхности породы, так как активными центрами адсорбции являются реакционноспособные гидроксильные группы.

Также отмечено, что при измельчении необходимо стремиться к сохранению первоначального размера и формы частиц, однородности материала по гранулометрическому составу, приближения к рекомендуемым показателям по сферичности и округлости частиц, отсутствия перегрева или неравномерного нагрева частиц, забивания пор частиц пелитовым материалом, слипания и агрегирования частиц.

Проведено сравнение промышленных технологий измельчения, сушки и классификации диатомита с применением молотковой тангенциальной мельницы (ММТ) и сушильно-дробильного агрегата Atritor.

Показано, что в отличие от молотковой тангенциальной мельницы в сушильно-дробильном агрегате не происходит перегрева или неравномерного нагрева частиц, так как в сушильно-дробильном агрегате можно варьировать частоту вращения ротора, скорость подачи порошка и температуру теплоносителя на входе в сушильно-дробильный агрегат. При применении сушильно-дробильного агрегата Atritor достигается однородность материала по гранулометрическому составу, не происходит забивания пор частиц пелитовым материалом.

Кроме того, промышленная технология сушки и размола диатомита с применением сушильно-дробильного агрегата Atritor более компактна и более экологична, так как для сбора продукта и аспирации воздуха предусматривает только рукавный фильтр, тогда как при применении молотковой тангенциальной мельницы необходима дополнительная аспирация воздуха в рабочей зоне, где расположена система классификации, состоящая из группы циклонов и рукавного фильтра.

Для получения гранулированного адсорбента из диатомита для очистки различных жидких сред необходимо использовать такие методы гранулирования и последующей термической обработки, благодаря которым сохраняется или повышается поверхность диатомита, доступная для адсорбции полярных органических соединений достигается сферическая форма гранул; достигается баланс прочности, проницаемости слоя адсорбента и величины адсорбции полярных органических соединений на гранулах; не происходит слипания гранул; становится возможным возвращение нетоварных фракций гранул в производственный цикл.

При выборе метода гранулирования диатомита обосновано применение интенсивного смесителя Eirich для гранулирования порошка диатомита в промышленных технологиях производства, основанное на применении аналогичного смесителя с большими сдвиговыми усилиями в лабораторном способе получения гранулированного сорбента. Показано, что гранулированный адсорбент для очистки воды высокой плотности можно получить путем гранулирования диатомита с влажностью 33-35 % в интенсивном смесителе промышленного назначения. Для предотвращения слипания гранул производится их опудривание путем добавления в интенсивный смеситель тонкодисперсного диатомитового порошка. Отмечено, что диатомитовый порошок с размером частиц менее 100 мкм и влажностью менее 1,0 мас. %, предназначенный для опудривания, можно получать путем измельчения фракций размером менее 0,8 мм и более 2,0 мм, полученных после классификации гранул, таким образом сокращая потери сырья в технологическом процессе.

Показано, что для химического модифицирования диатомита наиболее целесообразно использование растворов кислот или щелочей в концентрации, позволяющей равномерно распределить кислоту или щелочь по всему объёму модифицируемой поверхности, создавая при этом необходимую влажность адсорбента, при которой сохраняется активность центров адсорбции на поверхности адсорбентов. Отмечено, что использование интенсивного смесителя для химического модифицирования порошка диатомита способствует равномерному перемешиванию смеси во всем ее объеме и модифицированию всей поверхности диатомита.

Разработаны проекты технологической документации на технологические процессы производства порошкового и гранулированного адсорбента на основе диатомита для очистки воды, адсорбента на основе диатомита для отбеливания подсолнечного масла.

Для осуществления производства адсорбентов на основе диатомита была разработана технологическая линия производства адсорбентов на основе диатомита (рисунок 8), которая предусматривает получение основных продуктов на основе диатомита: продукт А – порошок адсорбента на основе диатомита для очистки воды; продукт Б – порошок адсорбента на основе диатомита для очистки воды от катионных органических соединений; продукт В – порошок адсорбента на основе диатомита для очистки воды от анионных органических соединений; продукт Г – адсорбент на основе диатомита для отбеливания подсолнечного масла; продукт Д – гранулированный адсорбент на основе диатомита для очистки воды.

Разработан комплект конструкторской документации для технологической линии производства адсорбентов на основе диатомита, содержащий пояснительную записку, сборочный чертеж и спецификацию к технологической линии.

В приложениях приведены таблицы интерпретации ИК-спектров (литературные и экспериментальные данные), акты о внедрении.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Установлено на примере катионного красителя метиленового синего, что величина адсорбции полярных органических соединений на опал-кристобалитовых породах возрастает с увеличением содержания глинозема, суммарного содержания оксидов щелочных и щелочноземельных металлов, содержания глинистых минералов в породе. Обнаружена положительная корреляция между величиной водопоглощения природных минеральных сорбентов (песка, цеолитсодержащей породы, опоки, вермикулита, диатомита, бентонита) и величиной адсорбции метиленового синего ($r=0,760\pm 0,040$, $p<0,001$, $N=32$), между величиной водопоглощения сорбентов и содержанием в них глинозема ($r=0,650\pm 0,040$, $p<0,001$, $N=32$), между содержанием в них глинозема и величиной адсорбции метиленового синего на исследуемых сорбентах ($r=0,930\pm 0,010$, $p<0,001$, $N=32$). Высокая корреляция между содержанием глинозема в природных минеральных сорбентах и величиной адсорбции метиленового синего на исследуемых сорбентах соответствует ранее найденным закономерностям для опал-кристобалитовых пород. Полученные закономерности позволяют прогнозировать адсорбционные свойства минерального сырья, которое предполагается использовать для получения адсорбентов для очистки различных жидких сред.
2. Диатомит обладает однородностью по химическому и минералогическому составу, влажности, насыпной плотности, текстуре и микроструктуре в пределах одного месторождения, что является важным фактором его применения в качестве сырья для получения адсорбентов. При исследовании текстурных и адсорбционных

характеристик инзенского диатомита определено, что в объеме сорбирующих пор диатомита преобладают мезопоры. Измеренная величина удельной поверхности порошка инзенского диатомита составляет $30,34 \pm 0,30 \text{ м}^2/\text{г}$.

3. Активными центрами адсорбции на поверхности диатомита являются реакционноспособные гидроксильные группы, количество которых при термообработке уменьшается. Адсорбционная способность диатомита по отношению к полярным органическим соединениям определяется зарядом его поверхности. Точка нулевого заряда диатомита не совпадает с его изоэлектрической точкой ($\text{pH}_{\text{ИЭТ}} 1,78$) и зависит от концентрации фонового электролита (при изменении концентрации фонового электролита от 0 до 1М $\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$ инзенского диатомита уменьшается от $6,49 \pm 0,06$ до $5,50 \pm 0,42$ (для KCl). Заряд поверхности диатомита при изменении начального значения pH меняется: до точки нулевого заряда поверхностная плотность заряда диатомита имеет положительное значение, после точки нулевого заряда – отрицательное.
4. При модифицировании поверхности диатомита раствором кислоты увеличивается положительный заряд поверхности диатомита, а, следовательно, и величина адсорбции анионов органических соединений: с повышением поверхностной плотности заряда диатомита величина адсорбции анионных органических соединений на поверхности диатомита увеличивается (для эозина Н: $r=0,990 \pm 0,030$, $p < 0,001$, $N=9$, для метилового оранжевого: $r=0,650 \pm 0,030$, $0,02 < p < 0,05$, $N=12$). При модифицировании поверхности диатомита раствором щелочи, заряд поверхности диатомита отрицателен и адсорбция катионов органических соединений из растворов максимальна (для метиленового синего: при pH 9,18 – $49,0 \pm 3,3 \text{ мг/г}$, для метилового фиолетового 2В: при pH 14,0 – $261,0 \pm 9,0 \text{ мг/г}$, для генцианвиолета: при pH 11,0 – $67,5 \pm 1,5 \text{ мг/г}$).
5. Разработан способ получения порошкового адсорбента на основе диатомита для очистки воды и на его основе проект лабораторного регламента получения порошкового адсорбента на основе диатомита для очистки воды, получен лабораторный образец порошкового адсорбента на основе диатомита для очистки воды, параметры которого соответствуют значениям, указанным в разработанном проекте регламента.
6. Разработаны способы получения специфических порошковых адсорбентов для очистки воды от катионных и анионных органических соединений путем модифицирования поверхности порошка диатомита растворами щелочи или кислоты. На основе разработанных способов получения специфических порошковых адсорбентов для очистки воды от катионных и анионных органических соединений разработаны проекты лабораторных регламентов и получены лабораторные образцы специфических адсорбентов. Величины адсорбции соответствующих красителей из водных растворов на специфических порошковых адсорбентах из диатомита выше, чем на немодифицированном порошковом адсорбенте из диатомита.
7. Применение гранулированного адсорбента из диатомита для очистки воды позволяет увеличить проницаемость слоя адсорбента из диатомита от 0,053 мД (для порошка) до 1,59 Д (для гранул). В качестве связующего при получении гранулированного адсорбента может быть использована свободная кремнекислота, которая в достаточном количестве содержится в нативном диатомите. Гранулирование диатомита осуществляется методом окатывания в смесителе с большими сдвиговыми усилиями. Гранулированный адсорбент может быть получен на одной технологической линии с порошковым адсорбентом, влажность

которого для гранулирования должна быть увеличена до 33-35 %. Термообработка гранулированного адсорбента из диатомита при 550 °С позволяет достигнуть баланса значений прочности гранул, проницаемости слоя адсорбента и величины адсорбции полярных органических соединений на гранулах. Гранулированный адсорбент характеризуется более развитой транспортной пористостью по сравнению с порошковым адсорбентом. В результате гранулирования диатомита происходит частичное закрытие микропор и мезопор малых диаметров (до 15 нм), в результате чего гранулированный адсорбент становится более крупнопористым, причем доли пор разных размеров практически одинаковые. Несмотря на перераспределение пор по размерам, удельная поверхность гранул составляет $28,62 \pm 0,07$ м²/г, что не намного ниже величины удельной поверхности порошка диатомита.

8. Разработан способ получения гранулированного адсорбента на основе диатомита для очистки воды и на его основе проект лабораторного регламента получения гранулированного адсорбента на основе диатомита для очистки воды, получен лабораторный образец гранулированного адсорбента на основе диатомита для очистки воды, параметры которого соответствуют значениям, указанным в разработанном проекте регламента. Полученный гранулированный адсорбент из диатомита фракции 0,8-2,0 мм может применяться в очистке воды в качестве фильтрующей загрузки. Разработанный гранулированный адсорбент из диатомита по своим параметрам не уступает, а по некоторым параметрам превосходит применяемые фильтрующие загрузки.
9. При адсорбционной очистке подсолнечного масла от пигментов и фосфолипидов с увеличением содержания кислотно-активированного диатомита в масле степень извлечения хлорофилла *a*, β-каротина, фосфолипидов из масла возрастает, благодаря взаимодействию полярных соединений (пигментов и фосфолипидов) с полярной кислотно-активированной поверхностью диатомита в пограничном водном слое между поверхностью адсорбента и маслом. Степень извлечения хлорофилла *a* из масла может быть увеличена до 90 и более % при добавлении к кислотно-активированному диатомиту 1 мас. % гидроксида алюминия, так как это приводит к увеличению положительного заряда поверхности кислотно-активированного диатомита. Степень извлечения β-каротина, в основном, зависит от количества адсорбента. В присутствии хлорофилла *a* степень адсорбции фосфолипидов снижается, что может быть связано с конкуренцией хлорофилла *a* и фосфолипидов при захвате протонных центров на поверхности кислотно-активированного диатомита.
10. Показаны преимущества использования лимонной кислоты для кислотной активации диатомита при получении адсорбента для очистки подсолнечного масла: за счет своей способности протонировать кремнезем диатомита и агрегировать его частицы лимонная кислота способствует более полной очистке масла от пигментов и фосфолипидов, увеличению технологичности способа (улучшению отделяемости масла от адсорбента, возможности использования адсорбента в промышленных схемах адсорбционной очистки масла в процессах рафинации на маслоэкстракционных заводах), увеличению безопасности пищевой продукции за счет применения в качестве активатора поверхности адсорбента разрешенной пищевой добавки – лимонной кислоты E330.
11. Разработан способ получения адсорбента для отбеливания подсолнечного масла на основе диатомита и на его основе проект лабораторного регламента получения адсорбента, получен лабораторный образец адсорбента на основе диатомита для

отбеливания подсолнечного масла, параметры которого соответствуют значениям, указанным в разработанном проекте регламента. Разработанный адсорбент на основе диатомита для отбеливания подсолнечного масла не уступает, а во многом и превосходит применяемые адсорбенты.

12. Разработаны физико-химические основы получения адсорбентов из диатомита для очистки различных жидких сред с учетом его физико-химических, химико-минералогических, технологических особенностей как минерального сырья для получения адсорбентов. Установлены особенности применения методов измельчения, сушки, классификации диатомита с целью получения из него порошкового адсорбента для очистки воды. Установлены особенности применения методов химического модифицирования породы с целью получения специфических порошковых адсорбентов для очистки воды и подсолнечного масла. Установлены особенности применения методов гранулирования породы с целью получения гранулированного адсорбента из диатомита для очистки воды.
13. С учетом разработанных физико-химических основ получения адсорбентов из диатомита для очистки различных жидких сред разработаны проекты технологической документации на технологические процессы производства порошкового и гранулированного адсорбента на основе диатомита для очистки воды, адсорбента на основе диатомита для отбеливания подсолнечного масла.
14. Разработана технологическая линия производства адсорбентов на основе диатомита. Технологическая линия предусматривает получение основных продуктов на основе диатомита: продукт А – порошок адсорбента на основе диатомита для очистки воды; продукт Б – порошок адсорбента на основе диатомита для очистки воды от катионных органических соединений; продукт В – порошок адсорбента на основе диатомита для очистки воды от анионных органических соединений; продукт Г – адсорбент на основе диатомита для отбеливания подсолнечного масла; продукт Д – гранулированный адсорбент на основе диатомита для очистки воды. Разработан комплект конструкторской документации для технологической линии производства адсорбентов на основе диатомита, содержащий пояснительную записку, сборочный чертеж и спецификацию к технологической линии.
15. Разработанные физико-химические основы получения адсорбентов на основе диатомита для очистки различных жидких сред могут быть использованы как научный задел при разработке неспецифических и специфических адсорбентов на основе диатомита для очистки неполярных и полярных жидкостей. Результаты работы могут быть использованы при создании опытно-промышленного производства адсорбентов на основе диатомита.

СПИСОК НАУЧНЫХ ТРУДОВ, В КОТОРЫХ ИЗЛОЖЕНЫ ПОЛОЖЕНИЯ РАБОТЫ

Публикации в ведущих рецензируемых научных изданиях и в изданиях, приравненных к ним:

1. **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 (**WoS, CA, Scopus**).
2. **Убаськина Ю.А.**, Алехина М.Б. Изучение возможности использования опал-кристобалитовых пород с высоким содержанием глинистых минералов для тонкой очистки воды от хорошо растворимых органических соединений // Стекло и керамика. – 2022. – Т. 95. – №10. – С. 48-55 (**Scopus, CA, WoS**).

3. **Убаськина Ю.А.**, Алехина М.Б. Применение гранулометрии для экспресс-оценки эксплуатационных свойств кислотно-активированных осадочных пород // Стекло и керамика. – 2021. – №10. – С. 42-50 (**Scopus, CA, WoS**).
4. **Ubaskina, J.**, Ofitserov Y. Silicon in organic and bioorganic chemistry: the development of methods of synthesizing organic derivatives of silicon based on biogenic silica. In book: «Organosilicon Chemistry VI: From Molecules to Materials - Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008. – P. 595-600 (**Scopus**).
5. **Убаськина Ю.А.**, Алехина М.Б. Лабораторные способы получения эффективных адсорбентов на основе диатомита для очистки воды от примесей хорошо растворимых органических соединений // Бутлеровские сообщения. – 2020. – Т.64. – №10. – С.74-84
6. **Убаськина Ю.А.**, Фетюхина Е.Г., Адаев Т.В. Исследование возможности расширения минерально-сырьевой базы для получения адсорбентов на основе опал-кристобалитовых пород // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. – 2018. – № 2. – С.59-67
7. **Убаськина Ю.А.** Влияние структуры диатомита на его технологические свойства // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. – 2017. – № 11. – С. 123-127
8. **Убаськина Ю.А.**, Коростелева Ю.А. Исследование возможности практического применения диатомита для очистки сточных вод // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. – 2017. – № 7. – С. 92-96
9. **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 // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. – 2016. – № 1. – С. 128-132
10. **Убаськина Ю.А.**, Коростелева Ю.А. Адсорбция катионов и анионов органических соединений на поверхности диатомита // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. – 2016. – № 10. – С. 172-178
11. **Убаськина Ю.А.**, Фетюхина Е.Г., Коростелева Ю.А. Исследование адсорбционной способности диатомита // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. – 2016. – № 5. – С. 140-143
12. **Убаськина Ю.А.** Изучение компонентов воды в диатомите и их влияние на адсорбционные свойства породы // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. – 2014. – № 4. – С. 143-147

Патенты

13. **Патент № 2736294 РФ, МПК C02F 1/28, B01J 20/14, B01J 20/16, B09C 1/00, C09K 3/32, B01J 20/04.** Парагузов П.А., Шарова Н.В., **Убаськина Ю.А.**, Фетюхина Е.Г. Состав нейтрализующего компонента для обезвреживания нефтеотходов комбинированным сорбционно-реагентным способом. Заявка № 2020108328; заявл. 26.02.2020; опубл. 13.11.2020. Бюл. № 32. – 6 с.
14. **Патент № 2725730 РФ, МПК C11B 3/10.** Парагузов П.А., Шарова Н.В., **Убаськина Ю.А.** Способ получения адсорбента для очистки подсолнечного масла. Заявка № 2019124027; заявл. 23.07.2019; опубл. 03.07.2020. Бюл. № 19. – 5 с.

Прочие работы по теме диссертации:

15. **Убаськина Ю.А.**, Алехина М.Б. Применение ИК-спектроскопии для прогнозирования адсорбционных свойств опал-кристобалитовых пород //

Актуальные физикохимические проблемы адсорбции и синтеза нанопористых материалов: всероссийский симпозиум с международным участием, посвященный памяти чл.-корр. РАН В.А. Авраменко, Москва, 17-21 октября 2022 г.: сборник трудов симпозиума. – М.: ИФХЭ РАН, 2022. – С. 231-233

16. **Убаськина Ю.А.**, Алехина М.Б. Промышленные адсорбенты для очистки воды на основе опал-кристаллитовых пород // VI Всероссийский научный симпозиум «Физикохимия поверхностных явлений и адсорбции», Иваново-Суздаль, 1-3 июля 2022 г.: материалы конференции. – Иваново: ФГБОУ ВО Иван. гос. хим.-технол. ун-т, 2022. – С. 218-221
17. **Убаськина Ю.А.**, Алехина М.Б. Влияние способа обработки диатомита при получении сорбентов для водоподготовки на их физико-химические свойства // Физико-химические проблемы адсорбции, структуры и химии поверхности нанопористых материалов: всероссийская конференция с международным участием, Москва, 18-22 октября 2021 г. Сборник тезисов докладов. – М.: ИФХЭ РАН, 2021. – С.157-159
18. **Убаськина Ю.А.**, Алехина М.Б. Разработка лабораторного регламента получения порошка адсорбента на основе диатомита для очистки воды от анионных органических соединений // Материалы V Всероссийской научной конференции (с международным участием) «Актуальные проблемы теории и практики гетерогенных катализаторов и адсорбентов», Иваново, «Серебряный плёс», 30 июня - 2 июля 2021 г. – Иваново, 2021. – С. 168-171
19. **Убаськина Ю.А.**, Алехина М.Б. Электрические явления на поверхности диатомита // Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. Том XXXV, № 13 (248). – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2021. – С. 84-87
20. **Убаськина Ю.А.**, Алехина М.Б. Разработка способа получения адсорбента на основе диатомита для очистки воды от катионных органических соединений // Физико-химические проблемы адсорбции и технологии нанопористых материалов: всероссийский интернет-симпозиум с международным участием, Москва, 19 октября-15 ноября 2020 г. Материалы интернет-симпозиума. – М.: ИФХЭ РАН, 2020. – С. 186-188
21. **Убаськина Ю.А.**, Егоров А.С., Алехина М.Б. Подготовка и модифицирование диатомита// Химически модифицированные минералы и биополимеры в XXI веке CHEMOPOLYS 2020: материалы Всероссийского интернет-симпозиума с международным участием, посвященного 100-летию науки о полимерах и 90-летию Воронежского государственного лесотехнического университета, Воронеж, 1-3 декабря 2020 г. – Воронеж: ФГБОУ ВО «ВГЛТУ», 2020. – С. 56-62
22. **Убаськина Ю.А.**, Алехина М.Б. Разработка способа получения адсорбента на основе диатомита для очистки воды от катионных органических соединений // Innovations in life sciences: сборник материалов II международного симпозиума, Белгород, 19-20 мая 2020 г. – С. 314-315
23. **Убаськина Ю.А.**, Шарова Н.В., Парагузов П.А. Выбор природного минерального сорбента для очистки воды от катионов органических соединений // Новые материалы и перспективные технологии. Сборник материалов Пятого междисциплинарного научного форума с международным участием, Москва, 30 октября – 01 ноября 2019 г. – Москва: Президиум РАН, 2019. – С. 333-335
24. **Убаськина Ю.А.**, Алехина М.Б. Исследование адсорбции эозина Н на диатомите // Физико-химические проблемы адсорбции, структуры и химии поверхности нанопористых материалов: Всероссийский интернет-симпозиум с международным

- участием, Москва, 14-18 октября 2019 г. Материалы интернет-симпозиума. – М.: ИФХЭ РАН, 2019. – С. 171-173
25. **Убаськина Ю.А.** Сравнительный анализ природных сорбентов для тонкой очистки сточных вод // Материалы IV Всероссийского научного симпозиума (с международным участием) «Актуальные проблемы теории и практики гетерогенных катализаторов и адсорбентов», Иваново - Суздаль, 1-3 июля 2019 г. - С.170-172
 26. **Убаськина Ю.А.** Исследование способов повышения активности отбеливающих земель на основе диатомита для адсорбционной очистки подсолнечного масла // Технология и товароведение инновационных пищевых продуктов. – 2019. – № 5. – С.28-33
 27. **Убаськина Ю.А.**, Алехина М.Б. Адсорбция метиленового синего на инзенском диатомите // Четвертый междисциплинарный научный форум с международным участием «Новые материалы и перспективные технологии», Москва. 27-30 ноября 2018 г. Сборник материалов. Т. I. – М: ООО «Буки Веди», 2018. – С. 698-699
 28. Фетюхина, Е.Г., **Убаськина Ю.А.** Обзор перспектив применения диатомита // «Материалы с заданными свойствами на переходе к новому технологическому укладу: химические технологии»: сб. материалов I научно-технической конф. Москва, 07 июня 2018 г. – Москва: НИЦ «Курчатовский институт» - ИРЕА, 2018. – С.60
 29. **Убаськина Ю.А.** Исследование влияния компонентов кремнистого сырья на его адсорбционные свойства // XXI Всероссийская конференция молодых учёных-химиков (с международным участием): тезисы докладов, Нижний Новгород, 15-17 мая 2018 г. – Нижний Новгород: Изд-во ННГУ им. Н.И. Лобачевского, 2018. – С. 543
 30. **Убаськина Ю.А.** Адсорбция хлорофилла *a* и фосфолипидов на диатомите при рафинации подсолнечного масла // Новые технологии. – 2018. – № 3. – С.65-73
 31. **Убаськина Ю.А.** Особенности извлечения хлорофилла *a* из подсолнечного масла с помощью диатомита // Тезисы XI Международной школы-конференции молодых ученых по химии порфиринов и их аналогов (200 лет открытию хлорофилла), Иваново, 19 - 23 сентября 2017 г. – Иваново: ФГБОУ ВО «ИГХТУ», 2017. – С. 141-142
 32. **Убаськина Ю.А.**, Коростелева Ю.А. Отбеливание подсолнечного масла диатомитом, модифицированным лимонной кислотой // Технология и товароведение инновационных пищевых продуктов. – 2017. – № 3 (44). – С. 35-38
 33. **Убаськина Ю.А.**, Коростелева Ю.А. Адсорбция пигментов подсолнечного масла на поверхности диатомита // Новые технологии. – 2017. – № 1. – С. 63-69
 34. Бутина Е.А., Герасименко Е.О., Стрыженок А.А., Шабашева С.В., Никифоров Е.А., **Убаськина Ю.А.**, Барановская Т.Д. Применение отбеливающих земель на основе диатомита для отбелики растительных масел // Масла и жиры. – 2012. – № 2. – С. 17-19
 35. **Убаськина Ю.А.**, Петренко Е.В. Производство отбеливающих земель из диатомита: технологическая операция «Кальцинирование». Часть 1. Свойства диатомита при кальцинировании // Новые технологии. – 2012. – № 2. – С. 57-62
 36. **Убаськина Ю.А.**, Петренко Е.В. Производство отбеливающих земель из диатомита: технологическая операция «Кальцинирование». Часть 2. Модифицирующие добавки // Новые технологии. – 2012. – № 2. – С. 62-65
 37. Никифоров Е.А., Нестерова С.А., Рябов Г.К., Сенник Н.А., Фетюхина Е.Г., **Убаськина Ю.А.** От пилотной установки к производственной линии. I. Выбор

- конструкции слоевого холодильника / Депонированная рукопись. – № 395-В2011. – 30.08.2011. – 6 с.
38. Никифоров Е.А., Нестерова С.А., Рябов Г.К., Сенник Н.А., Фетюхина Е.Г., **Убаськина Ю.А.** От пилотной установки к производственной линии. I. Выбор конструкции грохота /Депонированная рукопись. – № 396-В2011. – 30.08.2011. – 4 с.
39. Никифоров Е.А., Нестерова С.А., Рябов Г.К., Сенник Н.А., Фетюхина Е.Г., **Убаськина Ю.А.** Диатомит как сырье для производства легких нанопористых наполнителей и заполнителей /Депонированная рукопись. – № 397-В2011. – 30.08.2011. – 6 с.
40. Офицеров Е.Н., Рябов Г.К., **Убаськина Ю.А.**, Климовский А.Б., Фетюхина Е.Г. Влияние опал-кристобалитовых пород на содержание растворимых форм кремнезема в природных водах // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. – 2011. – Т. 13. – № 4-2. – С. 558-563
41. **Убаськина Ю.А.** Исследование возможностей применения диатомита в нанотехнологиях // Материалы Всероссийской молодежной научно-технической Интернет-конференции «Новые материалы, наносистемы и нанотехнологии», Ульяновск, 12-14 мая 2010 г. – Ульяновск: УлГТУ, 2010. – 5 с.
42. Офицеров Е.Н., **Убаськина Ю.А.**, Фетюхина Е.Г., Крончева О.А. К проблеме комплексного применения торфа, диатомита и глин для улучшения свойств песчаных и деградированных почв // Торф в решении проблем энергетики, сельского хозяйства и экологии: материалы межд. конф., Минск, 29 мая-2 июня 2006 г. / под ред. Бамбалова Н.Н. – Минск: Тонпик, 2006. – С. 135-136
43. Офицеров Е.Н., Фетюхина Е.Г., **Убаськина Ю.А.** Преимущества совместного использования торфа и диатомита с точки зрения их физико-химических свойств // Торф в решении проблем энергетики, сельского хозяйства и экологии: материалы межд. конф., Минск, 29 мая-2 июня 2006 г. / под ред. Бамбалова Н.Н. – Минск: Тонпик, 2006. – С. 137-138
44. **Убаськина Ю.А.**, Офицеров Е.Н., Фетюхина Е.Г. Диатомит как источник кремнезема для химической промышленности // Ресурсы. Технологии. Экономика. – 2005. – №12. – С. 10-13