

**Федеральное государственное бюджетное учреждение «Институт химических реактивов и  
особо чистых химических веществ Национального исследовательского центра  
«Курчатовский институт»**

*На правах рукописи*

**УБАСЬКИНА ЮЛИЯ АЛЕКСАНДРОВНА**

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

Специальность 2.6.7. Технология неорганических веществ

Диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук

Научный консультант:

доктор химических наук, профессор

Алехина Марина Борисовна

Москва – 2023

## Содержание

Введение.....	4
Глава 1. Изучение степени разработанности физико-химических основ получения адсорбентов из диатомита для очистки различных жидких сред и обзор известных промышленных технологий производства адсорбентов на основе диатомита (литературный обзор).....	14
1.1 Требования, предъявляемые к адсорбентам, применяемым для очистки различных жидких сред.....	14
1.2 Особенности физико-химических свойств гетерофазной системы «очищаемая жидкая среда – примесь (-и) – адсорбент».....	16
1.3 Специфика применения различных типов адсорбентов для очистки жидкостей.....	24
1.4 Обзор исследований, посвященных подготовке и применению диатомита в качестве адсорбента и фильтровального порошка при очистке различных жидких сред.....	37
1.5 Обзор известных промышленных технологий производства адсорбентов на основе диатомита для очистки различных жидких сред.....	55
Выводы по главе 1.....	75
Глава 2. Материалы и методы исследований.....	76
2.1 Материалы для проведения экспериментальных исследований.....	76
2.2 Методы проведения экспериментальных исследований.....	77
2.3 Обработка результатов экспериментов.....	95
Глава 3. Исследование состава и свойств опал-кристобалитового сырья для получения адсорбентов для очистки различных жидких сред (результаты и обсуждение).....	97
3.1 Анализ химического состава инзенского диатомита.....	97
3.2 Исследование влияния химического состава опал-кристобалитовых пород на их адсорбционные свойства.....	109
3.3 Особенности минералогического состава инзенского диатомита.....	119
3.4 Исследование влияния минералогического состава опал-кристобалитовых пород на их адсорбционные свойства.....	133
3.5 Определение колебаний влажности и насыпной плотности инзенского диатомита.....	139
3.6 Анализ микроструктуры и текстуры диатомита с точки зрения его адсорбционной способности.....	143
Выводы по главе 3.....	148
Глава 4. Исследование физикохимии поверхности диатомита и ее влияния на адсорбционную способность породы по отношению к хорошо растворимым органическим соединениям (результаты и обсуждение).....	150
4.1 Исследование природы адсорбционных центров на поверхности диатомита.....	150

4.2 Исследование влияния адсорбционных центров на поверхности инзенского диатомита на его адсорбционные свойства .....	163
4.3 Исследование электрических явлений на поверхности диатомита и их влияния на адсорбционную способность породы.....	169
Выводы по главе 4.....	188
Глава 5. Исследование особенностей применения диатомита для адсорбционной очистки различных жидких сред и разработка проектов лабораторных регламентов получения адсорбентов из диатомита (результаты и обсуждение).....	191
5.1 Введение.....	191
5.2 Особенности применения диатомита для адсорбционной очистки воды .....	191
5.3 Особенности применения диатомита для адсорбционной очистки масла .....	200
5.4 Разработка проектов лабораторных регламентов получения адсорбентов из диатомита ....	227
Выводы по главе 5.....	247
Глава 6. Разработка промышленных технологий производства адсорбентов на основе диатомита для очистки различных жидких сред с применением разработанных физико-химических основ получения адсорбентов из диатомита (результаты и обсуждение).....	250
6.1 Применение разработанных физико-химических основ получения адсорбентов из диатомита для очистки различных жидких сред при создании промышленных технологий производства.....	250
6.2 Разработка промышленных технологий производства адсорбентов на основе диатомита..	286
6.3 Разработка технологической линии производства адсорбентов на основе диатомита.....	295
Выводы по главе 6.....	295
Заключение .....	297
Список литературы .....	301
ПРИЛОЖЕНИЕ А .....	341
ПРИЛОЖЕНИЕ Б.....	353

## Введение

**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+С<sub>1</sub> – 312926 тыс. м<sup>3</sup>, кат. С<sub>2</sub> - 162063 тыс. м<sup>3</sup>; забалансовыми - 20598 тыс. м<sup>3</sup>. 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 м<sup>3</sup>.

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 прокаливания 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 ГГП «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 pH 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 pH 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 °C 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  $\beta$ -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  $\beta$ -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 кислотнo-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 (см. Приложение Б).

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.

Глава 1. Изучение степени разработанности физико-химических основ получения адсорбентов из диатомита для очистки различных жидких сред и обзор известных промышленных технологий производства адсорбентов на основе диатомита (литературный обзор)

1.1 Требования, предъявляемые к адсорбентам, применяемым для очистки различных жидких сред

Общие требования, предъявляемые к сорбентам, применяемым для очистки жидких сред, перечислены в работе [1]: сорбент должен быть устойчив по отношению к среде, в которой он будет использован, обладать максимальной способностью к сорбции загрязняющего среду вещества и достаточной механической прочностью, быть доступным, широко распространенным и относительно дешевым материалом. Авторы работы [2] считают, что сорбенты должны рассматриваться не только как доступные и дешевые материалы, способные эффективно связывать и нейтрализовывать различные загрязнители, но и как экологически чистые, не загрязняющие окружающую среду материалы.

По мнению авторов работы [3], выбор сорбента в немалой степени определяется природой микрокомпонента – формой (формами) существования этого компонента в растворе, размером и зарядом иона или молекулы, способностью к взаимодействию с поверхностью сорбента.

Специальные требования к сорбентам обусловлены их назначением. В работе [4] отмечено, что применяемый для водоочистки сорбент должен быть нетоксичным, не должен содержать патогенные микроорганизмы, вещества, обладающие общетоксичным, канцерогенным или мутагенным действием. На адсорбенты, применяемые при водоподготовке и водоочистке, распространяется стандарт [5]. Похожие ограничения распространяются на сорбенты и фильтровальные неорганические материалы, предназначенные для адсорбционной очистки жидких пищевых сред. В стандарте [6] прописаны предельно допустимые количества химических веществ, выделяющихся из материалов, контактирующих с пищевыми продуктами. Приведены требования к кизельгурам (диатомитам) и перлитам (горным породам вулканического происхождения) (таблица 1).

Таблица 1 – Гигиенические показатели и нормативы веществ, выделяющихся из фильтровальных неорганических материалов, контактирующих с продуктами питания (по стандарту [6])

Наименование материала	Контролируемые показатели	ДКМ*, мг/л	ПДК <sub>в</sub> хим. в-в в питьевой воде, мг/л**	Класс опасности
Кизельгуры	Кремний (Si)	-	10,000	2
	Алюминий (Al)	0,500	-	2
	Железо (Fe)	0,300	-	-

Продолжение таблицы 1

Наименование материала	Контролируемые показатели	ДКМ*, мг/л	ПДК <sub>в</sub> хим. в-в в питьевой воде, мг/л**	Класс опасности
	Титан (Ti)	0,100	-	3
Перлиты	Кремний (Si)	-	10,000	2
	Алюминий (Al)	0,500	-	2
	Железо (Fe)	0,300	-	-
	Свинец (Pb)	0,030	-	2
	Хром (Cr <sup>3+</sup> )	Суммарно	-	3
	Хром (Cr <sup>6+</sup> )		0,100	3
	Мышьяк (As)	0,050	-	2
	Кадмий (Cd)	0,001	-	2
	Марганец (Mn)	0,100	-	3
	Титан (Ti)	0,100	-	3

\* ДКМ (мг/л) - допустимые количества миграции химических веществ, основной критерий оценки безопасности материала.

\*\* ПДК<sub>в</sub> хим. в-в в питьевой воде, мг/л - предельно допустимые концентрации химических веществ в питьевой воде, используют при отсутствии ДКМ.

Кроме перечисленных специальных требований, общих для многих адсорбентов, предназначенных для очистки жидкостей, существуют требования, обусловленные особенностями очищаемых жидкостей. Например, при адсорбционной очистке подсолнечного масла рассматривают параметры, связанные с возможным влиянием адсорбента на качество очищаемого продукта. Это, прежде всего, параметры, связанные со структурными изменениями триглицеридов жирных кислот, которые под воздействием поверхностно-активных адсорбентов могут подвергаться изомеризации, димеризации, полимеризации, окислению, гидролизу и т.д., как это отмечено авторами в работе [7]. К ним относятся перекисное число (условная величина, выражаемая количеством йода в процентах, эквивалентным йодистоводородной кислоте, прореагировавшей в стандартных условиях с перекисной или гидроперекисной группами растительного масла [8], не более 10,0 мэкв активного кислорода/кг [9]), анизидиновое число (условная величина, характеризующая содержание в растительных маслах альдегидов (в основном, ненасыщенных [10]), не более 3,0 в рафинированном дезодорированном масле сортов Премиум и Высший [11]) и т.д.

Автор работы [12], обобщая данные работ [13, 14], приводит специальные требования к адсорбентам, предназначенным для очистки растительного масла: высокая адсорбционная емкость и активность (величина, характеризующая способность отбеливающих земель осветлять масло, то есть уменьшать его цветное число), развитая поверхность (пористость) и значительное количество активных центров, низкая маслосъемность (количество масла, в процентах, удерживаемое адсорбентом), индифферентность по отношению к триглицеридам жирных кислот, способность легко отделяться от масел фильтрованием, отсутствие специфического

запаха и вкуса, способных повлиять на органолептические показатели масла, хорошая проницаемость слоя (позволяющая достичь высокой объемной скорости фильтрации). Проницаемость слоя – способность пропускать жидкость или газ при перепаде давления, является важной характеристикой фильтровальных материалов при очистке жидких сред в непрерывном режиме.

Таким образом, при разработке адсорбента, предназначенного для очистки жидких сред, необходимо учитывать предъявляемые к нему общие и специальные требования, обусловленные спецификой технологического процесса очистки, а также физико-химическими свойствами системы «очищаемая жидкая среда – примесь (-и) – адсорбент».

1.2 Особенности физико-химических свойств гетерофазной системы «очищаемая жидкая среда – примесь (-и) – адсорбент»

Как правило, жидкие очищаемые среды бывают полярные и неполярные. Вода, включающая в себя загрязнения стоков, является полярной жидкостью, а растительное масло, состоящее из триглицеридов жирных кислот, является неполярной жидкой средой.

Полярные жидкости, такие, как вода, чаще всего подвержены загрязнению полярными соединениями – солями, легкорастворимыми органическими соединениями. Если очистку воды от солей на твердом адсорбенте возможно осуществить с помощью ионного обмена, то очистка от легкорастворимых органических соединений, как правило, более сложный процесс.

Как отмечает автор работы [15], десятки миллионов тонн органических соединений, в том числе миллионы тонн ПАВ, ежегодно поступают в атмосферу и водоемы из многочисленных и разнообразных источников (в результате испарения, потерь и неполного сгорания химического органического топлива, из бытовых и промышленных стоков). В окружающей среде органические загрязнители подвергаются воздействию различных физико-химических и биологических агентов. Многие из них распадаются за сравнительно короткий срок с образованием промежуточных продуктов. В атмосфере химические соединения подвергаются фотохимическому окислению и разложению, в почве – разложению почвенными микроорганизмами, усвоению и метаболическому разложению в растениях и затем в организме животных и людей, в воде – поглощению и метаболическому разложению гидробионтами, фотохимическому окислению и гидролизу. При этом, как отмечает автор работы [15], происходит истощение химических и биологических агентов среды (например, истощение запаса кислорода в водоемах, истощение и деградация почв и т.д.). В ряде случаев промежуточные продукты разложения органических соединений оказываются более токсичными загрязнителями, чем исходные вещества, в результате чего происходит вторичное загрязнение окружающей среды. Как отмечает автор работы [16], если в последующем восстановление кислорода недостаточно, водоем постепенно утрачивает способность к самоочищению и в нем

вместо окислительных процессов начинают идти восстановительные процессы. Таким образом, водоем перестает быть «живым» и превращается в открытую сточную канаву.

Автор работы [15] указывает на то, что даже если в водоемы попадают биологически нестойкие соединения, безопасность их ограничена предположением, что продукты разложения этих соединений безвредны.

Особую опасность представляют, по мнению автора работы [15] биологически стойкие соединения, так как они способны накапливаться в водоемах и оказывать токсическое, канцерогенное, мутагенное, тератогенное, аллергенное и другие виды воздействий на живые организмы.

Это связано, прежде всего, с тем, что на водоочистных сооружениях, как правило, не предусмотрена стадия тонкой очистки, так как она является неэкономичной и лимитирует работу всей водоочистительной системы по времени. Кроме того, очистка сточных вод от легкорастворимых органических соединений не предусмотрена вследствие отсутствия специального аналитического оборудования в специализированных лабораториях при водоочистных сооружениях, позволяющего определять в воде весь спектр присутствующих в ней органических соединений.

Тем более, что, как отмечает автор работы [15], в водной среде может быть растворено большое количество разнообразных органических соединений, таких, как хлорорганические и фосфорорганические соединения, ароматические гетероциклические и алифатические амины, 1,2-бензопрен, ароматические углеводороды, в том числе бензол, фенол, алкилирующие и ацилирующие реагенты, производные карбаматов, азокрасители, гидразины, нитрофураны, циклические эфиры, азиды и антрахиноны и сотни других. Как указывает автор работы [16], даже после девятикратной рециркуляции воды вплоть до полного обезвреживания и регенерации, в воде остаются следы редких металлов, остатки нерасщеплённых детергентов, пестицидов, гормонов и прочих биологически активных веществ. Оказывая длительное хроническое воздействие на организм человека, эти вещества могут вызвать ряд серьезных заболеваний.

Наиболее сильно загрязнены стоки химических, коксохимических, горно-обогатительных, целлюлозно-бумажных комбинатов, текстильных и фармацевтических фабрик, а также бытовые стоки и стоки предприятий, применяющих синтетические моющие средства для мойки оборудования. В составы применяемых ими средств входят, как правило, легкорастворимые биологически и химически стойкие органические соединения. Данные соединения могут быть полярными и неполярными, хорошо растворимыми (в 100 г воды растворимо более 1 г вещества при 21 °С), малорастворимыми (в 100 г воды менее 1 г вещества при 21 °С), практически нерастворимыми (в 100 г воды менее 0,01 г вещества при 21 °С), и при этом корреляция между растворимостью и токсичностью вещества может отсутствовать.

Например, несмотря на низкую растворимость неполярного бензола в полярном растворителе – воде (820 мг/л при 22 °С [17]), его ПДК в воде составляет всего 0,001 мг/л [18].

Авторы работы [19] указывают на то, что ежегодно в мире производится и используется более  $7 \cdot 10^5$  тонн синтетических красителей, 10-15 мас. % которых теряется со сточными водами. Красители содержатся в сточных водах текстильной, бумажной, кожевенной, пищевой и химической промышленности [20].

При этом, помимо красителей, интенсивно используются различные фиксаторы окраски. Многие красители могут содержать тяжелые металлы (например, хром и медь). Сброс большого количества красителей в водные ресурсы в сочетании с другими органическими веществами, отбеливателями и солями может повлиять на физические и химические свойства пресной воды. В дополнение к тому, что они окрашивают воду, некоторые из этих красителей могут разлагаться с образованием канцерогенов и токсичных продуктов [21]. По мнению авторов работы [19], наибольшую проблему составляют реактивные красители, которые содержат одну или несколько функциональных групп, способных образовывать прочные связи с гидроксильными группами целлюлозы [22]. Авторы работы [19] считают, что вследствие этого реактивные красители трудно биodeградируют. Они плохо адсорбируются, так как хорошо растворимы в воде, в результате чего попадают в окружающую среду. В связи с этим, авторы работы [19] указывают на необходимость нахождения дешевых адсорбентов для удаления красителей из промышленных сточных вод.

Растительное масло, как было указано выше, является неполярной жидкой средой. Как отмечает автор работы [23], концентрация триглицеридов в масле составляет 93-98 мас. %. Вещества, попавшие в масло в процессе маслодобычи, называются сопутствующими [23]. Содержание сопутствующих веществ в сырых маслах непостоянно. Сопутствующие вещества растительных масел, отличные от триглицеридов, подразделяют на омыляемые и неомыляемые. К первым относят свободные жирные кислоты (содержание 1-2 мас. %), фосфолипиды (0,5-4 мас. %), стерины (0,3-1,3 мас. %), воски и воскообразные вещества (0,002-0,4 мас. %), пигменты (не более 0,16 мас. %), ко вторым – белки (0,1-1,5 мас. %), витамины (до 0,5 мас. %), углеводороды и т.д. [24].

Помимо сопутствующих веществ, как указывает на это автор работы [23], в процессе маслодобычи в масло попадают примеси. По своей природе они могут быть органическими (оболочки семян, части листьев и стеблей) и минеральными (земля, камни, песок). К примесям относятся также пестициды, бензин (в экстракционных маслах), мыло (в маслах, рафинированных щелочью), катализаторы (в гидрированных маслах).

Автор работы [23] отмечает, что сопутствующие вещества и примеси определяют органолептические свойства растительных масел. При этом одни сопутствующие вещества

повышают пищевую ценность растительных масел, другие ухудшают их качество и затрудняют технологическую переработку.

Несмотря на многообразие физико-химических свойств системы «очищаемая жидкая среда – примесь (-и)», существуют общие для всех систем принципы адсорбционной очистки жидкостей от загрязнителей, так как разделение в данном случае происходит благодаря процессу самопроизвольного перераспределения компонентов системы между поверхностным слоем твердого адсорбента и объемной фазой (жидкостью) [25]. Адсорбция происходит вследствие возникновения физических и химических взаимодействий между твердой и объемной фазами.

Тип осуществляемого взаимодействия между твердой и объемной фазами обусловлен физико-химическими свойствами жидкой среды и загрязнителя. Силы электростатической природы проявляются в тех случаях, когда фрагмент поверхности твердого тела и молекулы объемной фазы имеют локально сосредоточенные электрические заряды [26]. Дисперсионные силы обусловлены взаимодействием атомов и молекул друг с другом за счёт их дипольных моментов, собственных или взаимоиндуцированных. Мгновенное распределение заряда одного атома или молекулы, характеризуемое мгновенным дипольным моментом, индуцирует мгновенный дипольный момент в другом атоме или молекуле [27]. При сближении атомов или молекул ориентация микродиполей перестаёт быть независимой, и их появление и исчезновение в разных атомах и молекулах происходит в такт друг к другу. Синхронное появление и исчезновение микродиполей разных атомов и молекул сопровождается их притяжением [28]. В результате возникает взаимодействие этих моментов. Дисперсионное взаимодействие (притяжение) возникает между всеми атомами и молекулами. Автор работы [29] указывает на то, что неспецифическое дисперсионное притяжение, вызываемое флуктуациями электронной плотности во взаимодействующих системах, увеличивается с ростом поляризуемости партнеров. Если в молекуле адсорбата или (и) в адсорбенте имеются ионы, жесткие диполи, квадрупольные и т. д., неспецифическое взаимодействие может также включать комбинацию дисперсионного и электростатического индукционного или поляризационного притяжения. Относительный вклад в общее взаимодействие может быть больше или меньше в зависимости от электростатического индукционного взаимодействия и вкладов других видов взаимодействия [29].

Автор работы [25] отмечает, что значительно лучше адсорбция веществ протекает в трещинах и порах, когда проявляется преимущественно дисперсионное взаимодействие, так как вблизи адсорбированной молекулы находится большее число атомов твердого тела. Чем больше атомов содержит молекула адсорбата, тем с большей энергией она будет притягиваться к адсорбенту. Если же в адсорбционное взаимодействие значительный вклад вносят электростатические силы, то в щелях и порах положительные и отрицательные заряды компенсируют друг друга и наибольший потенциал оказывается на выступах, где и будет

преобладать адсорбция, особенно при образовании водородных связей (адсорбция воды, метанола и др.) [25].

Химическое взаимодействие при адсорбции, или хемосорбция, по мнению автора работы [30], возникает в результате химической реакции между адсорбатом и поверхностными атомами или группами атомов адсорбента, при которой молекула адсорбата отдает или получает от поверхности электрон (гомолитические реакции) или электронную пару (гетеролитические реакции), при этом во многих случаях диссоциируя на отдельные атомы или радикалы. В результате хемосорбированные молекулы обычно теряют свою индивидуальность и могут десорбироваться только в виде продуктов реакции, участвовать в изотопном обмене с атомами поверхности или другими хемосорбированными молекулами. Природа образующихся при хемосорбции связей в принципе та же, что и в объемных химических соединениях. Однако, сразу необходимо отметить, что состояние поверхностных атомов адсорбента отличается от их состояния в объеме твердого тела, а это может существенно влиять на особенности образующихся связей, распределение электронов во взаимодействующих атомах и т. д. Но в целом типичная хемосорбция – это химическое взаимодействие с образованием поверхностных химических соединений.

В работе [31] автор указывает на недостаточную степень разработанности общей теории адсорбции из раствора на твердом теле, так как ее создание осложняется не только особым характером поверхности твердых адсорбентов, но и тем, что при адсорбции из раствора происходит одновременная адсорбция растворенного вещества и растворителя, взаимодействие между которыми также необходимо учитывать.

Автор работы [29] отмечает, что в случае адсорбции из конденсированных бинарных растворов, даже разбавленных, увеличение адсорбции одного компонента всегда приводит к уменьшению адсорбции другого компонента. Если в системе «адсорбент – компонент 1 – компонент 2» нет взаимодействия адсорбента и компонентов, то компоненты распределены в системе равномерно. В реальной системе, один из компонентов, например, компонент 1, благодаря сильному межмолекулярному взаимодействию с адсорбентом, скапливается возле его поверхности в некотором избытке, вытесняя с поверхности компонент 2, межмолекулярные взаимодействия с адсорбентом которого слабее, чем у компонента 1. Надо также учесть, что, помимо межмолекулярных взаимодействий с адсорбентом и друг с другом на поверхности, компоненты могут взаимодействовать во всем объеме раствора. При этом, по мнению автора работы [29], межмолекулярное взаимодействие адсорбированных молекул с молекулами в объеме раствора значительно больше и направлено в противоположном направлении от межмолекулярного взаимодействия с адсорбентом.

В работе [32] авторы показывают, что с увеличением размеров молекулы органического соединения молекулы адсорбата предпочтительно размещаются в один (мономолекулярный) слой на поверхности адсорбента (особенно это было отмечено для неполярных адсорбентов – активных углей и полимеров), а с уменьшением размеров молекулы возможна полимолекулярная адсорбция.

Автор работы [31] приводит классификацию видов адсорбции – молекулярная (адсорбция неэлектролитов) и ионная (адсорбция электролитов). Согласно классификации, приведенной автором работы [31], различают три основных типа адсорбции электролитов: эквивалентная адсорбция, обменная адсорбция и специфическая (избирательная) адсорбция. При эквивалентной адсорбции оба иона электролита адсорбируются эквивалентно, при обменной адсорбции избирательное поглощение одного из ионов электролита, находящегося в растворе, сопровождается одновременным вытеснением другого иона того же знака с поверхности адсорбента. Адсорбция, при которой на твердом адсорбенте адсорбируются преимущественно только ионы одного типа, является избирательной [31].

Автор работы [29] указывает на то, что для повышения селективности адсорбции необходимо использовать сочетание различных видов межмолекулярных взаимодействий. Он приводит данные о видах межмолекулярных взаимодействий, возникающих в жидкой среде между растворённым веществом и адсорбентом, для частного случая применения разделения смесей с помощью адсорбции растворенных веществ на твердом адсорбенте – жидкостной хроматографии. Виды межмолекулярных взаимодействий между адсорбентом и растворенным веществом в жидкой среде приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Виды межмолекулярных взаимодействий между адсорбентом и растворенным веществом в жидкой среде (по [29])

№	Варианты	Неспецифические взаимодействия		Специфические взаимодействия			
		дисперсионное	электростатическое индукционное	электростатическое ориентационное	водородная связь	донорно-акцепторное с образованием комплексов с переносом заряда, координационная связь	кулоновское межионное
1	Неполярные молекулы – неполярный адсорбент	*					
2	Неполярные молекулы – полярный адсорбент	*	*				
3	Полярные молекулы – неполярный адсорбент	*	*				
4	Полярные молекулы – полярный адсорбент	*	*	*			

Продолжение таблицы 2

№	Варианты	Неспецифические взаимодействия		Специфические взаимодействия			
		дисперсионное	электростатическое индукционное	электростатическое ориентационное	водородная связь	донорно-акцепторное с образованием комплексов с переносом заряда, координационная связь	кулоновское межмолекулярное
5	Органическое основание на гидроксильных поверхностях	*	*	*	*		
6	Образование комплексов с переносом заряда между звеньями вещества и поверхностью адсорбента	*	*	*		*	
7	Органическое основание – адсорбент с гидроксильными поверхностями, образующие комплекс с переносом заряда между звеньями вещества и поверхностью адсорбента	*	*	*	*	*	
8	Органическое основание – адсорбент с гидроксильными поверхностями, проявляющие межмолекулярные взаимодействия	*	*	*	*		*

Автор работы [29] классифицирует растворенные вещества (адсорбтивы) и адсорбенты по склонности к образованию определенного вида взаимодействий. К группе А он относит вещества, состоящие из неполярных молекул, атомы которых связаны только  $\sigma$ -связями. Для них характерно только неспецифическое дисперсионное притяжение (в отсутствие химических реакций) с любыми другими молекулами или адсорбентами. К группе В автор работы [29] относит вещества, состоящие из полярных молекул, включающих фрагменты с неподелёнными электронными парами или  $\pi$ -связями. При этом полярные связи или функциональные группы должны быть расположены в периферических частях таких молекул, то есть быть доступными периферическим полярным группам других взаимодействующих с ними молекул. Молекулы группы В способны проявлять наряду с универсальным неспецифическим также и более специфическое направленное межмолекулярное взаимодействие. Специфическое взаимодействие осуществляется в случае, если на поверхности адсорбента есть положительный заряд (например, протон или другой электроноакцепторный центр). В связи с этим, как отмечает автор работы [29], становится возможным ряд специфических взаимодействий, связанных с уже

указанными особенностями распределения электронной плотности. Сюда относится, например, диполь-дипольное притяжение молекул кетонов или нитрилов. К группе С автор относит вещества, на периферических фрагментах молекул которых сосредоточен положительный заряд, как, например, на атоме металла в молекуле  $\text{LiCH}_3$ . Молекулы группы С взаимодействуют с молекулами группы А неспецифически, а с молекулами группы В и друг с другом — специфически [29]. В группу D автор работы [29] выделяет вещества, в функциональных группах которых электронная плотность сконцентрирована на одном из центров и понижена на другом. К ним относятся вода, спирты, первичные и вторичные амины [29]. Межмолекулярное взаимодействие молекул веществ группы D с молекулами веществ группы А остается неспецифическим (в основном это дисперсионное и отчасти индукционное притяжение). Межмолекулярное же взаимодействие молекул веществ группы D с молекулами групп В и С, а также друг с другом включает обычно значительный вклад специфического взаимодействия: диполь-дипольное, диполь-квадрупольное и другие электростатические ориентационные взаимодействия, а также водородную связь, другие взаимодействия донорно-акцепторного типа, а также координационную связь [29].

Соответственно, по такому же принципу автор работы [29] классифицирует адсорбенты. В работе [3] указано, что выбор сорбента в немалой степени определяется природой микрокомпонента – формой (формами) существования этого компонента в растворе, размером и зарядом иона или молекулы, способностью этой формы вступать в реакции с функциональными группами или, шире, – к взаимодействию с поверхностью сорбента.

К первому типу адсорбентов автор работы [29] относит неспецифические неполярные адсорбенты (насыщенные углеводороды – кристаллические, полимерные или нанесенные в виде плотных пленок на адсорбенты-носители, а также химически инертные поверхности атомных решеток, в частности, базисная грань графита). Межмолекулярное (не химическое) взаимодействие адсорбентов первого типа с веществами всех выделенных выше групп остается неспецифическим [29]. Ко второму типу автор работы [29] относит специфические адсорбенты с локализованными на поверхности положительными зарядами или другими электроноакцепторными центрами. Это, в частности, соли, у которых положительный заряд сосредоточен в выдвинутых на поверхность катионах малого радиуса, а отрицательный распределен в больших комплексных анионах, как в  $\text{BaSO}_4$  и алюмосиликатах. К этому типу относятся также адсорбенты, на поверхность которых выходят функциональные группы протонных кислот, например, гидроксильная поверхность кремнезема, а также адсорбенты с апротонными кислотными центрами. Если на таких адсорбентах молекулы группы А в отсутствие химических реакций адсорбируются неспецифически, то молекулы группы В и группы D адсорбируются специфически. Доля вклада специфических взаимодействий в общую

энергию адсорбции зависит от химического и геометрического строения молекулы и поверхности адсорбента и от температуры [29]. К третьему типу автор работы [29] относит специфические адсорбенты, несущие на поверхности отрицательные заряды: грани кристаллов, образованные преимущественно анионами, или поверхности пористых полимеров с выходящими наружу нитрильными, карбонильными или эпоксигруппами. Адсорбирующие поверхности третьего типа можно также получить, нанося на поверхность какого-либо адсорбента носители плотные монослои молекул вещества группы В, содержащие, например, нитрильные группы, или заменяя химическим путем функциональные группы на поверхности адсорбента второго типа (например, группы  $\text{OH}^-$  на поверхности кремнезема) на такие входящие в молекулы группы, как  $\equiv\text{N}$ ,  $\text{CN}^-$  или  $-\text{C}=\text{O}$  [29].

Таким образом, можно сделать вывод, что физико-химические свойства гетерофазной системы «очищаемая жидкая среда – примесь (-и) – адсорбент» определяются, главным образом, процессами, происходящими на границе фаз, и, следовательно, во многом зависят от строения и физико-химических свойств поверхности адсорбента, физико-химических свойств растворенных веществ (загрязнителей) и очищаемой жидкой среды.

### 1.3 Специфика применения различных типов адсорбентов для очистки жидкостей

Наиболее часто для отделения загрязнителей от очищаемой жидкой среды используют природные адсорбенты органического (углеродсодержащие сорбенты, торф, шунгит [33]) и неорганического (горные породы, чаще всего осадочного происхождения, содержащие кремнезем и/или алюмосиликаты) происхождения, а также природные (например, целлюлоза) и синтетические полимерные сорбенты (на основе стирола-дивинилбензола, метилметакрилата, полиуретанов и др.) [3], искусственный аморфный кремнезем [29].

Авторы работы [3] выделяют ионообменники органической и неорганической природы – катиониты и аниониты; комплексообразующие сорбенты, в том числе, хелатообразующие; гидрофобные сорбенты; редокс-сорбенты, действие которых основано на протекающих при сорбции реакциях окисления-восстановления; сорбенты, выступающие в роли участников реакций органического синтеза, например, diaзотирования и азосочетания. Среди органических сорбентов различают гетероцепные сорбенты, в которых «активные» атомы входят непосредственно в полимерную цепь; сорбенты с привитыми на «инертную» матрицу активными группировками; сорбенты с нековалентно иммобилизованными аналитическими реагентами. Это также может быть отнесено и к неорганическим сорбентам [3].

Наиболее часто для адсорбционной очистки жидкостей применяются углеродсодержащие сорбенты – активированный уголь, антрацит, графитированная сажа, углеродные молекулярные сита [3]. Они достаточно хорошо изучены [3, 34-37], дешевы, так как могут быть без особых затрат получены путем карбонизации и активации углей, торфа [35], древесины или термическим

разложением синтетических полимеров [3]. Пористость углеродсодержащих сорбентов, а, следовательно, и удельная поверхность, легко регулируется путем подбора исходного сырья и способа активации. Активные угли могут быть получены парогазовой или химической активацией [37].

Сорбенты на основе природного полимера – целлюлозы, имеют высокоразвитую сеть субмикрорекристаллических капилляров, а также микро- и макропор [3]. При проникновении молекул воды в структуру полимера происходит разрушение водородных связей между молекулами целлюлозы, что ведет к увеличению числа активных гидроксогрупп, способных к образованию водородной связи с кислород-, азот- и серосодержащими соединениями. Далее неполярные и полярные молекулы веществ постепенно вытесняют воду и заполняют все внутреннее пространство между цепями, таким образом, обеспечивая достаточно прочное закрепление соединений на поверхности целлюлозы [3]. В отличие от большинства синтетических полимеров целлюлоза обладает высокой проницаемостью слоя. Целлюлозу часто используют в качестве матрицы для получения большого числа сорбентов с привитыми группами и с нековалентно закрепленными реагентами [3].

Синтетические полимерные сорбенты характеризуются достаточно высокой физической и химической устойчивостью, термостойкостью, они относительно инертны и гидрофобны [3]. Их можно применять для сорбции и в статических, и в динамических условиях, регенерировать и использовать многократно. Кроме того, полимерные сорбенты обычно характеризуются высокой сорбционной емкостью по отношению к различным классам соединений. Это связано с развитой пространственной структурой полимеров и обусловленной этим большой удельной поверхностью. Наиболее распространены сорбенты на основе сополимеров стирола и дивинилбензола, однако известны и другие, например, полиметилметакрилатные.

Среди синтетических полимерных сорбентов для концентрирования микрокомпонентов чаще всего используют пористые полимерные сорбенты, комплексообразующие полимерные сорбенты, пенополиуретаны, а в последние годы и полимеры с молекулярными отпечатками.

Состав и структуру пористых полимерных сорбентов варьируют за счет изменения степени сшивки [3]. По этому параметру полимерные сорбенты для извлечения органических соединений авторы работы [3] делят на три группы. К первой группе относятся полимеры, которые имеют степень сшивки менее 25%. Увеличение поверхности таких сорбентов приводит к повышению эффективности извлечения веществ. При равной величине поверхности для извлечения гидрофильных веществ наиболее эффективен сорбент, обеспечивающий более сильные специфические взаимодействия. Ко второй группе относятся сорбенты с достаточно высокой степенью сшивки (30-70%), обычно на основе стирола и дивинилбензола. Более высокая степень сшивки обуславливает и более развитую микропористую структуру, что приводит к

увеличению эффективности извлечения органических веществ на этих сорбентах. Третья группа органических полимерных сорбентов – так называемые высокосшитые полимерные материалы на основе стирола и дивинилбензола, степень сшивки которых составляет 100 %. Эти сорбенты характеризуются высокой удельной поверхностью (более 1000 м<sup>2</sup>/г) и развитой микропористой структурой. Микропоры сверхсшитых полистиролов размером 1 нм обуславливают высокую эффективность взаимодействия со многими органическими веществами [3].

Выраженная селективность пористых полимерных сорбентов к некоторым классам органических соединений, их гидрофобность, легкость и полнота термической десорбции сконцентрированных примесей обусловили широкое использование данных сорбентов.

При введении в структуру полимерной матрицы комплексообразующих функциональных групп получают комплексообразующие полимерные сорбенты. Основными физико-химическими свойствами комплексообразующих сорбентов, определяющих их эффективность, являются селективность, сорбционная емкость, комплексообразующие, кислотно-основные и кинетические свойства. Теоретически величина сорбционной емкости сорбента должна быть эквивалентна содержанию комплексообразующих групп, однако на величину сорбционной емкости оказывают существенное влияние не только число привитых групп, но и их пространственное расположение, а также стерическая доступность электронодонорных атомов, входящих в их состав, пористость полимера, его набухаемость и другие факторы. Комплексообразование ионов металлов с активными группами сорбентов зависит также от условий сорбции: pH раствора, ионной силы, концентрации ионов металлов.

Основным достоинством комплексообразующих сорбентов, синтезированных путем ковалентной прививки органических реагентов, является их химическая и механическая устойчивость. К недостаткам можно отнести сложность и трудоемкость синтеза, невысокую обратимость процесса сорбции – десорбции и не очень хорошие кинетические характеристики [3].

Особенностью пенополиуретановых сорбентов является высокая эффективность сорбции в сочетании с универсальностью, химической и механической прочностью, устойчивостью к органическим растворителям. К достоинствам пенополиуретановых сорбентов можно отнести наличие мембранной структуры, обеспечивающей хорошие гидро- и аэродинамические свойства сорбентов и позволяющей концентрировать микрокомпоненты из больших проб воды. Эти сорбенты характеризуются относительной дешевизной и доступностью.

Авторы работы [3] выделяют четыре типа пенополиуретановых сорбентов: немодифицированные (для сорбции органических соединений), модифицированные ионами щелочных металлов и минеральными кислотами (для извлечения отрицательно заряженных частиц), модифицированные различными органическими реагентами за счет нековалентной

иммобилизации последних (для извлечения ионов металлов), сорбенты на основе пенополиуретанов с участием концевых толуидиновых групп (для хемосорбции органических соединений, способных химически взаимодействовать с концевыми толуидиновыми группами пенополиуретанов).

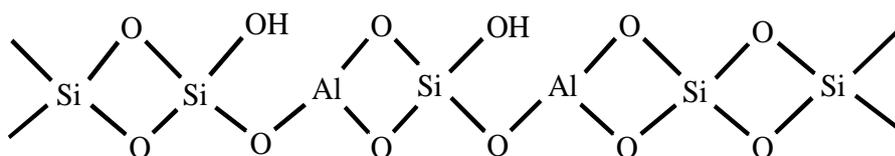
Полимеры с молекулярными отпечатками представляют новый класс полимерных сорбентов. Данные сорбенты обладают управляемой и высокой селективностью. Они отличаются высокой устойчивостью к химическим и физическим воздействиям: их можно хранить в течение нескольких лет без потери памяти сайтов молекулярного распознавания. Эти материалы отличает простота получения и относительно низкая стоимость [3].

Искусственный аморфный кремнезем является, по мнению автора работы [29], довольно широко применяемым сорбентом благодаря простоте получения, легкости модифицирования пористости, величин и химии поверхности. Поверхностные силанольные группы определяют специфичность адсорбции на кремнеземе, в частности? способность к образованию водородных связей [29]. Автор работы [29] отмечает, что молекулярная специфическая адсорбция, особенно с образованием водородных связей, и многие химические реакции с поверхностью кремнезёмов определяются концентрацией, расположением и доступностью для адсорбирующихся молекул поверхностных силанольных групп  $\equiv\text{Si-OH}$  и их соотношением с поверхностными силоксановыми группами  $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$ . Автор работы [38] считает, что гидроксильные группы поверхности кремнезема представляют собой кислотные центры, адсорбционная способность которых определяется степенью дегидратации кремнезема и тем, с какими центральными атомами (Si или Al) они связаны. Автор работы [39], ссылаясь на авторов работ [40, 41], сообщает, что кислотные центры могут быть представлены: поверхностными гидроксильными группами, обменным алюминием, обменным водородом, координационно-ненасыщенным алюминием (кислотные центры Льюиса), водородом воды, адсорбированной у льюисовских центров (кислотные центры Бренстеда).

В работе [3] отмечено, что при химическом модифицировании поверхности кремнезема, где в качестве матрицы используется диоксид кремния, а в качестве модификаторов – неорганические, органические или металлоорганические соединения, получается сорбционный материал с развитой поверхностью, разнообразием привитых групп, варьированием природы которых можно изменять характер взаимодействия сорбент – сорбат от полностью неспецифического до сильного электростатического взаимодействия, с избирательностью к определенному классу соединений и даже к отдельному веществу. Отмечено, что чем длиннее углеводородный радикал, тем выше гидрофобность сорбента и тем эффективнее извлечение неполярных органических соединений [3]. Среди других достоинств химически модифицированных кремнезёмов авторы работы [3] отмечают высокую скорость установления

сорбционного равновесия, механическую прочность и ненабухаемость частиц; легкость и полноту десорбции сорбированных компонентов небольшими объемами растворителей. Уменьшение длины алкильного радикала облегчает последующую десорбцию соединений [3]. Как отмечают авторы работы [3], механизм сорбции на кремнеземах с привитыми алкильными группами сложен, в основном, известны три вида взаимодействия: адсорбция сорбирующихся молекул на внешней поверхности привитого слоя, адсорбция молекул привитым слоем и взаимодействие сорбированных молекул с остаточными силанольными группами поверхности. Взаимодействие ионов с поверхностью химически модифицированного кремнезема, содержащего ионогенные и комплексообразующие группы, осуществляется главным образом по механизму ионного обмена и комплексообразования.

Автор работы [29] отмечает, что примеси алюминия или бора образуют на поверхности кремнезема электроноакцепторные центры типа кислоты Льюиса, что вызывает усиление взаимодействия с электронодонорными молекулами. В случае дегидратированного и частично дегидроксилированного кремнезема, содержащего примесные атомы алюминия, структуру поверхностных кислотных центров можно представить следующим образом:



Автор работы [29] указывает на то, что электроноакцепторные свойства координационно ненасыщенного алюминия по отношению к адсорбированным молекулам зависят от степени его участия в протонизации соседней, связанной с кремнием, гидроксильной группы, у которой усиливаются свойства кислоты Бренстеда. Кислотные свойства, проявляемые примесными центрами алюминия, существенно изменяются в зависимости от условий предварительной обработки кремнезема. Автор работы [29] изучил различие между теплотой адсорбции триэтиламина (органического основания) на чистом и содержащем примесь алюминия образцах кремнезема до и после вакуумной обработки при высоких температурах. Им было обнаружено, что на образце чистого кремнезема с ростом температуры прокаливания дифференциальная теплота адсорбции пара триэтиламина уменьшается. На образце кремнезема с примесными центрами координационно ненасыщенного алюминия, обработка в вакууме при возрастании температуры до 1100 °С привела к уменьшению дифференциальной теплоты адсорбции пара триэтиламина только в области больших концентраций, когда заполняется силоксановая часть поверхности. В области небольших концентраций значение дифференциальной теплоты адсорбции пара триэтиламина с ростом температуры прокаливания образца возросла. Автор работы [29] считает это следствием того, что молекулы триэтиламина химически взаимодействуют с обнажаемыми при термовакуумной обработке примесными центрами

координационно ненасыщенного алюминия, при этом образуются комплексы с переносом заряда.

Похожая картина наблюдается в пористых стеклах – аморфных кремнеземах, получаемых выщелачиванием натрийборосиликатных стекол. В них акцепторные центры образуют координационно ненасыщенные атомы бора. Обработка при высоких температурах приводит к миграции бора из объемов пористого стекла на поверхность. В результате, как отмечает автор работы [29], адсорбционные свойства таких пористых стекол определяются как силоксановыми и силанольными группами, так и ненасыщенными атомами бора и связанными с ними гидроксильными группами.

Кремнезем – это главный компонент почти всех земных горных пород. Из кремнезёма и силикатов состоит 87 мас. % литосферы. Авторы работы [33] отмечают, что природные сорбенты являются минеральным сырьем многоцелевого назначения: специфика их минерального состава и кристаллохимической структуры, а также характер пористости определяют широкий диапазон их использования в различных отраслях промышленности, сельском хозяйстве, в природоохранных и медико-экологических целях.

Природные алюмосиликаты являются наиболее распространёнными минералами, на их долю приходится до 50% массы земной коры. Слоистые или слоисто-ленточные алюмосиликаты – глины, относятся к полярным (ионным) адсорбентам. Как отмечает автор работы [29], ионные адсорбенты являются специфичными, но специфичность их невелика, так как они, как правило, содержат катионы и анионы равных размеров и зарядов. Вследствие индукционного специфического взаимодействия ионные адсорбенты поляризуют любые молекулы. При этом адсорбция полярных молекул усиливается, если ионный адсорбент содержит большой анион и небольшой обменный катион.

Среди природных ионных адсорбентов, как отмечает автор работы [29], наибольшее практическое значение имеют цеолиты – пористые каркасные алюмосиликаты, состоящие из чередующихся тетраэдров  $\text{SiO}_4^{4-}$  и  $\text{AlO}_4^{5-}$ , при этом алюминий-кислородные тетраэдры из-за несовпадения координационного числа и валентности центрального атома несут избыточный отрицательный заряд, рассредоточенный на связях Al-O [29]. Заряд каркасных анионов цеолита компенсируется обменными катионами.

Слоистые и слоисто-ленточные алюмосиликаты, кристаллы которых имеют достаточно строго выраженную трехмерную структуру, характеризуются высокой степенью дисперсности (размер частиц не более 10 мкм) [42, 43]. Как отмечают авторы работы [44], структура глинистых минералов образована сочленением двух типов слоев. Первый слой сформирован кремнекислородными тетраэдрами, а второй состоит из двух слоев плотно упакованных атомов кислорода и гидроксильных групп, между которыми расположены атомы алюминия, железа или

магния, вместе формирующих октаэдрическую сетку. Авторы работы [44] приводят данные о типах слоистых и слоисто-ленточных алюмосиликатов, классифицированных по способу сочленения и числу входящих в кристалл тетраэдрических и октаэдрических сеток. Первый тип – сочетание одной тетраэдрической и одной октаэдрической сетки (каолинит, диккит, накрит и галлуазит). Вторым типом – сочетание двух тетраэдрических сеток и одной октаэдрической между ними. Второй тип делится на несколько подгрупп. В первой подгруппе кристаллы электронейтральны и хорошо спаяны, пакеты связаны ван-дер-ваальсовым взаимодействием (тальк и пиррофиллит); во второй подгруппе часть ионов кремния в кристаллах талька или пиррофиллита заменена ионами алюминия, при этом пакеты имеют частично отрицательный заряд, компенсируемый в основном, катионами калия (слюды); к третьей подгруппе относятся монтмориллонит, в котором в октаэдрической сетке алюминий частично замещен на магний, и вермикулит, в котором в тетраэдрической сетке кремний частично замещен на алюминий [44]. Возникший избыточный отрицательный заряд компенсируется либо замещениями в пределах пакета, например, замещением двухвалентного иона трехвалентным, либо ионами щелочных и щелочноземельных металлов, расположенными в межслоевых промежутках. Третий тип алюмосиликатов, строение которых описано авторами работы [45], имеет четырехслойное строение, характеризующееся чередованием трехслойных пакетов типа талька и пиррофиллита (двух внешних тетраэдрических и одной внутренней магнезиально-алюминиевой октаэдрической сеток) с однослойными октаэдрическими сетками типа брусита или гиббсита. К ним относятся хлориты. Некоторые хлориты – преимущественно осадочного происхождения, особенно обогащенные  $Al_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$  и  $MgO$ , имеют каолинитоподобную кристаллическую решетку, также четырехслойную, но сложенную последовательно размещенными и одинаково ориентированными каолинитоподобными двухслойными пакетами [45].

Наиболее часто для адсорбционных процессов применяют минералы со структурой второго типа, так как они обладают достаточно небольшой удельной поверхностью в сухом состоянии, но способны набухать под действием воды, вследствие чего их удельная поверхность резко увеличивается. Как сообщают авторы работы [46], набухание различных глинистых минералов определяется природой и кристаллической структурой минералов, поверхностной плотностью обменных ионов, концентрацией, составом электролитов и т.д. В работах [42, 44, 46, 47] подробно описан механизм набухания глинистых минералов. Авторы работы [42] отмечают, что набухание монтмориллонита сильно зависит от концентрации и валентности потенциалопределяющих ионов.

Адсорбционная способность слоистых и слоисто-ленточных (глинистых) минералов может быть существенно увеличена за счет активации глин термическим, механическим, химическим методами, а также комбинированием данных методов. Химической активации глин,

в особенности бентонитовых (содержащих не менее 60 мас. % монтмориллонита), посвящено много работ, чаще всего активацию осуществляют с помощью кислот [48-51] и (или) натрийсодержащих реагентов [51-55], так как модифицированные природные алюмосиликаты являются дешевыми и доступными адсорбентами.

Также отличным сырьем для производства адсорбентов являются опал-кristобалитовые породы – диатомит, опока, трепел.

Диатомит является первичной осадочной опал-кristобалитовой породой, широко распространенной на территории суши, ранее представлявшей собой древние моря и озера. Формирование молодых диатомитов происходит и в настоящее время, на дне озер и морей, так как диатомовые водоросли являются важнейшей составляющей морского планктона и создают до четверти всего органического вещества планеты [56]. В целом на 35-75 млрд т ежегодной фотосинтетической продукции органического углерода приходится 80-161 млрд т аморфного кремнезёма в виде скорлупок диатомей [57]. Авторы работы [58] выделяют следующие типы диатомита:

1. Древние морские месторождения, массивные, содержащие или не содержащие глину и (или) другие примеси.
2. Месторождения, примыкающие к озерам и рекам, более недавние и, возможно, сформированные пресноводными диатомовыми водорослями, где встречаются и морские, и пресноводные панцири диатомей.
3. Месторождения, находящиеся в процессе формирования (болотные, озерные донные отложения). Такие месторождения содержат больше органического материала, чем первые два типа.

Опока и трепел являются вторичными плотными опал-кristобалитовыми породами, кремнезем которых представлен в основном мелкокристаллическим кварцем и халцедоном [59].

Опал-кristобалитовые породы активно используются в качестве эффективных фильтрующих и адсорбционных материалов для очистки различных жидких сред.

Их преимущество состоит в сочетании доступности, низкой стоимости, высокой пористости и высокой химической инертности материала, состоящего на 62,8-96,8 мас. % из кремнезема [59].

В РФ первое промышленное применение нашла вторичная опал-кristобалитовая порода – опока Зикеевского месторождения (с 1946 г.) [59]. Было установлено, что светлые разности опок имеют более высокую адсорбционную способность, а окремненные и песчаные разности – более низкую [60].

Зикеевскую, а также саратовскую опоки успешно применяли для очистки турбинного и солярового масла, нефтепродуктов [59], для регенерации отработанных автомобильных масел [61].

Было обнаружено, что эффективность применения опоки для очистки автомобильных масел увеличивается с ростом температуры очищаемого масла, причем оптимальной температурой является 100 °С [61].

Была обнаружена высокая активность опок поволжских месторождений при очистке отработанного трансформаторного масла, бензинов [59].

В настоящее время опоки активно применяются в качестве фильтрующей загрузки в установках водоочистки – сорбент ОДМ-2Ф (Артемовское месторождение опок, Свердловская область) и Сорбент АС (Сухоложское месторождение опок, Свердловская область).

Как отмечают авторы работы [62], данные сорбенты изготавливаются на основе природного минерального сырья без нанесения дополнительных автокаталитических напылений.

Природный сорбент добывают, дробят, активируют путем термической обработки при температуре около 1000 °С, а затем сортируют по фракциям и упаковывают.

В готовом виде сорбент представляет собой гранулированный материал светло-оранжевого цвета с содержанием основного компонента  $\text{SiO}_2$  до 84 мас. %,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  не более 3,2 мас. %;  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$  – 8 мас. %.

В отличие от опок, диатомит – тонкодисперсная рассыпчатая опал-кристобалитовая порода с большой водопоглощающей способностью (нативный диатомит может содержать до 65 мас. % влаги [58]), напоминающая по текстуре и структуре глину, поэтому ее всегда пробовали применять там же, где применяют глинистые материалы, в частности, для адсорбционной очистки жидкостей и в качестве фильтровального порошка.

Как отмечает автор работы [39], по характеру распределения пор в сорбентах диатомит является неоднороднопористым материалом, что делает его универсальным сырьем для изготовления адсорбционного и фильтровального материала, предназначенного для очистки жидких сред.

Авторы работы [63] считают, что свойства поверхности диатомита, такие, как гидрофильность/гидрофобность, растворимость, заряд поверхности, основность/кислотность, способность к ионному обмену и адсорбции в значительной степени определяются присутствием воды, которая частично структурно связана с диатомитом, образуя на его поверхности активные гидроксильные группы.

В таблице 3 собраны сведения о химическом составе диатомита различных месторождений.

Таблица 3 – Химический состав диатомита различных месторождений по данным работ [63-85], мас. %

№ п/п	Месторождение	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	Σ (CaO+K <sub>2</sub> O+Na <sub>2</sub> O+MgO)
1	Мальчевское месторождение, Ростовская область, Россия [75]	80,39	6,65	3,65	0,73	4,14
2	Ирбитское месторождение Свердловской области, Россия [76]	78,02	7,40	3,61	0,56	2,87
3	с. Вышкауцы Оргеевского района, Молдова [69]	78,43	1,72	1,68	-	18,17
4	Драговиштицкое месторождение, Болгария [71]	71,88	11,43	4,25	0,52	9,44
5	Колубарское месторождение, Сербия и Черногория [77]	82,58	11,08	2,52	0,60	3,22
6	Вешьевское месторождение, Македония [77]	94,14	3,03	1,57	-	1,26
7	Чан, провинция Чаннакале, Турция [78]	93,40	2,90	1,23	0,03	2,43
8	Каракасу, провинция Айдын, Эгейский район, Турция [78]	94,40	2,37	1,44	0,01	1,78
9	Район Ма Тха, Лампанг, Тайланд [66]	71,90	14,60	5,78	0,51	2,81
10	Долина Дай Лао в провинции Ламдонг, Вьетнам [68]	63,20	27,40	6,40	0,20	2,90
11	Провинция Чжэцзян, Китай [74]	67,3	15,4	7,07	1,36	5,02
12	Линьцзян, Китай [67]	91,71	4,05	1,94	0,18	2,11
13	Шэнчжоу, округ Шаосин, провинция Чжэцзян, Китай [79]	65,00	17,50	4,80	-	1,60
14	Месторождение Бучан, округ Хайкан, провинция Гуандун, Китай [63, 80]	90,78	6,29	1,54	0,76	0,62
15	Месторождение Юаньцзяван, Шэнчжоу, округ Шаосин, провинция Чжэцзян, Китай [63]	71,40	17,47	3,41	0,61	3,62
16	Ломпок, Калифорния, США [81]	93,26	3,87	1,13	0,10	1,63
17	Мэрилэнд, формация Кальверт, США [81]	84,71	8,71	2,79	0,75	3,05
18	Невада, США [81]	90,66	5,56	2,23	0,22	1,33
19	Айдахо, США [81]	94,35	1,91	0,46	0,07	3,20
20	Сойсамбу, Кения [81]	90,01	3,26	1,98	0,18	4,57
21	Ниигата, Япония [81]	89,94	6,07	1,67	0,23	2,09
22	Альбасете, Испания [81]	94,09	0,66	0,21	0,05	4,99
23	Халиско, Мексика [81]	94,76	3,33	0,73	0,17	1,02
24	Месторождение Сиг, Алжир [82, 83]	86,42-91,60	3,60-4,94	1,41-1,95	0,22-0,35	1,95-8,34
25	Витория-да-Конкиста, штат Баия, Бразилия [84]	88,00-90,00	8,50-9,50	0,54-0,72	-	-
26	Сеара-Мирин, штат Риу-Гранди-ду-Норти, Бразилия [85]	90,38	8,17	0,84	0,12	0,48

Продолжение таблицы 3

№ п/п	Месторождение	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	Σ (CaO+K <sub>2</sub> O+Na <sub>2</sub> O+MgO)
27	Аль-Азрак, Восточная Иордания [73]	72,00	11,42	5,81	-	8,69
28	Актюбинск, Казахстан [65]	80,23	10,38	3,09	0,62	4,09
29	Провинция Кютахья, Турция [70]	87,69	0,92	0,28	-	4,19
30	Анкара, Турция [64]	74,40	14,55	3,62	-	6,08
31	Бассейн Сарайкей провинции Денизли, Турция [72]	69,48	1,41	0,93	-	28,17
32	Тырказ, район Сарайкей провинции Денизли, Турция [78]	87,56	5,82	2,06	0,02	4,54

Анализ данных, приведенных в таблице 3, показывает, что содержание кремнезема в диатомите колеблется в диапазоне 63,20-94,76 мас. %, что обусловлено колебанием концентрации других оксидов (глинозема, оксида железа (III), оксида кальция). Содержание оксида алюминия изменяется в диапазоне 0,66-27,40 мас. %, это связано с возможным повышенным или пониженным содержанием глинистой фракции в породе. Содержание оксида железа (III) в диатомите (согласно данным, приведенным в таблице 3) колеблется в пределах 0,21-7,07 мас. %, содержание оксида титана – 0,01-0,76 мас. %. Суммарное содержание оксидов щелочных и щелочноземельных металлов колеблется от 0,48 до 28,17 мас. %. Такая большая вариабельность суммарного содержания оксидов щелочных и щелочноземельных металлов также связана с возможным повышенным или пониженным содержанием глинистой фракции в породе, а также с примесями кальцита в виде известняка или мела. Также встречается диатомит с повышенным содержанием песчано-алевритовой фракции. Например, диатомит Песковатско-Лопатинского участка Ростовской области содержит от 12 до 32 мас. % кристаллического кремнезема (кварцевого песка) при общем содержании кремнезема 63-72 мас. %, диатомит Эгейского района Турции – 13-15 мас. % кристаллического кремнезема (кварцевого песка) при общем содержании кремнезема 69-94 мас. %.

По данным отчета [86] за 2019 г., мировыми лидерами в области потребления диатомита и производства продукции на его основе (примерно 34 % от общего производства) являются США, за которыми следуют Дания и Китай (по 15 %), Турция (6 %), Корея (5 %), Перу (4 %) и Мексика (3%). Меньшие количества диатомита добывают еще в 23 странах, в том числе, в РФ – 1,7 %.

В США переработка диатомита началась в 1884 году в штате Мэриленд. Крупные месторождения возле города Ломпок, в Калифорнии, были открыты шесть лет спустя. К 1910 году Калифорния стала ведущим производителем продукции на основе диатомита (60 % всей добычи в США). Другие крупные месторождения расположены в Орегоне, Неваде, Вашингтоне и некоторых восточных прибрежных штатах [87].

В Европе месторождения самого высокого качества, сформированные пресноводными диатомовыми водорослями, расположены в Южной Франции, Западной Германии. Они разрабатываются и используются для производства фильтрующих материалов. Компании, разрабатывающие месторождения диатомита на датских островах Мор и Фур в северной Ютландии, являются ведущими мировыми производителями диатомитового порошка, характеризующегося относительно высоким содержанием глинистой фракции и меньшим содержанием кремнезема, чем типичный диатомит [87].

Как отмечают авторы работы [88], 99 % запасов трепелов, почти 90 % опок и около 80 % диатомитов, залегающих на территории России и СНГ, относятся к отложениям морских платформенных бассейнов, причем данный генетический тип за рубежом такого широкого распространения не имеет.

Известно успешное применение дроблённого кальцинированного при 1000 °С диатомита в процессах динамической адсорбции в качестве фильтрующей загрузки в промышленных технологиях тонкой очистки воды.

Засыпные фильтры, в которых применяется фильтрующая загрузка, используются при очистке воды на различных производствах. Работа засыпного фильтра состоит из следующих стадий: фильтрация (очистка воды путем прохождения через слой фильтрующей загрузки), обратная промывка (подача воды снизу-вверх через слой фильтрующей загрузки, что приводит к сбросу с загрузки загрязнений и примесей), промывка фильтрующей загрузки реагентами, прямая промывка (для удаления остатка загрязнений и уплотнения загрузочного слоя).

Согласно стандарту [5], наиболее важными параметрами для фильтрующей загрузки являются химическая стойкость в модельных растворах: прирост окисляемости не должен превышать 10 мг/л, прирост массовой концентрации кремниевой кислоты в пересчете на кремний также не должен превышать 10 мг/л, прирост сухого остатка не должен превышать 20 мг/л, прирост суммарной массовой концентрации алюминия и железа в пересчете на оксиды (III) не должен превышать 2 мг/л; механическая прочность: измельчаемость – не более 4 %, истираемость – не более 0,5 %, также регламентируется гигиеническая и радиационная безопасность водной вытяжки. Также важным показателем является насыпная плотность, это имеет значение для процесса обратной промывки.

В работе [89] приведено сравнение дроблённого кальцинированного при 1000 °С диатомита Инзенского месторождения (Ульяновская область) с размером частиц 0,8-2,0 мм и насыпной плотностью 670 кг/м<sup>3</sup> с керамзитовым гравием с насыпной плотностью 525 и 555 кг/м<sup>3</sup>. Отмечено, что дробленый кальцинированный при 1000 °С диатомит прочнее керамзитового гравия: измельчаемость сорбента из диатомита составляет 0,40 %, тогда как керамзитового гравия – 3,23 и 1,84 %, а истираемость – 0,20 %, тогда как керамзитового гравия – 1,0 и 0,93 %.

Также в работе [89] приведены данные о более высокой химической стойкости в модельных растворах сорбента из диатомита по сравнению с керамзитовым гравием: прирост окисляемости для сорбента из диатомита составляет 0,8 %, тогда как для керамзитового гравия – 1,6 %, прирост массовой концентрации кремниевой кислоты в пересчете на кремний для сорбента из диатомита составляет 2,48 %, тогда как для керамзитового гравия – 4,80 %.

В работе [90] на примере технологий водоочистки, применяемых в АО «Татэнерго», приведено сравнение дробленого кальцинированного при 1000 °С диатомита Инзенского месторождения (размер частиц 0,8-2,0 мм) с традиционно применяемыми в технологиях водоочистки активированным углем и антрацитом. Показано, что при использовании сорбента из диатомита и антрацита в качестве фильтрующей загрузки механических фильтров в технологиях водоподготовки тепловых электростанций (ТЭС) оба сорбента остаются химически стабильными, но сорбционная емкость антрацитового фильтра меньше. Также авторами работы [90] было установлено, что сорбент из диатомита в качестве фильтрующей загрузки задерживает больше взвешенных частиц, чем антрацит (2,97 г/л сорбента из диатомита по сравнению с 1,98 г/л антрацита). При этом отмечено, что измельчаемость антрацита значительно выше, чем у сорбента из диатомита (1,73 % против 0,05 %). Также было обнаружено, что сорбент из диатомита, используемый в качестве фильтрующей загрузки, задерживает больше нефтепродуктов, чем уголь БАУ-А (635,6 г/л сорбента из диатомита по сравнению с 446 г/л угля).

В работе [91] отмечено, что использование дробленого кальцинированного при 1000 °С диатомита Инзенского месторождения в качестве фильтровальной загрузки позволяет достичь необходимого качества воды при одновременном повышении линейной скорости фильтрации по сравнению с кварцевым песком на 15-20 %, увеличении грязеемкости в 3-8 раз, снижении расхода воды и электроэнергии на промывку на 20-25 %, а также увеличении продолжительности фильтроцикла в 3-8 раз.

Порошок диатомита применяют в качестве адсорбента при очистке подсолнечного масла на стадии винтеризации – фракционирования рафинированного масла путем охлаждения [92].

Диатомит используется для фильтрования сахарных сиропов, маргарина, фруктовых соков, пива, вина, виски, химикатов, антибиотиков, растворителей, для очистки воды [87]. В сахарной промышленности диатомит используют в качестве фильтровального порошка с 1876 года [58].

При этом необходимо отметить, что использование диатомита для получения на его основе материалов для адсорбционной очистки жидкостей ограничено из-за того, что механизм адсорбции на диатомите веществ, загрязняющих жидкие среды, до сих пор до конца не выяснен.

1.4 Обзор исследований, посвященных подготовке и применению диатомита в качестве адсорбента и фильтровального порошка при очистке различных жидких сред

Несмотря на то, что диатомит является практически чистым кремнеземом (в некоторых месторождениях содержание кремнезема может достигать 98%), серьезным препятствием для использования диатомита для очистки жидких сред является высокое содержание соединений железа.

Железо содержится в диатомите в виде минерала глауконита, пирита, тонких примесей оксидов железа (гематита, гётита), зерен эпидота, ферроалюмосиликатов, в химическом составе оно выражено через оксид железа (III).

Железо влияет на окрашивание диатомита при прокаливании (диатомит приобретает ярко-оранжевый цвет) и при варке стекла из диатомита (при смешивании с содой) (расплав диатомита – светло-зеленого цвета). Также железо в диатомите влияет на результаты адсорбции при очистке различных жидких сред, так как его соединения способны окрашивать жидкости, а при попадании в воду влиять на ее качество. Содержание железа в воде выше 1-2 мг/дм<sup>3</sup> значительно ухудшает органолептические свойства, придавая ей неприятный вяжущий вкус. Железо увеличивает показатели цветности и мутности воды. ПДК железа в воде составляет 0,3 мг/дм<sup>3</sup>, согласно стандарту [93]. В связи с этим, содержание оксида железа (III) в породе необходимо учитывать при производстве адсорбентов на основе диатомита, а также необходимо контролировать концентрацию соединений железа в очищенных жидких средах.

В литературе довольно широко описаны способы снижения содержания соединений железа в диатомите [64-66, 94-99]. В основном, это способы термохимической обработки реагентами, в результате которой получают бесцветные и (или) растворимые соединения железа. В качестве реагентов используют кислоты [64-66, 96, 97], хлор [94, 98]. Железо в виде ферромагнетиков из диатомита может быть выделено магнитной сепарацией [99]. Описан способ снижения содержания оксида железа (III), который характеризуется тем, что в дисперсию диатомита в воде вводят последовательно водный раствор оксида амина, а затем водный раствор полиакрилата щелочного металла с последующим выделением обогащенного диатомита [100].

Для перевода железа в нерастворимые соединения фильтровальные порошки на основе диатомита прокаливают в печи с флюсом. Известен способ удаления соединений железа из диатомита путем прокаливании породы с торфом в токе хлора [94].

Авторы работы [88] указывают на то, что добавление натриевых солей фосфорных кислот снижает содержание водорастворимых соединений в диатомите в 3 раза. Наиболее часто при прокаливании в качестве флюса используют галогениды или карбонаты щелочных металлов, при этом оптимальным температурным диапазоном для прокаливании диатомита, по мнению авторов патента [101], является 927-982 °С. Автор патента [102] обнаружил, что прокаливании с флюсом

(солями щелочных металлов) и измельчение, проведенные несколько раз, улучшают эксплуатационные характеристики диатомитового фильтра. Об этом также сообщают авторы работы [67], которые прокаливали диатомит с 7 мас. %  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . При этом получался фильтровальный порошок с высокой линейной скоростью фильтрации и степенью осветления фильтрата.

В работе [88] предложено для удаления соединений железа из диатомита в процессе сушки и обжига добавлять к породе 2-5 мас. % хлорида натрия. Помимо снижения содержания соединений железа в диатомите на 0,4-0,5 % повышаются его плотность, объемная масса и фильтрующая способность. Авторы работы [88] считают, что хлорид натрия при высоких температурах образует пары высокого давления, которые диффузионно распределяются по всей пористой массе диатомита, вступают в реакцию с кремнекислотой и в присутствии влаги образуют силикат натрия и соляную кислоту, которая взаимодействует с соединениями железа.

Также, по мнению авторов работы [88], добавка хлористого натрия при обжиге диатомита приводит к связыванию тонких глинистых минералов в единую систему – флокулу, и к образованию тонкой расплавленной пленки вокруг агрегатов обожженного диатомита. Это способствует выравниванию гранулометрического состава порошка, снижению удельной поверхности и повышению фильтрующей способности диатомита. Авторы патента [103] предлагают до начала прокаливания диатомита с флюсом отобрать из него рабочую фракцию с гранулометрическим составом 0,001-0,100 мм путем получения суспензии из карьерного диатомита с соотношением Т:Ж, равном 1:9, и разделения ее по времени оседания на три фракции – песчано-алевритовую (грубую), рабочую и тонкодисперсную глинистую (мелкую).

Автором работы [58] было обнаружено, что прокаливание диатомита с 4 мас. % карбоната бария или кальция, с 1 мас. % буры, хлорида натрия или кальцинированной соды приводит к повышению линейной скорости фильтрации на 45 %, а прокаливание диатомита с 2 мас. % флюорита или гидросульфата цинка – к повышению линейной скорости фильтрации на 60 %. Было предложено также смешивать диатомит с углем, что повышает фильтрационные качества порошка диатомита [104]. Авторы патента [105] предлагают понижать содержание соединений железа и алюминия в диатомите путем измельчения породы, диспергирования с пирофосфатом натрия, обезвоживания полученной суспензии и обжига. При этом содержание соединений алюминия может быть снижено до значений менее 1,5 мас. %, а соединений железа – до значений менее 0,2 мас. %. Авторам работы [65] удалось снизить содержание железа в актюбинском диатомите (Казахстан) с 3,90 до 0,92 мас. % путем обработки его в 0,5 М растворе  $\text{HCl}$  и прокаливания при 900 °С.

В работе [106] отмечено, что присутствие соединений железа в пиве, превышающее несколько микрограммов на грамм, может вызвать серьезное снижение стабильности или срока

годности пива. В патенте [107] описывается процесс получения диатомитового фильтра для фильтрации пива. Диатомит нагревают в водном растворе с 20 мас. % HCl и 1 мас. % HNO<sub>3</sub> в течение нескольких часов в автоклаве при температуре около 120 °С. Далее следуют этапы фильтрации, промывки от кислот и прессования. Однако в этом случае не удается снизить концентрацию растворимых в пиве соединений железа до требуемого минимума. В патенте [108] раскрыт способ снижения содержания растворимого железа в диатомитовом фильтре с ~ 3 мас. % до менее чем 0,02 мас. %, причем в одном примере сообщается о снижении до 0,005 мас. %. Для этого диатомит прокаливают с флюсом с последующим контактированием с кислотой, нагреванием и перемешиванием от 15 мин до нескольких часов, фильтрацией, промывкой, сушкой и иногда измельчением. При этом используется 6-кратный избыток кислоты. В патенте [109] описан способ получения фильтрующего средства из диатомита, содержащего менее чем 0,03 мас. % водорастворимых соединений. Способ включает обработку измельченного диатомита концентрированной минеральной кислотой, например, серной, промывание водой, сушку, измельчение, прокаливание, обработку разбавленной минеральной кислотой, промывание водой, повторные сушку и измельчение. В патенте [96] был предложен фильтрующий диатомитовый порошок, в котором содержание растворимых соединений железа было снижено на 70-100% путем смешивания с минеральными – серной, азотной или соляной, или органическими – щавелевой или уксусной, кислотами в количестве 4-400 г-экв. кислоты на одну тонну диатомита и выдерживании от 0 до 36 дней при комнатной температуре.

Авторы работы [64], используя диатомит, добытый в районе Анкары (Турция), с химическим составом 74,4 мас. % SiO<sub>2</sub>, 14,55 мас. % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 3,62 мас. % Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 1,55 мас. % CaO, 1,37 мас. % MgO, 2,44 мас. % K<sub>2</sub>O и 0,72 мас. % Na<sub>2</sub>O, обнаружили практически полное растворение примесных минералов в горячих (около 100 °С) 1 М и 2 М растворах соляной кислоты, и неполное растворение примесных минералов в холодных растворах 1-5 М HCl. Авторы работы [64] отмечают, что растворение или разрушение алюмосиликатов приводит к проявлению примесей диатомита, которые были замаскированы этими компонентами, а затем растворялись. Автор работы [41] отмечает, что для удаления соединений железа из диатомита достаточно использовать 5%-й раствор HCl при соотношении «диатомит : раствор соляной кислоты», равном 1:5. Кипячение диатомита с 5%-м раствором HCl не менее 45 мин автор работы [41] рассматривает как надежный способ удаления соединений железа, не ведущий к изменениям структуры кремнезема и к ухудшению его сорбционных свойств, что является более технологичным по сравнению с использованием более концентрированных растворов соляной кислоты.

Для исследования адсорбционной способности диатомита, модифицированного кислотой, при очистки растительного масла автором работы [59] были использованы образцы диатомита

Мальчевского месторождения Ростовской области, с составом:  $\text{SiO}_2$  – 66,0-72,8 мас. %,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{TiO}_2$  – 12,0-16,0 мас. %;  $\text{FeO}$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – 3,6-7,2 мас. %;  $\text{CaO}$  и  $\text{MgO}$  – 1,2-4,3 мас. %;  $\text{K}_2\text{O}$  и  $\text{Na}_2\text{O}$  – 1,5-2,0 мас. %;  $\text{SO}_3$  – 0,01-0,80 мас. %. Было найдено, что на степень удаления загрязняющих компонентов из масла с помощью модифицированного адсорбента влияют тип и концентрация раствора модифицирующей кислоты, продолжительность модифицирования. Обнаружено, что при использовании для очистки масла в качестве адсорбента диатомита, обработанного 20 %-м раствором  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , адсорбция загрязняющих компонентов из масла максимальна [110]. В работе [12] автор приходит к тому же выводу: обработка предварительно измельченного диатомита 20%-м раствором  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , взятым в количестве от 13 до 15 мас. % по отношению к массе диатомита, в течение 40-45 минут при температуре 100-105 °С повышает его адсорбционную активность (по отношению к загрязняющим веществам, содержащимся в растительном масле) в 3 раза. При отбеливании соевого масла с помощью черноморского диатомита авторами работы [111] было обнаружено, что после термической обработки при 200 °С активность диатомита возрастает с 42,0 до 46,3 %, после обработки 20 %-м раствором  $\text{HCl}$  – до 61,1 %, а после обработки 10 %-м раствором  $\text{H}_2\text{SO}_4$  – до 78,0 %.

Авторы работы [112] использовали хорошую проницаемость слоя и высокие адсорбционные свойства угля при отбелке масел с высоким содержанием хлорофиллов, применяя в качестве адсорбента для очистки рапсовых масел смесь модифицированного кислотой диатомита и активированного угля. Авторами работы [59] было отмечено, что при фильтровании кислых пищевых жидких сред в диатомите нежелательно присутствие карбонатов.

Авторы работы [97] использовали двухстадийную обработку образцов диатомита из локации Каср Эль-Сагха в провинции Файюм (Египет) (38,2 мас. %  $\text{SiO}_2$ , 3,9 мас. %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 2,7 мас. %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 2,0 мас. %  $\text{SO}_2$ , 26,4 мас. %  $\text{CaO}$ , 26,8 мас. % п.п.п.) для получения фильтровальных порошков и адсорбентов. На первой стадии образцы диатомита измельчали и классифицировали, на второй стадии полученную ранее фракцию менее 45 мкм подвергали термохимической обработке: сначала прокаливали при 750 °С в течение 1 ч, затем модифицировали горячими растворами кислот: либо царской водкой, либо 5 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , либо 5М  $\text{HCl}$ . Авторами работы [97] установлено, что при обработке диатомита горячими растворами кислот происходит: удаление загрязняющих веществ, образование открытых мезопор и увеличение количества аморфной фазы; увеличение содержания кремнезема до 96 мас. % и содержания аморфного кремнезема до 54 мас. % (при обработке царской водкой); увеличение удельной поверхности диатомита до 124  $\text{m}^2/\text{г}$  для фракции менее 45 мкм после обработки 5М  $\text{HCl}$ . Авторам работы [113] также удалось повысить удельную поверхность диатомита с 32,7  $\text{m}^2/\text{г}$  до 83,5  $\text{m}^2/\text{г}$  за счет добавления к навеске природного диатомита из месторождения, расположенного в Актюбинской области (Казахстан), раствора соляной кислоты в соотношении 1:10, нагрева смеси на водяной бане при 80-90 °С от 4

до 5 ч, декантации жидкости, промывания осадка дистиллированной водой до нейтрального pH. Полученный осадок сушили, затем прокаливали при 500 °С в муфельной печи до постоянной массы. После кислотной обработки, кроме удельной поверхности, изменился химический состав диатомита: возросло количество кремния (с 58,94 до 81,23% мас. %), уменьшилось количество железа (с 3,73 до 2,71 мас. %), алюминия (с 2,8 до 1,7 мас. %), калия (с 6,94 до 5,85 мас. %), кальция (с 1,06 до 0,02 мас. %), титана (с 1,76 до 1,04 мас. %).

Авторы работы [88] предложили технологию обогащения низкосортных диатомитов с целью дальнейшего применения для фильтрования в пивоваренной промышленности. Для экспериментов использовался воротанский диатомит, содержащий 73,9 мас. % SiO<sub>2</sub>, 3,3 мас. % Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и 12,3 мас. % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Для получения диатомита, пригодного для фильтрования пива, 25%-ю водную суспензию диатомита фильтровали от грубых и водорастворимых примесей, полученный осадок смешивали с 20 %-м раствором H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в соотношении Т:Ж как 1:4, нагревали полученную суспензию в течение 4 ч при температуре кипения, затем осадок отфильтровывали и промывали водой, осадок вновь разводили в воде и добавляли к нему моногидрофосфат натрия (2,5 мас. % от массы диатомита). Затем суспензию сушили, прокаливали при 380-400 °С до влажности 5-8 %, затем 1,5 ч при 900-950 °С, пневмокласифицировали. Полученный продукт содержал 88,10 мас. % SiO<sub>2</sub>, 0,33 мас. % Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и 6,60 мас. % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Продукт, предназначенный для очистки пива, был испытан в лабораторных условиях для очистки культуральных жидкостей антибиотиков, кремнийорганических полимеров, пива и сула. Адсорбционная способность продукта и скорость фильтрации через полученный продукт оказались выше, чем у импортных аналогов.

Авторы работы [68] в поисках параметров оптимальной обработки диатомита при получении фильтровального порошка для использования в пивоваренной промышленности исследовали изменение химического состава образцов диатомита при кипячении (выдерживании при 90-95 °С) в 6 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в течение длительного времени. В экспериментах был использован диатомит, добытый в долине Дай Лао в провинции Ламдонг, Вьетнам (разведанные запасы – 8 млн тонн). Результаты, которые они получили, представлены в таблице 4.

Таблица 4 – Изменение химического состава диатомита при кипячении в 6 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> от времени кипячения (по [68])

Химический состав диатомита, %	Карьерный диатомит	Время кипячения в 6М H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , ч					
		6	12	18	24	30	36
SiO <sub>2</sub>	52,9	61,3	70,6	75,3	79,0	81,7	86,9
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	22,9	17,3	12,1	10,9	7,90	6,73	4,10
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,32	3,50	1,79	1,58	1,10	0,89	0,53
CaO	0,43	0,66	0,01	0,01	0,03	0,04	0,01

Можно наблюдать общую тенденцию к снижению содержания полуторных оксидов и оксида кальция и к повышению содержания оксида кремнезема (за счет снижения содержания полуторных оксидов) в диатомите при кипячении в растворе кислоты.

Авторы работы [68] обнаружили, что, если прокаливать полученные образцы промытого в кислоте диатомита в диапазоне температур 900-1250 °С, то удельная поверхность диатомита уменьшается (от 62,0 до 0,87 м<sup>2</sup>/г). Кроме того, с увеличением температуры в указанном диапазоне температур в минералогическом составе диатомита появляется кристобалит, пик которого на дифрактограмме растет за счет увеличения его содержания в породе при прокаливании диатомита в диапазоне температур 900-1250 °С. Авторы работы [68] пришли к выводу, что оптимальной температурой для прокаливания диатомита с целью получить фильтрующие материалы для пива является 900 °С.

Автор работы [114] обнаружил, что кислотное модифицирование диатомита способствует развитию поверхности и приданию ей кислых свойств, при этом возрастает активность модифицированного диатомита по отношению к неполярным жидкостям за счет увеличения удельной поверхности и объема адсорбционного пространства [115, 116]. При значительном увеличении концентрации раствора кислоты, применяемой для модифицирования породы, структура и поверхность минералов подвергаются большой трансформации и, в сочетании с разрушением обменных центров, адсорбционная способность снижается [110].

Применение опал-кристобалитовой породы, модифицированной гидроксидом натрия, для доочистки питьевой воды описано в патентах [117, 118].

В патенте [117] опал-кристобалитовую породу (опоку, трепел или диатомит) сушат, дробят, обрабатывают раствором щелочи (каустика, соды или извести) с концентрацией 8-12 % и прокаливают при 1000-1250 °С, превращая глинистую составляющую породы в керамику. Полученный сорбент был опробован авторами патента [117] в составе фильтра по доочистке питьевой воды Сухоложского завода «Вторцветмет». Ими было обнаружено, что в результате применения сорбента для очистки питьевой воды содержание катионов железа снижается на 62,83 %, содержание катионов меди – на 95 %, в то время как содержание анионов – хлоридов, уменьшается всего на 37,27 %, а сульфатов – на 10,32 %, что может быть связано с тем, что при pH>5,5 опал-кристобалитовые породы преимущественно адсорбируют катионы.

Однако несмотря на то, что испытания сорбента были успешными, авторами патента [117] были отмечены недостатки применения сорбента – ухудшение его сорбционной способности по сравнению с нативной породой при прокаливании и использовании высокой концентрации раствора щелочи [118].

Авторами патента [118] было предложено снизить температуру термообработки сорбента до 600-940 °С, а концентрацию щелочи – до 5-7 %. Авторы патента [118] предположили, что

использование для модифицирования поверхности опал-кристобалитовой породы водного щелочного раствора с концентрацией менее 5% не приводит к развитию удельной поверхности (пористости) сорбента, а с концентрацией выше 7% приводит к укрупнению диаметра его пор, но при этом удельная поверхность сорбента снижается (диаметр пор увеличивается, а их объем уменьшается). По их мнению, термообработка сорбента при температуре ниже 600 °С не позволяет достичь требуемой механической прочности, а термообработка при температуре выше 940 °С ведет к значительному уменьшению удельной поверхности сорбента (диаметр пор еще больше увеличивается, а объем пор уменьшается). С учетом описанных изменений методики (применения раствора щелочи с концентрацией 5-7 %, температуры термообработки 600-940 °С, а также применения в качестве исходного сырья только опоки или трепела, или их смеси) авторами патента [118] был получен сорбент, который был затем классифицирован на фракции 0-0,5 мм; 0,5-2,0 мм; 5,0-10,0 мм. Полученный сорбент был представлен в качестве коммерчески доступного продукта ОДМ-Ф и прошел промышленные испытания на фильтровальной станции поселка Верхняя Синячиха Свердловской области. Испытания сорбента показали снижение концентрации катионов железа на 72 %, меди – на 69 %, концентрации анионов (нитратного азота и фосфатов) – на 50 %, что незначительно отличается от сорбента, защищенного патентом [117].

Таким образом, несмотря на значительное изменение методики, приведенной в патенте [117], авторам патента [118] не удалось существенно улучшить сорбент.

Можно предположить на основании ранее полученных данных, что невысокая сорбционная емкость сорбентов, полученных авторами патентов [117, 118] связана с высокой температурой термообработки породы.

Успешное использование диатомита, модифицированного щелочью, для очистки сточных вод от метиленового синего описано в патенте [119]. Для получения такого адсорбента карьерный диатомит измельчают, классифицируют, используя как основную фракцию частицы, проходящие через сито 178 мкм, сушат. В качестве добавок используют кальциевое сырье (гашеную и негашеную известь, доломит и т.д.) (10-50 мас. %), щелочной активатор (гидроксид натрия, алюминат натрия, силикат натрия и т.д.) (5-20 мас. %), воду (5-50 мас. %). Количество добавок зависит от качества диатомита. Подготовленные и взвешенные компоненты смеси равномерно перемешивают и прессуют при давлении от 5 до 40 МПа. Полученные образцы помещают в гидротермальный реактор под высоким давлением, поддерживая температуру 100-200 °С в течение 1-48 ч. Модифицированный щелочами диатомит дополняют по составу 5-20 мас. % дрожжей и культивируют при рН 5-8 в течение 2-48 ч при температуре 15-35 °С на столе для встряхивания с частотой колебаний платформы 60-120 мин<sup>-1</sup>. Величина адсорбции метиленового синего на данном адсорбенте превышает 80 мг/г [119].

Автор работы [114] указывает на связь активности адсорбента на основе диатомита с повышенным содержанием в нем слоистого алюмосиликата – монтмориллонита. Монтмориллонит входит в состав глинистых минералов диатомита, в остальном, по мнению авторов работы [116], минералогический состав диатомита представлен диатомовыми панцирями, размером до 1000 мкм, вулканической пылью (частицы <2 мкм), минералами детрита, диагенетическими минералами (пиритом, ярозитом, кальцитом, гидроксидами железа и марганца, гипсом, опалом, цеолитом).

Авторы работы [88] описывают улучшение ионообменных свойств диатомита путем щелочно-солевой обработки диатомита с применением хлорида алюминия. Во всех опытах после щелочной обработки к суспензии добавляли хлорид алюминия в количествах, обеспечивающих соотношение Si:Al от 1:0,5 до 1:5,0. Величина ионообменной емкости определялась по количеству адсорбированных ионов  $\text{Ba}^{2+}$ . Сорбционные свойства полученных продуктов определялись по бензолу. Максимальная ионообменная способность была обнаружена у образцов с соотношением 1:1,0 и 1:1,5 (120 мг-экв.  $\text{Ba}^{2+}$ /100 г диатомита). Добавление хлорида алюминия к диатомиту способствовало повышению удельной поверхности образцов, вплоть до соотношения 1:3, при дальнейшем повышении соотношения Si:Al наблюдали снижение величины удельной поверхности сорбента. Авторы работы [120] предлагали использовать диатомит, модифицированный сульфатом алюминия, для очистки сточных вод, содержащих нефтепродукты. В работе использовали диатомит Инзенского месторождения Ульяновской области. Согласно данным, приведенным в работе [120], оптимальные условия процесса химического модифицирования исходного диатомитового порошка достигаются при обработке исходного материала 0,5 %-м раствором сульфата алюминия, осаждением гидроксида алюминия при pH 7-8 и термообработке при 200 °С в течение 2 ч. Модифицированный адсорбент обеспечивает степень очистки сточных вод от нефтепродуктов, равную 99,4 %, что позволяет снижать концентрацию нефтепродуктов в сточных водах от 50,0 до 0,5-1,0 мг/л. Полученный модифицированный адсорбент обладает адсорбционной емкостью по нефтепродуктам, равной 250 мг/г адсорбента [120].

Авторы патента [121] предлагают модифицировать диатомит многостенными углеродными трубками, обладающими высокой удельной поверхностью (до 2600  $\text{cm}^2/\text{g}$ ), для чего диспергируют порошок диатомита и углеродные трубки (0,1-1,0 мас. %) в 0,5%-м растворе сульфата алюминия с помощью ультразвука в течение 8-10 мин при 22 кГц. Затем к полученной суспензии добавляют 10 %-й раствор гидроксида аммония до pH 7-8, жидкость сливают с осадка, осадок сушат в течение 2 ч при 120 °С. Авторы патента [121] заявляют о том, что полученный таким образом сорбент способен извлекать до 99,4 мас. % нефтепродуктов из сточных вод.

В патенте [122] описан способ модифицирования поверхности диатомита с целью улучшения его адсорбционных свойств, для этого карьерный диатомит измельчают, обрабатывают 1-3 М раствором щелочи (в соотношении «диатомит : щелочь» как 0,65:1,35) при температуре 50-60 °С в течение 1-1,5 ч, затем обрабатывают при перемешивании 1,25-1,50 М раствором соли алюминия, добавленной к диатомиту в соотношении Al:Si как 1,95:2,50, при pH менее 3,5 в течение 2-5 ч, затем 25 %-м раствором аммиака при pH более 9 в течение 2-5 ч при перемешивании с последующей промывкой до нейтрального значения pH и сушкой на воздухе в течение 24 ч или при температуре 120-130 °С в течение 2 ч. Как отмечают авторы работы [69], при поверхностном модифицировании диатомита по вышеупомянутой методике образуется растворенный кремнезем, который взаимодействует с солью алюминия, в результате чего в сильнощелочной среде образуются алюмосиликаты, которые за счет своей высокой удельной поверхности способствуют увеличению адсорбционной способности диатомита. Авторы работы [69] использовали методику модифицирования сорбента из работы [122] с целью улучшить адсорбционные свойства диатомита для очистки воды от ионов фтора. В экспериментах использовали диатомит из месторождения с. Вышкауцы Оргеевского района Молдовы (59,70 мас. % SiO<sub>2</sub>, 1,31 мас. % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 1,28 мас. % Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0,34 мас. % (Na<sub>2</sub>O+K<sub>2</sub>O), 12,80 мас. % CaO, 0,69 мас. % MgO, п.п.п. 18,50 мас. %). Было обнаружено увеличение адсорбционной емкости диатомита по фтору при обработке по методике, приведенной в работе [122], с 8,9 до 57,6 ммоль F<sup>-</sup>/г диатомита [69]. Было также обнаружено увеличение удельной поверхности диатомита, модифицированного по методике, приведенной в работе [122], по сравнению с карьерным, с 37,54 до 81,77 м<sup>2</sup>/г.

Автор работы [41] отмечает, что при использовании адсорбционных и фильтровальных порошков из диатомита отсутствует влияние используемого порошка на вкус и запах фильтрата, такой порошок, по мнению автора работы [41], устойчив в кислых средах, задерживает примеси 1 и 2 группы (грубые и коллоидные примеси), ПАВ.

Автор работы [41] отмечает преимущество использования диатомита для очистки жидких сред в возможности его регенерации.

Так, он отмечает, что примеси органики, масел, технологических смазок могут быть удалены из диатомита термическим способом. Для удаления веществ, не подверженных горению, используются различные химические методы регенерации (обработка кислотами, щелочами или окислителями, удаление загрязнений в результате экстракции, отгонки с водяным паром, отдувки нейтральным газом-носителем) [123].

Автор работы [41], ссылаясь на работы [124, 125], отмечает, что из химических реагентов обычно используются растворы поваренной соли, пероксида водорода, хлорной воды, щелочных

растворов, а также растворы соляной кислоты, трилона Б, сульфата натрия и других химических веществ.

Основная стадия регенерации – десорбция, которая проводится обычно при температуре от 100 до 400 °С перегретым паром или инертным теплоносителем путем вакуумирования, вытеснения другими компонентами, за счет перепада давления [126, 127] или путем обратной промывки в восходящем токе воды [128, 129]. В случае, если повторное использование в очистных системах нецелесообразно, желательно утилизировать материал как другое полезное сырье, например, строительный материал [41].

Учитывая высокую дисперсность и низкую насыпную плотность диатомита, максимальная разовая ПДК в воздухе рабочей зоны (3 мг/м<sup>3</sup> [130]) может быть достигнута даже при обычном транспортировании породы из карьера или при пересыпании породы в бункеры хранения.

Авторы работы [131] на примере образцов диатомита из месторождений, расположенных на полуострове Лэйчжоу (Китай), обнаружили, что при повышении температуры прокаливания структура диатомита меняется от аморфной неупорядоченной структуры опала до высокоупорядоченной структуры кристобалита.

Авторы работы [67] также обнаружили, что опал в диатомите превращается в кристобалит в присутствии флюса при прокаливании диатомита при 1000 °С.

Автором патента [132] был предложен способ получения диатомитового порошка для фильтрования с низким содержанием кристобалита и остатком на сите 50 мкм менее 5 мас. % путем быстрого прокаливания диатомита в высокотемпературном (от 850 до 1250 °С) газообразном потоке от нескольких десятков миллисекунд до нескольких секунд. Прокаленный диатомитовый порошок имел проницаемость слоя между 0,06 и 0,40 Д и содержание кристобалита менее 1 мас. %.

В патенте [133] описан способ получения диатомитового порошка с высокой проницаемостью слоя от 1,5 до 10,0 Д. Способ включает измельчение породы до размеров 100-1400 мкм, прокаливание, повторное измельчение и классификацию полученного порошка.

Авторами работ [134, 135] было обнаружено, что диатомит адсорбирует тиоцианат натрия хуже, чем нитрат, а органические соединения хуже, чем воду. Были установлены требования к диатомитовым фильтрам: с одной стороны, должны достигаться необходимая степень осветления и скорость фильтрации, с другой стороны, стоимость фильтра не должна быть выше, а его физико-химические свойства (прочность, химическая стойкость) не должны быть хуже, чем у других фильтрационных материалов (сажи, оксидов металлов и т.д.) [58].

Авторами работы [95, 136-139] был разработан намывной фильтр для воды с применением диатомита в качестве фильтровального порошка и с подачей присадочного материала и

исследованы режимы его работы. При этом используется фильтровальный диатомитовый порошок с размером частиц 50–70 мкм, который намывается на пористую перегородку с размером пор 100-150 мкм. Фильтр особенно эффективен для удаления соединений железа из воды и деминерализации конденсатов теплосиловых станций, при извлечении из воды органических веществ растительного происхождения (слизи, водорослей) [136], бактерий [139]. Авторы работы [139] обнаружили, что с увеличением размера пор увеличивается количество бактерий, проходящих через фильтр. Они также обнаружили, что скорость фильтрации не влияет на количество бактерий, проходящих через фильтр. В результате анализа работы диатомитовых фильтров было обнаружено, что на качество работы фильтра влияет тип используемого порошка, форма частиц и распределение их по размерам, проницаемость слоя и поверхностный заряд [140]. В работе [138] было отмечено, что, в отличие от других материалов, применяемых для создания намывного фильтра (целлюлозы, бентонита, угля и пр.), при использовании диатомита в фильтре для прямой фильтрации поступающей воды в систему распределения возникает необходимость в увеличении давления подачи жидкой диатомитовой суспензии. Было обнаружено, что при увеличении давления до 0,5-0,7 МПа подача диатомитовой суспензии невозможна. Также было обнаружено, что намывной фильтр из диатомита имеет низкую проницаемость слоя из-за содержания в диатомите частиц диаметром менее 50 мкм, а повышение размера частиц приводит к пропусканию мелких частиц и повышению мутности воды. Для решения данных проблем было предложено повысить качество обрабатываемой воды путем использования диатомита, на частицы которого были нанесены гидроксид алюминия или железа (III) непосредственно перед использованием [138]. Автор работы [141] показывает зависимость скорости фильтрации через образцы фильтровального порошка из диатомита от их гранулометрического состава (таблица 5).

Таблица 5 – Зависимость скорости фильтрации через образцы фильтровального порошка из диатомита № 1, 2, 3, 4 от их гранулометрического состава (по [141])

Фракция с размером частиц, мкм	Образцы фильтровального порошка из диатомита			
	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4
0-5	92	83	68	53
5-10	6	11	17	22
10-15	2	4	9	15
15-20	0	1	3	4
20-25	0	1	1	2
25-75	0	0	2	4
Скорость фильтрации, м <sup>3</sup> /с	15*10 <sup>-9</sup>	23*10 <sup>-9</sup>	70*10 <sup>-9</sup>	150*10 <sup>-9</sup>

Анализ данных таблицы 5 позволяет сделать вывод, что с увеличением размера частиц скорость фильтрации через образцы фильтровального порошка из диатомита возрастает.

Авторы работы [142] также обнаружили корреляцию между размером и формой частиц диатомита и полученной степенью осветления жидкостей, содержащих суспензионные или коллоидные частицы различных типов, и установили, что существуют довольно сложные взаимосвязи между типом вспомогательного фильтра и полученной степенью осветления жидкостей. Авторами работы [59] отмечено, что по проницаемости слоя диатомитовые фильтры уступают силикагелю и древесной муке, но зато по степени осветления жидкостей они сравнимы с каменноугольной смолой.

Авторы работы [143] обнаружили, что проницаемость слоя диатомита имеет достаточно сложную природу, и нельзя простым масштабированием размера частиц перенести закономерности, связанные с изменением проницаемости слоя, действующие для песков и песчаников, на диатомит.

Авторы работы [70] изучили проницаемость слоя образцов карьерного и прокаленного при 1000 °С в течение 6 ч диатомита озерного типа из провинции Кютахья, Турция (состав карьерного диатомита: 87,69 мас. % SiO<sub>2</sub>, 0,92 мас. % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0,28 мас. % Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0,64 мас. % Na<sub>2</sub>O, 2,67 мас. % CaO, 0,88 мас. % MgO) и обнаружили, что проницаемость слоя может быть увеличена почти в двадцать раз при прокаливании. Повышение проницаемости слоя при прокаливании можно объяснить агломерацией частиц диатомита, поскольку при увеличении размера частиц линейная скорость фильтрации через них жидких сред повышается [144]. Было отмечено [145], что кальцинация диатомита приводит к спеканию частиц глины с диатомитовыми панцирями, в результате чего линейная скорость фильтрации через кальцинированный диатомит увеличивается, а степень осветления уменьшается, по сравнению с нативным диатомитом.

Авторы патента [146] подчеркивают необходимость сохранения аморфной структуры кремнезема диатомита, вследствие чего предлагают многостадийный способ очистки диатомита без прокаливании, который включает получение суспензии карьерного диатомита, отделение твердой фазы от воды с помощью ультразвукового воздействия, обработку полученной твердой фазы раствором органической или неорганической кислоты, повторное отделение твердой фазы от раствора с помощью ультразвукового воздействия, нагревание полученной твердой фазы до температуры не выше 300 °С, последующую очистку полученного продукта путём обработки окислителем с одновременным ультразвуковым воздействием, сушку очищенного продукта. Полученный продукт подходит для применения в фармацевтической промышленности.

Автором работы [58] отмечено, что, в основном, коммерческие диатомитовые порошки выпускаются в форме натурального диатомита – его сушат, измельчают и подвергают воздушной классификации; кальцинированного диатомита – диатомит измельчают, прокаливают и классифицируют – воздушная классификация при этом может быть предусмотрена до и после

кальцинации, или же только до или только после кальцинации породы; кальцинированного с флюсом диатомита – диатомит прокаливают с флюсом и подвергают воздушной классификации.

Автором работы [110] установлено, что наибольшей адсорбционной способностью по отношению к полярным и неполярным жидкостям обладают образцы диатомита, обработанные в интервале температур 120-200 °С.

Авторы работы [147] прокаливали диатомит с хлоридами лития, натрия и калия и обнаружили повышение величины адсорбции метанола на модифицированном диатомите, причем адсорбционная способность диатомита по отношению к метанолу возрастала в ряду  $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+$ .

При очистке твердой фазы диатомита жидкостью происходят следующие процессы: 1) перенос реагентов, растворенных в основной массе жидкости, к внешней поверхности твердой фазы; 2) диффузия растворенных реагентов в поры твердой фазы; 3) химическая реакция между реагентами в жидкости и твердой фазой [148].

В промышленности для получения диатомита высокой чистоты породу подвергают различной обработке в зависимости от назначения. Компания «Advanced Minerals Corporation» производит несколько категорий диатомитового порошка: пищевой, модифицированный кислотой и чистый. Для получения пищевой категории порошка карьерный диатомит после добычи очищают от посторонних механических примесей и прокаливают при 1000°С. Пищевая категория содержит 89-92 мас. %  $\text{SiO}_2$ . Для получения порошка диатомита, модифицированного кислотой, диатомитовый порошок пищевой категории обрабатывают раствором кислоты при 100 °С для удаления растворимых примесей и затем промывают деионизированной водой для удаления свободной кислоты и растворившихся примесей, сушат, добиваясь таким образом содержания кремнезема в конечном продукте 92-96 мас. %. Для получения диатомитового порошка категории чистый (Celpure®), карьерный диатомит после добычи очищают от посторонних механических примесей, подвергают флотации и модифицируют раствором кислоты, как описано выше, добиваясь таким образом содержания кремнезема в конечном продукте 96-99 мас. % [149].

Автор работы [150] считает, что для улучшения адсорбционных свойств диатомита необходимо (для использования в хроматографии): 1) удалить минеральные примеси из диатомита промыванием его кислотой или щелочью; 2) удалить поверхностные силанольные группы реакцией с силанизирующим агентом с образованием силилового эфира; 3) насытить активные участки активным агентом. Активным агентом может быть сам образец, стационарная фаза, добавка к стационарной фазе или агент, вводимый в колонку с газом-носителем. К активным участкам на поверхности диатомита автор относит гидроксильные группы, способные образовывать водородные связи с нейтральными соединениями типа спиртов, альдегидов,

кетонов, эфиров и пр.; с кислыми соединениями типа карбоновых кислот, фенолов, барбитуратов и т.д.; с основными соединениями типа аминов. Для удаления поверхностных силанольных групп реакцией с силанизирующим агентом с образованием силилового эфира автор работы [150] предлагает использовать диметилдихлорсилан (DMCS) и гексаметилдисилизан (HMDS), предполагая реакцию превращения поверхностных силанольных групп в силиловый эфир. Такая поверхность становится гидрофобной.

Авторы работы [63] связывают адсорбционную способность диатомита с наличием в нем реакционноспособных гидроксильных групп. Идентифицированы кислотные центры Льюиса (L) и Бренстеда (B), а также различные гидроксильные группы, включая изолированные гидроксильные группы, H-связанные гидроксильные группы и физически адсорбированную воду. Авторы работы [63] обнаружили, что участки L-кислоты в образцах диатомита образуются из глинистых примесей, а участки B-кислоты – из некоторых гидроксильных групп с умеренной прочностью. Они также нашли, что при комнатной температуре как изолированные, так и H-связанные силанолы удерживают физически адсорбированную влагу посредством водородной связи. После обработки прокаливанием физически адсорбированная вода десорбируется из силанолов, после чего с повышением температуры силанолы конденсируются. При этом силанолы, связанные водородной связью, конденсируются легче, чем изолированные. На существование изолированных и связанных водородной связью силанолов также указывают авторы работы [19].

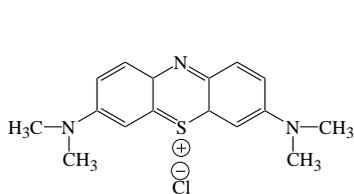
Авторы работы [19] отмечают, что для того, чтобы изучить применимость диатомита для использования его в качестве адсорбента для очистки сточных вод от сложных легкорастворимых органических соединений, необходимо определить физические характеристики этого адсорбента – его изоэлектрическую точку, точку нулевого заряда и величину удельной поверхности, и химические характеристики – способность к адсорбции органических соединений различной природы, а также выявить влияние различных внешних воздействий и характер задействованных механизмов. В исследованиях авторы использовали диатомит из скважины ВТ-36 глубиной 34–36 м, пробуренной в депрессии Азрак на востоке Иордании, состава 72 мас. %  $\text{SiO}_2$ , 11,42 мас. %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 5,81 мас. %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 7,21 мас. %  $\text{Na}_2\text{O}$  и 1,48 мас. %  $\text{CaO}$ , промытый деионизированной водой и высушенный при 100 °С, с удельной поверхностью 27,80 м<sup>2</sup>/г. В результате исследований было обнаружено, что поверхностная плотность заряда диатомита зависит от рН раствора жидкой фазы. Была определена точка нулевого заряда исследуемого диатомита, она оказалась равной 5,4, что сравнимо со значением точки нулевого заряда, полученной для диатомита Инзенского месторождения (Ульяновская область), равной 5,5–5,8 [41].

Также авторы работы [19] обнаружили понижение поверхностной плотности заряда поверхности диатомита при повышении pH раствора жидкой фазы: при pH 11 – менее  $-0,22 \text{ Кл/м}^2$ , при pH 7,4 –  $-0,06 \text{ Кл/м}^2$  и при pH 4 –  $+0,136 \text{ Кл/м}^2$ . Они отметили, что в случае оксидов и гидроксидов поверхностный заряд формируется за счет ионизации  $[MOH_2^+]$  и  $[MO^-]$ :

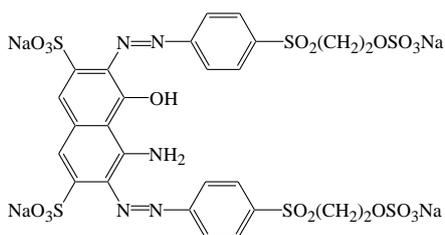


В тот момент, когда количество положительно заряженных участков  $MOH_2^+$  становится равным количеству отрицательно заряженных участков  $MO^-$ , заряд поверхности становится равным 0 (в точке нулевого заряда, в данном случае, при pH 5,4). Это свойство сдвигать pH раствора в сторону нейтральных значений при добавлении кислоты или основания определяет буферную ёмкость диатомита. Для инзенского диатомита она составляет  $0,72 \text{ ммоль/100 г}$  диатомита (коэффициент вариации данных  $C_v=11 \%$ ) [41].

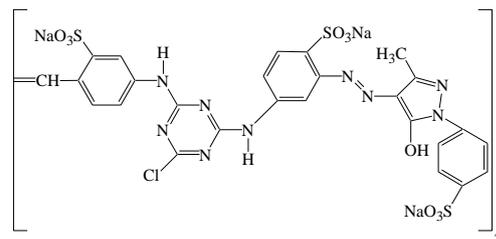
Авторы работы [19] исследовали адсорбционную способность диатомита путем определения величины адсорбции на нем катионного красителя метиленового синего и двух анионных красителей – реактивного черного и реактивного желтого из водного раствора во всем диапазоне pH жидкой фазы.



Метиленовый синий  
(MB)



Реактивный черный (RB)



Реактивный желтый (RY)

Как и предполагалось, величина адсорбции катионного красителя метиленового синего (MB) на диатомите повышалась с увеличением pH раствора, а величина адсорбции анионных красителей – реактивного черного (RB) и реактивного желтого (RY) повышалась с понижением pH раствора. Авторы работы [19] предположили, что адсорбция красителей из водного раствора протекает благодаря кулоновским взаимодействиям между ионами красителей и заряженной поверхностью

при высоких значениях pH:



при низких значениях pH:



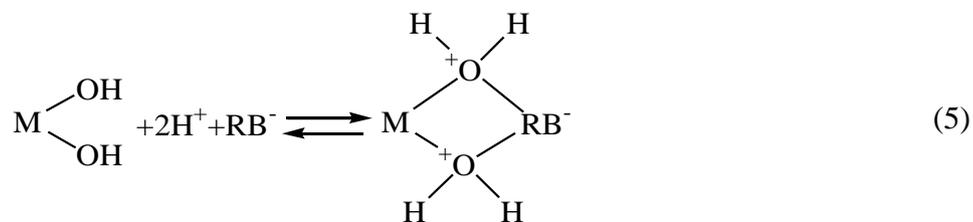
При этом авторы работы [19] отмечают, что величина адсорбции красителей на поверхности диатомита возрастает в ряду:  $RY < RB < MB$ .

При исследовании величины адсорбции данных красителей на диатомите, модифицированном оксидами марганца, представленной в работе [151], было обнаружено, что

его точка нулевого заряда  $pH_{ZPC}$  смещается с 5,6 до 2,0 (для диатомита из скважины ВТ-36 глубиной 34–36 м, пробуренной в депрессии Азрак на востоке Иордании), однако, выявленная ранее закономерность адсорбции красителей соблюдается: максимальная величина адсорбции катионного красителя метиленового синего (МВ) на диатомите, модифицированном оксидами марганца, была получена при pH 11, что согласуется с результатами полученными в работе [152] для диатомитов, добытых в провинциях Цзилинь и Чжэцзян (Китай) (94-98 мг/г при pH 13), максимальная величина адсорбции двух реактивных красителей – при pH 2.

Исследуя теплоты адсорбции, авторы работы [151] выявили, что адсорбция метиленового синего на диатомите, модифицированном оксидами марганца, – эндотермический, а двух реактивных красителей – экзотермический процесс. Были обнаружены более высокие значения величины адсорбции красителей на диатомите, модифицированном оксидами марганца, по сравнению со значениями, полученными на немодифицированном диатомите. Результаты также показали, что кулоновское взаимодействие, размер молекулы, ориентация красителя и заряд поверхности играют важную роль в адсорбции красителей диатомитом, модифицированном оксидами марганца [151]. Авторы работы [151] также обнаружили, что величина адсорбции красителей на диатомите, модифицированном оксидами марганца, изменилась в связи со смещением точки нулевого заряда в сторону низких pH:  $R_Y < MB < RB$ .

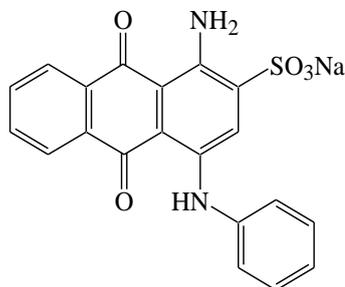
В работе [153] авторы показали, что величина адсорбции реактивного черного лимитируется внутренней диффузией и хемосорбцией. Такой вывод был сделан исходя из того, что при увеличении температуры от 20 до 60 °C величина адсорбции реактивного черного на диатомите, модифицированном оксидами марганца, резко увеличилась – с 128,2 до 158,7 мг/г. Это означало, что адсорбция лимитируется внутренней диффузией. В то же время экспериментальные точки кинетической модели псевдо-второго порядка отражали чрезвычайно высокие коэффициенты корреляции при всех температурах ( $R^2=0,999$ ). Это говорит о том, что лимитирующей стадией адсорбции реактивного черного на диатомите, модифицированном оксидами марганца, является хемосорбция [154]:



О значительном повышении удельной поверхности (с 45 до 145 м<sup>2</sup>/г) при модифицировании поверхности диатомита оксидами марганца также сообщают авторы работы [71] для диатомита из Драговиштицкого месторождения (Болгария) (состав карьерного

диатомита: 71,88 мас. % SiO<sub>2</sub>, 11,43 мас. % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 4,25 мас. % Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 4,08 мас. % Na<sub>2</sub>O, 2,96 мас. % CaO, 1,62 мас. % K<sub>2</sub>O, 0,78 мас. % MgO, 0,52 мас. % TiO<sub>2</sub>).

Кинетическая модель псевдо-второго порядка подходит и для описания адсорбции другого анионного красителя - Acid Blue 25.



Acid Blue 25

Авторы работы [155] обнаружили, что коэффициент корреляции с экспериментальными точками составил 0,9990 для необработанного и 0,9947 для прокаленного при 980 °С в течение 4 ч диатомита. Для экспериментов использовали диатомит из Тебриза (Иран). Максимальная величина адсорбции Acid Blue 25 на диатомите была получена при pH 2. Было обнаружено, что степень очистки раствора от красителя при этом составила 72,81 % для карьерного и 54,50 % для прокаленного диатомита. Авторы отмечают, что не обнаружили значительной разницы между величиной адсорбции красителя на диатомите при pH 2 (12,12 мг/г при 25°С) и при pH 8 (10,69 мг/г при 25°С).

В работе [156] авторы изучали адсорбцию красителей RY, MB, RB на карьерном и прокаленном при 980 °С в течение 4 ч иорданском диатомите. Ими было обнаружено, что после прокаливания точка нулевого заряда диатомита сместилась с pH 5,4 на 7,7. Авторы работы [156] связывают это с возрастанием количества силоксановых и уменьшением количества силанольных групп на поверхности диатомита при прокаливании. Было отмечено резкое уменьшение величины адсорбции метиленового синего на поверхности прокалённого диатомита, тогда как величина адсорбции реактивного желтого и реактивного черного не настолько сильно уменьшилась: RB > MB > RY. Авторы работы [156] обнаружили, что кислотность и основность карьерного диатомита составляли соответственно 0,48 и 0,42 ммоль/г, а прокалённого – соответственно 0,230 и 0,035 ммоль/г. Авторы работы [156] считают, что именно с этим связано снижение значения величины адсорбции. Удаление гидроксильных групп с поверхности диатомита приводит к уменьшению адсорбции, и поверхность становится гидрофобной [156].

Похожие результаты были получены авторами работы [72] на диатомите, полученном из бассейна Денизли (Юго-Восточная Анатолия, Турция), в составе которого содержится достаточно большое количество карбонатов – 18,71 мас. % в пересчете на CaO, а также сульфатов (23,19 мас. %, в пересчете на SO<sub>3</sub>), в связи с чем pH его раствора имеет значение 4,85. Авторами

работы [72] была изучена адсорбционная способность диатомита по отношению к одному катионному (индотреновому красителю) IY и двум анионным (реактивным) красителям (SB, EBR). Как и авторами работы [19], было обнаружено, что при высоких значениях pH значительно лучше адсорбируются катионные красители: IY (117,75 мг/г) > SB (10,11 мг/г) > EBR (5,92 мг/г) [72].

Авторы работы [21] предположили, что при адсорбции катионного красителя метиленового синего на диатомите происходит неэлементарная химическая реакция (хемосорбция) метиленового синего с активными центрами на поверхности диатомита:



где MB – молекула метиленового синего, S – активный центр на поверхности диатомита, MB.S – продукт хемосорбции метиленового синего на диатомите.

Для экспериментов авторы работы [21] также использовали диатомит из бассейна Аль-Азрак в Иордании. Диатомит для экспериментов промывали 6 н. растворами азотной и соляной кислот, затем деионизированной водой, затем 0,05 М раствором тетранатрийпирофосфата и 0,05 М раствором гидроксида натрия, затем снова деионизированной водой, затем фильтровали, сушили при 100°C и просеивали.

Авторы работы [21] нашли, что емкость диатомита по метиленовому синему составляет 42 ммоль/100 г, причем насыщение может быть достигнуто за 10 мин. Эта величина немного увеличивается с ростом температуры раствора. Для того, чтобы охарактеризовать механизм сорбции и определить лимитирующую стадию адсорбции красителя на диатомите авторы работы [21] описали кинетические кривые адсорбции метиленового синего на диатомите, используя две кинетические модели Хо и Маккея [157, 158] – псевдо-первого и псевдо-второго порядков. Авторы работы [21] показали, что кинетика адсорбции метиленового синего на поверхности диатомита при различных рабочих условиях лучше всего описывается моделью псевдо-первого порядка. Авторы работы [73] отметили, что адсорбция метиленового синего на диатомите контролируется, главным образом, внешней диффузией. Они также сделали вывод, что ступенчатый механизм адсорбции метиленового синего на диатомите, лимитирующий ее скорость, состоит из следующих стадий: (I) внешняя диффузия, которая доминирует в начале процесса (0–5 мин), (II) хемосорбция, которая является определяющей стадией адсорбции и (III) процесс внутримолекулярной диффузии, где адсорбция резко замедляется. Это согласуется с результатами, полученными авторами работы [74] на образце прокаленного при 450°C в течение 2 ч диатомита, добытого в провинции Чжэцзян (Китай), емкость которого составила 50 мг MB/г (15,6 ммоль MB/100 г) диатомита, при содержании 67,3 мас. % SiO<sub>2</sub>, 15,4 мас. % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 7,07 мас. % Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 3,97 мас. % K<sub>2</sub>O, 3,87 мас. % ZnO, 1,36 мас. % TiO<sub>2</sub> и 1,05 мас. % CaO. О характере адсорбции загрязнителей катионного типа на диатомите сообщают авторы работы [159]: при

исследовании изотерм адсорбции катиона аммония из водного раствора на опоке и диатомите ими было обнаружено, что вначале происходит внутренняя диффузия в микро- и макропоры, а затем моно- и полимолекулярная адсорбция на внешней поверхности.

Авторы работы [152] обнаружили, что образец диатомита, промытый кислотой, показывал меньшее значение величины адсорбции метиленового синего, по сравнению с исходным, карьерным диатомитом.

Авторы работы [160], используя высокое сродство поверхности диатомита к органическим соединениям катионного типа, модифицировали поверхность породы полиэтиленмином – хорошо растворимым в воде полимерным соединением, проявляющим себя как основание. В результате они наблюдали смещение изоэлектрической точки диатомита к рН 10,5. Авторы работы [160] сделали это для того, чтобы получить адсорбционный материал для очистки воды, содержащей фенол. Так как полиэтиленмин, как основание, имеет высокое сродство к протонам, а фенол является слабой кислотой, ожидалось увеличение адсорбции фенола на поверхности модифицированного диатомита, по сравнению с немодифицированным.

Было обнаружено, что наибольшая величина адсорбции фенола на модифицированном диатомите (92 мг/г) наблюдается при нейтральных значениях рН, благодаря аддитивному эффекту сильного электростатического взаимодействия и образования водородных связей [160]. Авторы работы [161] в поисках селективного сорбента также успешно модифицировали образцы желтой опоки алифатическими и циклическими аминами.

Таким образом, необходимо отметить, несмотря на большое разнообразие работ, посвященных исследованию адсорбционной способности диатомита, физико-химические основы получения адсорбентов из диатомита для очистки различных жидких сред недостаточно исследованы и не систематизированы.

1.5 Обзор известных промышленных технологий производства адсорбентов на основе диатомита для очистки различных жидких сред

Высококачественный диатомит, содержащий не менее 95 мас. % обводнённого кремнезема, мало распространён в природе и в основном содержит глинозем с другими примесями, такими, как щелочноземельные и щелочные металлы, железо, органические компоненты.

В зависимости от требований к сырью, карьерный диатомит промышленно обогащают перед его коммерческим использованием. Обогащение диатомита включает, как правило, дробление, сушку, прокаливание и классификацию [77, 84] или химическую обработку, такую, как выщелачивание кислотой с нагреванием или без него [162].

Авторы работы [163] перечисляют возможные методы активации диатомита: термический (удаление сорбционной воды путем термообработки при 150-400 °С, термоактивация – при 1000

°С), кислотный (декаатионирование путем обработки серной или соляной кислотой), щелочной (увеличение пористости, частичное удаление кремнезема путем обработки гидроксидом натрия или калия), солевой (создание дополнительных активных центров сорбции с помощью солей металлов), комбинированный (целевой) (катионирование с помощью кислот и солей металлов).

Автор работы [164] отмечает, что обработка диатомита обусловлена особенностями его физических, химических и минералогических характеристик. Авторы патента [165] также отмечают, что диатомит может быть обработан двумя способами: сначала измельчен, затем классифицирован, затем термообработан (при необходимости), или же вначале термообработан, затем измельчен и классифицирован, но для первого способа диатомит должен быть высушен естественным путем или с помощью низкотемпературной сушки до влажности не более 20 мас. %. Авторы работы [166] отмечают, что ранее диатомит сушили, выкладывая плиты из диатомита на открытых полях с естественным воздухообменом и сушили в течение 8-18 недель. Это было признано неэффективным, так как естественный цикл сушки является длительным, и из-за погодных условий трудно обеспечить крупномасштабное промышленное производство [167]. Авторы патента [167] отмечают, что естественная сушка вызывает вторичное загрязнение. Содержание балластных веществ – кварца, полевого шпата, кальцита, может быть уменьшено путем применения различных технологических операций. Прокаливание (или кальцинирование, обжиг) необходимы для удаления органических примесей, спекания глин, перевода растворимых соединений кальция, алюминия, железа в нерастворимые, а также для повышения проницаемости слоя получаемого адсорбента.

Авторы работы [65] отмечают, что основными стадиями переработки диатомита для получения фильтровального материала являются дробление, смешивание с флюсами, измельчение и сушка. На стадии сушки отходы и вода (диатомит содержит обычно около 40 мас. % влаги) удаляются, а порошок подвергается классификации. По мнению авторов работы [65], из трех тонн сырой руды получается приблизительно одна тонна готового фильтровального порошка.

Авторы работы [168] приводят обобщенную технологию переработки диатомита (рисунок 1).

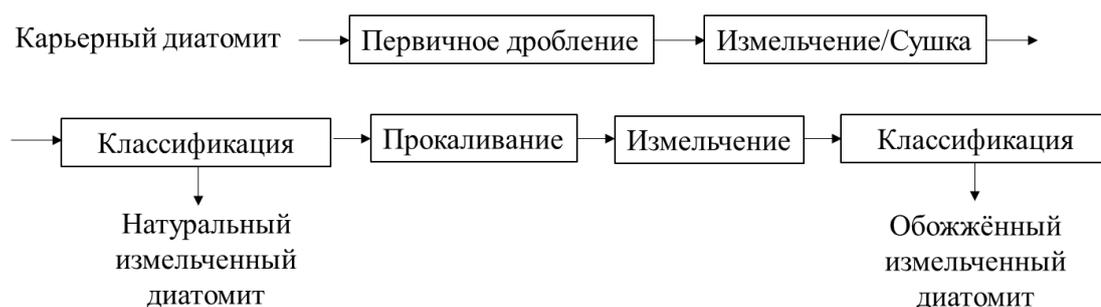


Рисунок 1 – Обобщенная технология переработки диатомита, указанная в работе [168]

Карьерный диатомит загружается на грузовики и транспортируется на мельницу или на склады. Обработка нативного диатомита состоит из измельчения и сушки. Сырая порода обычно содержит 40-60 мас. % влаги.

Измельчение диатомита осуществляется, как правило, на молотковой мельнице, где сопровождается сушкой в потоке горячих газов.

Пневматическая или барабанная сушилка способны высушить сырой диатомит до влажности ~ 15 %.

Рабочие температуры пневматической сушилки находятся в диапазоне от 70 до 430 °С. Взвешенные частицы из сушилки проходят через ряд вентиляторов, циклонов и сепараторов в рукавный фильтр.

Эти последовательные операции разделяют порошок по размерам, удаляют из него примеси и воду. Полученные продукты из нативного (непрокаленного) диатомита поступают на упаковку [168].

Для использования в процессах фильтрации диатомит прокаливают во вращающихся печах, работающих на газе или мазуте, с флюсом или без него.

Добавление флюса способствует спеканию частиц диатомита и увеличению размера частиц, что позволяет увеличить линейную скорость фильтрации при его применении.

Полученные продукты называются «флюс-прокаленные». При прокаливании получается белый продукт, который, как полагают, обесцвечивается при превращении железа в сложные силикаты натрия-алюминия-железа из гидрата железа (III).

Типичные рабочие температуры в печи варьируются от 650 до 1200 °С. Материал, выходящий из печи, измельчают, классифицируют и упаковывают [168].

Авторы работы [168] также отмечают, что основным загрязняющим веществом при получении продуктов из диатомита является пыль (частицы диатомита менее 10 мкм, которые попадают в воздух при дроблении, сушке, кальцинировании, классификации, транспортировке и упаковке продукта), а также выбросы продуктов сгорания (оксиды азота, серы, углерода).

Обогащение (переработка) диатомита производится либо сухим, либо мокрым способом.

Мокрый способ имеет преимущества перед сухим, так как позволяет повысить выход и качество готового продукта, однако он требует больших энергозатрат на сушку материала, а также утилизации сточных вод [169]. Авторы работы [166] отмечают, что для сушки сырого диатомита применяют варианты с центрифугированием, с туннельными сушилками и с нагревом горячим воздухом. В работе [170] приведена технология обогащения диатомита сухим способом.

Согласно данной технологии (рисунок 2), руда подается в дробилку, где измельчается до частиц, размером не более 13 мм.



Рисунок 2 – Технология обогащения диатомита, указанная в работе [170]

Отмечено, что предпочтение отдается валковым и молотковым дробилкам, по мнению авторов работы [170], способствующим сохранению структуры панцирей диатомовых водорослей.

Затем диатомит транспортируют нагретым воздухом через мельницу-сушилку в несколько стадий до достижения необходимого значения влажности материала. Затем высушенный диатомит классифицируют в сепараторах. Средняя фракция выводится из процесса как обогащенный диатомит, крупная фракция удаляется, а мелкая фракция концентрируется в циклонах, откуда ее подают на обжиг при 870-1090 °С, где она спекается в агломераты.

Затем ее охлаждают, измельчают, классифицируют в воздушных сепараторах и на ситах для получения фракций разных размеров.

Для регулирования степени агломерации применяют флюсы – карбонат или хлорид натрия, варьируют температуру и продолжительность обжига.

Отмечено, что затраты на обогащение занимают 25-30 % от общей стоимости добычи, обогащения, упаковки и транспортировки.

Авторы отчета [171] отмечают, что на сушку 1 тонны диатомита влажностью 30-60 % требуется затратить 1,26-2,52 Гкал (1464,4-2928,8 кВт·ч).

Авторами отчета [171] было обнаружено, что фракция диатомита 63-1000 мкм (в исследуемом авторами отчета [171] аристовском диатомите данной фракции содержится не более 11 %) включает наибольшее количество соединений железа и наименьшее количество оксида кремния.

Фракция диатомита 5-63 мкм содержит наименьшее количество соединений железа и наибольшее количество оксида кремния.

Фракция менее 5 мкм (в аристовском диатомите – 49-72 %) занимает промежуточное положение по содержанию соединений железа и оксида кремния.

В связи с этим, авторы отчета [171] пришли к выводу, что простым фракционированием диатомита можно достичь повышения качества диатомита.

При этом они отмечают, что специального удаления органических примесей не требуется, так как их содержание в диатомите колеблется в пределах 0,24-0,38 мас. %.

Авторы отчета [171] также пришли к выводу, что удалить фракцию 63-1000 мкм проще, чем фракцию менее 5 мкм.

ВНИИНЕРУД в 1993 году была разработана технология мокрого обогащения диатомитового сырья с целью снижения в диатомите содержания алюминия и железа [166] (рисунок 3).

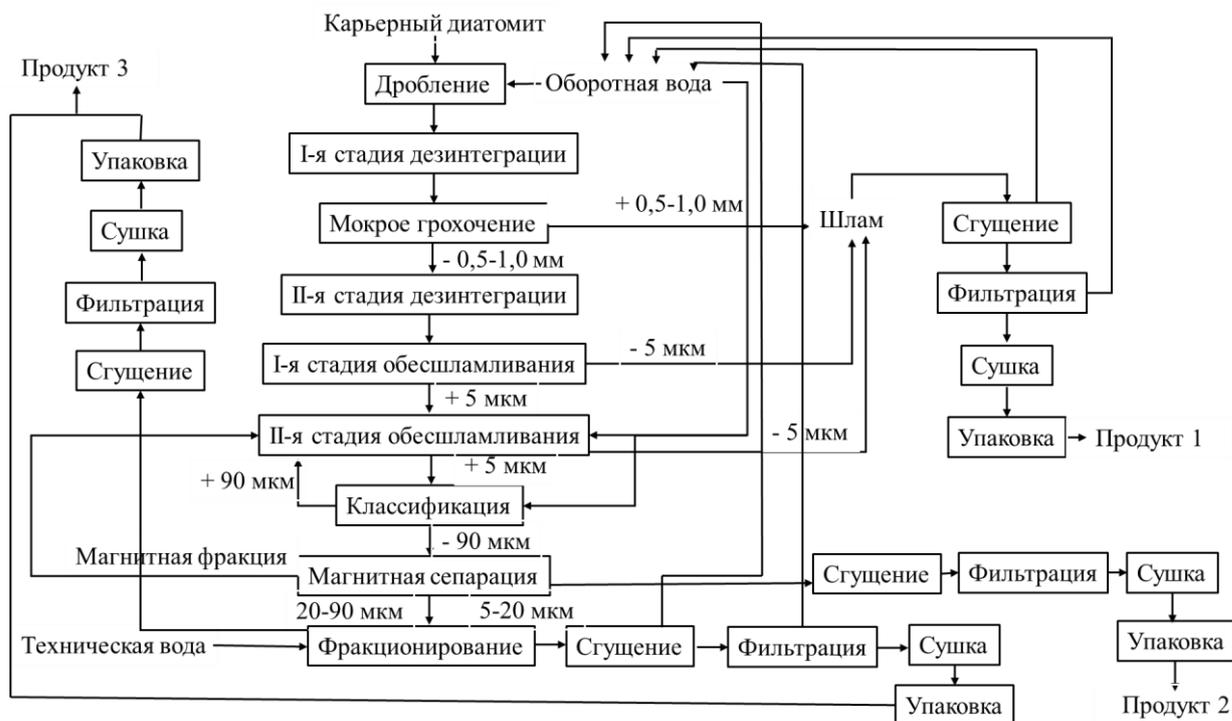


Рисунок 3 – Технология обогащения диатомита, приведенная в работе [166]

Технология была апробирована на образцах диатомита Аристовского месторождения Ульяновской области. Были получены три продукта, соответствующие по качеству применению в трех областях: продукт 1 – для цементной и строительной промышленности, продукт 2 – для сахарной, винодельческой и пивоваренной промышленности; продукт 3 – для производства кровезаменителей, лекарственных средств и продуктов брожения [166].

Такой способ обогащения диатомита позволяет получать продукты с низким содержанием соединений железа и высоким содержанием соединений кремния, однако при этом удаляются глинистые минералы, которые определяют адсорбционную способность диатомита.

Производство продуктов из диатомита с использованием флюса для увеличения линейной скорости фильтрации (в качестве флюса предлагалось применять кальцинированную соду или хлорид натрия, в соотношении «флюс:диатомит» 1:20, затем совместно измельчать и прокалывать в печи при 982 °С) было запатентовано в 1922 году Робертом Кальвертом и сотрудниками [101], изучавшими породу из самого крупного месторождения диатомита США, расположенного в Калифорнии (месторождение к югу от г. Ломпок, округ Санта-Барбара) и относящегося к среднему миоцену формации Монтерей, протягивающейся вдоль побережья от Санта-Крус на севере до Вентура на юге. Исключительно широкое распространение кремнистых осадков – белых, серых и темноватых диатомитов, порцеланитов, темных кремнистых глин является важнейшей общей чертой среднего миоцена Калифорнии. Иногда эти породы образуют монотонные толщи мощностью в несколько сот метров. Максимальная суммарная мощность миоцена достигает 5000 м [172]. Производство продуктов на заводе в г. Ломпоке из карьерного диатомита с начальной влажностью 30-50 % производится по технологии, приведенной в работе [166]. Технология производства необожжённого диатомита (продукт 1), обожжённого диатомита, диатомита, прокаленного с флюсом (флюс-кальцинированного диатомита) (продукты 2, 3), а также продуктов, уловленных при их производстве с помощью рукавного фильтра (продукты 4, 5, 6), приведена на рисунке 4.



Рисунок 4 – Технология получения продуктов из диатомита (по [166])

Данные продукты выпускаются компанией Dicalite Management Group, Inc. и носят общее название Dicalite. В работе [166] отмечено, что такая технология позволяет получать порошок необожженного диатомита с сохранением целостности формы его частиц, с которой авторы связывают его адсорбционные свойства.

Авторы работы [173] отмечают, что озерные диатомиты характеризуются большим количеством неразрушенных кремнистых панцирей по сравнению с морскими диатомитами.

Однако, несмотря на универсальность технологии, позволяющей получать линейку продуктов из диатомита, можно отметить, что при такой технологии производства требуется очистка сточных вод, воздуха, также при производстве продуктов из диатомита по такой технологии образуется твердый отход – шлам, поэтому дополнительно требуется вывоз шлама на шламовое поле. Также необходимо отметить, что данная технология технологически сложна. Этот недостаток не перекрывается преимуществом использования данной технологии: при производстве необожженного порошка не происходит пересушивания материала и разрушения частиц диатомита. Выход основных продуктов (1, 2, 3) составляет 65-79 %, выход мелкой фракции (из рукавного фильтра) (продуктов 4, 5, 6) – 4,8-19 %.

Используя технологию, приведенную на рисунке 4, японская компания Showa Chemical Industry получает продукты с торговой маркой Radiolite из диатомита, добываемого на месторождениях в Японии (префектуры Акита, Окаяма и Оита) и на северо-востоке Китая в провинции Цзилинь. Следует отметить, что одна и та же технология успешно применяется для диатомита озерного и морского происхождения [174]. Авторы работы [166] отмечают, что разделение агрегатов частиц диатомита с помощью горячего воздуха (как по технологии, приведенной на рисунке 4) эффективнее, так как позволяет избежать дополнительного измельчения материала и, как следствие, повышения количества пылевой фракции (как, например, в шаровой мельнице), что привело бы к уменьшению величины проницаемости слоя адсорбента и снижению линейной скорости фильтрации.

Авторы патента [133] отмечают, что фильтровальные порошки из необожженного диатомита имеют ограниченный диапазон проницаемости слоя 0,01-0,10 Д. Прокаливание образцов диатомита вызывает дегидратацию, спекание частиц, уменьшение удельной поверхности и получение частиц с проницаемостью слоя 0,05-1,00 Д, но также приводит к увеличению количества кристаллического кремнезема в породе.

Авторы патента [175] используют свойства прокаленного диатомита, получая на его основе микропористый керамический фильтрующий материал для очистки воды, для чего диатомитовую руду перемешивают с водой, воду отфильтровывают, удаляя тем самым возможные нежелательные примеси (например, недопустимые при использовании для очистки воды соединения хрома (VI)), сушат, смешивают с карбонатом кальция, каолином и

вспомогательными материалами, для формования используют литье или формование под давлением, сушат и прокаливают.

Авторы патента [176] предлагают для повышения среднего диаметра частиц диатомита, а также увеличения пористости, проницаемости слоя адсорбента, плотности и прочности, повышения сферичности частиц гранулировать диатомит. Для этого породу измельчают до частиц размером менее 1 мм и классифицируют на три фракции (до 5 мкм, от 5 до 100 мкм и свыше 100 мкм), которые для регулирования свойств и характеристик гранулированного фильтрующего материала затем смешивают в различном соотношении. Полученный материал влажностью 15-18 % гранулируют, добавляя воду до влажности материала 38-42 %, или связующее – 5 %-й раствор полисахарида: карбоксиметилцеллюлозы, крахмала, метилцеллюлозы и др. Для повышения прочности гранул в смесь могут быть добавлены стеклообразующие оксиды щелочных или щелочноземельных металлов в количестве 0,1-10,0 %. Авторы патента [176] отмечают, что для повышения прочности гранул из диатомита Инзенского месторождения достаточно добавить в состав смеси ~2 % кальцинированной соды. Затем смесь гранулируют на тарельчатом грануляторе или грануляторе псевдооживленного слоя до получения изотропных гранул. Полученные гранулы подсушивают и затем обжигают при температуре 700-1200 °С. Рабочая фракция гранулированного диатомита – 0,3-0,6 мм. Отмечено также, что загрязненный в процессе эксплуатации гранулированный фильтрующий материал может быть восстановлен противоточной регенерационной промывкой.

Авторы патента [177] также предлагают повысить проницаемость слоя фильтрующего порошка из диатомита за счет агломерации высушенных, измельченных, не прокаленных, прокаленных с флюсом или без и отсортированных частиц диатомита. Агломерация происходит за счет распыления жидкости (воды, водного раствора, масла, глицерина, спирта, нефтяного растворителя) в порошок диатомита при перемешивании. В патенте [178] сообщается, что применение для агломерирования частиц диатомита силиконового связующего и прокаливания при 600-1000 °С приводит к повышению проницаемости слоя адсорбента и снижению количества кристобалита (кристаллического кремнезёма) в фильтрующем материале.

Авторы патента [179] предлагают способ получения гранулированного сорбента, который получается из сырья, высушенного естественным образом, причем при сушке его влажность уменьшается ~ на 13 %. Затем диатомит дробят до размеров частиц не более 5 мм, подвергают термообработке в барабанной печи при температуре 550-650 °С, полученные прокаленные частицы классифицируют. Товарная фракция адсорбента – 0,5-5,0 мм.

Авторы патента [180] предлагают использовать гранулы из диатомита, полученные дроблением и рассевом до нужного размера, или формированием из порошка для адсорбционных процессов. Полученное гранулированное сырье прокаливают в течение 20-30 мин при

температуре красного каления (830-900 °С), модифицируют 1-10 %-ми растворами солей ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ ,  $\text{KMnO}_4$ ), и снова подвергают термообработке, превращая гранулы в сорбирующий агент. При использовании  $\text{KMnO}_4$  температура разложения составляет 200 °С.

Для увеличения проницаемости слоя адсорбента до значений 1,00-30,00 Д, по мнению авторов патента [181], необходимо добавить к диатомиту при обжиге флюс (как правило, это соли щелочных металлов).

Кроме того, как отмечают авторы патента [181], применением обжига с флюсами удастся снизить содержание окрашивающих соединений железа до 0,5 мас. % и повысить белизну порошка до 91 %.

Авторы патента [182] предлагают снижать концентрацию соединений железа в породе, используя в процессе ее переработки органический выгорающий флокулянт, который собирает предварительно измельченные до 31 мкм частицы диатомита, содержащие соединения железа, в агломераты, которые легче отделяются затем магнитной сепарацией, чем отдельные частицы. Концентрация флокулянта составляет 50 г/т, температура флокуляции – 18-40 °С, время флокуляции – 7-30 мин, температура последующего обжига – 600-800 °С.

В патенте [183] также отмечено, что при добавлении флокулянта возможно выделение целевой фракции, не содержащей тяжелых примесей, а также разрушенных панцирей диатомей.

Автор патента [184] предлагает энергосберегающий процесс прокаливания диатомита, при котором частицы диатомита смешиваются с водой с образованием смеси с влажностью 15-50 %, а затем уплотняются, образуя в основном сферические шарики, предпочтительно диаметром от 1,5 до 20 мм.

Гранулированный диатомит, который также может содержать флюс или отбеливающий агент, затем прокаливают при температуре от 923 до 1290 °С. Процесс гранулирования уменьшает время, необходимое для прокаливания с 30-90 мин до ~ 0,75-30 мин, что позволяет уменьшить количество тепловой энергии, необходимой для прокаливания данной единицы диатомита. При этом мелкая пыль, а также материалы, которые до этого считались отходами, могут быть переработаны в пригодные для использования продукты. Также при использовании данного способа достигается необходимая белизна продукта (при условии применения флюсов).

Авторы патента [185] предлагают использовать для повышения концентрации кремнезема в диатомите с 60 до 85 и более мас. % и снижения концентрации оксида железа (III) до значений менее или равных 1,01 мас. % технологию, приведенную на рисунке 5. Для этого диатомит диспергируют в воде, применяя диспергирующий агент (оксалат или фосфат аммония) и ультразвук. Затем магнитные примеси отделяют с помощью магнитной сепарации.

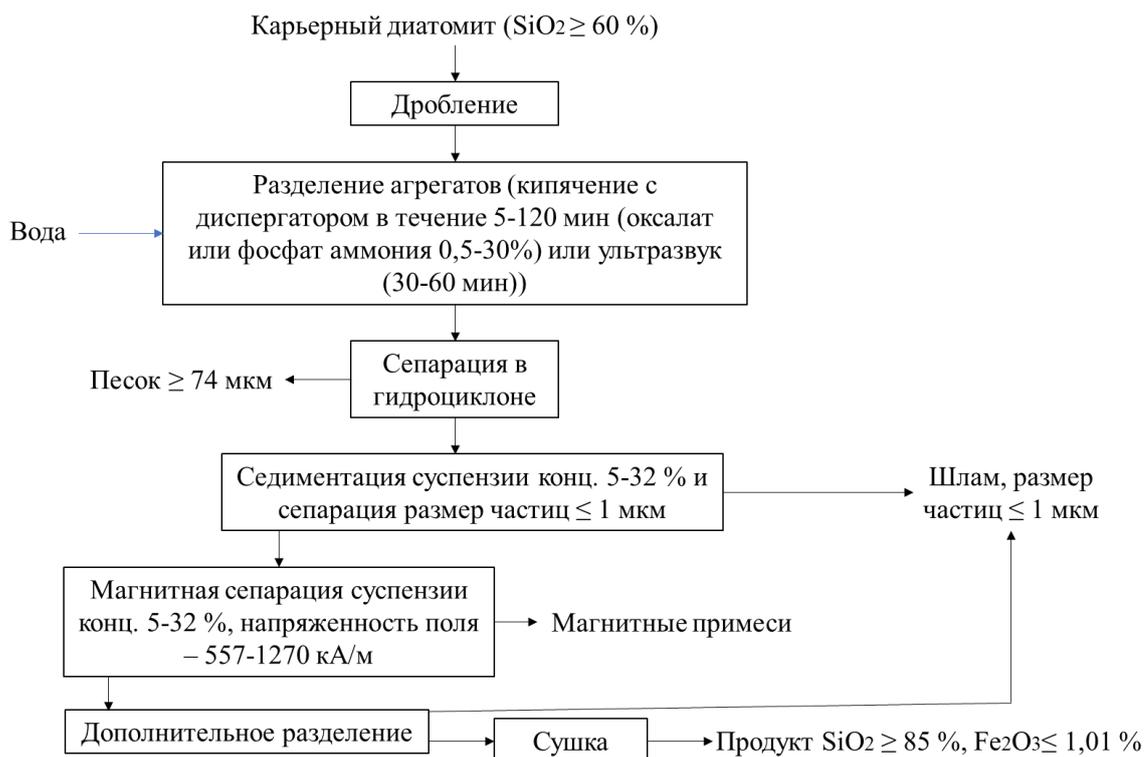


Рисунок 5 – Технология обработки карьерного диатомита (по [185])

В патенте [105] описан способ получения диатомитовых фильтрующих материалов, включающий измельчение карьерного диатомита, получение суспензии в водном растворе при перемешивании с диспергатором (пирофосфатом натрия) (1-6 мас. %) с созданием кавитационного эффекта при применении гидродинамического кавитатора типа «Пульсар», фракционирование в водной среде методом гравитационного осаждения (седиментации), обработку 5 н. раствором минеральной кислоты, сушку, добавление флюса (хлорида натрия или кальция) к полученным фракциям диатомита, обжиг при температуре 600-1200 °С. Достижимый результат – снижение содержания оксидов алюминия и железа (III) в получаемом продукте.

Авторами патента [186] было использовано в качестве флюса смесь, содержащую 2-3 мас. % карбоната натрия и 1-2 мас. % пирофосфата натрия. При этом достигается улучшение фильтровальных свойств (увеличение линейной скорости фильтрации, повышение механической прочности, препятствование увеличению удельного объемного сопротивления фильтрующего слоя), снижение температуры термохимической обработки (до 600-700 °С).

В работе [133] описан способ получения фильтровальных порошков, имеющих выбранный диапазон размеров частиц (фракции менее 100 мкм, 100-1400 мкм и более 1400 мкм), проницаемости слоя адсорбента (0,1-20,0 Д) и низкое содержание кристаллического кремнезема.

Способ осуществляют по следующей технологии:



Карьерный диатомит поступает на мокрый процесс, где диатомит дробится, измельчается, сушится до классификации, во время классификации или после классификации на фракции менее 100 мкм, 100-1400 мкм и более 1400 мкм. Фракция более 1400 мкм возвращается на доизмельчение, фракция менее 100 мкм отбрасывается. Основная фракция (100-1400 мкм) проходит термическую обработку в обжиговой печи, проходя через нее по конвейерной ленте. В горячей части печи температура колеблется в пределах 850-980 °С. Диатомит пребывает в горячей зоне 10-60 мин. Время пребывания в горячей зоне определяет размер частиц продукта и проницаемость слоя. Заключительная обработка может включать классификацию, измельчение, сушку и другие технологические процессы, позволяющие в итоге получать продукт, содержащий не более 0,1 мас. % кристаллического кремнезема с размером частиц 100-1400 мкм, с выбранным диапазоном проницаемости слоя адсорбента [133]. Авторы патента [132] также сообщают об эффективности сушки и прокаливания диатомита путем помещения его в газовый поток с температурой 850-1250 °С в течение периода времени от нескольких десятков миллисекунд до нескольких секунд с получением прокаленного диатомита с остатком на сите №0050 не более 5 %, содержанием кристобалита менее 1 мас. %, проницаемостью слоя адсорбента 0,06-0,4 мД. В патентах [187, 188] авторами используются печи для прокаливания порошка диатомита в спиральных потоках, однако такие потоки трудноуправляемы и могут вызывать агломерацию и перегрев порошка. В патенте [167] авторы также отмечают значение сушки диатомита горячим воздушным потоком и разделение частиц диатомита дроблением без применения усиленных способов измельчения. Они указывают на низкий КПД сушки материала в барабане, а также высокую стоимость получаемого при этом продукта. Также они отмечают высокую плотность пыли в воздухе рабочей зоны и плохие условия труда.

Предлагаемая авторами технология получения продуктов из диатомита представлена на рисунке 6.

Согласно технологии, приведенной на рисунке 6, карьерный диатомит с влажностью до 55 % подается на дробление для уменьшения размеров кусков диатомита до размеров 5×5 мм или 5×7 мм. Измельченный влажный грубый материал поступает в сушильную трубу, куда подается горячий воздух с температурой 300 °С, нагреваемый газовой горелкой в печи. Затем материал направляется вентилятором на классификацию в гидроциклоне, где происходит разделение на высушенный и невысушенный продукт.

Высушенный продукт размером до 80 мкм поступает в сепаратор, где происходит разделение частиц на средние (10-80 мкм) и мелкие (1-10 мкм) частицы. Мелкие частицы направляются вентилятором в рукавный фильтр, откуда очищенный от пыли воздух удаляется в атмосферу, а отделенный мелкий продукт смешивается со средним продуктом, поступающим из

гидроциклона, на конвейере и затем подается на упаковочную машину. Готовый продукт имеет гранулометрический состав 1-80 мкм и влажность 0,5 %.

Невысушенный продукт (80-150 мкм) подвергается измельчению на молотковой мельнице. Измельченные частицы сортируются в гидроциклоне, откуда измельченный продукт вновь поступает на разделение в первый гидроциклон, а недоизмельченные частицы, которые относят к примесям, выводятся из производственного цикла (в отвал) [167]. Авторы патента [167] полагают, что такой способ получения порошкового диатомита позволяет повысить КПД процессов измельчения и сушки, используя потоки горячего воздуха, при этом применяя диатомит с высокой начальной влажностью (до 55 %) и получая на выходе практически сухой продукт с влажностью 0,5 %.

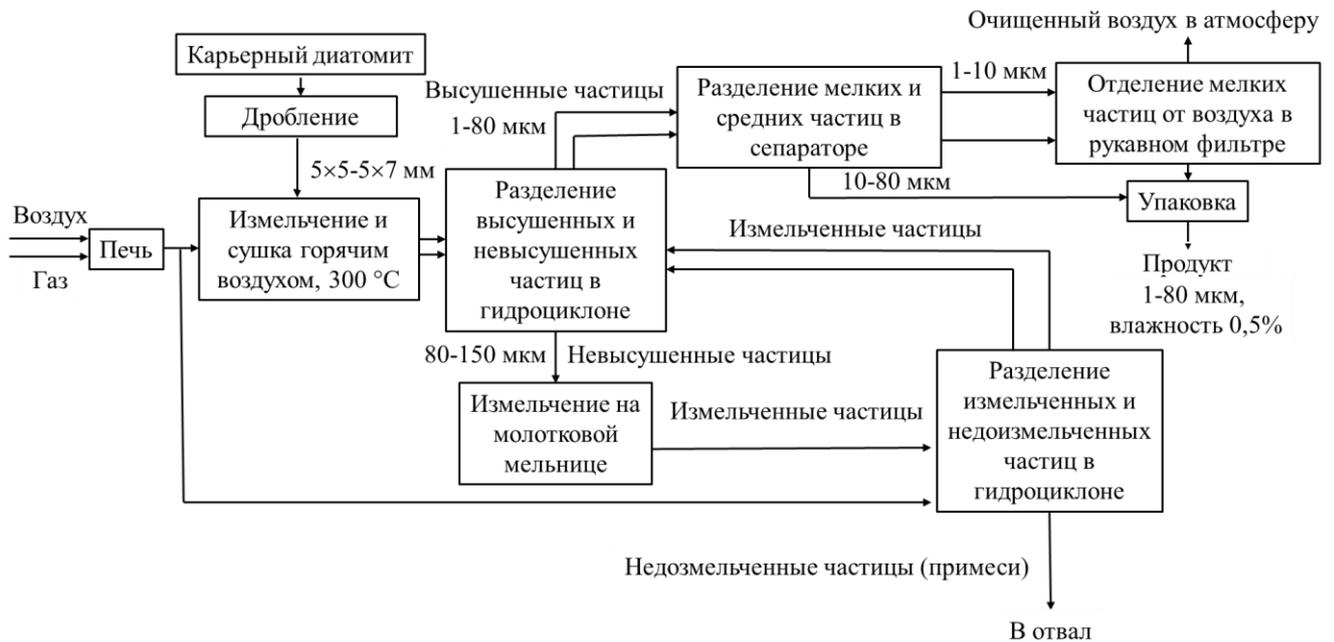


Рисунок 6 – Технология получения продуктов из диатомита (по [167])

Авторы работы [189] приводят технологию обработки карьерного диатомита (рисунок 7).

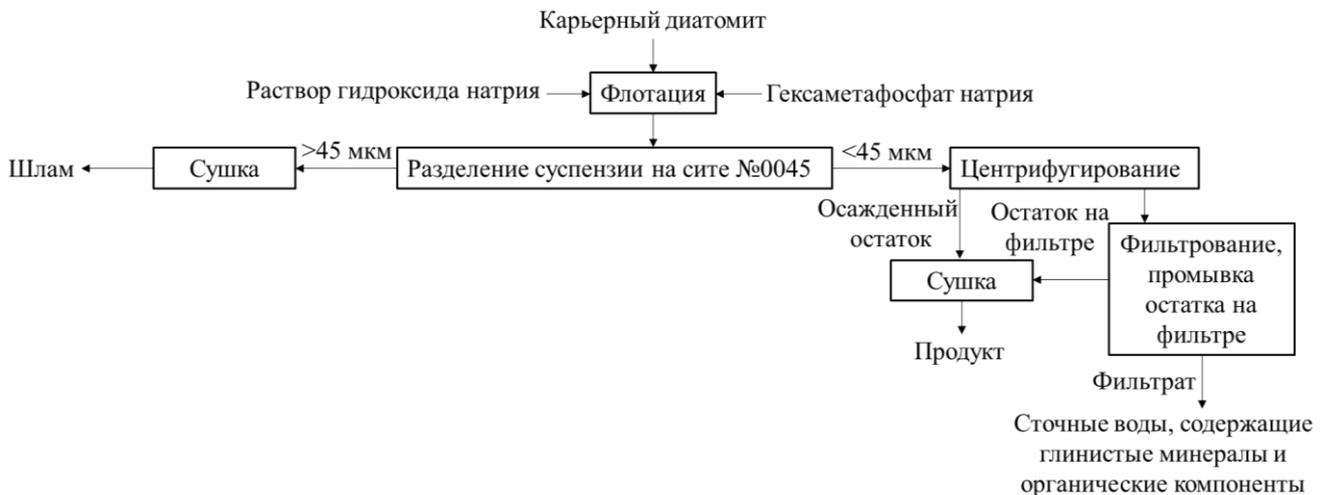


Рисунок 7 – Технология обработки карьерного диатомита (мокрый способ) (по [189])

Чтобы показать универсальность разработанного метода, для экспериментов авторы работы [189] использовали диатомит разного химического и минералогического состава различных месторождений – Линьцзян, провинция Цзилинь, Китай; Хуадэ, городской округ Уланчаб автономного района Внутренняя Монголия; Шэнчжоу, округ Шаосин, провинция Чжэцзян, Китай.

Для получения очищенного диатомита, 100 г карьерного диатомита диспергируют в 400 мл воды в лабораторной флотационной машине XFD12 в течение 25 мин со скоростью перемешивания 1500 об/мин. Затем к суспензии в скруббере добавляют 20 мл раствора гидроксида натрия, перемешивают 10 мин, а затем добавляют гексаметафосфат натрия, перемешивают еще 5 мин и процеживают суспензию через сито № 0045. После процеживания остаток на сите сушат при 105 °С в течение 12 ч, это шлам, содержащий кварц и полевой шпат. Суспензию 0-45 мкм центрифугируют при 1500 об/мин в течение 15 мин. Осажденный остаток сушат при 105°С в течение 12 ч. Это очищенный диатомит (готовый продукт). Центрифугат фильтруют на воронке с вакуумом, остаток на воронке промывают водой 2-3 раза, сушат при 105°С в течение 12 ч. Фильтрат поступает в сточные воды, он содержит глинистые минералы и органические компоненты.

В результате обработки карьерного диатомита по технологии, приведенной на рисунке 7, авторам работы [189] удалось повысить содержание кремнезема в диатомите с 66,8-81,8 мас. % до 96,5 мас. %, содержание глинозема понизить с 5,5-17,5 мас. % до 0,03 мас. %, содержание оксида железа (III) с 2,0-3,4 мас. % до 0,1 мас. %, снизить содержание глинистых минералов, а также кварца и полевого шпата.

Авторы работы [163] сообщают, что термохимическая активация диатомита приводит к значительной очистке диатомита от примесей, при этом при  $\text{pH} > 3$  в раствор из диатомита переходят ионы K, Na, Ca, Mg, при  $\text{pH} < 3$  – ионы Fe, Cu, Zn, Ni, Cr.

Авторами работы [190] была изучена кислотная обработка сырого диатомита в горячей среде и сообщалось о высокой эффективности сорбции основных красителей на диатомите. Авторы работ [64, 191] обнаружили, что время выщелачивания сильно зависит от природы и количества примесей в диатомите. Частицы диатомита с высокой пористостью и малым размером частиц могут быть использованы при изготовлении высокопроницаемых фильтров с микропористой мембраной [192].

Однако в работе [193] отмечено, что этому препятствует наличие примесей, таких, как кальций, который непосредственно покрывает поверхность частиц диатомита и ограничивает использование этого материала для фильтрации. В некоторых диатомитах содержится меньше примесей, но их влияние на спекание велико.

В работе [194] описано изменение пористости диатомита с 73 % (при прокаливании при 900 °С) до 20 % (при прокаливании при 1300 °С), что по мнению авторов работы [162] обусловлено слиянием расплавленных примесей и закрытием ими микропор, тогда как более низкая температура прокаливания (~ 600 °С) приводит к получению недостаточно пористого материала и требуется температура прокаливания ~ 1200 °С [192, 195].

Вспомогательные фильтровальные порошки для специального использования могут быть получены кислотной обработкой высушенного и размолотого материала в сочетании с процессом прокаливания [196].

Автор патента [108] предлагает использовать ортофосфорную кислоту или ее соли и сильные неорганические кислоты (соляную, азотную, серную) для растворения примесей соединений алюминия и железа, при этом получают фильтровальные материалы заданной яркости (до 93,5 % GE) и химического состава. Яркость GE определяется как коэффициент отражения образца по отношению к синему свету с конкретными спектральными и геометрическими характеристиками. Это измерение яркости наиболее распространено в США и описано в стандарте TAPPI T 452 Яркость целлюлозы, бумаги и картона (направленное отражение при 457 нм).

Авторы работы [197] описывают способ получения высокочистого диоксида кремния (99,99 мас. %) из диатомита. Процесс включает выщелачивание карьерного диатомита кислотой перед щелочной экстракцией, солюбилизацию обработанного диатомита щелочным раствором с образованием раствора силиката натрия и осаждение силикагеля путем добавления серной кислоты. Кроме того, процесс включает промывание силикагеля горячим 6 М раствором соляной кислоты в течение 3 ч.

Авторы патента [198] предлагают использовать в качестве диспергатора борную и плавиковую кислоту в количестве 10 мас. % от массы диатомита и температуру прокаливания 927-1093 °С, чтобы получить фильтрующий порошок с нейтрализующими свойствами, например, при очистке воды, содержащей силикат натрия.

Описаны изобретения [146, 199], согласно которым для получения порошка диатомита с сохранением структуры диатомовых частиц диатомит помещают в воду, полученную суспензию обрабатывают ультразвуком (от 16 до 42 кГц), 6-12 %-м раствором органической или неорганической кислоты, фильтруют от фракции с размером частиц более 0,5 мм, сушат при температуре, не превышающей 300 °С, подвергают окислению раствором перекиси водорода, вновь сушат очищенный продукт при температуре 50-90 °С или при низком давлении (1,3-4,0 кПа). Для сушки используют сушилку с псевдооживленным слоем при атмосферном давлении или в вакууме. Такую же сушку (в псевдооживленном слое, при 180-250 °С) рекомендуют авторы работы [77].

Авторы патента [200] отмечают, что при помещении дробленых и прошедших стадию сушки кусков породы в воду происходит проникновение воды в микротрещины, присутствующие в кусках породы, с последующим расклинивающим действием воды на породу, приводящим к раскалыванию кусков на более мелкие части. При этом они также отмечают, что измельчение диатомита путем замачивания в воде после дробления до размеров кусков не более 0,4 м и последующей сушки при температуре не более 60 °С позволяет существенно снизить энергозатраты на обработку диатомита.

Авторы патента [201] приводят способ получения фильтрующих материалов из диатомита, который включает обработку диатомита водой, удаление примесей, смешение с флюсом, обжиг, сушку, помол и классификацию; перед обработкой диатомита водой проводят его предварительную подготовку с последующим выделением рабочей фракции 0,001-0,100 мм путем получения суспензий при соотношении Т:Ж, равной 1:9 и последовательного выделения из них фракций по времени оседания песчано-алевритовых и тонкодисперсных глинистых частиц, классификацию готовой рабочей фракции проводят также получением суспензий и выделением узких фракций по времени оседания частиц. Технический результат: получение фильтрующих материалов из диатомитов заданного качества и фракционного состава.

В патенте [201] авторы добиваются удаления вредных примесей оксидов железа, титана, алюминия и получения более чистого и белого продукта из диатомита, подвергая выделенную, как в патенте [202], рабочую фракцию с размером частиц 0,001-0,100 мм активации 0,5-3,0 М раствором соляной кислоты путем кипячения в растворе или пропитки порошка.

В патенте [203] способ обогащения и активации диатомита включает подготовку диатомита, выделение целевой фракции, сушку, измельчение и обработку кислотой в режиме кипения. Дополнительно осуществляют обжиг выделенной целевой фракции в печи кипящего слоя при температуре 550-900 °С в течение 0,33-6,00 мин. Выделение целевой фракции проводят механически под действием центробежных или вибрационных сил. Обработку целевой фракции кислотой ведут с одновременным перемешиванием в течение 20-30 мин при концентрации кислоты 0,1-0,5 М. В качестве кислоты используют соляную или серную кислоту. Технический результат – повышение эффективности разделения диатомитовой суспензии и получение диатомита заданного качества, а также снижение содержания вредных примесей.

Описан способ модифицирования диатомита с целью улучшения адсорбционных свойств диатомита [204]. Сначала проводится предварительная обработка карьерного диатомита путем обработки 1-10 %-м раствором азотной, серной или соляной кислоты, 1-15 %-м раствором щелочи или ультразвуком в водной среде (10-50 кГц, мощностью 15-150 Вт, время обработки ультразвуком – 1-10 мин) при нагревании до 80-100 °С в течение 1-2 ч. Соотношение Т:Ж должно составлять 1:10 – 1:20. Затем производится пропитка предварительно обработанного диатомита

модифицирующим раствором сульфата алюминия или смеси растворов хлорида железа (III) с гидроксидом натрия массовой концентрации 3-7 %, соотношение Т:Ж – 1:5–1:25, время модифицирования составляет 24-48 ч. Температура сушки составляет 100-110 °С, время сушки – 3-5 ч. Температура прокаливания составляет 600-1000 °С, время прокаливания – 2-4 ч. Средний размер частиц полученного адсорбента составляет 76-152 мкм.

Также рекомендуется для очистки воды применять адсорбент, содержащий коагулянты загрязнителей воды – полиоксисульфат алюминия, полиоксихлорид алюминия, хлорид железа, смешанные с высушенным при 300 °С в течение 3-4 ч (влажность <10 %) диатомитом при 100-200 °С и 2400-2600 об/мин [205].

По мнению авторов патента [206], проблема разделения частиц диатомита при их сильной сцементированности, растворения пылевой фракции, замедляющей скорость фильтрации, повышения реакционной способности может быть решена с помощью термохимической обработки. Также при этом можно исключить воздушное или водное фракционирование. Для этого предварительно обработанный кислотой диатомит смешивают с 5-10 %-м раствором хлористого натрия в растворе щелочи в течение 24-100 ч при температуре 25-100 °С, затем фильтруют, твердый осадок смешивают с 8-10 %-м раствором хлористого натрия, 5-10 %-ми оксидов кальция и магния, высушивают и обжигают. Величина адсорбции красителя на полученном порошке на 20 % выше величины адсорбции красителя на исходном диатомите.

В патенте [207] предлагается использовать раствор хлорида натрия и смешивать его с диатомитом перед сушкой. Для этого полученную суспензию диатомита в растворе хлорида натрия размешивают, классифицируют с целью удаления тяжелых механических примесей (песка, камней и пр.), подают на распылительную сушку, после которой полученный порошок обжигают, дробят и классифицируют.

В патенте [208] 3-5 мас. % раствора или расплава хлорида натрия с 40-42 мас. % карбоната натрия смешивают с измельченным диатомитом и обжигают при 800-1000 °С, повышая тем самым фильтровальные свойства породы (скорость фильтрации и белизну).

В РФ известные установки для производства диатомитовых порошков включают накопительный бункер, дробилку, транспортер, вращающийся сушильный барабан с температурой термообработки 550-600 °С, однороторную молотковую четырёхрядную дробилку СМ-218, горизонтальные вращающиеся барабаны для обжига (с температурой обжига 900-1000 °С) и охлаждения, классификаторы в виде многосекционных фильтров [209-211].

Авторы патентов [212-214] отмечают, что недостатком такого способа производства диатомитовых порошков являются значительные потери в виде отходов, низкий коэффициент полезного использования сырья, значительные энергетические, в частности, топливные затраты.

Автор патента [214] отмечает, что отходы являются результатом пылевого уноса из барабанов, потерь между технологическими переделами, а также образующихся в процессе классификации обожжённого диатомита некондиционных продуктов.

Кроме того, в результате использования установки на выходе получают обожженный диатомитовый порошок, тогда как в некоторых случаях (для очистки воздуха, воды, почвы, питьевых, сточных вод; в пищевой, медицинской промышленности, сельскохозяйственной отрасли, животноводстве и т.д.) необходимо использовать сухой, но не обожженный диатомитовый порошок.

Авторы патента [215] предлагают использовать для измельчения и сушки единое устройство, предусматривающее его измельчение и сушку (рисунок 8).

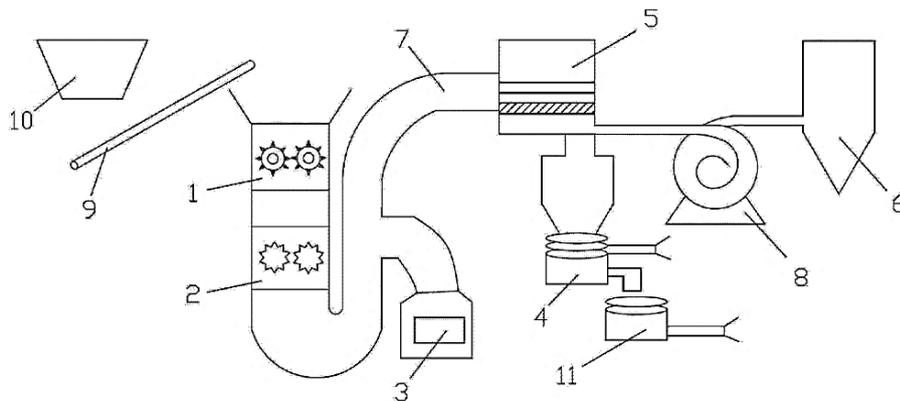


Рисунок 8 – Устройство для измельчения и сушки диатомита (по [215])

Согласно описанию, приведенному в патенте [215], карьерный диатомит подается из бункера хранения руды 10 ленточным конвейером 9 в устройство для измельчения и сушки диатомита. Вначале диатомит дробится в отделении для дробления 1, снабженном двумя вращающимися в противоположных направлениях дробильными валками с шиповыми структурами, затем дополнительно раздавливается и измельчается в отделении для измельчения, также снабженном двумя вращающимися в противоположных направлениях роликами с выпуклыми структурами на поверхности 2. Далее измельченный диатомит проходит по воздуховоду 7, где сушится воздухом, нагретым в топке 3.

Температура сушки регулируется в пределах 400-600 °С, время сушки составляет 30-60 с, содержание влаги в диатомите после сушки составляет 3-5 %. Высушенный диатомит сначала поступает в классификатор 5, мелкие частицы собираются в пылеулавливающей камере 6, куда они подаются воздухом от турбовентилятора 8, а оставшиеся частицы просеиваются на вибрационных грохотах 4 и 11.

Авторы патента [216] предлагают использовать для получения диатомитового порошка со сниженным содержанием кристобалита, соединений железа (III), повышенной яркостью ростер как промежуточный аппарат между сушкой и обжигом.

В работе [189] приводятся основные преимущества и недостатки различных методов очистки диатомита от примесей, обобщённые по данным работ [70, 189, 162, 217] (таблица 6).

Таблица 6 – Основные преимущества и недостатки различных методов очистки диатомита от примесей (по [189])

Способ очистки диатомита	Преимущества	Недостатки
Кислотное выщелачивание	Хорошее удаление примесей	Высокая стоимость; сброс большого количества кислых сточных вод
Промывка в скруббере	Простота метода	Технологически сложно охватить весь карьерный материал
Классификация	Простота применения	Низкая эффективность; сложно для крупномасштабного промышленного применения
Гравитационное осаждение	Простота применения	Низкая эффективность; большой расход воды; сложные условия применения
Магнитное разделение	Эффективное удаление магнитных примесей	Неспособность удаления немагнитных веществ
Ультразвуковая очистка	Эффективная очистка в лабораторных масштабах; хорошее удаление примесей, встроенных в пористую структуру панцирей диатомей	Сложно для крупномасштабного промышленного применения
Флотация	Эффективное удаление примесей	Высокая стоимость; сброс большого количества сточных вод с флотационными реагентами
Измельчение	Эффективное удаление примесей, встроенных в пористую структуру диатомовых водорослей	Нежелательное повреждение естественной пористой структуры диатомовых водорослей

В патенте [214] предлагается устранить недостатки известных применяемых методов обработки диатомита, используя сбор продукта с помощью циклонов-сепараторов и рукавных фильтров, установленных после операций дробления, сушки, измельчения, обжига, и рекуперацию тепла от дымовых газов для предварительного нагрева продукта, а также замену сушильного и обжигового барабана на ротационную сушилку и циклонно-вихревую печь, описанную в патенте [218].

Технология получения диатомитовых порошков, приведенная в патенте [214], изображена на рисунке 9. В патенте [213] отмечено, что недостатком данной технологии является низкое качество продукта переработки как из-за низкого КПД переработки сырья, так и за счет значительного разброса размеров фракций в получаемом порошке.

Технология, приведенная на рисунке 9, улучшена авторами патента [213] за счет применения пневмотранспорта и сбора всех фракций в буферной емкости циклона-сепаратора

заданного гранулометрического состава, причем вход пневмотранспорта в буферную емкость выполнен тангенциально.

Патрубки входа пневмотранспортеров в буферную емкость циклон-сепаратора порошка, рекуператор и циклонно-вихревая печь снабжены винтовыми завихрителями осевой крутки потоков.

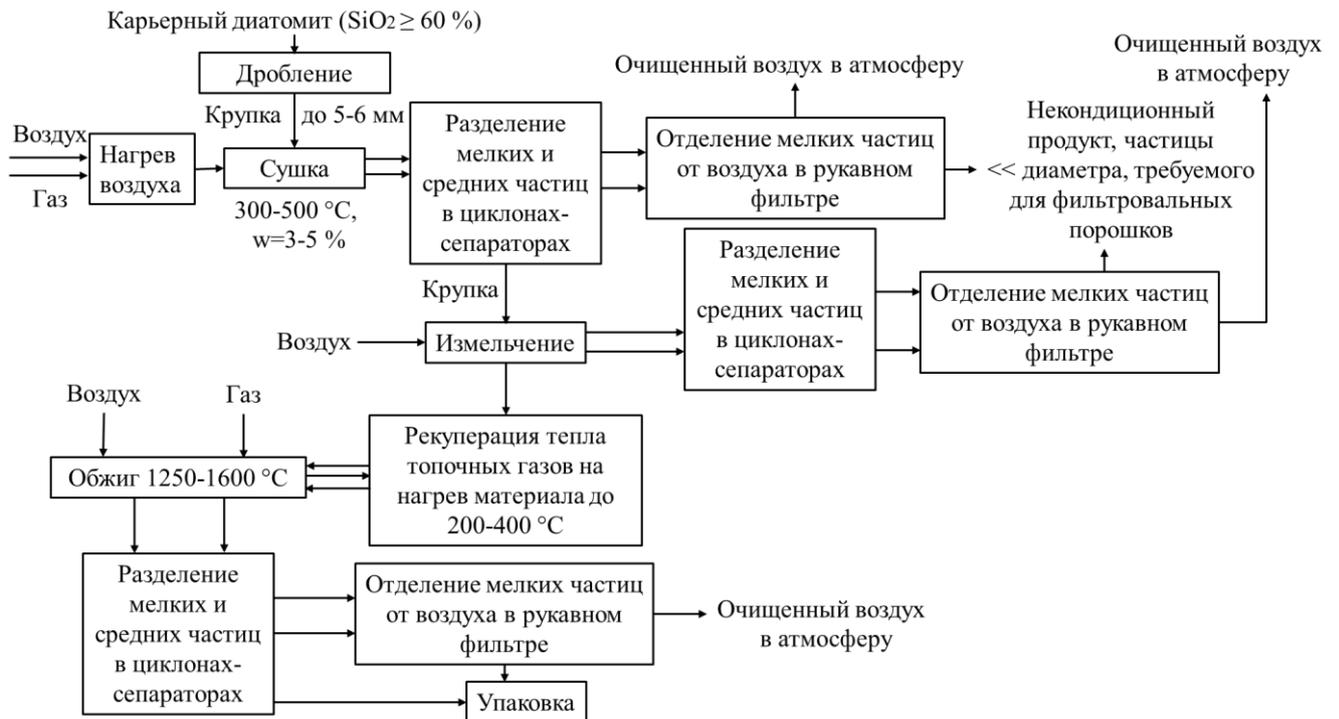


Рисунок 9 – Технология получения диатомитовых порошков (по [214])

Авторы патента [219] отмечают, что при использовании технологии, приведенной в патенте [214], большая часть сырья переходит в пыль, которая циркулирует по кругу от фильтра к циклону-сепаратору.

Авторы патента [219] предлагают установку для производства фракционированного диатомита, при использовании которой можно увеличить коэффициент использования сырья, качество готовой продукции, снизить запыленность и обеспечить утилизацию пыли, образующейся в ходе обработки сырья. Технология, приведенная в патенте [219], изображена на рисунке 10.

В результате применения данной технологии из карьерного диатомита может быть получен обожженный порошок и обожжённые гранулы фракций от 0,3 до 0,7 мм, от 0,5 до 1,0 мм, от 1,0 до 3,0 мм и от 3,0 до 5,0 мм, которые могут применяться в качестве фильтрующих гранулированных и порошкообразных материалов из диатомитового сырья.



Рисунок 10 – Технология получения фракционированного диатомита (по [219])

Альтернативный способ получения обожженных гранул из диатомита включает: участки обработки сырья, смешивания, формования и получения гранул. Оборудование линии включает в себя установленные по ходу технологического процесса склад сырья, глинорыхлитель, молотковую тангенциальную мельницу, классификатор, смеситель двухвальный, глинорастиратель, реактор-смеситель, пресс-гранулятор, опудриватель, барабан сушильный, второй опудриватель, барабанную печь вспучивания, холодильник слоевой, вальцы тонкого помола и грохот крутонаклонный. Склад готовой продукции комплектуется бункерами для хранения гранул фракции 20-40 мм, 10-20 мм, 2-10 мм и менее 2 мм, а также бункером накопителя порошка [220].

Авторы патента [221] предлагают использовать для получения гранул из диатомита распылительную сушку суспензии, включающей частицы диатомовой земли, жидкую среду и связующее, причем неорганические твердые вещества в суспензии включают, по меньшей мере, 80 мас. % диатомита. При этом получают гранулы сферической формы, полые внутри, которые можно использовать для фильтрации.

Анализ приведенных известных промышленных технологий переработки диатомита показывает, что при разработке технологии получения адсорбентов на основе диатомита необходимо, чтобы разработанные промышленные технологии были энергоэффективными (то есть затраты на механические операции (измельчение, дробление, классификацию, смешивание, гранулирование) и термообработку (сушку, прокаливание) должны быть минимальны),

ресурсоэффективными (с минимальными потерями породы со сточными водами, пылью и шламом) и безопасными для окружающей среды.

#### Выводы по главе 1

1. Анализ данных литературных источников показывает, что при разработке адсорбентов, предназначенных для очистки жидких сред, необходимо учитывать предъявляемые к ним общие и специальные требования, обусловленные спецификой технологического процесса очистки жидкостей, а также физико-химическими свойствами системы «очищаемая жидкая среда – примесь (-и) – адсорбент».
2. Обобщая данные литературных источников, можно отметить, что физико-химические свойства гетерофазной системы «очищаемая жидкая среда – примесь (-и) – адсорбент» определяются, главным образом, процессами, происходящими на границе фаз, и, следовательно, во многом зависят от строения и физико-химических свойств поверхности адсорбента, физико-химических свойств растворенных веществ (загрязнителей) и очищаемой жидкой среды.
3. Отмечено, что применение опал-кристобалитовой породы – диатомита, для получения на его основе материалов для адсорбционной очистки жидкостей ограничено из-за того, что механизм адсорбции на диатомите веществ, загрязняющих жидкие среды, до сих пор до конца не выяснен.
4. Подводя итог, можно сделать вывод, что, несмотря на большое разнообразие работ, посвященных исследованию адсорбционной способности диатомита, физико-химические основы получения адсорбентов из диатомита для очистки различных жидких сред недостаточно исследованы и не систематизированы.
5. Анализ приведенных известных промышленных технологий переработки диатомита показывает, что при разработке технологии получения адсорбентов на основе диатомита необходимо, чтобы разработанные промышленные технологии были энергоэффективными, ресурсоэффективными и безопасными для окружающей среды.

## Глава 2. Материалы и методы исследований

### 2.1 Материалы для проведения экспериментальных исследований

#### 2.1.1 Реактивы, красители и вспомогательные материалы

2.1.1.1 Натрия гидроксид (ч.д.а.) ГОСТ 4328-77

2.1.1.2 Натрия карбонат (х.ч.) ГОСТ 83-79

2.1.1.3 Калия гидроксид (х.ч.) ГОСТ 24363-80

2.1.1.4 Калия хлорид (х.ч.) ГОСТ 4234-77

2.1.1.5 Алюминия гидроксид (ч.) ГОСТ 11841-76

2.1.1.6 Кислота ортофосфорная (ч.) ГОСТ 6552-80

2.1.1.7 Кислота соляная (х.ч.) ГОСТ 3118-77

2.1.1.8 Кислота уксусная (х.ч. ледяная) ГОСТ 61-75

2.1.1.9 Кислота лимонная (ч.) ГОСТ 3652-69

2.1.1.10 Кислота борная марка А ГОСТ (х.ч.) 18704-78

2.1.1.11 Вода дистиллированная ГОСТ Р 58144-2018

2.1.1.12 Метиленовый синий (ч.д.а.) ТУ 2463-044-05015207-97 (Россия)

2.1.1.13 Эозин Н (ч.д.а.) ТУ 6-09-183-75 (Россия)

2.1.1.14 Метиловый оранжевый (ч.д.а.) ТУ 6-09-5171-84 (Россия)

2.1.1.15 Метиловый фиолетовый (ч.д.а.) ТУ 6-09-945-86 (Россия)

2.1.1.16 Генцианвиолет (ч.д.а.) ТУ 6-09-4119-75

2.1.1.17 Динатриевый медный комплекс хлорофиллина *a*

Содержание основного вещества – 0,6 мас. %; Sapre PCL (Тайланд)

2.1.1.18 Масло конопляное (Россия)

Концентрация хлорофилла *a* – 22,19 мг/1 г масла.

2.1.1.19 Масло подсолнечное нерафинированное «Первый сорт» ГОСТ 1129-2013 (ООО «КМЭЗ», Республика Татарстан).

2.1.1.20 Масло подсолнечное рафинированное дезодорированное «Высший сорт» ГОСТ 1129-2013 (ООО «КМЭЗ», Республика Татарстан).

2.1.1.21 Фуз масличный подсолнечный (ТУ 9147-004-13768369-2014) (Россия)

2.1.1.22 Лецитин соевый (порошок) ГОСТ 32052-2013

#### 2.1.2 Характеристика объектов исследования

Основным объектом исследования является диатомит Инзенского месторождения, расположенного на территории Ульяновской области.

Образцы карьерного диатомита Инзенского месторождения для исследований, кроме отдельно указанных случаев, отбирали из рудозапасника основной промышленной добычи породы (с 1-го уступа участка № 1). Для исследования опал-кристобалитовых пород

Аристовского месторождения Ульяновской области использовали образцы диатомита и опоки, приготовленные из проб, отобранных на данном месторождении в сентябре 2017 г. Описание точек отбора проб для исследования опал-кristобалитовых пород Аристовского месторождения приведено в таблице 7.

Таблица 7 – Описание точек отбора проб нативных опал-кristобалитовых пород Аристовского месторождения

№ пробы*	Координаты точек отбора проб		Литологическое описание проб	Глубина отбора проб, м	Альтитуда, м
	Широта	Долгота			
1	53°37'54.0804"N	46°34'19.7724"E	Диатомит светло-серый	2 м	185,0
2	53°39'56.3364"N	46°29'4.7040"E	Диатомит светло-серый	0,5 – 1 м	177,2
3	53°37'53.7132"N	46°34'14.5200"E	Диатомит желтый	0,5 – 1 м	178,6
4	53°37'51.5100"N	46°34'19.4664"E	Диатомит темно-серый	0,5 – 1 м	180,4
5	53°37'8.2128"N	46°31'27.3792"E	Опока окремнелая	0 м	221,7

\*Номер пробы и номер образца, приготовленного для дальнейших исследований, здесь и далее по тексту совпадают.

Также для исследований использовали бентонит (Калиново-Дашковское месторождение, г. Серпухов, ЗАО «Керамзит»), вермикулит (Ковдорское месторождение, Мурманская область), цеолитсодержащую породу (Татарско-Шатрашанское месторождение, Республика Татарстан), черную, серую и темно-серую опоку (Инзенское месторождение, Ульяновская область), палыгорскит (Калиново-Дашковское месторождение, Московская область), песок кварцевый (месторождение Остров Золотой, Республика Татарстан), диатомит (Камышловское месторождение, г. Камышлов, Свердловская область, РФ), диатомит (провинция Рио-Негро, Аргентина), трепел смектитный (Полпинское месторождение, Брянская область, РФ), опоку (Артемовское месторождение, Свердловская область, РФ); коммерчески доступные отбеливающие земли: Taiko Classik 1G (Малайзия), Galeon V2 Super (Индия), Extrasil, Basf F160 (Германия), Tonsil Optimum 210 FF (Швейцария), Select 350, Oil Dri Pro-Aktive, Oil Dri Pure-Flo B-80, Oil Dri Perform-4000, Oil Dri Supreme B-81 (США); коммерчески доступная фильтрующая загрузка, фракция 0,8-2,0 мм: крошка диатомитовая обожжённая Diamix Aqua, крошка опоксовая обожжённая ОДМ-2Ф, песчано-гравийный фильтр, гидроантрацит А, цеолит природный (РФ).

## 2.2 Методы проведения экспериментальных исследований

### 2.2.1 Химический анализ объектов исследования

Химический анализ объектов исследования выполняли с помощью рентгенофлуоресцентного спектрометра ARL OPTIM'X. Пробоподготовку порошка объектов исследования осуществляли следующим образом: пробу порошка высушивали до постоянного

веса и измельчали на планетарной мельнице. Подготовленную пробу помещали в форму для анализа таким образом, чтобы закрыть дно формы, сверху насыпали 7 г высушенной и измельченной борной кислоты, затем форму помещали под пресс, увеличивая усилие пресса до 11 тонн, выдерживали 1 мин, затем усилие пресса снимали. Полученную таблетку вынимали из формы и помещали в рентгенофлуоресцентный спектрометр. Проводили анализ химического состава, используя в качестве эталонов стандартные образцы предприятия (СОП) диатомита, кварца или кимберлита. Затем определяли потери при прокаливании пробы объекта исследования при 1000 °С. Полученное значение потерь при прокаливании вводили в качестве поправки в данные химического анализа в программном обеспечении к спектрометру. Получали итоговое значение химического состава объекта исследования.

Химический состав диатомита в 1972, 1977 гг. в работе [222] был определен с помощью «мокрого» количественного метода анализа по ГОСТ 2642-71, с погрешностью 0,30 %, в центральной лаборатории Средне-Волжской комплексной геологоразведочной экспедиции (г. Горький (Нижний Новгород)).

Химический состав диатомита в период плановых производственных испытаний 2000-2017 гг. при добыче диатомита на Инзенском диатомовом комбинате определяли с помощью рентгенофлуоресцентного спектрометра ARL OPTIM'X так, как описано выше.

#### 2.2.2 Минералогический анализ объектов исследования

Минералогический анализ объектов исследования выполняли, проводя их качественный и количественный фазовый анализ методом порошковой рентгеновской дифракции с использованием рентгеновского дифрактометра ARL X'TRA. ARL X'TRA представляет собой полноразмерный порошковый дифрактометр  $\theta$ - $\theta$  геометрии с радиусом гониометра 260 мм и источником - узкофокусной трубкой мощностью 2200 Вт (Cu аноды). В приборе использован энергодисперсионный твердотельный детектор с охладителем Пельтье, позволяющий исключить пассивные элементы (бетафильтры/монокроматоры) из оптической схемы прибора за счет программного отделения  $K_{\beta}$  и флуоресцентного излучения. Инструментальное разрешение прибора составляет  $0,04^{\circ} 2\theta$  при сохранении высокого соотношения «сигнал/шум».

Пробоподготовка: образцы, для проведения РФА помещались в круглые прободержатели с верхней загрузкой внутренним диаметром 25,65 мм и глубиной 1,9 мм, изготовленные из специальной стали. Излишек образца на поверхности срезался предметным стеклом.

Условия съемки: геометрия  $\theta$ - $\theta$  на отражение, излучение  $\text{CuK}\alpha_{1+2}$ , режим съемки: непрерывный, шаг  $0,02^{\circ} 2\theta$ , скорость сканирования  $1,2^{\circ} 2\theta/\text{мин}$ , диапазон  $2\theta - 2-90^{\circ}$ .

Для качественного фазового анализа использовали базу данных ICDD.

В целях уточнения минералогического состава образцы диатомита, когда это было необходимо, изучали с применением аналитической просвечивающей электронной микроскопии в сочетании с анализом картин точечной микродифракции электронов (на микроскопе JEM 2100).

Также для исследований минералогического состава диатомита использовали световой микроскоп.

Количественно минеральные фазы в образцах объектов исследования определяли, используя базу данных, содержащую площади пиков стандартных образцов минералов или площади пиков образцов пород с известным количеством минеральной фазы.

### 2.2.3 Гранулометрический анализ объектов исследования

Гранулометрический состав объектов исследования определяли двумя способами: с помощью набора сит по ГОСТ 51641-2000 и методом лазерной дифракции с помощью анализатора размера частиц.

При использовании набора сит пробу объекта исследования рассеивают и определяют массу пробы на каждом сите, затем вычисляют выход материала на каждом сите в процентах от общей массы пробы, взятой для ситового анализа.

Необходимо отметить, что для порошковых материалов чаще оперируют понятием «остаток на сите №...», определяя тем самым верхнюю или нижнюю границу размеров частиц.

Также гранулометрический состав может быть представлен в виде процентилей –  $D_{10}$ ,  $D_{20}$ ,  $D_{50}$ ,  $D_{90}$ ,  $D_{99}$ , что соответствует процентному содержанию весовой доли частиц заданного размера менее 10, 20, 50, 90 и 99 в % от общего содержания [223].

Следует учесть, что в породе присутствуют продукты гидролиза силикатов и алюмосиликатов щелочных и щелочноземельных металлов, а также глинистые минералы, раствор которых обладает клеящими свойствами. Присутствие данных агрегатов, настолько прочных, что они не распадаются при механическом измельчении, может влиять на результаты ситового анализа. Это согласуется с мнением авторов работы [224]. Однако, такие агрегаты могут быть неустойчивы в водной среде.

Для сравнения результатов гранулометрического анализа методом сухого и мокрого диспергирования мы использовали модуль лазерной дифракции HELOS с применением модуля сухого диспергирования RODOS с модулем подачи образца VIBRI/L (метод сухого диспергирования) и модуля мокрого диспергирования QUIXEL (метод мокрого диспергирования).

Был определен гранулометрический состав карьерного диатомита методом сухого и мокрого диспергирования.

Результаты приведены в таблицах 8 и 9.

Таблица 8 – Результаты анализа гранулометрического состава диатомита Инзенского месторождения методом сухого диспергирования

Фракции диатомита	Содержание фракций, %						
	$\bar{x}$	$\pm\Delta$	s	Лимиты		N	C <sub>v</sub> , %
				min	max		
Менее 5 мкм	41,88	0,05	0,07	41,80	41,94	3	0,17
5-45 мкм	51,56	1,04	1,40	50,00	52,69	3	2,71
Более 45 мкм	5,32	0,22	0,30	5,00	5,60	3	5,69

Таблица 9 – Результаты анализа гранулометрического состава диатомита Инзенского месторождения методом мокрого диспергирования

Фракции диатомита	Содержание фракций, %						
	$\bar{x}$	$\pm\Delta$	s	Лимиты		N	C <sub>v</sub> , %
				min	max		
Менее 5 мкм	22,63	0,01	0,01	22,62	22,65	3	0,07
5-45 мкм	76,24	0,16	0,22	76,00	76,43	3	0,29
Более 45 мкм	0,93	0,02	0,03	0,90	0,95	3	2,72

Анализ данных, приведенных в таблицах 8 и 9, показывает, что при использовании для определения гранулометрического состава метода мокрого диспергирования получается более высокое значение процентного содержания фракции 5-45 мкм ( $76,24 \pm 0,16$  % вместо  $51,56 \pm 1,04$  %) и более низкое значение процентного содержания фракции крупных частиц ( $0,93 \pm 0,02$  % вместо  $5,32 \pm 0,22$  %), чем при использовании метода сухого диспергирования.

Вероятнее всего, это следствие распада агрегатов частиц диатомита под действием воды. Это также свидетельствует о том, что метод мокрого диспергирования в данном случае является более точным для определения гранулометрического состава диатомита, по сравнению с сухим методом.

Вместе с тем, существуют мнения авторов работ [225, 226], которые указывают на то, что на результаты определения гранулометрического состава материала методом лазерной дифракции могут оказывать влияние некоторые факторы, искажающие полученные результаты.

Автор работы [225] сообщает, что при одинаковом массовом содержании фракций менее 1 мкм и менее 5 мкм первых по числу частиц неизмеримо больше, что вносит определённую ошибку при переходе от численного распределения к массовому. К тому же, в методе лазерной дифракции нижний предел измеряемых частиц 0,4 мкм. Это занижает содержание фракций менее 1 мкм, в ходе чего происходит перераспределение общего фракционного состава в пользу более крупных фракций. В методе лазерной дифракции существенное влияние на результат оказывает и плотность частиц потока, увеличение погрешности измерений происходит при увеличении количества мелких фракций. Об этом же упоминает автор работы [226]: возможное перекрывание

интерференционных картин мелких частиц (с большими углами отражения света) и крупных частиц (с малыми углами) дает на выходе практическое отсутствие крупных (песчаных) частиц, а содержание пылеватых частиц (особенно размером до 5 мкм) в глинистом грунте по данным анализатора оказывается завышенным.

В данной работе гранулометрический состав объектов исследования определяли с помощью лазерного анализатора размеров частиц Fritsch Analysette 22 методом мокрого диспергирования, опираясь на него, как на более точный по сравнению с методом сухого диспергирования.

#### 2.2.4 Исследование микроструктуры и текстуры диатомита

Исследования микроструктуры и текстуры диатомита проводились на кафедре инженерной и экологической геологии геологического факультета МГУ (г. Москва) с помощью высокоразрешающего цифрового растрового электронного микроскопа (РЭМ) LEO 1450 VP с гарантийным разрешением 3,5 нм.

Для исследований микроструктуры и текстуры диатомита были отобраны образцы диатомита с поверхности карьера и с глубины залегания породы 5 и 15 м. Из данных образцов диатомита вырезались монолиты в направлении, перпендикулярном напластованию. Размер изготовленных образцов не превышал по площади  $1,5 \times 1,5 \text{ см}^2$ , толщина – 0,5 см. Подготовка исследуемой поверхности проводилась путем раскалывания образца. После этого полученная поверхность обдувалась сжатым воздухом, образец приклеивался на смотровой столик электропроводным клеем. Для предотвращения эффекта зарядки на поверхность исследуемых образцов в вакууме наносилась тонкая пленка золота толщиной 10 нм.

Были получены электронные фотографии образцов породы при 100 и 250-кратном увеличении, на которых хорошо просматриваются микроструктура и текстура диатомита.

Для определения текстурных и адсорбционных характеристик образцов исследуемых пород снимали изотермы адсорбции азота при  $-196,15 \text{ }^\circ\text{C}$  на объемной установке Nova 1200e (Quantachrome, США). Перед измерением изотерм проводили дегазацию образцов при  $105^\circ\text{C}$  и остаточном давлении  $10^{-3}$  мм рт. ст. в течение 12 ч. Удельную поверхность ( $S_{уд}$ ) образцов рассчитывали по уравнению БЭТ, характеристическую энергию адсорбции ( $E_0$ ) рассчитывали по уравнению Дубинина-Радушкевича. Суммарный сорбционный объем мезо- и микропор ( $V_s$ ) определяли по изотерме адсорбции азота при значении относительного давления, равном 0,995. Объем мезопор ( $V_{me}$ ) определяли с использованием метода расчета распределения пор по размерам Баррета-Джойнера-Халенда (ВЖН). Объем микропор ( $V_{mi}$ ) определяли с помощью t-plot-метода. Средние диаметры микропор  $D_{mi}$  и мезопор  $D_{me}$  устанавливались с помощью метода DFT (Density Functional Theory). Суммарный объем пор  $V_\Sigma$  (сумма объемов пор всех разновидностей,

см<sup>3</sup>/г сорбента) определяли по методике, приведенной в монографии [227]: определяли плотность образцов (истинную, кажущуюся, относительную) и водопоглощение. Истинную плотность определяли пикнометрическим методом, кажущуюся плотность и водопоглощение – методом гидростатического взвешивания.

Для определения удельной поверхности объектов исследования методом тепловой десорбции газов также использовали анализатор удельной поверхности «Сорботметр М».

#### 2.2.5 Определение влажности объектов исследования

Влажность объектов исследования определяли с помощью термогравиметрического инфракрасного влагомера МА-150 Sartorius при 105 °С, согласно руководству по эксплуатации.

Принцип действия ИК-термогравиметрического анализатора основан на обезвоживании образца инфракрасным излучением с автоматическим взвешиванием в процессе сушки и отображением результата измерения на дисплее. Влажность при этом рассчитывается как отношение убыли массы пробы к начальной массе пробы.

#### 2.2.6 Определение насыпной плотности объектов исследования

Насыпную плотность объектов исследования определяли по методике, приведенной в ГОСТ 9758-2012. Согласно данной методике, насыпную плотность определяют по массе и объему высушенной до постоянной массы пробы, насыпанной в мерный сосуд, без уплотнения, с заданной высоты. Если не указано специально, насыпную плотность определяют в состоянии естественной влажности. За насыпную плотность в состоянии естественной влажности в партии принимают среднеарифметическое значение результатов трех параллельных испытаний лабораторной пробы.

#### 2.2.7 Определение рН 10 %-й водной суспензии

рН 10 %-й водной суспензии определяли по ГОСТ 21119.3-91.

#### 2.2.8 Исследование молекул воды и реакционноспособных гидроксильных групп в диатомите

Для исследования молекул воды и реакционноспособных гидроксильных групп в диатомите образцы диатомита подвергали термообработке при температуре 100-1000 °С, с шагом 100 °С, затем регистрировали ИК-спектры нативного и прокаленного образцов диатомита с использованием приставки НПВО (кристалл из германия) в диапазоне 4500-650 см<sup>-1</sup>, разрешение 4 см<sup>-1</sup>, количество сканирований 16, спектр фона регистрировали перед измерением каждого образца.

Также для исследования молекул воды и реакционноспособных гидроксильных групп в диатомите использовали синхронный термический анализ, который сочетает методы дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравиметрии в одном измерении. С

помощью данного анализа проводятся измерения потоков теплоты и измерения массы при полностью идентичных условиях.

Диаграмму ТГ-ДСК записывали на дериватографе STA 449 F3 Jupiter® (Netzsch) в пределах от 21 до 1400 °С.

#### 2.2.9 Определение водопоглощения объектов исследования

Величину водопоглощения объектов исследования определяли по методике, приведенной в стандарте [228].

Метод определения водопоглощения основан на погружении объекта исследования в коническом сите в дистиллированную воду на 20 мин, извлечения сита с объектом исследования из воды и измерение массы объекта исследования после стекания воды с сита через 30 мин после извлечения сита. Измерения проводятся в лаборатории при постоянной температуре  $21 \pm 3$  °С не менее трех раз для каждого образца. Величина водопоглощения объекта исследования определяется по формуле:

$$W = \frac{m_2 - m_1 - m_0}{m_1} \times 100 \quad (7)$$

где  $W$  – водопоглощение объекта исследования, %,  $m_0$  – масса влажного конического сита, г,  $m_1$  – масса сухого объекта исследования, г,  $m_2$  – масса влажного конического сита с влажным объектом исследования, г.

#### 2.2.10 Получение порошка диатомита

Карьерный диатомит сушили в лабораторной вращающейся печи при 150 °С в течение 30 мин, охлаждали, затем пропускали через лабораторную щековую дробилку и помещали в лабораторную шаровую мельницу, где измельчали в течение 25 мин до размера частиц менее 100 мкм.

#### 2.2.11 Исследование величины адсорбции красителей на адсорбенте

Для определения величины адсорбции красителя на адсорбенте использовали адаптированную методику, приведенную в стандарте [229].

Готовили раствор красителя концентрацией 3 г/л. Затем в коническую колбу для титрования помещали 1 г адсорбента с 20 мл дистиллированной воды. Раствор красителя наливали в бюретку и, прибавляя к суспензии адсорбента по 0,5-1,0 мл раствора красителя, перемешивали суспензию. Затем каплю раствора из колбы наносили тонкой стеклянной палочкой на бумажный фильтр. Пока в колбе отсутствует свободный краситель, на фильтре не обнаруживается ореол. Титрование продолжали до тех пор, пока ореол не станет отчетливо виден на фильтре. Его наличие свидетельствует об окончании титрования и достижении точки эквивалентности.

Адсорбцию  $a_m$  в миллиграммах красителя на грамм адсорбента рассчитывали по формуле:

$$a_m = C \times V/m \quad (8)$$

где  $C$  – концентрация раствора красителя, мг/мл;

$V$  – объем раствора красителя, идущего на титрование, мл;

$m$  – навеска адсорбента, г.

#### 2.2.12 Исследование влияния рН раствора на величину адсорбции красителя на адсорбенте

Для исследования влияния рН раствора на величину адсорбции красителя на адсорбенте готовили растворы с различным рН: 1) устанавливая рН с помощью буферных растворов; 2) устанавливая рН путем прибавления к 20 мл дистиллированной воды небольшого количества растворов соляной кислоты или гидроксида калия. рН измеряли с помощью рН-метра ROHS (разрешающая способность 0,01 рН, точность  $\pm 0,01$  рН). рН-метр калибровали перед каждой серией измерений с помощью стандартных буферных растворов с рН 4,01; 6,86; 9,18. Затем к навескам 1 г адсорбента добавляли по 20 мл растворов с различным рН и далее определяли величину адсорбции исследуемого красителя на данном адсорбенте, как это описано в п. 2.2.11, для различных значений рН растворов,.

#### 2.2.13 Исследование адсорбции уксусной кислоты на диатомите

Адсорбцию уксусной кислоты на диатомите изучали, используя методику, приведенную в работе [230]. Согласно методике, приведенной в работе [230], готовили растворы уксусной кислоты с исходными концентрациями 0,2 М; 0,1 М; 0,05 М; 0,025 М. Концентрации растворов уксусной кислоты уточняли путем титрования 0,1 М NaOH. В колбы помещали по 1 г порошка диатомита, приготовленного, как описано в п. 2.2.10, и по 50 мл раствора с известной концентрацией раствора уксусной кислоты. Полученные суспензии встряхивали на аппарате для встряхивания 15-20 мин, затем оставляли примерно на 30 мин, периодически встряхивая для ускорения достижения адсорбционного равновесия при 20 °С. Затем суспензии фильтровали и определяли в фильтрате равновесную концентрацию уксусной кислоты. Рассчитывали удельную адсорбцию уксусной кислоты  $a$  (моль/г) на диатомите для каждой концентрации кислоты:

$$a = \frac{(C_{\text{исх}} - C_{\text{равн}}) \times V_{\text{р-ра}}}{m} \quad (9)$$

где  $C_{\text{исх}}$  и  $C_{\text{равн}}$  – исходная и равновесная концентрация уксусной кислоты, моль/л;  $m$  – масса порошка диатомита;  $V_{\text{р-ра}}$  – объем раствора, взятый для адсорбции, л.

Изотерму адсорбции уксусной кислоты на порошке диатомита при 20 °С строили как график  $a=f(C_{\text{равн}})$ .

Для нахождения значения величины адсорбции уксусной кислоты на диатомите при 20 °С строили изотерму Ленгмюра в координатах  $1/C_{\text{равн}} - 1/a$ . Отрезок, отсекаемый на оси ординат, равен  $\frac{1}{a_m}$  – обратной величине адсорбции уксусной кислоты на диатомите.

#### 2.2.14 Построение изотермы красителя на адсорбенте

Готовили растворы красителя с различной концентрацией при рН 7. Измеряли оптическую плотность полученных растворов с помощью фотометра фотоэлектрического КФК-3 (при длине волны  $\lambda=670$  нм). Строили калибровочную кривую в координатах «концентрация красителя – оптическая плотность раствора».

Затем к 20 мл растворов с различной концентрацией красителя прибавляют по 1 г порошка диатомита, полученного, как описано в п. 2.2.10, выдерживали в течение суток, полученные суспензии центрифугировали, затем измеряли оптическую плотность центрифугатов. По построенной калибровочной кривой определяли концентрацию красителя в растворе после поглощения адсорбентом ( $C_{\text{равн}}$ , мг/мл).

Рассчитывали величину адсорбции  $a$ , мг/г, для каждого равновесного значения концентрации красителя ( $C_{\text{равн}}$ , мг/мл) в растворе по формуле:

$$a = \frac{C_{\text{исх}} - C_{\text{равн}}}{m} \times V \quad (10)$$

где  $a$  – адсорбция, мг/г;  $C_{\text{исх}}$  – начальная концентрация красителя в растворе, мг/мл;  $C_{\text{равн}}$  – равновесная концентрация красителя в растворе, мг/мл;  $V$  – объем раствора красителя, мл;  $m$  – масса порошка диатомита, г. Ошибка определения концентрации красителя составила менее 1%.

#### 2.2.15 Определение изотермы адсорбции протонов и гидроксильных групп на диатомите

К навеске порошка диатомита, полученному, как описано в п. 2.2.10, добавляли растворы соляной кислоты и гидроксида натрия разной концентрации с известным рН (от 1 до 5 (HCl), от 8 до 13 (NaOH)), полученные суспензии перемешивали, используя магнитную мешалку, в течение 30 мин, затем измеряли рН суспензий.

Значения величины адсорбции протонов и гидроксильных групп на диатомите определяли по разнице между рН растворов соляной кислоты и гидроксида натрия и измеренными рН суспензий.

Время перемешивания (30 мин) было определено как оптимальное, так как разница между измеренными значениями рН суспензий через 1, 2, 3, 5 и 24 ч после начала эксперимента составляла не более 0,29 %.

#### 2.2.16 Определение проницаемости слоя объектов исследования

Проницаемость слоя объектов исследования определяли следующим образом. Вначале по методике, приведенной в ГОСТ 25584-2016, определяли коэффициент фильтрации, затем определяли проницаемость слоя по формуле:

$$K = \frac{K_{\phi} \rho_{\text{в}}}{\mu} \quad (11)$$

где  $K$  – проницаемость слоя, мД;  $K_{\phi}$  – коэффициент фильтрации, см/с;  $\rho_{\text{в}}$  – плотность воды, г/см<sup>3</sup>;  $\mu$  – вязкость воды, спз.

#### 2.2.17 Определение предела прочности гранул на сжатие

Предел прочности гранул на сжатие определяли с помощью пресса гидравлического малогабаритного ПГМ-500МГ4 А, согласно методике, приведенной в Руководстве по эксплуатации пресса.

#### 2.2.18 Определение растворимости кремнезема диатомита

Для определения растворимости кремнезема диатомита в воде пробы измельченного карьерного диатомита прокаливали в течение 1 ч при температуре 100-1000 °С с шагом 100 °С. Затем по 5 г проб насыпали в 100 мл стаканы и добавляли по 50 мл раствора Рингера. Стаканы герметично закрывали и помещали в термостат на 15 дней для достижения равновесия. По истечении 15 дней растворы декантировали. Содержание кремнезема в растворе определяли кремнемолибдатным способом по методике, приведенной в [231].

Для определения растворимости кремнезема диатомита в растворе щелочи 10 г подготовленного образца объекта исследований кипятили в 100 мл 5 %-го раствора гидроксида калия на глицериновой бане в течение 1 ч. После отстаивания в течение суток раствор декантировали и в нем определяли содержание кремнезема кремнемолибдатным способом по методике, приведенной в [231].

#### 2.2.19 Определение $\zeta$ -потенциала водной суспензии диатомита

$\zeta$ -потенциал водной суспензии диатомита определяли с помощью анализатора размера частиц Zetasizer Nano ZS, Malvern.

#### 2.2.20 Определение точки нулевого заряда для диатомита

Точку нулевого заряда для диатомита определяли при различных концентрациях фонового электролита (калия хлорида). В качестве фонового электролита использовали 0,01М КСl, 0,1М КСl, 1М КСl, а также дистиллированную воду.

Для определения точки нулевого заряда для диатомита готовили исходные растворы с различным рН (в диапазоне 1,00-14,00), прибавляя к 50 мл раствора фонового электролита небольшое количество растворов соляной кислоты или гидроксида калия. рН измеряли с помощью рН-метра ROHS (разрешающая способность 0,01 рН, точность  $\pm 0,01$  рН). рН-метр калибровали перед каждой серией измерений с помощью стандартных буферных растворов с рН 4,01; 6,86; 9,18. К исходным растворам добавляли по 10 г диатомита, перемешивали и оставляли на сутки для установления равновесия. Затем растворы декантировали с осадка и измеряли их рН. Изменение рН находили как разницу между конечным и начальным значением рН.

При построении графика в координатах ( $pH_{кон}-pH_{нач}$ ) –  $pH_{нач}$  точка пересечения полученной кривой с осью абсцисс определяет значение точки нулевого заряда.

### 2.2.21 Исследование изменения поверхностной плотности заряда диатомита от начального рН водного раствора

Изменение поверхностной плотности заряда диатомита в зависимости от начального рН водного раствора исследовали следующим образом. В колбы объемом 100 мл помещали по 50 мл 1М раствора фонового электролита (калия хлорида), затем рН растворов в колбах изменяли в диапазоне рН 1,00-14,00 путем добавления небольшого количества растворов соляной кислоты или гидроксида калия. После этого, измерив начальное значение рН раствора, в каждую колбу добавляли по 10 г диатомита, полученные суспензии тщательно перемешивали, выдерживали в течение 1 суток и измеряли равновесное значение рН суспензии.

Используя полученные данные об изменении рН суспензии, рассчитывали значения поверхностной плотности заряда диатомита для каждого начального значения рН водного раствора по формуле:

$$Q = \frac{C \times N_a \times V_{p-ра} \times q_{p+}}{m_{диат} \times S_{уд}} \quad (12)$$

где  $Q$  – поверхностная плотность заряда, Кл/м<sup>2</sup>;  $m_{диат}$  – масса образца диатомита, г;  $C$  – концентрация адсорбированных ионов Н<sup>+</sup> или ОН<sup>-</sup>, в зависимости от рН суспензии, моль/л;  $N_a$  – число Авогадро, моль<sup>-1</sup>;  $V_{p-ра}$  – объем раствора в пробе, л;  $q_{p+}$  – заряд протона, Кл;  $S_{уд}$  – удельная поверхность, м<sup>2</sup>/г.

### 2.2.22 Выделение глинистой фракции из карьерного диатомита

Для выделения глинистой фракции карьерный диатомит измельчали в ступке, просеивали через сито размером 63 мкм, фракцию менее 63 мкм распределяли в воде при помешивании с диспергатором частиц – 0,3 мас. % (от массы диатомита) пирофосфатом натрия, обрабатывали в ультразвуковой ванне, центрифугировали, центрифугат высушивали, анализировали химический и минералогический состав выделенной глинистой фракции.

### 2.2.23 Классификация карьерного диатомита распределением в воде

Для классификации диатомита на три фракции карьерный диатомит распределяли в воде, отделяли осадок, образующий грубую фракцию. Декантат центрифугировали, осадок из центрифуги, который составлял среднюю фракцию, высушивали, центрифугат сушили, высушенный центрифугат составил тонкую фракцию диатомита.

### 2.2.24 Классификация диатомита распределением в щелочном растворе

25 г карьерного диатомита кипятили с 250 мл 5%-го раствора КОН в течение 1 ч. После отстаивания в течение двух ч суспензию декантировали, разделив на надосадочную жидкость и на осадок после выщелачивания. Осадок после выщелачивания промывали до рН 7 водой, затем высушивали в сушильном шкафу. Надосадочную жидкость нейтрализовывали 20 %-м раствором HCl до рН 7,00, затем выпаривали и высушивали. Полученный сухой остаток взвешивали, затем

исследовали химический, минералогический состав полученных фракций, а также определяли величину адсорбции метиленового синего.

#### 2.2.25 Выделение фракции 5-63 мкм из карьерного диатомита

Карьерную породу сушили в лабораторной вращающейся печи при 150 °С, измельчали в ступке, просеивали через сито 63 мкм, породу с частицами менее 63 мкм заливали дистиллированной водой, перемешивали, фильтровали через бумажный фильтр «белая» лента. Осадок с фильтра составил фракцию 5-63 мкм.

#### 2.2.26 Исследование влияния термического и химического воздействия на диатомит

Для исследования влияния термощелочной обработки на панцири диатомей карьерный диатомит перемешивали с 7 мас. % безводного карбоната натрия и прокаливали при 1200 °С в течение 30 мин. Водную суспензию наносили на предметное стекло и определяли целостность панцирей диатомей после термощелочной обработки, используя световой микроскоп.

Для изучения влияния термокислотной обработки образцы карьерного диатомита перемешивали с 1, 2, 3, 4,5 мас. % 20%-го раствора ортофосфорной кислоты, высушивали при 200 °С в течение 2 ч и прокаливали при 800 °С в течение 2 ч. Затем снимали дифрактограммы образцов диатомита после термокислотной обработки с помощью рентгеновского дифрактометра ARL X'TRA.

#### 2.2.27 Получение кислотно-активированного диатомита

900 г полученного, как описано в п. 2.2.10, порошка диатомита перемешивали в лабораторном смесителе интенсивного действия Eirich R02 в течение 20 мин с 100 г 14,7 %-го раствора H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

#### 2.2.28 Получение кислотно-активированного диатомита с гидроксидом алюминия

Для получения кислотно-активированного диатомита с гидроксидом алюминия к кислотно-активированному диатомиту (см. п. 2.2.27) добавляли 1 мас. % гидроксида алюминия и перемешивали в лабораторном смесителе интенсивного действия Eirich R02 в течение 20 мин.

2.2.29 Определение активности адсорбента для отбеливания подсолнечного масла (методика Всесоюзного центрального научно-исследовательского института жировой промышленности)

В химический стакан на 400 мл отвешивали 200 г испытуемого масла, нагревали его на электрической плитке при быстром перемешивании механической мешалкой с частотой вращения 200 об/мин. При достижении температуры 60 °С, не прекращая нагревание и перемешивание, вводили 1 мас. % адсорбента для отбеливания подсолнечного масла (2,0 г) и доводили температуру масла до 90-95 °С, при этой температуре масло перемешивали в течение 15 мин. Затем масло сливали и фильтровали через складчатый фильтр. Цветность масла определяли на спектрофотометре колориметре Tintometer Lovibond PFX995, а также с помощью

лабораторного программируемого колориметра ЦУ-ТЭП, с применением в качестве эталона йодной шкалы.

Активность адсорбента для отбеливания подсолнечного масла  $A$  (величина, характеризующая способность отбеливающих земель осветлять масло, то есть уменьшать его цветное число), %, определяли по формуле:

$$A = \frac{I_2}{I_1} \times 100\% \quad (13)$$

где  $I_1$  – цветность масла до рафинации, ед.  $I_2$ ;

$I_2$  – цветность масла после рафинации, ед.  $I_2$ .

2.2.30 Определение объемной скорости фильтрации через адсорбент на основе диатомита для отбеливания подсолнечного масла (методика ВНИИЖ)

В подсолнечное масло помещали 1 мас. % адсорбента, нагревали смесь при перемешивании до 80 °С, затем начинали фильтровать через бумажный фильтр в мерный цилиндр, отмечая время. За объемную скорость фильтрации принимали объем масла, в мл, отфильтрованный за 5 мин.

2.2.31 Получение образца адсорбента на основе диатомита для отбеливания подсолнечного масла с серной кислотой

Карьерный диатомит с влажностью 47-48 мас. % дробили вручную до размера частиц 10-20 мм, сушили в лабораторной вращающейся печи при температуре 300 °С, измельчали сначала на щековой дробилке с установленным зазором до 4-5 мм, а затем на шаровой мельнице в течение 40 мин, куда дозировали 2,3 мас. % (от массы диатомита) 11%-го раствора серной кислоты. Затем полученную смесь раствора кислоты и диатомита помещали в емкость с лопастной мешалкой и перемешивали в течение 40 мин. Полученный адсорбент охлаждали до 21°С и далее использовали для экспериментов.

2.2.32 Определение величины адсорбции динатриевого медного комплекса хлорофиллина  $a$  на образце адсорбента на основе диатомита для отбеливания подсолнечного масла с серной кислотой

Величину адсорбции динатриевого медного комплекса хлорофиллина  $a$  на образце адсорбента на основе диатомита для отбеливания подсолнечного масла с серной кислотой определяли так, как описано в п. 2.2.11, используя в качестве адсорбента образец, полученный, как описано в п. 2.2.31.

2.2.33 Определение оптимальной концентрации раствора серной кислоты для получения адсорбента на основе диатомита для отбеливания подсолнечного масла

Готовили растворы серной кислоты разных концентраций (1,6; 3,1; 6,3; 12,5; 25,0; 35,0; 50,0; 70,0; 98,0 мас. %). Затем смешивали 20 г каждого из полученных растворов с 980 г высушенного и измельченного, как описано в п. 2.2.10, порошка диатомита. Полученные образцы

адсорбентов перемешивали в лабораторном смесителе интенсивного действия Eirich R02 в течение 10 мин при 800 об/мин, нагревая при этом образцы до 100 °С.

После этого определяли активность полученных образцов адсорбентов на нерафинированном подсолнечном масле.

ИК-спектры полученных образцов отбеливающих земель регистрировались в аналитическом испытательном центре НИЦ «Курчатовский институт» (г. Москва) на программно-аппаратном комплексе на основе ИК-Фурье спектрометра Vertex 70 (Bruker) с использованием приставки НПВО (PIKE, MIRacle, кристалл Ge). Разрешение 4 см<sup>-1</sup>, количество сканирований 16. Фоновый спектр регистрировали перед измерением каждого образца.

Оптимальную концентрацию раствора серной кислоты для получения адсорбента на основе диатомита для отбеливания подсолнечного масла определяли по величине активности образцов адсорбентов.

2.2.34 Исследование влияние начального значения цветного числа подсолнечного масла на величину активности адсорбента на основе диатомита для отбеливания подсолнечного масла

Готовили масла с различным начальным значением цветного числа путем смешивания нерафинированного и рафинированного подсолнечных масел. Затем с помощью лабораторного программируемого колориметра ЦУ-ТЭП определяли начальное значение цветного числа подсолнечного масла, а затем – величину активности адсорбента на основе диатомита для отбеливания подсолнечного масла для каждого из полученных образцов масла, используя образец адсорбента на основе диатомита для отбеливания подсолнечного масла, приготовленный из 2 мас. % 25 %-го раствора серной кислоты и 98 мас. % порошка диатомита.

2.2.35 Получение образцов подсолнечного масла с различным содержанием мыла

К рафинированному подсолнечному маслу добавляли олеиновую кислоту в количестве, обеспечивающем значение показателя «Кислотное число в масле», равное 9-10 мг КОН/г. Затем проводили нейтрализацию свободных жирных кислот, используя 2,68 М КОН. Нейтрализованное масло декантировали с осадка соапстока и отфильтровывали при температуре нейтрализации (60-70 °С). Массовая доля мыла в нейтрализованном масле составляла 1,5-2,0 %.

Нейтрализованное масло добавляли в расчетных количествах к рафинированному подсолнечному маслу с получением образцов масел с различным содержанием мыла.

Массовую долю мыла в масле определяли по методике, приведенной в стандарте [232].

2.2.36 Определение содержания хлорофилла *a* в подсолнечном масле

Содержание хлорофилла *a* в подсолнечном масле определяли спектрометрически на спектрофотометре колориметре Tintometer Lovibond PFX995 по методике, приведенной в стандарте [233].

### 2.2.37 Определение содержания $\beta$ -каротина в подсолнечном масле

Содержание  $\beta$ -каротина в подсолнечном масле определяли спектрометрически на спектрофотометре колориметре Tintometer Lovibond PFX995 по методике, приведенной в стандарте [234].

### 2.2.38 Определение содержания фосфолипидов в подсолнечном масле

Содержание фосфолипидов в подсолнечном масле определяли на анализаторе массовой доли фосфолипидов АМДФ 1А.

### 2.2.39 Получение образцов масел с различным содержанием хлорофилла $a$ , $\beta$ -каротина и фосфолипидов

Образцы масел с различным содержанием хлорофилла  $a$ ,  $\beta$ -каротина и фосфолипидов получали следующим способом: образцы масел с различным содержанием хлорофилла  $a$ ,  $\beta$ -каротина и фосфолипидов получали, добавляя разное количество фуза масличного подсолнечного, содержащего хлорофилл  $a$ ,  $\beta$ -каротин и фосфолипиды, к рафинированному подсолнечному маслу.

Образцы масел с различным содержанием хлорофилла  $a$  и фосфолипидов получали следующим способом: рафинированное подсолнечное масло нагревали до 35-40 °С и растворяли в нем соевый лецитин, затем перемешивали до однородности. Готовили 4 образца масла с соевым лецитином, добавляя в них источник природного хлорофилла  $a$  – 0, 10, 20, 30 г конопляного масла.

### 2.2.40 Построение изотермы хлорофилла $a$ на кислотно-активированном диатомите

Для построения изотермы хлорофилла  $a$  на кислотно-активированном диатомите использовали образцы с разным содержанием хлорофилла  $a$  в масле, полученные, как описано в п. 2.2.39. В химический стакан на 400 мл отвешивали 200 г испытуемого масла, нагревали его на электрической плитке при быстром перемешивании механической мешалкой с частотой вращения 200 об/мин. При достижении температуры 60 °С, не прекращая нагревание и перемешивание, вводили 1 мас. % кислотно-активированного диатомита (2,0 г) и доводили температуру масла до 90 °С, при этой температуре масло перемешивали в течение 15 мин. Затем масло сливали и фильтровали через складчатый фильтр. Определяли содержание хлорофилла  $a$ , как описано в п. 2.2.36 до и после отбеливания масла. По полученным данным рассчитывали равновесное содержание хлорофилла  $a$  и значения величины адсорбции хлорофилла  $a$  в масле и строили изотерму хлорофилла  $a$  на кислотно-активированном диатомите.

### 2.2.41 Построение изотермы $\beta$ -каротина на кислотно-активированном диатомите

Для построения изотермы  $\beta$ -каротина на кислотно-активированном диатомите использовали образцы с разным содержанием  $\beta$ -каротина в масле, полученные, как описано в п. 2.2.39. В химический стакан на 400 мл отвешивали 200 г испытуемого масла, нагревали его на

электрической плитке при быстром перемешивании механической мешалкой с частотой вращения 200 об/мин. При достижении температуры 60 °С, не прекращая нагревание и перемешивание, вводили 1 мас. % кислотного-активированного диатомита (2,0 г) и доводили температуру масла до 90 °С, при этой температуре масло перемешивали в течение 15 мин. Затем масло сливали и фильтровали через складчатый фильтр. Определяли содержание β-каротина, как описано в п. 2.2.37 до и после отбеливания масла. По полученным данным рассчитывали равновесное содержание β-каротина и значения величины адсорбции β-каротина в масле и строили изотерму β-каротина на кислотном-активированном диатомите.

2.2.42 Получение адсорбента на основе диатомита для отбеливания подсолнечного масла из диатомита, модифицированного лимонной кислотой

Для получения образцов адсорбента на основе диатомита для отбеливания подсолнечного масла из диатомита, модифицированного лимонной кислотой, к порошку диатомиту, полученному, как описано в п. 2.2.10, добавляли раствор лимонной кислоты заданной концентрации. Полученную смесь перемешивали в течение 10 мин при 800 об/мин в лабораторном смесителе Eirich R02.

2.2.43 Апробация лабораторной методики получения адсорбента на основе диатомита для отбеливания подсолнечного масла

1) К 500 г порошка диатомита, полученного, как описано в п. 2.2.10, добавляли 7,85 г гидроксида алюминия и 15 г 33 %-го раствора лимонной кислоты, затем полученную смесь перемешивали в течение 10 мин при 800 об/мин в лабораторном интенсивном смесителе Eirich R02.

2) К 500 г порошка диатомита, полученного, как описано в п. 2.2.10, добавляли 34,67 г палыгорскитового порошка, 30 г 35 %-го раствора лимонной кислоты. Полученную смесь перемешивали в течение 10 мин при 800 об/мин в лабораторном интенсивном смесителе Eirich R02.

Для полученных образцов адсорбентов определяли содержание воды, рН водной вытяжки, насыпную плотность, гранулометрический состав, активность и объемную скорость фильтрации масла.

2.2.44 Получение гранул из диатомита

Для получения гранул из диатомита карьерный диатомит гранулировали и опудривали порошком диатомита, полученном, как описано в п. 2.2.10, в лабораторном смесителе интенсивного действия Eirich R02, полученные гранулы размером до ~4 мм сушили при 150 °С во вращающейся печи, затем охлаждали и классифицировали с помощью набора сит с получением основной фракции – 0,8-2,0 мм (выход ~50 %).

Для исследования влияния термообработки на свойства гранул из диатомита, полученные гранулы подвергали термообработке во вращающейся печи в диапазоне температур 200-1100°C, охлаждали и классифицировали с помощью набора сит.

2.2.45 Исследование качественных характеристик измельчения диатомита на различных типах мельниц

Для исследования качественных характеристик измельчения диатомита на различных типах мельниц использовали электронные фотографии измельченного диатомита с увеличением в 50, 250 и 2500 крат, полученные с помощью полиэмиссионного электронного микроскопа Zeiss SUPRA55VP (ОАО «ГНЦ НИИАР», г. Димитровград Ульяновской области), а также определяли сферичность и округлость частиц диатомита после измельчения на разных типах мельниц по стандарту [235].

Метод основан на визуальной оценке формы частиц, увеличенных с помощью микроскопа, путем сравнения с диаграммой Крумбьена-Шлосса (рисунок 11).

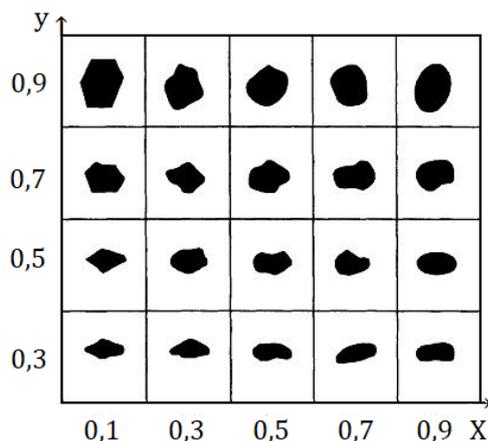


Рисунок 11 – Диаграмма Крумбьена-Шлосса

При соответствующем увеличении микроскопа определяют сферичность, а затем округлость каждой из выбранных частиц путем сравнения с диаграммой (рисунок 11). Вычисляют среднеарифметическое значение сферичности и округлости оцененного набора частиц. За результат определения принимают среднеарифметическое значение результатов проверенного набора частиц и округляют до первой значащей цифры после запятой. Пределы погрешности определения округлости и сферичности в диапазоне измерений от 0,3 до 0,9 условных единиц с доверительной вероятностью 0,95 составляют  $\pm 0,1$  [235].

2.2.46 Определение числа пластичности диатомита

Число пластичности  $I_p$  – разность между верхним пределом пластичности (границей текучести,  $W_L$ ) и нижним пределом пластичности (границей раскатывания,  $W_p$ ):

$$I_p = W_L - W_p \quad (14)$$

Нижний и верхний предел пластичности определяли по ГОСТ 5180-2015.

#### 2.2.47 Определение химической стойкости и механической прочности гранул

Химическую стойкость в модельных растворах и механическую прочность гранул, характеризующуюся измельчаемостью и истираемостью, определяли по методикам, приведенным в стандарте [5].

2.2.48 Исследование возможности термической регенерации адсорбентов (порошка и гранул адсорбента для очистки воды)

1) Определяли величину адсорбции метиленового синего (концентрация раствора 3 г/л, 20 °С) на порошке диатомита, полученном, как описано в п. 2.2.10. Затем 10 г порошка диатомита погружали в раствор метиленового синего концентрацией 3 г/л на сутки, сливали раствор и прокаливали адсорбент при 500 °С в печи в течение 2 ч для удаления адсорбата (метиленового синего). Затем порошок охлаждали и определяли величину адсорбции метиленового синего на регенерированном адсорбенте (концентрация раствора 3 г/л, 20 °С). Регенерация проводилась в один цикл.

2) Определяли величину адсорбции метиленового синего (концентрация раствора 3 г/л, 20 °С) на гранулах адсорбента, полученных, как описано в п. 2.2.44. Затем 10 г гранул адсорбента погружали в раствор метиленового синего концентрацией 3 г/л на сутки, сливали раствор и прокаливали гранулы при 500 °С в печи в течение 2 ч для удаления адсорбата (метиленового синего). Затем гранулы охлаждали и определяли величину адсорбции метиленового синего на регенерированном адсорбенте (концентрация раствора 3 г/л, 20 °С). Регенерация проводилась в один цикл.

2.2.49 Исследование миграции тяжелых металлов в модельные среды из разработанного порошкового адсорбента на основе диатомита

В качестве модельных сред использовали дистиллированную воду и рафинированное подсолнечное масло. В модельные среды вводили порошковый адсорбент из диатомита в количестве 1 мас. % и тщательно перемешивали. Полученную суспензию выдерживали при комнатной температуре в течение 2 ч, после чего модельные среды отфильтровывали на стеклянных фильтрах. Полученные фильтраты исследовали. Наличие в фильтратах тяжелых металлов определяли на атомно-абсорбционном спектрометре ААС-30 в плазме, приставка – “Графит”. Оценку уровня миграции идентифицированных ингредиентов осуществляли по санитарно-гигиеническим нормативам: предельно допустимым количествам миграции химических веществ, выделяющихся из материалов, контактирующих с пищевыми продуктами (ГН 2.3.3.972-00. Предельно допустимые количества химических веществ, выделяющихся из материалов, контактирующих с пищевыми продуктами).

2.2.50 Исследование миграции тяжелых металлов в воду из разработанного гранулированного адсорбента на основе диатомита

Водную вытяжку готовили по ГОСТ Р 51641-2000, п. 7.8. Наличие в фильтрах тяжелых металлов определяли на атомно-абсорбционном спектрометре ААС-30 в плазме, приставка – “Графит”.

### 2.3 Обработка результатов экспериментов

Обработку результатов экспериментов производили с использованием программ Microsoft Excel, Advanced Grapher 2.2.

#### 2.3.1 Определение средних величин

Среднее арифметическое  $\bar{x}$  определяли с помощью программы Microsoft Excel функцией СРЗНАЧ. Среднее линейное отклонение  $\pm\Delta$  определяли с помощью программы Microsoft Excel функцией СРОТКЛ. Лимиты определяли, как минимальное и максимальное значение, полученное при измерении данной величины. Количество полученных значений N указывали для каждой определяемой величины.

#### 2.3.2 Коэффициент вариации $C_v$

Этот показатель представляет собой отношение стандартного отклонения  $s$  к среднему арифметическому  $\bar{x}$ . Полученный результат выражается в процентах:

$$C_v = \frac{s}{\bar{x}} \times 100 \% \quad (15)$$

Стандартное отклонение  $s$  это мера того, насколько отклоняются значения в выборке относительно их среднего.

Рассчитывается по формуле:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (16)$$

Стандартное отклонение вычисляли в программе Microsoft Excel с помощью функции СТАНДОТКЛОН.В.

#### 2.3.3 Определение коэффициентов корреляции

Для проведения корреляционного анализа применяли коэффициент корреляции Пирсона  $r$ , который характеризует существование линейной связи между двумя величинами  $x$  и  $y$ . Коэффициент корреляции  $r$  Пирсона рассчитывали по формуле:

$$r_{xy} = \frac{\sum (x_i - \bar{x}) \times (y_i - \bar{y})}{\sqrt{\sum (x_i - \bar{x})^2 \times \sum (y_i - \bar{y})^2}} \quad (17)$$

Затем определяли уровень значимости  $p$ , используя таблицу критических значений коэффициента корреляции Пирсона ( $r$ ) для различных уровней значимости и различного числа

степеней свободы (размеров выборки) [236]. При определении уровня значимости  $p$ , решали, какой критерий используется. Если есть гипотеза о направлении корреляции, используется односторонний критерий, если нет гипотезы – двусторонний. Затем рассчитывается степень свободы  $df$  по формуле:

$$df = N - 2 \quad (18)$$

Уровень значимости  $p$  определяется, исходя из рассчитанного коэффициента корреляции Пирсона. В строчке таблицы критических значений коэффициента корреляции Пирсона, соответствующей значению  $df$ , отыскивается значение, близкое к рассчитанному коэффициенту корреляции и устанавливается уровень значимости.

В общем случае, коэффициент корреляции может принимать значения от  $-1$  до  $+1$ . Если значение по модулю находится ближе к  $1$ , то это означает наличие сильной связи между  $x$  и  $y$ , а если ближе к  $0$  – связь слабая или вообще отсутствует.

Коэффициент корреляции Пирсона вычисляли в программе Microsoft Excel с помощью функции PEARSON.

#### 2.3.4 Регрессионный анализ

Регрессионный анализ использовали для описания зависимостей между переменными  $x$  и  $y$ . Чаще всего регрессионный анализ описывает связь между переменными  $x$  и  $y$ , которые связаны между собой нелинейно.

Вид регрессии может быть выбран по значению коэффициента детерминации: чем больше коэффициент детерминации  $R^2$  к единице, тем больше подходит данный вид регрессии для описания зависимости между  $x$  и  $y$ . Можно также оценить соответствие регрессии зависимости между переменными  $x$  и  $y$  по стандартному отклонению. В соответствии согласно уравнению регрессии может быть выбрана линейная ( $y = a \times x + b$ ), гиперболическая ( $y = \frac{a}{x} + b$ ), логарифмическая ( $y = a \times \ln(x) + b$ ), степенная ( $y = a \times x^b$ ), экспоненциальная ( $y = a \times e^{bx}$ ), показательная ( $y = a \times b^x$ ), полиномиальная ( $y = b + a_1 \times x + a_2 \times x^2 + \dots + a_n \times x^n$ ). Также вид регрессии может быть выбран, исходя из вида зависимости, если известен заранее характер зависимости.

Регрессионный анализ позволяет получить вид зависимости для переменных  $x$  и  $y$  в виде уравнения, которое может использоваться для вычисления значений аргумента или функции в практических целях.

Глава 3. Исследование состава и свойств опал-кristобалитового сырья для получения адсорбентов для очистки различных жидких сред (результаты и обсуждение)

Особенностью технологий неорганических веществ является необходимость обработки многокомпонентных, чаще всего, гетерогенных систем с трудно регулируемым взаимным влиянием компонентов, обладающих значительно различающимися свойствами, что может быть обусловлено, в том числе, особенностями химического и минералогического составов минерального сырья и химико-технологическими условиями проведения процессов.

В связи с этим, при разработке физико-химических основ получения адсорбентов из диатомита для очистки различных жидких сред необходимо проанализировать состав и свойства опал-кristобалитового сырья.

### 3.1 Анализ химического состава инзенского диатомита

По данным работы [237], район города Инза является одним из четырех районов развития мощной толщи диатомитов в Ульяновском Поволжье. На рисунке 12 представлена карта-схема строения продуктивного пласта нижнесызранских слоев палеогена Ульяновско-Куйбышевского Поволжья, составленная У.Г. Дистановым [59, 222], на которой видно, что Инзенский район – самый крупный из четырех районов развития мощной толщи диатомитов в Ульяновском Поволжье, с зоной максимальной мощности, где залегают диатомиты самого высокого качества.

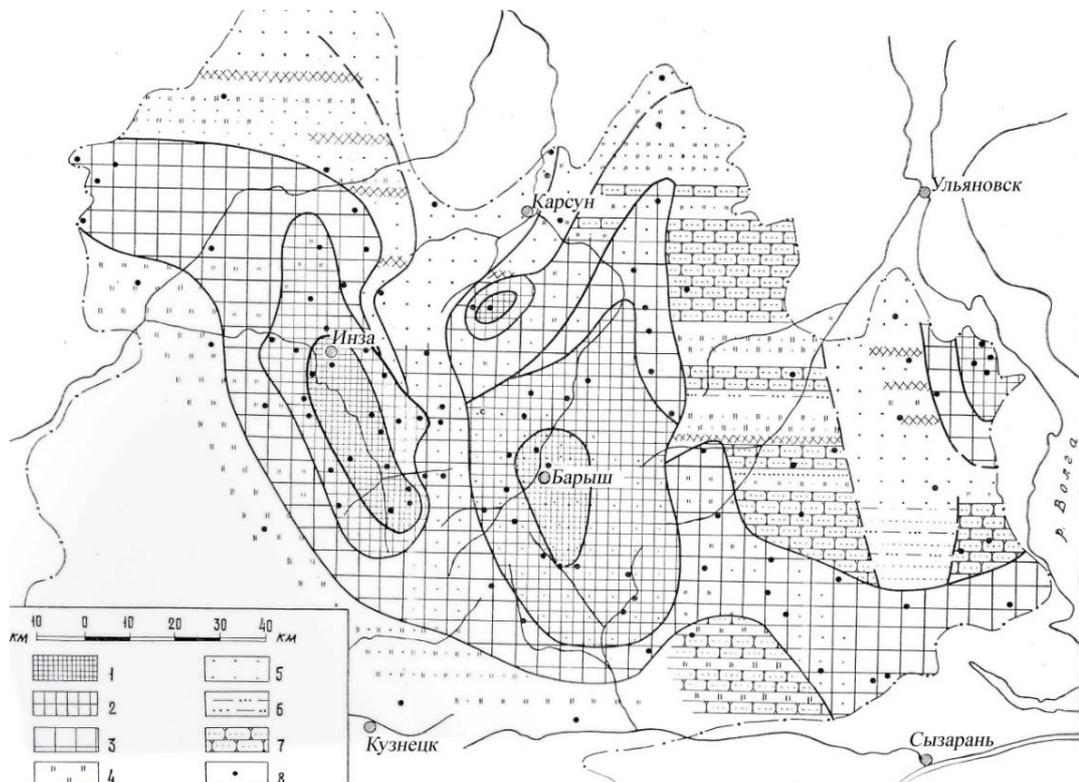


Рисунок 12 – Карта-схема строения продуктивного пласта нижнесызранских слоев палеогена Ульяновско-Кубышевского Поволжья: 1 – диатомит, мощность более 50 м; 2 – диатомит, мощность от 20 до 50 м; 3 – диатомит, мощность менее 20 м; 4 – опока; 5 – кварцевый песок; 6 – глинистый песок; 7 – песчаник опокovidный; 8 – опорные разрезы.

Инзенское месторождение диатомита расположено у западных границ Ульяновской области в 170 км к юго-западу от города Ульяновска, на южной окраине районного центра города Инзы в междуречье рек Инзы и Сюксюма. Площадь всего месторождения составляет 15 км<sup>2</sup>. Разведанные участки расположены в восточной части месторождения и в его северной зоне. Участок, расположенный в северной зоне, не разрабатывается с 1968 года, так как вскрытая зона оказалась сильно размыва каньонобразными промоинами, заполненными аллювиально-делювиальным материалом, в частности, щебнем опоки, кроме того, выяснилось, что при движении забоя в южном направлении значительно нарастает мощность вскрышных пород. Поэтому участок был законсервирован, запасы (458 тыс. м<sup>3</sup>) списаны.

Баланс запасов Инзенского месторождения опал-кристобалитового сырья на 01.01.2021 г. составляет 49207 тыс. м<sup>3</sup> (10,4 % от запасов РФ) (категории А+В+С<sub>1</sub> – 12899 тыс. м<sup>3</sup>, категории С<sub>2</sub> – 36308 тыс. м<sup>3</sup>), добыча из недр за 2020 г. – 33 тыс. м<sup>3</sup> (23 % от добычи по РФ) [238].

Для оценки возможности применения материала в качестве адсорбента наиболее важно, чтобы его химический состав был однороден, так как однородность сырья по составу является одним из параметров, определяющих устойчивость технологического процесса производства и качество получаемого готового продукта.

Однородность полезной толщи инзенского диатомита по площади и разрезу впервые была установлена во время геологической разведки в 1938 году [239]. Способ определения химического состава в отчете 1938 г. не указан. Химический состав выполнялся в химической лаборатории Всероссийского научно-исследовательского геологического института им. А.П. Карпинского. Определение кремнезема в шурфах было произведено в 260 пробах, в пересчете на высушенную породу. Полный химический анализ диатомита произведен по 21 пробе. В 1938 году весь участок восточной части месторождения был размечен правильной разведочной сетью 150 м×150 м, по точкам были выкопаны шурфы 1,0 м глубиной, всего 260 проб, в каждой пробе было определено содержание кремнезема. В 1938 году диатомит Инзенского месторождения был классифицирован по цвету: темно-серый, пятнистый и светлый. Авторы отчета [222] отмечают, что в основании полезной толщи залегают темно-серые диатомиты, которые вниз постепенно через плотные и очень плотные разновидности переходят в подстилающие опоки. Они предположили, что темно-серые диатомиты окрашены углефицированными и гелефицированными частицами. В них присутствуют агрегативные пирита. Темно-серые диатомиты прослеживаются по всей площади месторождения и вскрыты почти всеми основными разведочными выработками. Мощность горизонта изменяется от 6,7 м до 23,0 м и в среднем составляет 13,5 м. Самая большая мощность темно-серых диатомитов – в южной части месторождения. Темно-серые диатомиты часто включают в себя линии пятнистых диатомитов различной мощности и протяженности. Встречаются и линзы темно-серых диатомитов в

пятнистых разновидностях. Темно-серые диатомиты тяготеют к уровню грунтовых вод [222]. Пятнистые диатомиты – переходная разновидность между светлыми и темно-серыми диатомитами: можно видеть, как в светлом диатомите появляются серые пятна, неправильные по форме. Постепенно количество пятен серого цвета увеличивается, тон их окраски сгущается. Порода становится сильнопятнистой. Вниз постепенно увеличивается количество пятен темно-серого диатомита, вскоре он образует фон, на котором выделяются пятна или линзовые прослои более светлого диатомита, затем количество последних падает до полного исчезновения. Мощность горизонта пятнистых диатомитов изменяется от 1,0 м до 18,6 м, в среднем составляет 8,0 м [222]. Светлые диатомиты не содержат агрегатиков пирита, все углистые остатки замещены вторичным опалом, глауконит замещен окислами железа. Горизонт светлых диатомитов по всей площади месторождения слагает верхнюю часть диатомовой толщи. Мощность горизонта изменяется от 6,5 м до 41,5 м и составляет в среднем 27,8 м.

Полный химический анализ в 1938 г. был выполнен по бороздовым пробам, отобранным в 12 шурфах со средней глубиной 45,36 м по литологическим разностям: по светлым диатомитам – 8 проб, по пятнистым диатомитам – 4 пробы, по серым диатомитам – 9 проб. Также был проведен полный химический анализ проб для технологических испытаний. Для этого были получены 4 объединенные пробы: 1 – все светлые диатомиты из всех шурфов; 2 – смесь пятнистых и серых диатомитов из всех шурфов; 3 – пятнистые диатомиты из шурфов 2, 3, 5, 6; 4 – серые диатомиты из шурфов 2 и 3 [239]. Таким образом, данные 1938 года по химическому составу наиболее полно представляют химический состав полезной толщи диатомита в центральной части месторождения.

В 1972, 1977 годах была проведена детальная разведка месторождения, для дополнения данных разведки 1938 г.: разведка нижних горизонтов толщи северной части месторождения, полезной толщи южной и восточной частей месторождения, выхода карьера за контуры подсчета запасов 1938 г. к северу, востоку и югу. Был определен полный химический анализ 128 проб, полученных из буровых скважин. Глубины основных скважин изменялись от 33,0 до 63,0 м, средняя величина 46,1 м. Пробы тщательно обрабатывались с целью получения максимально представительного образца.

Нами были изучены результаты анализов химического состава диатомита Инзенского месторождения геологических отчетов 1938 г. [239], 1972, 1977 гг. [222], а также протоколов производственных испытаний, проведенных нами в период 2000-2017 гг. в целях оценки однородности по химическому составу диатомита в пределах одного месторождения.

### 3.1.1 Содержание кремнезема в инзенском диатомите

Для диатомита кремнезем является основным компонентом, его содержание в диатомите колеблется, по данным работы [59], от 62,8 до 96,8 мас. %. Это суммарное содержание

кремнекислородных соединений, входящих в состав породы: диатомовый ил, силикаты, алюмосиликаты, ферроалюмосиликаты, кварц и другие минералы, содержащие кремний. На рисунке 13 приведены значения содержания кремнезема в породе, мас. %, в зависимости от частоты их встречаемости, %, по данным отчетов 1938, 1972, 1977, протоколов анализов 2000-2017 гг.

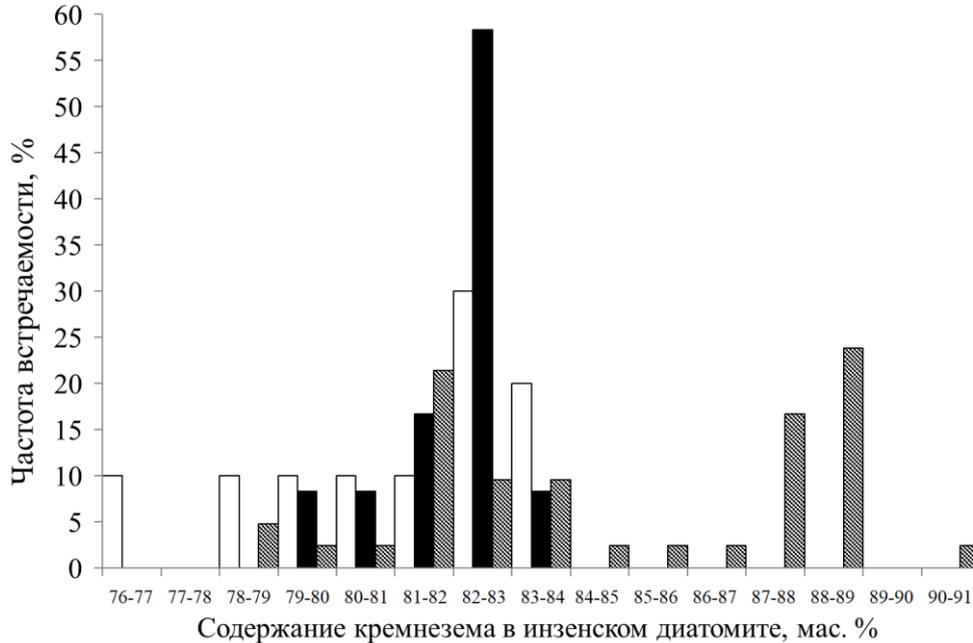


Рисунок 13 – Значения содержания кремнезема в породе в зависимости от частоты их встречаемости, где ■ – данные 1938 г. [239], □ – данные 1972, 1977 гг. [222], ▨ – данные 2000-2017 гг.

Анализ данных, приведенных на рисунке 13, указывает на нормальное распределение значений содержания кремнезема в инзенском диатомите. В таблице 10 приведены данные средних значений содержания кремнезема в инзенском диатомите по годам исследований.

Таблица 10 – Данные средних значений содержания кремнезема в инзенском диатомите по годам исследований

Годы исследований	Содержание кремнезема в инзенском диатомите, мас. %						
	$\bar{x}$	$\pm\Delta$	s	Лимиты		N	$C_v, \%$
				min	max		
1938 г.	81,96	0,61	0,92	79,70	83,18	12	1,12
1972, 1977 гг.	81,07	1,95	2,32	76,66	83,67	10	2,87
2000-2017 гг.	84,71	3,10	3,44	78,00	90,19	42	4,06
По данным всех лет	82,58	1,89	3,31	76,66	90,19	64	4,01

Данные средних значений содержания кремнезема производственных испытаний 2000-2017 гг. получены с погрешностью измерения 0,18 %. Анализ данных таблицы 10 показывает, что по данным всех лет исследований коэффициент вариации значений содержания кремнезема в инзенском диатомите  $C_v \leq 10\%$ , то есть значения варьируются незначительно. Лимиты

значений содержания кремнезема в инзенском диатомите, указанные в работе [59], (74,8-88,15 мас. %) близки к лимитам значений, указанных в таблице 10. На основании полученных данных можно сделать вывод об однородности диатомита Инзенского месторождения по содержанию кремнезема.

### 3.1.2 Содержание глинозема в инзенском диатомите

Алюминий – третий по распространённости в земной коре элемент. В диатомите он представлен в виде алюмосиликатов, ферроалюмосиликатов, в химическом составе выражен через оксид алюминия – глинозем ( $Al_2O_3$ ). Глинистые минералы (в частности, монтмориллонит) способны набухать под действием воды [44], за счет чего увеличивается их удельная поверхность, и, следовательно, способность к адсорбции. Необходимо отметить, что суммарное содержание алюминия в диатомите отражает не только количество иллита, монтмориллонита, мусковита, полевого шпата, но и некоторое количество свободного гидроксида алюминия.

На рисунке 14 приведены значения содержания оксида алюминия – глинозема, в породе, мас. %, в зависимости от частоты их встречаемости, %, по данным отчетов 1938, 1972, 1977, 2000-2017 гг. Данные средних значений содержания глинозема производственных испытаний 2000-2017 гг. получены с погрешностью измерения 0,09 %.

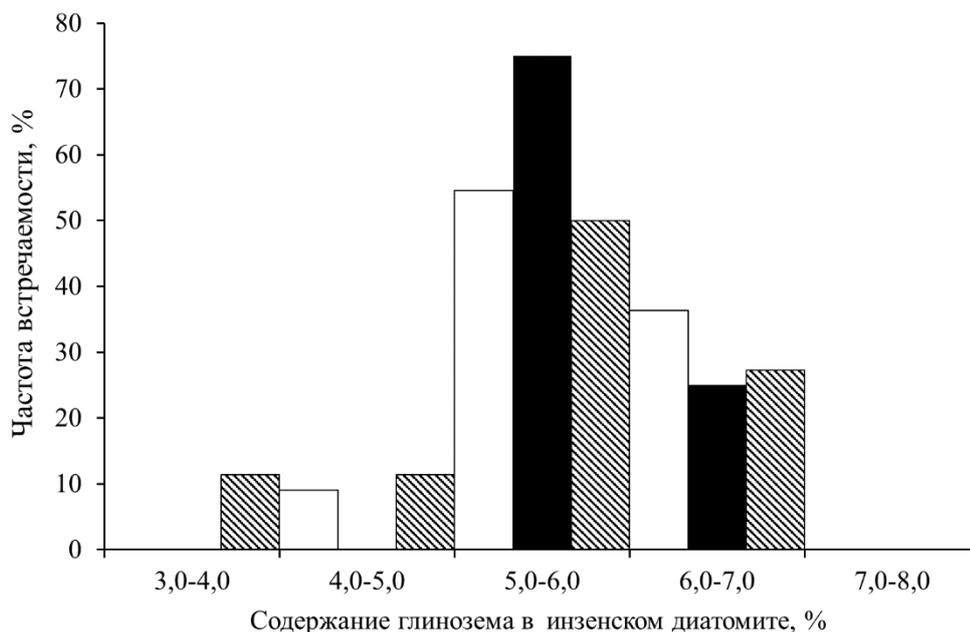


Рисунок 14 – Значения содержания глинозема в породе в зависимости от частоты их встречаемости, где ■ – данные 1938 г. [239], □ – данные 1972, 1977 гг. [222], ▨ – данные 2000-2017 гг.

Анализ данных, приведенных на рисунке 14, указывает на нормальное распределение значений содержания глинозема в инзенском диатомите, с невысокой степенью рассеяния частоты данных. В таблице 11 приведены данные средних значений содержания глинозема в инзенском диатомите по годам исследований.

Таблица 11 – Данные средних значений содержания глинозема в инзенском диатомите по годам исследований

Годы исследований	Содержание глинозема в инзенском диатомите, мас. %						
	$\bar{x}$	$\pm\Delta$	s	Лимиты		N	$C_v, \%$
				min	max		
1938 г.	5,62	0,32	0,36	5,30	6,16	8	6,46
1972, 1977 гг.	5,79	0,38	0,47	4,99	6,26	11	8,10
2000-2017 гг.	5,43	0,63	0,83	3,66	6,64	44	15,32
По данным всех лет	5,52	0,45	0,74	3,66	6,64	63	13,44

Анализ данных таблицы 11 показывает, что по данным исследований 1938, 1972, 1977 гг. коэффициент вариации значений содержания глинозема в инзенском диатомите  $C_v \leq 10 \%$ , то есть выборка слабо вариабельна. По данным исследований 2000-2017 гг. коэффициент вариации значений содержания глинозема в инзенском диатомите  $10 \% < C_v < 20 \%$ , то есть выборка 2000-2017 гг. имеет среднюю изменчивость вариационного ряда. На основании полученных данных можно сделать вывод об однородности диатомита Инзенского месторождения по содержанию глинозема.

### 3.1.3 Содержание оксида железа (III) в инзенском диатомите

На рисунке 15 приведены значения содержания оксида железа (III) в породе, мас. %, в зависимости от частоты их встречаемости, %, по данным отчетов 1938, 1972, 1977, 2000-2017 гг.

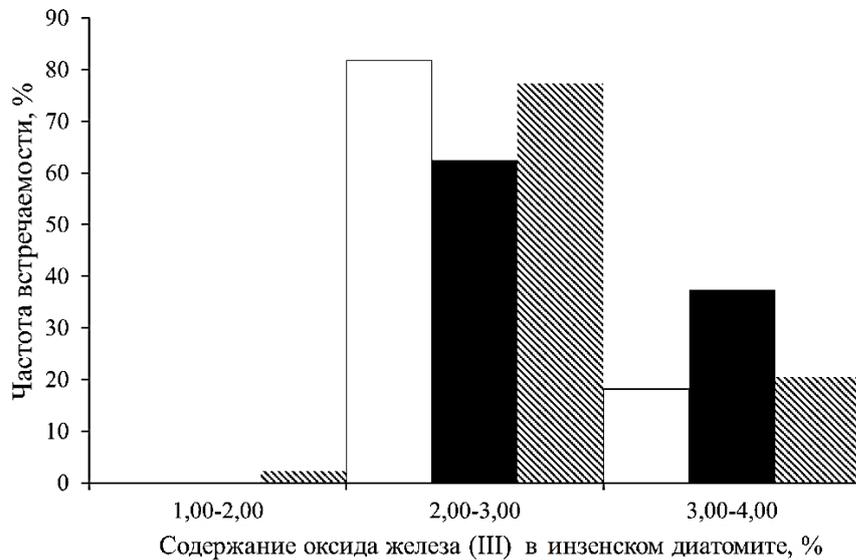


Рисунок 15 – Значения содержания оксида железа (III) в породе в зависимости от частоты их встречаемости, где ■ – данные 1938 г. [239], □ – данные 1972, 1977 гг. [222], ▨ – данные 2000-2017 гг.

Данные средних значений содержания оксида железа (III) в период производственных испытаний 2000-2017 гг. получены с погрешностью измерения 0,08 %.

Анализ данных, приведенных на рисунке 15, указывает на нормальное распределение значений содержания оксида железа (III) в инзенском диатомите, с невысокой степенью

рассеяния частоты данных. В таблице 12 приведены данные средних значений содержания оксида железа (III) в инзенском диатомите по годам исследований.

Таблица 12 – Данные средних значений содержания оксида железа (III) в инзенском диатомите по годам исследований

Годы исследований	Содержание оксида железа (III) в инзенском диатомите, мас. %						
	$\bar{x}$	$\pm\Delta$	s	Лимиты		N	C <sub>v</sub> ,%
				min	max		
1938 г.	2,82	0,33	0,40	2,28	3,36	8	14,25
1972, 1977 гг.	2,53	0,23	0,30	2,22	3,13	11	11,99
2000-2017 гг.	2,67	0,27	0,34	1,98	3,26	44	12,69
По данным всех лет	2,67	0,27	0,35	1,98	3,36	63	12,92

Анализ данных таблицы 12 показывает, что по данным исследований всех лет выборка имеет среднюю изменчивость вариационного ряда (коэффициент вариации значений содержания оксида железа (III) в инзенском диатомите  $10\% < C_v < 20\%$ ). На основании полученных данных можно сделать вывод об однородности диатомита инзенского месторождения по содержанию оксида железа (III).

#### 3.1.4 Содержание оксида титана в инзенском диатомите

Сообщается о том, что титан может входить в состав глинистых фракций - каолинита [240], смектита и иллита [116]. Автор [241] указывает на возможность концентрирования титана в глинистых и кремнистых образованиях в глубоководных отложениях, так как он образует устойчивые коллоиды, легко сорбируемые минералами глины. На рисунке 16 приведены значения содержания оксида титана в инзенском диатомите, мас. %, в зависимости от частоты их встречаемости  $p$ , %, по данным отчетов 1938, 1972, 1977, 2000-2017 гг.

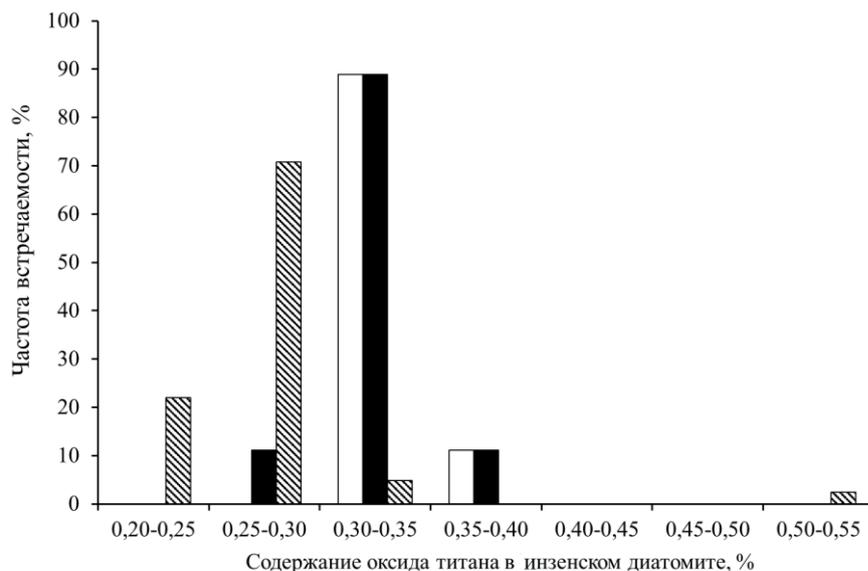


Рисунок 16 – Значения содержания оксида титана в породе в зависимости от частоты их встречаемости, где ■ – данные 1938 г. [239], □ – данные 1972, 1977 гг. [222], ▨ – данные 2000-2017 гг.

Данные средних значений содержания оксида титана в период производственных испытаний 2000-2017 гг. получены с погрешностью измерения 0,014 %.

Анализ данных, приведенных на рисунке 16, указывает на нормальное распределение значений содержания оксида титана в инзенском диатомите, с невысокой степенью рассеяния частоты данных.

В таблице 13 приведены данные средних значений содержания оксида титана в инзенском диатомите по годам исследований.

Таблица 13 – Данные средних значений содержания оксида титана в инзенском диатомите по годам исследований

Годы исследований	Содержание оксида титана в инзенском диатомите, мас. %						
	$\bar{x}$	$\pm\Delta$	s	Лимиты		N	C <sub>v</sub> ,%
				min	max		
1938 г.	0,32	0,01	0,02	0,28	0,35	10	6,07
1972, 1977 гг.	0,32	0,01	0,02	0,30	0,35	9	5,47
2000-2017 гг.	0,28	0,02	0,04	0,22	0,50	41	15,70
По данным всех лет	0,31	0,01	0,04	0,22	0,50	60	13,49

Анализ данных таблицы 13 показывает, что по данным исследований всех лет выборка имеет среднюю изменчивость вариационного ряда (коэффициент вариации значений содержания титана в инзенском диатомите 10 % <C<sub>v</sub><20 %). На основании полученных данных можно сделать вывод об однородности диатомита Инзенского месторождения по содержанию оксида титана.

### 3.1.5 Содержание оксида калия в инзенском диатомите

По данным У.Г. Дистанова [59], в диатомите содержится от 0,15 до 1,70 мас. % оксида калия. Калий в диатомите входит в состав алюмосиликатов.

На рисунке 17 приведены значения содержания оксида калия в породе C<sub>K2O</sub>, %, в зависимости от частоты их встречаемости p, %, по данным отчетов 2000-2017 гг.

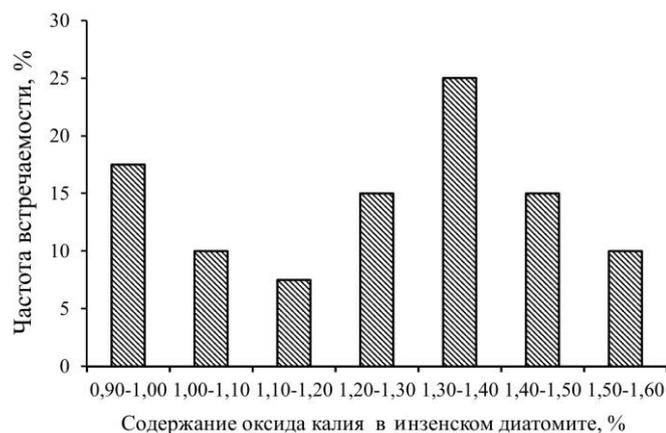


Рисунок 17 – Значения содержания оксида калия в породе в зависимости от частоты их встречаемости (данные 2000-2017 гг.)

Данные средних значений содержания оксида калия в период производственных испытаний 2000-2017 гг. получены с погрешностью измерения 0,047 %.

Анализ данных, приведенных на рисунке 17, указывает на нормальное распределение значений содержания оксида калия в инзенском диатомите.

В таблице 14 приведены данные средних значений содержания оксида калия в инзенском диатомите по годам исследований.

Таблица 14 – Данные средних значений содержания оксида калия в инзенском диатомите по годам исследований

Годы исследований	Содержание оксида калия в инзенском диатомите, %						
	$\bar{x}$	$\pm\Delta$	s	Лимиты		N	C <sub>v</sub> ,%
				min	max		
2000-2017 гг.	1,25	0,16	0,20	0,93	1,56	40	15,63

Анализ данных таблицы 14 показывает, что по данным исследований всех лет выборка имеет среднюю изменчивость вариационного ряда (коэффициент вариации значений содержания оксида калия в инзенском диатомите  $10\% < C_v < 20\%$ ). Среднее значение содержания оксида калия в инзенском диатомите, указанное в работе [59], (0,96 мас. %) входит в лимиты значений, указанных в таблице 14. На основании полученных данных можно сделать вывод об однородности диатомита Инзенского месторождения по содержанию оксида калия.

### 3.1.6 Содержание оксида натрия в инзенском диатомите

Натрий в диатомите входит состав алюмосиликатов. Его содержание в диатомитах находится в диапазоне 0,19–4,4 мас. % [59]. На рисунке 18 приведены значения содержания оксида натрия в инзенском диатомите  $C_{Na_2O}$ , %, в зависимости от частоты их встречаемости  $p$ , %, по данным исследований 2000-2017 гг.

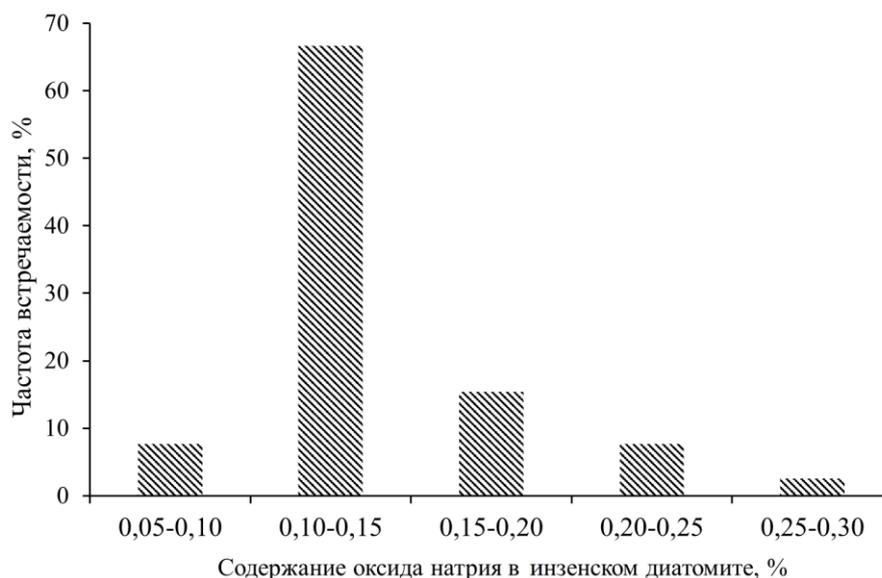


Рисунок 18 – Значения содержания оксида натрия в породе в зависимости от частоты их встречаемости (данные 2000-2017 гг.)

В таблице 15 приведены данные средних значений содержания оксида натрия в инзенском диатомите по годам исследований.

Таблица 15 – Данные средних значений содержания оксида натрия в инзенском диатомите по годам исследований

Годы исследований	Содержание оксида натрия в инзенском диатомите, мас. %						
	$\bar{x}$	$\pm\Delta$	s	Лимиты		N	C <sub>v</sub> , %
				min	max		
2000-2017 гг.	0,13	0,04	0,05	0,02	0,28	39	41,30

Анализ данных таблицы 15 показывает, что по данным исследований 2000-2017 гг. коэффициент вариации превышает 33 %, это говорит о высокой изменчивости вариационного ряда (коэффициент вариации значений содержания натрия в инзенском диатомите 41,30 %). Среднее значение содержания оксида натрия в инзенском диатомите, указанное в работе [59], (0,74 мас. %) выходит за границы лимитов, указанных в таблице 15.

### 3.1.7 Содержание оксида магния в инзенском диатомите

По данным У.Г. Дистанова [59], оксид магния в диатомите колеблется от 0 до 2,07 мас. %. Магний в диатомите так же, как и калий, входит в состав биотита, монтмориллонита и других алюмосиликатов.

На рисунке 19 приведены значения содержания оксида магния в породе, %, в зависимости от частоты их встречаемости, %, по данным 2000-2017 гг.

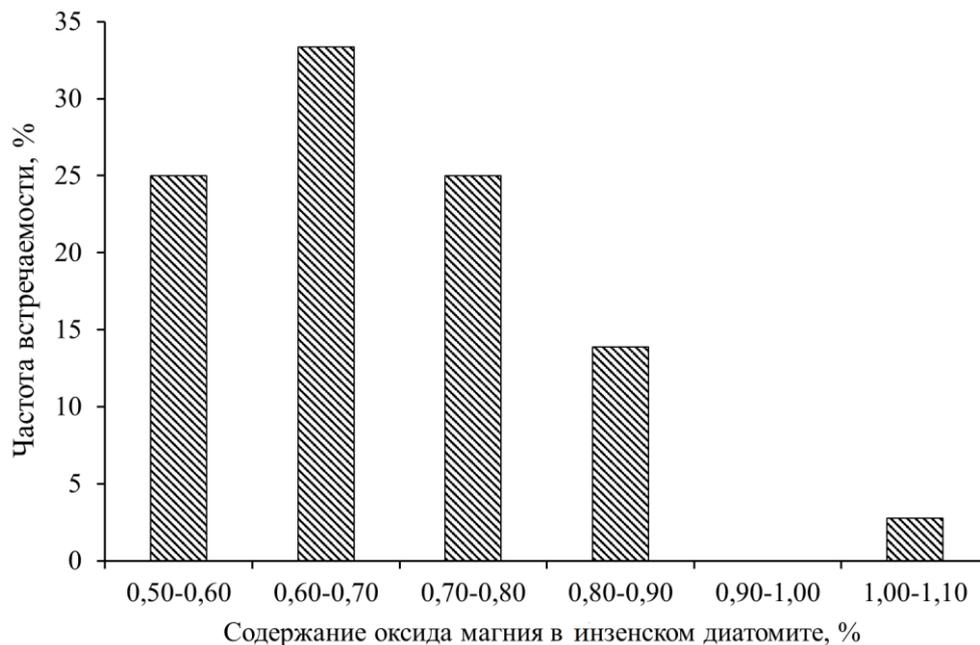


Рисунок 19 - Значения содержания оксида магния в породе в зависимости от частоты их встречаемости по данным 2000-2017 гг.

Данные средних значений содержания оксида магния в период производственных испытаний 2000-2017 гг. получены с погрешностью измерения 0,027 %. Анализ значений

содержания оксида магния в инзенском диатомите показывает выравненность и нормальное распределение данных.

В таблице 16 приведены данные средних значений содержания оксида магния в инзенском диатомите (2000-2017 гг.).

Таблица 16 – Данные средних значений содержания оксида магния в инзенском диатомите по годам исследований

Годы исследований	Содержание оксида магния в инзенском диатомите, мас. %						
	$\bar{x}$	$\pm\Delta$	s	Лимиты		N	C <sub>v</sub> ,%
				min	max		
2000-2017 гг.	0,69	0,10	0,11	0,53	1,05	36	16,44

Анализ данных таблицы 16 показывает, что по данным исследований 2000-2017 гг. выборка имеет среднюю изменчивость вариационного ряда (коэффициент вариаций значений содержания оксида магния в инзенском диатомите  $10 \% < C_v < 20 \%$ ). Лимиты значений содержания оксида магния в инзенском диатомите, указанные в работе [59], (0,61-1,71 мас. %) близки к лимитам значений, указанных в таблице 16.

На основании полученных данных можно сделать вывод об однородности диатомита Инзенского месторождения по содержанию оксида магния.

### 3.1.8 Содержание оксида кальция в инзенском диатомите

Оксид кальция представлен в диатомите в составе алюмосиликатов, кальцита, эпидота. Его содержание в диатомитах колеблется, согласно [59], в пределах 0,21-2,75 мас. %. В таблице 17 приведены данные средних значений содержания оксида кальция в инзенском диатомите по данным 2000-2017 гг. Данные средних значений содержания оксида кальция в период производственных испытаний 2000-2017 гг. получены с погрешностью измерения 0,016 %.

Таблица 17 – Данные средних значений содержания оксида кальция в инзенском диатомите

Годы исследований	Содержание оксида кальция в инзенском диатомите, мас. %						
	$\bar{x}$	$\pm\Delta$	s	Лимиты		N	C <sub>v</sub> ,%
				min	max		
2000-2017 гг.	0,37	0,05	0,09	0,22	0,79	36	25,23

Анализ данных показывает довольно высокую неоднородность данных содержания оксида кальция в породе ( $20 \% < C_v < 33 \%$ ). Лимиты значений содержания оксида кальция в инзенском диатомите, указанные в работе [59], (0,47-0,85 мас. %) близки к лимитам указанных в таблице 17 значений.

В отчете [222] авторы указывают на несколько повышенное содержание оксида кальция в темно-серых диатомитах. Можно предположить, что это связано с тяготением кровли темно-серых диатомитов к уровню грунтовых вод, содержащих способные к осаждению малорастворимые и растворимые формы кальция.

В работе [59] отмечено, что кремнистые породы основного нижнесызранского горизонта залегают обычно непосредственно на меловых образованиях. В работе [242] сообщается о гипергенном типе накопления кальция в кремнистых осадочных породах.

### 3.1.9 Результаты исследования химического состава инзенского диатомита

По данным таблиц 10-17 были собраны данные об усредненном химическом составе диатомита Инзенского месторождения, за исключением оксидов, содержащихся в породе в количестве менее 0,1 мас. %. Данные об усредненном химическом составе диатомита Инзенского месторождения приведены в таблице 18.

Таблица 18 – Усредненный химический состав диатомита Инзенского месторождения, мас. %

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> 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

На основании полученных данных о химическом составе инзенского диатомита за период исследований 1938, 1972, 1977, 2000-2017 гг. можно сделать вывод, что инзенский диатомит достаточно однороден по химическому составу по всей полезной толще по основным компонентам (кремнезему, глинозему и оксиду железа (III)) и по содержанию оксида титана, оксидов щелочных и щелочноземельных металлов, кроме оксида кальция и натрия, что, вероятно, связано с особенностями формирования изучаемой осадочной породы.

В таблице 19 приведены данные о компонентах химического состава инзенского диатомита за период исследований 2000-2017 гг., содержащихся в породе в количестве менее 0,1 мас. %.

Таблиц 19 – Полный усредненный химический состав инзенского диатомита за период исследований 2000-2017 гг.

Компоненты	$\bar{x}$	$\pm\Delta$	s	Лимиты		N	C <sub>v</sub> ,%
				min	max		
WO <sub>3</sub>	0,0368	0,0166	0,0232	0,0050	0,0849	10	63,09
PdO	0,0329	0,0044	0,0052	0,0244	0,0390	8	15,75
SO <sub>3</sub>	0,0305	0,0158	0,0242	0,0030	0,1060	27	79,40
BaO	0,0244	0,0038	0,0057	0,0124	0,0306	8	23,48
Au	0,0202	0,0083	0,0100	0,0116	0,0351	6	49,34
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,0149	0,0051	0,0056	0,0067	0,0221	18	37,59
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,0139	0,0025	0,0031	0,0093	0,0185	10	22,20
Re <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	0,0139	0,0000	0,0000	0,0139	0,0139	1	0,00
Cl	0,0135	0,0047	0,0067	0,0063	0,0244	6	49,29
P	0,0107	0,0011	0,0015	0,0093	0,0135	7	13,63
PtO <sub>2</sub>	0,0105	0,0037	0,0052	0,0045	0,0202	9	49,49
Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,0086	0,0000	0,0000	0,0086	0,0086	1	0,00
HgO	0,0085	0,0000	0,0000	0,0085	0,0085	1	0,00
MoO <sub>3</sub>	0,0070	0,0013	0,0017	0,0047	0,0093	8	24,36
Ho <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,0069	0,0016	0,0021	0,0045	0,0083	3	30,26

Продолжение таблицы 19

Компоненты	$\bar{x}$	$\pm\Delta$	s	Лимиты		N	C <sub>v</sub> ,%
				min	max		
CuO	0,0069	0,0008	0,0012	0,0057	0,0092	7	16,69
GeO <sub>2</sub>	0,0062	0,0000	0,0000	0,0062	0,0062	1	0,00
ZrO <sub>2</sub>	0,0060	0,0010	0,0013	0,0039	0,0086	16	22,26
NiO	0,0056	0,0006	0,0007	0,0046	0,0066	10	12,52
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,0054	0,0009	0,0012	0,0045	0,0062	2	22,47
Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,0054	0,0000	0,0000	0,0054	0,0054	1	0,00
MnO	0,0034	0,0009	0,0012	0,0016	0,0057	9	34,47
Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,0034	0,0000	0,0000	0,0034	0,0034	1	0,00
Rb <sub>2</sub> O	0,0033	0,0003	0,0004	0,0027	0,0040	7	13,01
ZnO	0,0033	0,0008	0,0009	0,0021	0,0043	7	28,79
SrO	0,0029	0,0005	0,0006	0,0023	0,0037	6	20,03
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	0,0028	0,0001	0,0001	0,0027	0,0029	3	4,08
Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,0026	0,0001	0,0002	0,0025	0,0028	3	6,66

Однородность инзенского диатомита по химическому составу позволяет использовать его в качестве сырья для получения адсорбента, предназначенного для очистки различных жидких сред.

### 3.2 Исследование влияния химического состава опал-кristобалитовых пород на их адсорбционные свойства

Так как диатомит состоит не только из оксида кремния, но и содержит большое количество других элементов в составе различных соединений, влияние химического состава диатомита на его адсорбционные свойства необходимо рассматривать комплексно.

В связи с тем, что диатомит в пределах одного месторождения является достаточно однородным по составу, было изучено влияние химического состава диатомита на его адсорбционные свойства на примере родственных опал-кristобалитовых пород: диатомита, трепела, опоки.

Для изучения влияния химического состава опал-кristобалитовых пород на их адсорбционные свойства были исследованы образцы опал-кristобалитовых пород: № 1 (диатомит, Инзенское месторождение, г. Инза, Ульяновская область, РФ), № 2 (диатомит, Камышловское месторождение, г. Камышлов, Свердловская область, РФ), № 3 (диатомит, провинция Рио-Негро, Аргентина), № 4 (трепел смектитный, Полпинское месторождение, Брянская область, РФ), № 5 (опока, Артемовское месторождение, Свердловская область, РФ).

В таблице 20 приведены данные изменения содержания некоторых оксидов и глинистых минералов в исследуемых образцах пород и соответствующие им величины адсорбции метиленового синего.

Таблица 20 – Содержание некоторых оксидов и глинистых минералов в исследуемых образцах пород и величины адсорбции метиленового синего на исследуемых образцах пород

Образцы	Содержание некоторых оксидов в породе, мас. %			Содержание глинистых минералов, мас. %	Адсорбция метиленового синего, мг/г породы
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO+MgO+Na <sub>2</sub> O+K <sub>2</sub> O		
№ 1	82,58±1,89	5,52±0,45	2,44±0,35	24,5-29,0	47,47±1,64
№ 2	75,44±1,98	8,18±0,70	2,50±0,28	24,0-30,5	55,00±1,33
№ 3	60,76±0,24	10,97±0,16	12,45±0,32	48,1-55,7	67,50±1,50
№ 4	79,19±0,20	7,99±0,14	4,34±0,17	23,0-37,0	51,00±0,50
№ 5	82,05±0,19	5,93±0,12	4,39±0,19	20,0-21,0	33,00±3,00

Для определения адсорбционной способности образцов исследуемых пород была использована методика исследования адсорбционной способности горных пород, приведенная в стандарте [229]. Методика заключается в изучении адсорбции метиленового синего. Как уже сообщалось в главе 1, метиленовый синий наиболее часто используется для определения адсорбционной способности диатомита [19, 21, 151, 152, 156].

Для изучения влияния содержания некоторых оксидов и глинистых минералов в породе на величину адсорбции метиленового синего на исследуемых образцах пород на основании данных таблицы 20 рассчитывали коэффициенты корреляции Пирсона ( $r$ ), показывающие тесноту линейной связи между параметром ( $x$ ) и параметром ( $y$ ). Считается, что при  $|r_{xy}| = 1 \rightarrow x, y$  взаимное влияние есть, при  $r_{xy} = 0 \rightarrow x, y$  взаимного влияния нет [243].

Анализ данных, приведенных в таблице 20, показывает, что с увеличением содержания кремнезема в породе адсорбция метиленового синего на исследуемых образцах пород уменьшается ( $r=-0,856\pm 0,008$ ;  $p<0,001$ ;  $N=20$ ). Очевидно, что величина адсорбции метиленового синего на опал-кristобалитовых породах определяется другими, более активными компонентами пород. Было выдвинуто предположение, что содержание глинозема в породе может влиять на величину адсорбции метиленового синего на поверхности опал-кristобалитовых пород. Было исследовано изменение величины адсорбции метиленового синего на опал-кristобалитовых породах от содержания в них глинозема (по данным таблицы 20). Было обнаружено, что с увеличением содержания глинозема в породе величина адсорбции метиленового синего на исследуемых образцах повышается ( $r=0,872\pm 0,042$ ;  $p<0,001$ ;  $N=20$ ).

Известно, что присутствие солей натрия в растворе кремнезема вызывает понижение заряда на поверхности его частиц [244].

Было выдвинуто предположение, что понижение заряда на поверхности опал-кristобалитовых пород в присутствие катионов щелочных и щелочноземельных металлов может вызвать увеличение адсорбции метиленового синего, который представляет собой органический катион. Было изучено изменение величины адсорбции метиленового синего от содержания

оксидов щелочных и щелочноземельных металлов в породе (таблица 20). Было обнаружено, что с повышением содержания оксидов щелочных и щелочноземельных металлов в породе адсорбция метиленового синего на поверхности опал-кристобалитовых пород повышается ( $r=0,642\pm 0,010$ ,  $p<0,001$ ,  $N=20$ ). Это подтверждает предположение о том, что понижение заряда на поверхности частиц опал-кристобалитовых пород в присутствии катионов щелочных и щелочноземельных металлов вызывает увеличение адсорбции метиленового синего.

Было выдвинуто предположение, что алюминий и щелочные и щелочноземельные металлы входят в состав алюмосиликатов диатомита.

Было исследовано изменение величины адсорбции метиленового синего на образцах исследуемых пород от содержания в них глинистых минералов.

Было найдено, что при увеличении содержания глинистых минералов в породе величина адсорбции метиленового синего на образцах исследуемых пород возрастает ( $r=0,822\pm 0,041$ ;  $p<0,001$ ;  $N=20$ ).

Можно сделать вывод, что именно глинозем и оксиды щелочных и щелочноземельных металлов определяют адсорбционную способность опал-кристобалитовых пород по отношению к положительно заряженному органическому катиону метиленового синего.

Таким образом, на основании полученных данных, можно сделать вывод, что химический состав опал-кристобалитовых пород, в том числе, диатомита, значительно влияет на их адсорбционные свойства.

При рассмотрении возможности использования опал-кристобалитовых пород, в частности, диатомита и опоки, в качестве сырья для получения адсорбента необходимо выявить, являются ли полученные закономерности общими для всех опал-кристобалитовых пород.

В качестве других месторождений опал-кристобалитовых пород были рассмотрены участки диатомитовых толщ нижнесызранской свиты палеогена на территории Ульяновской области, описание которых подробно представлено в работе [59] и геологическом отчете [245].

По заданию проектно-промышленно-строительно-ремонтного объединения «Ульяновскагропромдорстрой» с марта 1991 года по сентябрь 1993 года геологи Симбирской геологоразведочной экспедиции Государственного геологического предприятия «Волгагеология» исследовали диатомитовые толщи нижнесызранской свиты палеогена на территории Ульяновской области.

В ходе поисковых работ в целях расширения минерально-сырьевой базы для получения адсорбентов на основе опал-кристобалитового сырья геологами было обследовано 7 перспективных участков в Инзенском районе (Аргаш, Оськино, Селивановка, Вырыпаевка, Вязовка, Коноплянка, Аристовка) и по одному участку в Кузоватовском районе (Кивач) и

Сенгилеевском районе (Сенгилей) (рисунок 20), что было отражено в отчете о поисках и поисково-оценочных работах [245].

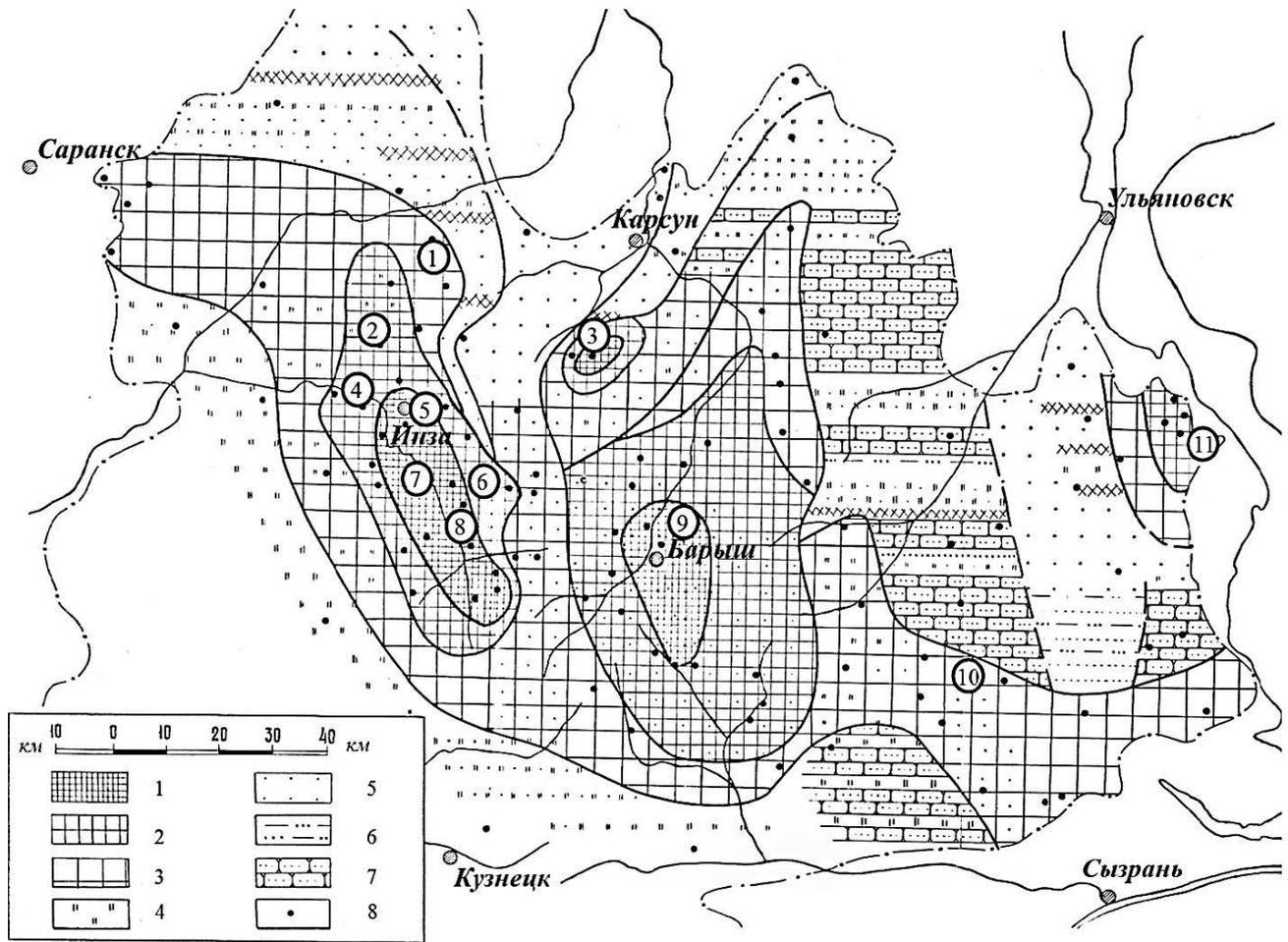


Рисунок 20 – Карта-схема строения продуктивного пласта нижнесызранских слоев палеогена Ульяновско-Кубышевского Поволжья: 1 – диатомит, мощность более 50 м; 2 – диатомит, мощность от 20 до 50 м; 3 – диатомит, мощность менее 20 м; 4 – опока; 5 – кварцевый песок; 6 – глинистый песок; 7 – песчаник опоковидный; 8 – опорные разрезы (по Дистанову У.Г. [59]). Кружками обозначены перспективные участки месторождений диатомита: 1 – Коноплянка; 2 – Аргаш; 3 – Шарлово; 4 – Оськино; 5 – Инза; 6 – Вырыпаевка, Вязовка; 7 – Селивановка; 8 – Аристовка; 9 – Барыш; 10 – Кивач; 11 – Сенгилей.

Всего была пробурена 31 скважина площадью 952,2 м<sup>2</sup>. В отчете [245] указано, что запасы разведанной базы диатомитового сырья в пределах правобережной части Ульяновской области составляют 45 млн. м<sup>3</sup> по промышленным категориям и 36 млн. м<sup>3</sup> категории С<sub>2</sub> (6 месторождений из 9 разведанных).

Наибольшая мощность (толщина пласта, замеренная по кратчайшему расстоянию между его кровлей и подошвой) диатомитов отмечаются в районе г. Сенгилея (61 м), г. Инзы (71 м), ст. Шарлово (50 м), г. Барыша (60 м) (рисунок 20). Общая мощность опал-кristобалитовых пород нижнесызранской свиты палеогена в пределах правобережной части Ульяновской области

измеряется от нескольких метров до 90-95 м [245].

При выполнении поисково-оценочных работ геологами было обнаружено, что участок Сенгилей не может использоваться в качестве месторождения адсорбентов, так как он расположен в природоохранной зоне. Ими также было выявлено, что участок Кивач не содержит промышленных объемов опал-кристаллитового сырья.

В Инзенском районе на всех семи участках были обнаружены промышленные запасы диатомита мощностью до 62 м. Такая мощность диатомитовых толщ в Инзенском районе ожидаема, это согласуется с данными, обобщенными Дистановым У.Г. и приведенными им на карте-схеме строения продуктивного пласта нижнесызранских слоев палеогена Ульяновско-Кубышевского Поволжья (рисунки 12, 20) [59].

Результаты физико-механических и химических анализов показали, что сырье близко по своему химическому и гранулометрическому составу на всех семи участках Инзенского района [245]. Также геологами было обнаружено, что наиболее высокими показателями качества и стабильностью состава и свойств сырье характеризуется на участках Аргаш и Аристовка, а наиболее чистые разности диатомита по химическому составу выявлены на участках Аргаш, Коноплянка и Аристовка.

Авторы отчета [245] измельчали и фракционировали диатомит для получения адсорбента. Подходящей фракцией была признана фракция 5-63 мкм (с высоким содержанием кремнезема и низким содержанием глинозема и оксида железа (III)). На исследуемых участках в карьерной породе геологами было обнаружено высокое содержание фракции менее 5 мкм – в среднем 60-69 мас. %, с лимитами 49-72 мас. %. Было найдено, что по содержанию фракции 5-63 мкм наиболее чистыми являются диатомиты на участках Селивановка (37,2 мас. %), Сенгилей (36,2 мас. %), Аристовка (34,0 мас. %) и Аргаш (31,6 мас. %) [245].

На стадии исследования возможности снижения содержания оксида железа (III) в породе с помощью магнитной сепарации выход немагнитного продукта оказался наиболее высоким для сырья участка Аристовка [245]. Были подсчитаны запасы диатомита на Аристовском месторождении по категории С<sub>2</sub>. Они составляют 10,8 млн. м<sup>3</sup>. Мощность полезной толщи Аристовского месторождения составляет 48,5-52,1 м при мощности вскрышных пород 1,0-8,6 м [245]. Этот участок был выделен геологами как перспективный.

В сентябре 2017 года в ходе экспедиции на участке Аристовка нами были отобраны пробы опал-кристаллитовых пород. Описание точек отбора проб для исследования опал-кристаллитовых пород Аристовского месторождения приведено в таблице 7.

Анализ дифрактограмм полученных нами образцов опал-кристаллитовых пород (рисунок 21) показал, что первые четыре отобранные пробы (№ 1-4, таблица 7) относятся к диатомитам.

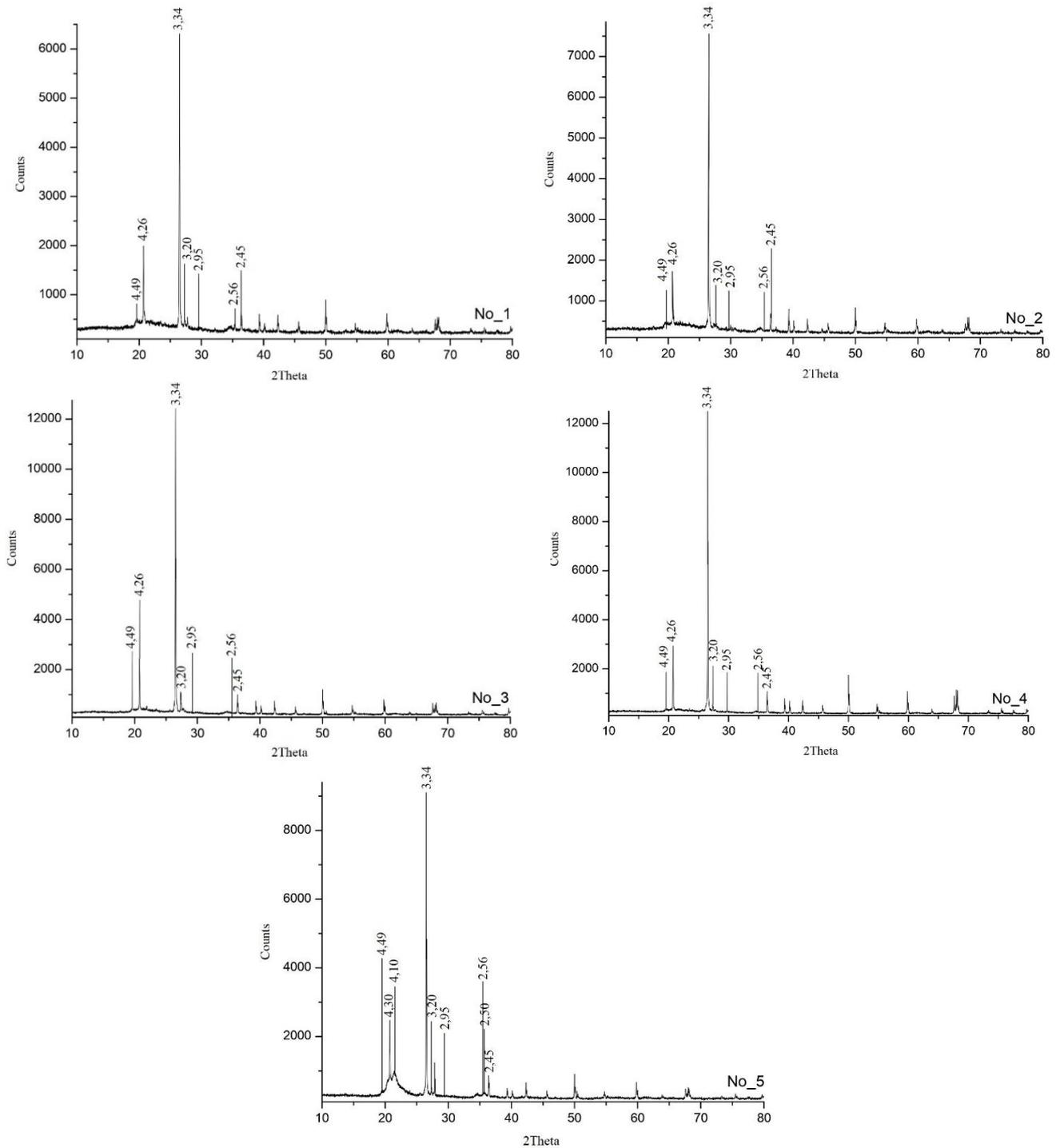


Рисунок 21 – Диффрактограммы образцов опал-кristобалитовых пород (№ 1-5) Аристовского месторождения Ульяновской области

Для них характерно наличие кремнезема, представленного опалом-А (галло в диапазоне  $2\Theta$   $18-25^\circ$  с условным максимумом  $4,10 \text{ \AA}$ ), описанным в работе [246], и кварцем из песчано-алевритовой фракции, которому соответствуют рефлексы  $4,26, 3,34, 2,45 \text{ \AA}$ . Слоистые силикаты представлены, в основном, монтмориллонитом ( $4,49, 2,56 \text{ \AA}$ ), каркасные – полевым шпатом ( $3,20, 2,95 \text{ \AA}$ ). Проба № 5 (таблица 7) представляет собой опоку окремнелую, в которой кремнезем представлен опалом-С ( $d \sim 4,3 \text{ \AA}$  (60 %),  $4,1 \text{ \AA}$  (100 %),  $2,5 \text{ \AA}$  (30 %) [247]) (рисунок 21).

Результаты измерения количества опал-кristобалитовой породы Аристовского

месторождения, растворимой в растворе щелочи, приведены в таблице 21.

Таблица 21 – Результаты измерения количества опал-кристаллитовой породы Аристовского месторождения, растворимого в растворе щелочи

№ образца	Количество опал-кристаллитовой породы, растворимое в растворе щелочи, мас. %						
	$\bar{x}$	$\pm\Delta$	s	Лимиты		N	C <sub>v</sub>
				min	max		
1	25,60	0,10	0,14	25,50	25,70	2	0,55
2	20,35	0,45	0,64	19,90	20,80	2	3,13
3	22,70	0,70	0,99	22,00	23,40	2	4,36
4	12,25	0,25	0,35	12,00	12,50	2	2,89
5	42,35	0,65	0,92	41,70	43,00	2	2,17

Анализ данных, приведенных в таблице 21, показывает, что приготовленные образцы диатомита Аристовского месторождения растворимы в растворе щелочи в пределах 12,00-25,70 мас. %, тогда как приготовленные образцы опоки Аристовского месторождения растворимы в растворе щелочи в пределах 41,70-43,00 мас. %. Это согласуется с данными о растворении опал-кристаллитовых пород в растворе щелочи, приведенными в работе [59].

Анализ гранулометрического состава приготовленных образцов пород показывает, что, несмотря на фильтрование водной суспензии образцов пород через бумажный фильтр «белая» лента, поры которого пропускают частицы менее 7 мкм, в образцах пород осталось достаточное (до  $30,86 \pm 0,05$  %) количество фракции менее 5 мкм. Фракцию более 63 мкм удалось отделить с помощью сита. Большое количество фракции менее 5 мкм может быть связано с тем, что глинистые частицы агрегированы с другими частицами опал-кристаллитовых пород. При мокром диспергировании во время определения гранулометрического состава с помощью лазерного анализатора размеров частиц Fritsch Analysette 22, вероятно, происходит распад данных агрегатов в воде, что вызывает заметное увеличение пелитовой фракции (фракции менее 5 мкм).

В таблице 22 приведены результаты измерения величины адсорбции метиленового синего на приготовленных образцах Аристовского месторождения.

Таблица 22 – Адсорбция метиленового синего на приготовленных образцах Аристовского месторождения

Точки отбора проб	Адсорбция метиленового синего $a_mMC$ , мг/г						
	$\bar{x}$	$\pm\Delta$	s	Лимиты		N	C <sub>v</sub>
				min	max		
1	43,5	1,5	2,12	42	45	2	4,88
2	40,5	1,5	2,12	39	42	2	5,24
3	43,5	1,5	2,12	42	45	2	4,88
4	31,5	1,5	2,12	30	33	2	6,73
5	22,5	1,5	2,12	21	24	2	9,43

Результаты измерения величины адсорбции метиленового синего на образцах пород показали, что величина адсорбции на приготовленных образцах диатомитов Аристовского месторождения (30-45 мг/г диатомита) сопоставима по значению с величиной адсорбции метиленового синего на образце инзенского диатомита ( $47,47 \pm 1,64$  мг/г). Для приготовленного образца опоки окремнелой Аристовского месторождения величина адсорбции метиленового синего значительно ниже и составляет 21-24 мг/г (таблица 22).

Как сообщает автор работы [248], изменение химического состава продуктов выветривания может влиять на изменение структуры и сорбционных свойств диатомита. В этом случае химический состав может быть важным поисковым признаком при разведке месторождений природных сорбентов. Результаты измерения содержания кремнезема в образцах породы Аристовского месторождения приведены в таблице 23.

Таблица 23 – Результаты измерения содержания кремнезема в образцах породы Аристовского месторождения

№ образца	Содержание кремнезема в образцах породы, мас. %						
	$\bar{x}$	$\pm\Delta$	s	Лимиты		N	Cv
				min	max		
1	87,04	0,06	0,08	86,98	87,09	2	0,09
2	87,60	0,03	0,05	87,56	87,63	2	0,06
3	87,91	0,06	0,08	87,85	87,96	2	0,09
4	89,17	0,07	0,09	89,10	89,23	2	0,10
5	91,26	0,06	0,08	91,20	91,31	2	0,09

Была исследована корреляция между содержанием кремнезема (данные таблицы 23) в образцах породы Аристовского месторождения и величиной адсорбции метиленового синего на данных образцах (данные таблицы 22). Значение коэффициента корреляции составило  $r = -0,960 \pm 0,010$ ,  $p < 0,001$ ,  $N = 20$ . Из этого следует, что при увеличении содержания кремнезема  $C_{SiO_2}$  в образцах породы Аристовского месторождения величина адсорбции метиленового синего  $a_{mMC}$  на данных образцах уменьшается. Это согласуется с данными, полученными ранее для образцов опал-кристаллитовых пород ( $r = -0,856 \pm 0,008$ ;  $p < 0,001$ ;  $N = 20$ ).

Изменение величины адсорбции метиленового синего  $a_{mMC}$  от содержания кремнезема  $C_{SiO_2}$  в образцах породы Аристовского месторождения можно выразить уравнением ( $s = 2,47$ ,  $R^2 = 0,920$ ) ( $C_{SiO_2} \in [86,98; 95,81]$ ):

$$a_{mMC} = -473 * \ln(C_{SiO_2}) + 2158 \quad (19)$$

Результаты измерения содержания глинозема в образцах породы Аристовского месторождения приведены в таблице 24.

Таблица 24 – Результаты измерения содержания глинозема в образцах породы Аристовского месторождения

№ образца	Содержание глинозема в образцах породы, мас. %						
	$\bar{x}$	$\pm\Delta$	s	Лимиты		N	Cv
				min	max		
1	5,21	0,01	0,01	5,20	5,21	2	0,14
2	4,91	0,02	0,02	4,89	4,92	2	0,43
3	5,11	0,01	0,01	5,10	5,12	2	0,28
4	4,38	0,03	0,04	4,35	4,40	2	0,81
5	3,08	0,02	0,03	3,06	3,10	2	0,92

Была исследована корреляция между содержанием глинозема (данные таблицы 24) в образцах породы Аристовского месторождения и величиной адсорбции метиленового синего на данных образцах (таблица 22). Значение коэффициента корреляции составило  $r=0,972\pm 0,001$ ,  $p<0,001$ ,  $N=20$ .

Можно сделать вывод, что при увеличении содержания глинозема  $C_{Al_2O_3}$  в образцах породы Аристовского месторождения величина адсорбции метиленового синего  $a_{mMC}$  на данных образцах увеличивается. Это согласуется с данными, полученными ранее для образцов опал-кристобалитовых пород ( $r=0,872\pm 0,042$ ;  $p<0,001$ ;  $N=20$ ).

Изменение величины адсорбции метиленового синего  $a_{mMC}$  от содержания глинозема  $C_{Al_2O_3}$  в образцах породы Аристовского месторождения можно выразить уравнением ( $s=1,84$ ,  $R^2=0,960$ ) ( $C_{Al_2O_3} \in [3,06; 5,21]$ ):

$$a_{mMC} = 8,12 * e^{0.32 * C_{Al_2O_3}} \quad (20)$$

Результаты измерения суммарного содержания оксидов щелочных и щелочноземельных металлов в образцах породы Аристовского месторождения приведены в таблице 25.

Таблица 25 – Результаты измерения суммарного содержания оксидов щелочных и щелочноземельных металлов в образцах породы Аристовского месторождения

№ образца	Суммарное содержание оксидов щелочных и щелочноземельных металлов в образцах породы, мас. %						
	$\bar{x}$	$\pm\Delta$	s	Лимиты		N	Cv
				min	max		
1	2,917	0,006	0,008	2,911	2,923	8	0,29
2	3,450	0,025	0,035	3,425	3,474	8	1,00
3	2,850	0,018	0,026	2,831	2,868	8	0,92
4	2,776	0,016	0,022	2,760	2,791	8	0,79
5	2,311	0,022	0,031	2,289	2,333	8	1,35

Была исследована корреляция между суммарным содержанием оксидов щелочных и щелочноземельных металлов (данные таблицы 25) в образцах породы Аристовского

месторождения и величиной адсорбции метиленового синего на данных образцах. Значение коэффициента корреляции составило  $r=0,720\pm 0,030$ ,  $p<0,001$ ,  $N=20$ .

Можно сделать вывод, что при увеличении суммарного содержания оксидов щелочных и щелочноземельных металлов  $C_{щел}$  в образцах породы Аристовского месторождения величина адсорбции метиленового синего  $a_{mMC}$  на данных образцах увеличивается. Это согласуется с данными, полученными ранее для образцов опал-кристобалитовых пород ( $r=0,642\pm 0,010$ ,  $p<0,001$ ,  $N=20$ ).

Изменение величины адсорбции метиленового синего  $a_{mMC}$  от суммарного содержания оксидов щелочных и щелочноземельных металлов  $C_{щел}$  в образцах породы Аристовского месторождения можно выразить уравнением ( $s=0,26$ ,  $R^2=0,620$ ) ( $C_{щел} \in [2,289; 3,474]$ ):

$$a_{mMC} = 0,71 * C_{щел}^{0,39} \quad (21)$$

Результаты измерения содержания оксида железа (III) в образцах породы Аристовского месторождения приведены в таблице 26.

Таблица 26 – Результаты измерения содержания оксида железа (III) в образцах породы Аристовского месторождения

№ образца	Содержание оксида железа (III) в породе, мас. %						
	$\bar{x}$	$\pm\Delta$	s	Лимиты		N	Cv
				min	max		
1	4,01	0,03	0,04	3,98	4,03	2	0,88
2	3,34	0,02	0,02	3,32	3,35	2	0,64
3	3,42	0,02	0,02	3,40	3,43	2	0,62
4	3,00	0,01	0,01	2,99	3,00	2	0,24
5	3,00	0,01	0,01	2,85	2,88	2	0,24

Анализ данных, приведенных в таблице 26, позволяет сделать вывод, что содержание оксида железа (III) в образцах породы Аристовского месторождения (2,85-4,03 мас. %) выше, чем в инзенском диатомите (1,98-3,36 %).

Содержание железа в образцах породы Аристовского месторождения может быть успешно снижено с помощью магнитной сепарации, как это отмечено в отчете [245] и в работе [99], а также с помощью других методов.

Можно сделать вывод, что, несмотря на высокое содержание оксида железа (III), опал-кристобалитовые породы Аристовского месторождения могут применяться в качестве сырья для приготовления адсорбентов, так как содержание оксида железа (III) может быть снижено любым из предложенных методов.

Таким образом, выявленные закономерности изменения величины адсорбции метиленового синего от химического состава исследованных образцов пород являются общими для опал-кристобалитовых пород разных месторождений. Это позволяет расширить минерально-

сырьевую базу для получения адсорбентов на основе опал-кristобалитовых пород.

### 3.3 Особенности минералогического состава инзенского диатомита

Применение диатомита как сырья для получения адсорбента для очистки различных жидких сред серьезно ограничено тем, что его минералогический состав до сих пор однозначно не определен. Прежде, чем перейти к изучению минералогического состава диатомита, необходимо исследовать генезис Инзенского месторождения диатомитов.

#### 3.3.1 Генезис Инзенского месторождения диатомитов

В работе [222] указано, что при рассмотрении генезиса месторождения целесообразно выделить два важнейших этапа этого процесса: а) этап накопления первичного материала, его диагенеза и образования диатомовой толщи; б) этап эпигенетического ее преобразования.

На рисунке 22 приведена выкопировка из геологической карты северо-западной части Ульяновской области, 1957 г. (составители Коновалова Н.Г. и Савчук И.Б).

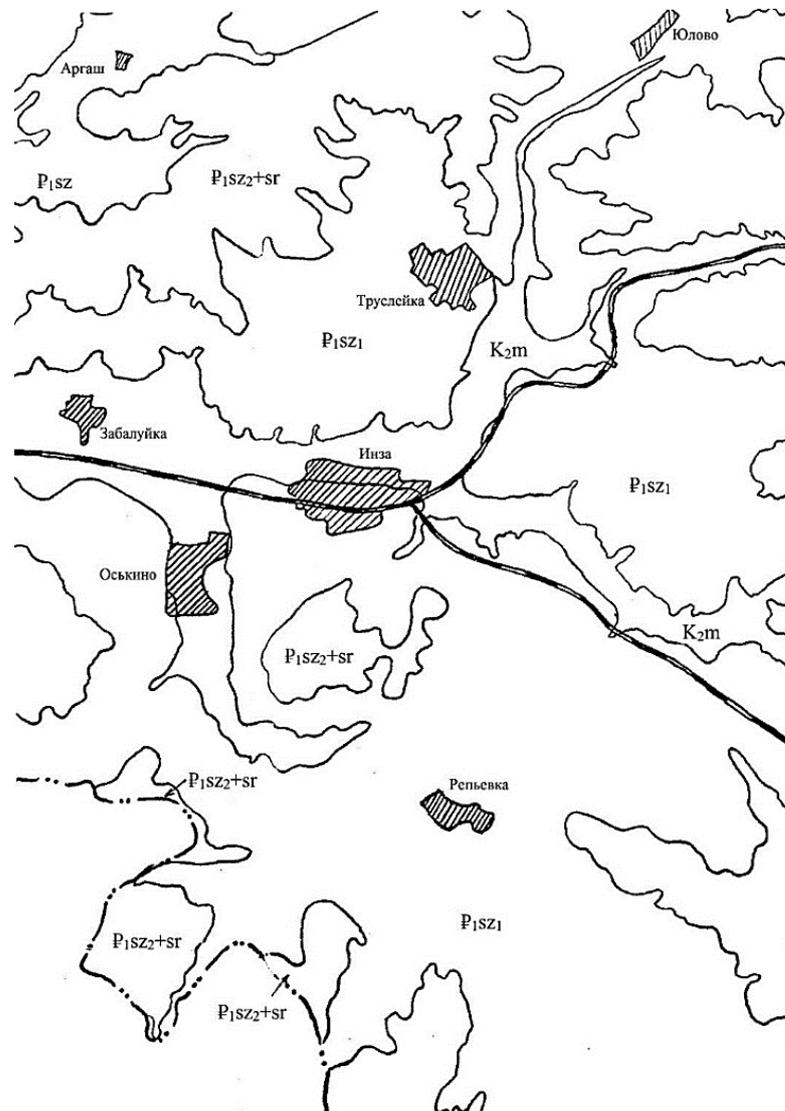


Рисунок 22 – Выкопировка из геологической карты северо-западной части Ульяновской области, 1957 г.: P<sub>1</sub>sz<sub>2</sub>+sr – верхнесызранская и саратовская свиты, P<sub>1</sub>sz<sub>1</sub> – нижнесызранская свита, P<sub>1</sub>sz – сызранская серия, K<sub>2</sub>m – маастрихский ярус.

По мнению Дистанова У.Г. [59, 237], накопление диатомовых осадков в палеоцене в Поволжье происходило в условиях мелкого эпиконтинентального морского бассейна в значительном удалении от береговой линии в местах впадения крупных рек, выносящих массу растворенного материала и тем вызывающих пышный расцвет диатомовых водорослей. Авторы отчета [222] утверждают, что на это указывает литолого-фациальный анализ нижнепалеоценовых отложений: зона развития диатомитов охватывает со стороны моря участки распространения кварцевых песков – фации подводных дельт. На рисунке 23 приведен план поверхности Инзенского месторождения диатомитов из отчета [249], на котором можно увидеть, что месторождение охвачено плотным, тяжелым песчаным суглинком.



Рисунок 23 – План поверхности Инзенского месторождения диатомитов, где  – суглинок песчаный, плотный, тяжелый

Переходы от песков к диатомитам плавные. Полное замещение одних отложений другими происходит на расстоянии 5-10 км. Именно в этих зонах сильного опреснения морских вод (рН близок к нейтральному или слабокислому) создавались благоприятные условия для сохранения

скорлупок диатомей. При приближении к береговой зоне в диатомовых илах, естественно, происходит столь же естественное уменьшение содержания скорлупок диатомей, увеличение содержания тонких глинистых частиц.

В связи с постепенным обмелением и сокращением палеоценового бассейна вверх по разрезу диатомовой толщи происходит то же самое нарастание доли песчаного материала, как и при приближении к береговой линии. Между тем, как отмечено в отчете [222], верхняя часть диатомовой толщи, наиболее засоренная песком, в пределах Инзенского диатомового массива уничтожена эрозией, сохранились только средняя и нижняя ее части, наиболее чистые от примесей песка. На рисунке 24 приведены схемы геолого-литологических разрезов по линиям I – I – VI–VI, выполненные в отчете [249], на которых можно увидеть практически полное отсутствие на Инзенском месторождении диатомита засоренности песком.

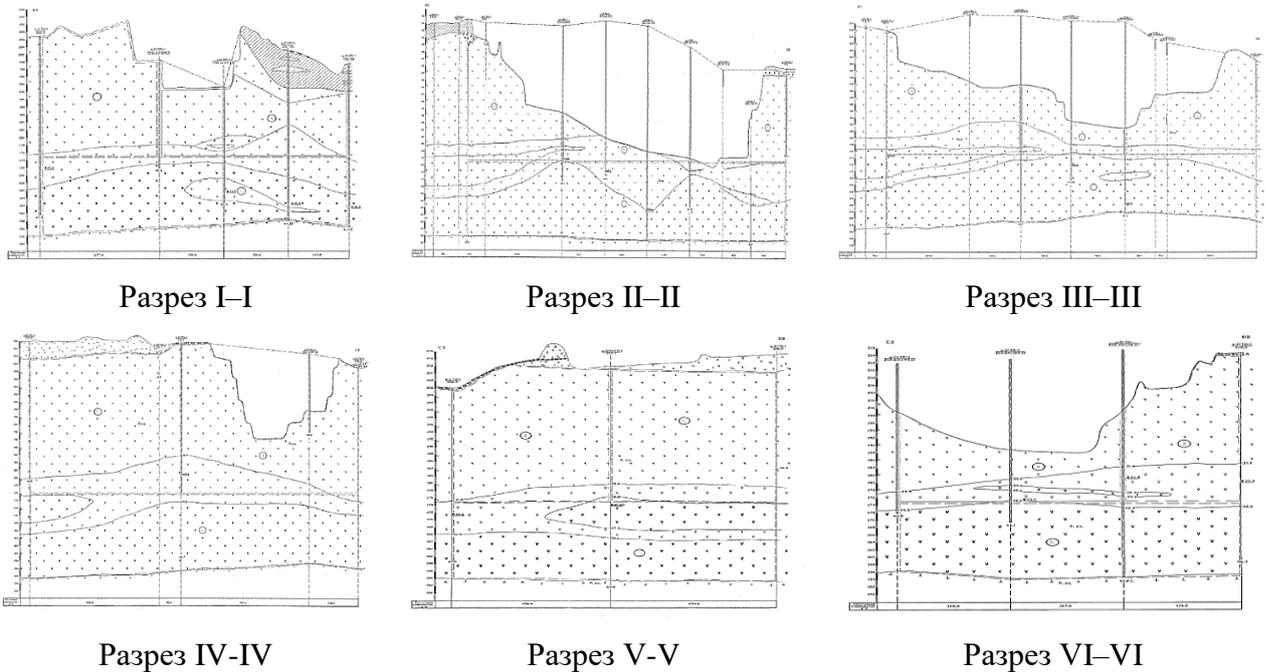


Рисунок 24 – Схемы геолого-литологических разрезов по линиям I–I – VI–VI, где:

-  – почвенно-растительный слой;  – суглинок песчаный, плотный, тяжелый;
-  – песок мелкозернистый, глинистый;  – диатомит переотложенный, со щебнем опоки;
-  – диатомит выветрелый;  – диатомит светло-серый, желтовато-серый, плотный, слаботрещиноватый;
-  – диатомит пятнистый, плотный;  – диатомит темно-серый, плотный, глиноподобный;
-  – опока темно-серая, крепкая, окаменелая

В конце палеоцена море покинуло район месторождения. С этого момента и до настоящего времени мощная диатомовая толща подвергается интенсивному выветриванию. Оформляется ступенчатый рельеф с четким выделением двух древних пенепленов: миоценовой

высокой (абс. отметка 280-300 м) и позднеплиоценовой низкой (абс. отметка 180-220 м) равнины (по мнению автора работы [250]), на которой расположено Инзенское месторождение.

Наряду с механическим размывом происходило и химическое преобразование диатомитов. В период существования низкой равнины в приповерхностной зоне диатомиты были окремнены до опок. Процесс этот происходил, по мнению авторов отчета [222], следующим образом: для этапов существования пенопленов характерен высокий уровень грунтовых вод, связанных с маастрихтским водоносным горизонтом. Как было рассмотрено ранее, предположительно, это привело к появлению мелких зон пелитового карбоната в диатомитах и обусловило щелочной характер грунтовых вод. Такие воды, по предположению авторов отчета [222], могут способствовать растворению скорлупок диатомей и иметь высокое содержание кремнезема. В приповерхностной зоне, резко окислительной по характеру, создается постоянный кислый геохимический барьер, на котором выпадал опал, превращая диатомиты в опоки, с образованием горизонта опок, перекрывающего полезную толщу Инзенского месторождения.

Процесс растворения скорлупок диатомей, как и процесс выпадения кремнезема на кислых барьерах, процессы, идущие постоянно. Процесс окремнения не получил, по мнению авторов отчета [222], своего завершения из-за опережения его процессом скорости поднятия района. Своеобразный геохимический барьер создан при контакте диатомитов с нижележащим мелом маастрихтского яруса. Мел развит особенно в верхнем горизонте. Поэтому подземные воды здесь циркулируют свободно, создавая легко промываемую зону. Содержание кремнезема в такой воде низкое. Со вскрытием меловой толщи глубокими эрозионными врезами создалась возможность значительного подкисления этой зоны. Грунтовые воды в диатомитах просачиваются вниз и по трещинам перетекают в направлении генерального падения пласта на юг и юго-запад и в ближайшие эрозионные врезы. Здесь на выходах в аэробных условиях возникает кислый геохимический барьер, на котором выпадает аморфный кремнезем. Происходит замещение диатомита светлыми опоками (см. рисунок 20, южные и восточные окраины Инзенского диатомового массива). Ширина замещения – не более 200 м. По степени окремнения на месторождении устанавливается следующий генетический ряд пород: диатомиты → опоки светлые → опоки темно-серые. Также из диатомового ила могут формироваться трепелы. Все факты, приведенные в отчете [222]: залегание светлых диатомитов в форме плаща постоянной мощности, падающей лишь в зонах развития перекрывающих мощных суглинков (см. рисунок 20), срезание этим плащом подстилающих темно-серых диатомитов в зонах, прилегающих к эрозионным врезам, отсутствие в светлых диатомитах агрегатиков пиритов, замещение кремнеземом углистых включений и другой органики, повсеместное развитие окислов железа, постепенный переход между разновидностями, определенная приуроченность кровли к уровню грунтовых вод, свидетельствуют о том, что светлые диатомиты – результат

выветривания темно-серых. Как отмечают авторы отчета [222], мощность светлых диатомитов на месторождении – мощность зоны окисления (около 30 м). Темно-серая окраска диатомитов Инзенского месторождения является первичной и соответствует окраске современных диатомитов из лапландских озер. Высокая трещиноватость верхнего горизонта опок способствует хорошему подземному дренажу. Вода с поверхности уходит через опоки в диатомиты. Как предполагают авторы отчета [222], в понижениях кровли диатомитов происходит просачивание воды, медленное вымывание глинистой связующей, вызывающее нарушение устойчивости породы. Происходит просадка диатомитов, образование воронки с обрушением стенок и частично опоковой кровли. Авторы отчета [222] отмечают огромную роль верхнего горизонта опок в сохранении от размыва и разрушения диатомовой толщи Инзенского месторождения, так как размывтый участок месторождения бурно замещаются элювиальными образованиями.

С учетом приведенных данных о генезисе месторождения, был исследован минералогический состав диатомита, а также его влияние на адсорбционные свойства породы.

### 3.3.2 Исследование минералогического состава диатомита

Автором работы [59] в диатомите выделены три компонента: собственно диатомовый ил (кремнезем диатомовых панцирей), глинистая и песчано-алевритовая фракции.

Анализ результатов микроскопического анализа показывает, что основная часть кремнезема диатомита – кремнезем панцирей диатомей. Эти микроскопические водоросли аккумулируют кремнезем из воды в везикулы отложения кремнезёма (SDVs), где, кроме раствора кремнезема, присутствуют полиамины [251-253]. В везикулах образуется монослой эмульсии из гексагонально расположенных капель полиаминов, разделенных раствором кремнезема. На границе этих капель происходит осаждение кремнезема в виде сфер. При этом происходит дробление крупной капли на более мелкие капли, также расположенные гексагонально. После осаждения кремнезема на границе раствор/полиамин возникает похожая на соты структура панциря. Данные полиамины специфичны для каждого вида диатомей, поэтому панцири разных видов водорослей отличаются [252]. При удалении органической составляющей из живой диатомовой водоросли остается гладкая стенка панциря, состоящая из плотноупакованных сфер кремнезема размерами около 40 нм [254]. Картины микродифракции электронов кремнезема этих сфер представлены концентрическими кольцами [255], что свидетельствует об аморфной структуре кремнезема. Органическая часть стенки панциря чрезвычайно устойчива к действию различных химических реагентов [254]. Следует предположить, что благодаря устойчивости органической части стенки панциря к внешним воздействиям при образовании диатомового ила происходит уплотнение панцирей без разрушения их стенок, несмотря на повышенную растворимость аморфного кремнезема в воде по сравнению с кварцем. Возможно, процессы

биосилификации органической части панциря, описанные в работах [256, 257] также способствуют укреплению панциря и устойчивости кремнезема панцирей диатомей к внешним воздействиям. Это подтверждается микроскопическими исследованиями диатомита: можно увидеть, что данная порода состоит из целых или лишь частично разрушенных панцирей (рисунок 25).

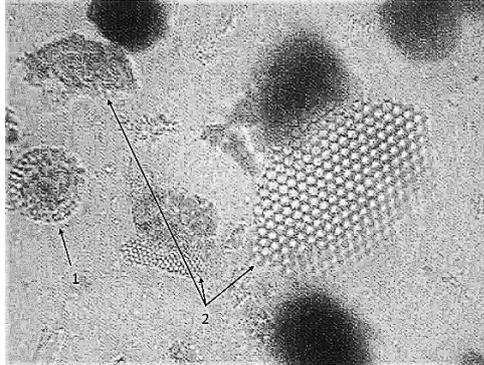


Рисунок 25 – Водная суспензия карьерного диатомита под световым микроскопом, увеличение  $100\times 25$ : 1 – целый панцирь; 2 – частично разрушенные панцири

Необходимо также отметить, что в процессе генезиса и метаморфизма диатомита происходит частичное разрушение и растворение панцирей, которые вызывают переосаждение кремнезема в виде глобул опала на поверхность целых панцирей, повышая их устойчивость к растворению. Об этом свидетельствуют данные картин точечной микродифракции электронов поверхности целых панцирей, а также снимки, полученные с помощью просвечивающей электронной микроскопии. На снимках видны глобулы опала, расположенные на поверхности панцирей, а дифракционные картины данных глобул представлены концентрическими кольцами, что говорит об их аморфной структуре (рисунок 26).

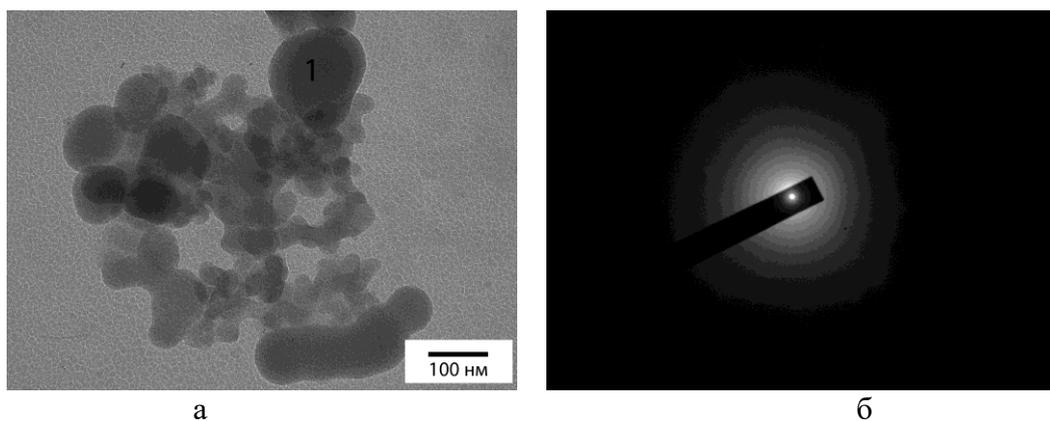


Рисунок 26 – Электронная микрофотография глобул опала, расположенных на поверхности панцирей диатомитовой створки (а); микродифракция электронов (участок 1) (б)

Это согласуется с данными, полученными в работах [258, 259], авторы которых изучили диатомит методом ИК-спектроскопии и дифференциального термического анализа (ДТА) и так же пришли к выводу, что аморфный кремнезем является основным компонентом диатомита.

Физические и химические свойства кремнезема диатомита таковы, что он занимает промежуточное положение между кристаллическим и аморфным кремнеземом. Растворимость кремнезема диатомита в воде составляет 52 мг/л (в отличие от кварца – 5 мг/л и аэросила – 120 мг/л) [260]. Кремнезем диатомита имеет более низкую температуру плавления (1500 °С), чем  $\alpha$ -тридимит (1680 °С),  $\beta$ -кварц (1610 °С),  $\beta$ -кristобалит (1723 °С). Между тем, его плотность (2,30 г/см<sup>3</sup>) [98] меньше плотности  $\alpha$ -кварца (2,65 г/см<sup>3</sup>), но сравнима с плотностью  $\alpha$ -форм тридимита (2,30 г/см<sup>3</sup>) и кристобалита (2,33 г/см<sup>3</sup>) [261]. Применение же стандартных методов исследования минералогического состава, в частности, рентгеновской дифрактометрии, усложняется неопределённостью получаемых результатов.

На рисунке 27 представлена дифрактограмма карьерного инзенского диатомита.

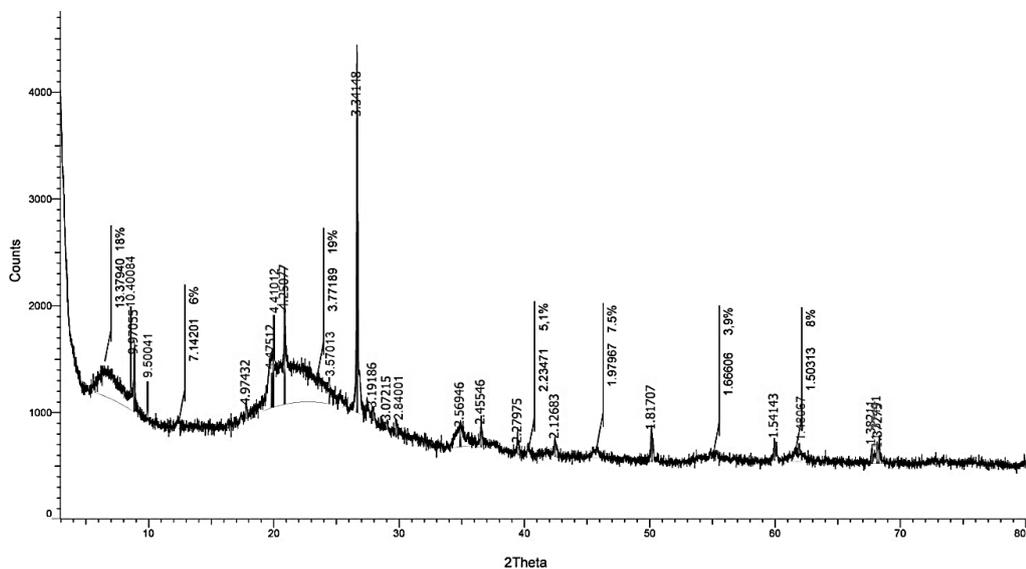


Рисунок 27– Дифрактограмма карьерного диатомита Инзенского месторождения

Анализ рентгеновской дифрактограммы карьерного диатомита с применением качественного и количественного рентгенофазового анализа показывает, что кремнезем в диатомите представлен так называемым опалом-А (около 70 мас. %) (гало в диапазоне  $2\theta$  18-25° с условным максимумом 4,10 Å), описанным в работе [246], и кварцем (не более 7 мас. %) из песчано-алевритовой фракции, которому соответствуют рефлексы 4,25 и 3,34 Å.

Несмотря на многочисленные исследования, нет единого мнения по поводу появления гало, отвечающего за опал-А, на дифрактограмме. Прежде всего, это связано с уже упомянутым несоответствием кремнезема диатомита какой-либо модификации кристаллического или аморфного кремнезема по физико-химическим свойствам. В связи с этим, данное гало трактуется как сочетание рефлексов чередующихся кристобалитовых и тридимитовых структур в стенке панциря [262], наложение рефлексов различных модификаций кристаллического и аморфного кремнезема [247] и т. д. Однако на дифрактограмме инзенского диатомита отсутствуют рефлексы, характерные для тридимита (4,30, 4,28 Å) и кристобалита (4,05 Å ( $\alpha$ -кристобалит); 4,50

Å (β-кристобалит)), а полученное гало не может быть идентифицировано ни с одним из веществ, имеющих кристаллическую решетку. Необходимо отметить, что минералогический состав диатомита мало изменяется при термообработке вплоть до 1000 °С. После термообработки диатомита при 1000 °С и выше на дифрактограмме появляется размытый, смещенный рефлекс кристобалита (4,083 Å) (рисунок 28).

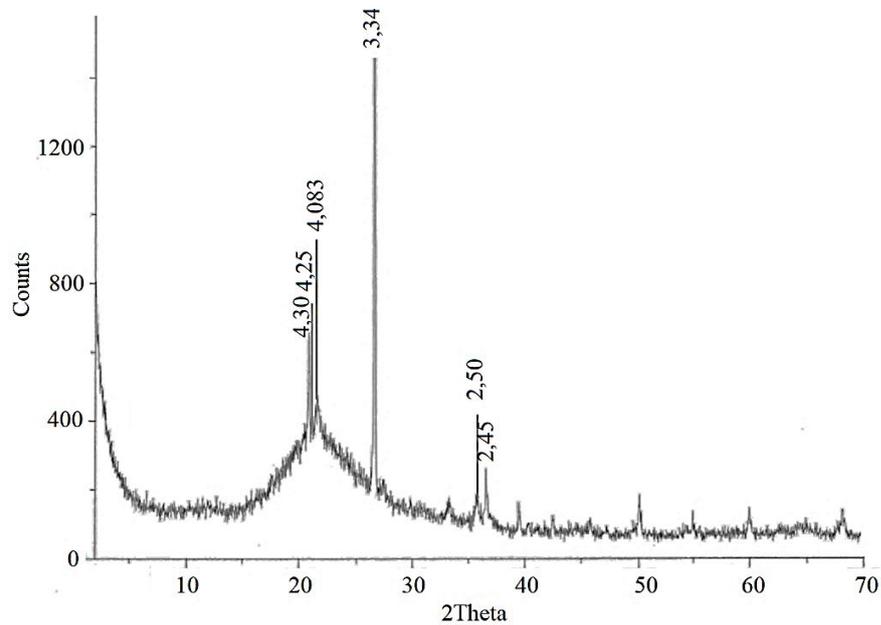


Рисунок 28 – Дифрактограмма диатомита, прокаленного при 1000 °С

Появление рефлекса кристобалита в диатомите после термообработки при 1000 °С, по мнению авторов работы [263], свидетельствует об его отсутствии в нативной породе.

Анализ снимков, полученных через световой микроскоп, показывает целостность панцирей диатомей в диатомите, прокаленном при 1000 °С (рисунок 29).

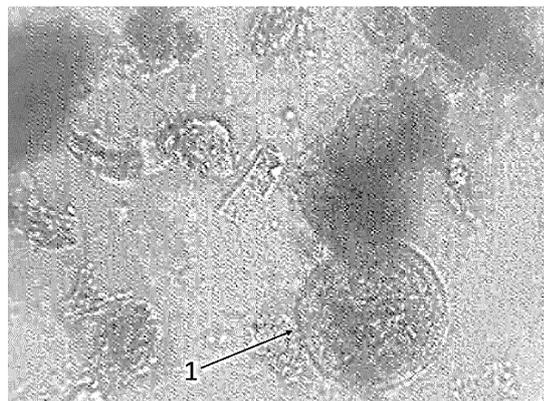


Рисунок 29 – Водная суспензия инзенского диатомита, прокаленного при 1000 °С, под световым микроскопом, увеличение 100×25: 1 – целый панцирь

На основании этого можно предположить, что в кристобалит переходит в основном опал, представленный в диатомите в свободном виде, в виде глобул. Опал глобул также составляет растворимую в растворе щелочи часть кремнезема (до 37 мас. %, как указано в работе [260]). Об этом свидетельствуют данные снимков, полученных через световой микроскоп. Согласно этим

данным, целостность панцирей диатомей после кипячения диатомита в растворе щелочи сохраняется (рисунок 30).

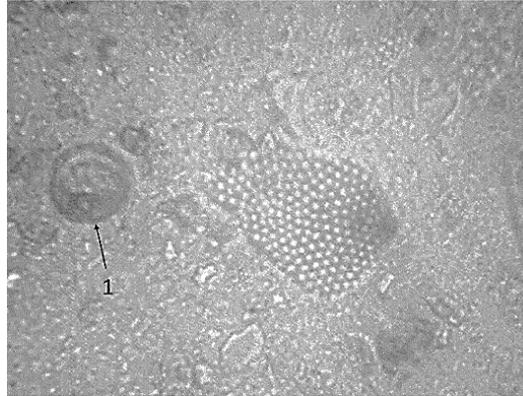


Рисунок 30 – Водная суспензия инзенского диатомита, прошедшего термощелочную обработку, под световым микроскопом, увеличение  $100\times 25$ : 1 – целый панцирь

В работе [262] указывается, что в рентгеновских дифрактограммах более древнего диатомита встречается рефлекс кристобалита ( $4,083 \text{ \AA}$ ) в нативной породе. Это может быть связано с постепенным переходом аморфного кремнезема диатомита в кристобалит в процессе диагенеза и катагенеза. Термокислотная обработка способна ускорить процесс перехода аморфного кремнезема диатомита в кристобалит. Диатомит прокаливали с 1, 2, 3, 4,5 мас. % 20 %-го раствора ортофосфорной кислоты при  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  (рисунок 31) и обнаружили, что кристобалит образуется из аморфного кремнезема диатомита при добавлении к диатомиту 20 %-го раствора ортофосфорной кислоты в количестве 4,5 мас. %, причем в кристобалит переходит практически весь аморфный кремнезем диатомита, так как на дифрактограмме присутствуют только рефлексы кристобалита ( $4,083 \text{ \AA}$ ) и кварца ( $4,26$ ;  $3,34 \text{ \AA}$ ) (рисунок 31).

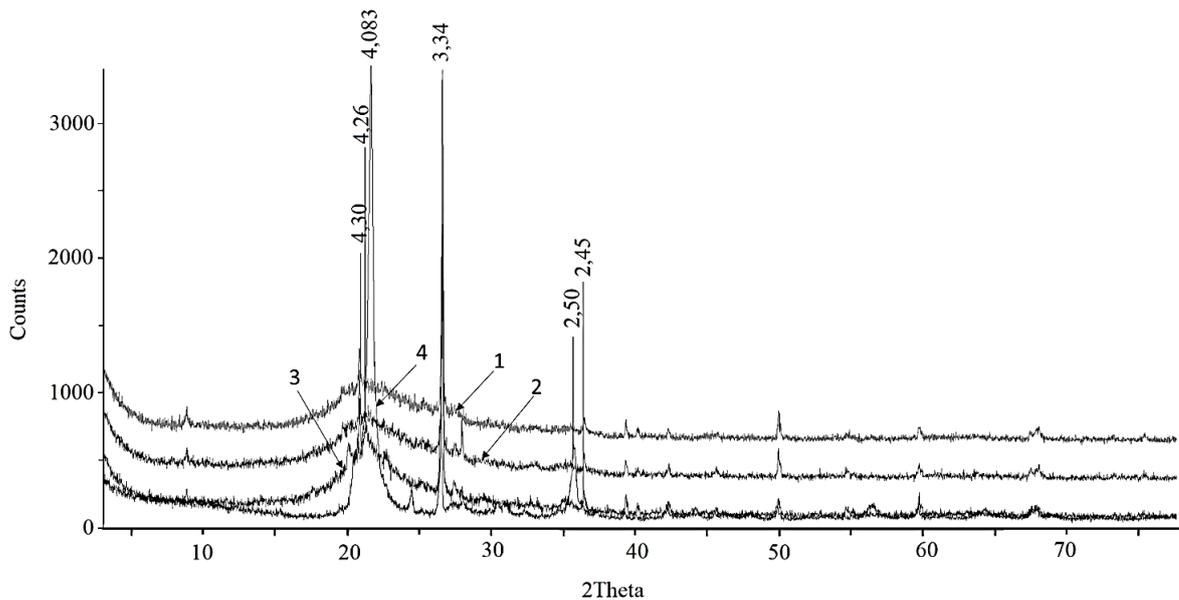


Рисунок 31 – Дифрактограммы диатомита, прокаленного с 1 мас. % (1), 2 мас. % (2), 3 мас. % (3) и 4,5 мас. % (4) 20 %-го раствора  $\text{H}_3\text{PO}_4$  при  $800 \text{ }^\circ\text{C}$

В отсутствие кислоты или без нагревания переход аморфного кремнезема в кристобалит не происходит (рисунки 32, 33).

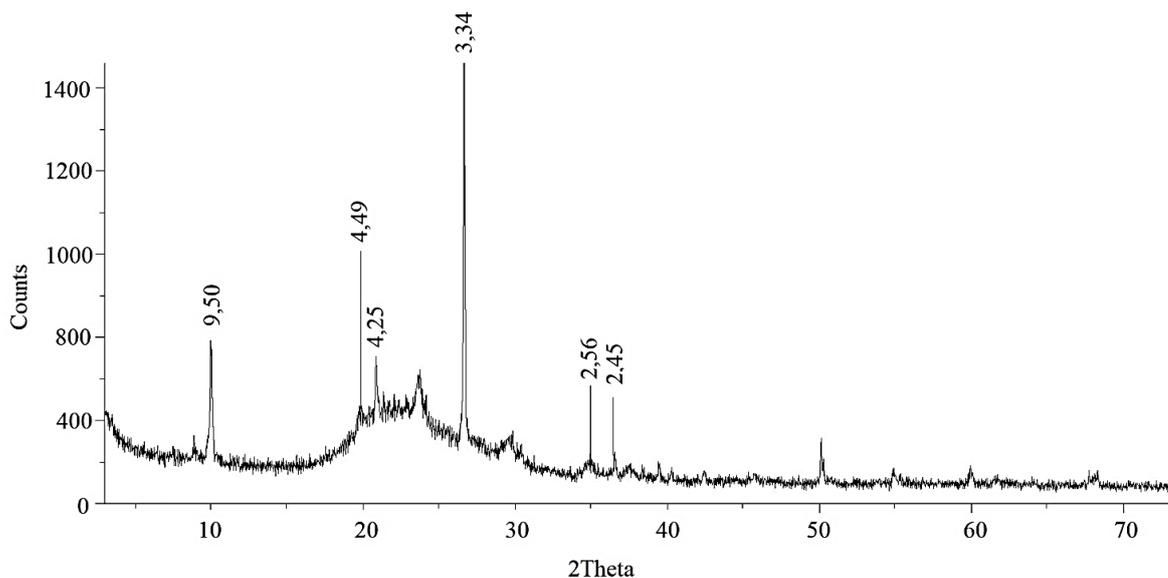


Рисунок 32 – Дифрактограмма диатомита, обработанного 4,5 мас. % 20 %-го раствора ортофосфорной кислоты при 25 °С (нет рефлекса кристобалита 4,083 Å)

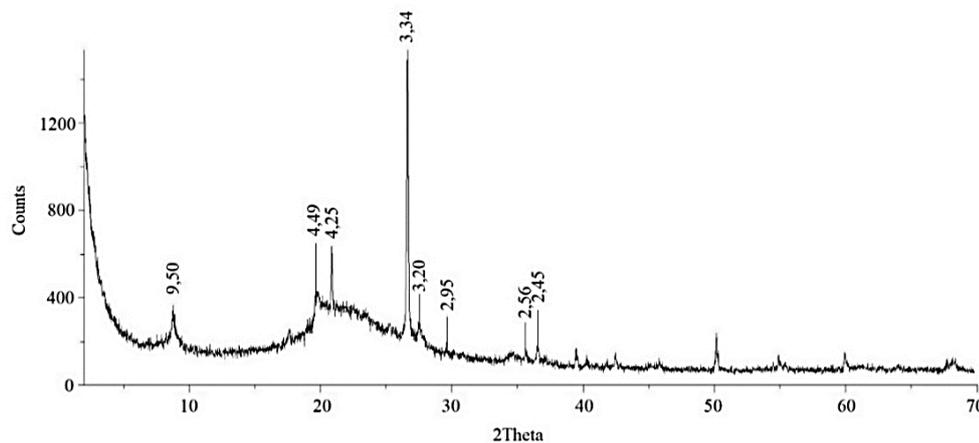


Рисунок 33 – Дифрактограмма диатомита, прокаленного при 800 °С (нет рефлекса кристобалита 4,083 Å)

Таким образом, можно сделать вывод о том, что аморфный кремнезем диатомита не превращается в кристобалит при нагревании до 1000 °С или без термокислотной обработки.

Исследуемый нативный диатомит содержит не более 7 мас. % кристаллического кремнезема, представленного кварцем из примесной песчано-алевритовой фракции, который определяется на рентгеновской дифрактограмме рефлексами 4,26 и 3,34 Å (рисунок 27). Остальной кремнезем, составляющий панцири диатомей и глобулы опала, не является кристаллическим.

Был проанализирован состав глинистой фракции диатомита. Анализ дифрактограммы карьерного диатомита Инзенского месторождения (рисунок 27) показывает, что в составе глинистой фракции диатомита находятся Mg-монтмориллонит (13,37, 4,47, 2,56 Å) (16,0-18,0 мас.

%), иллит (9,98, 4,47, 2,84, 1,50 Å) (1,5-2,0 мас. %), каолинит (7,14, 3,57, 1,48 Å) (5,0-6,0 мас. %), галлуазит (10,40, 4,41, 1,48 Å) (0,5-1,0 мас. %). Такой состав глинистой фракции нативного диатомита Инзенского месторождения подтверждается картинками точечной микродифракции электронов (рисунки 34-37). На микрофотографии (рисунок 34) – расплывчатые облакообразные микроагрегаты монтмориллонита (как указано в работе [264]).

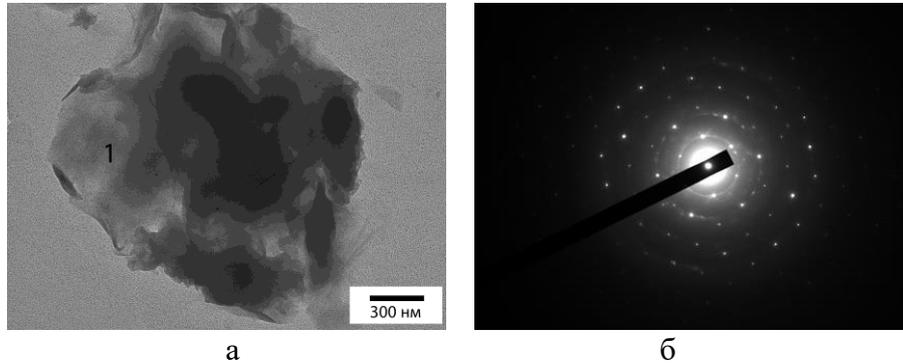


Рисунок 34 – Электронная микрофотография агрегата частиц монтмориллонита (а); микродифракция электронов (участок 1) (б)

На рисунке 35 приведена электронная микрофотография галлуазита, частица которого имеет овальную форму с четкими краями.

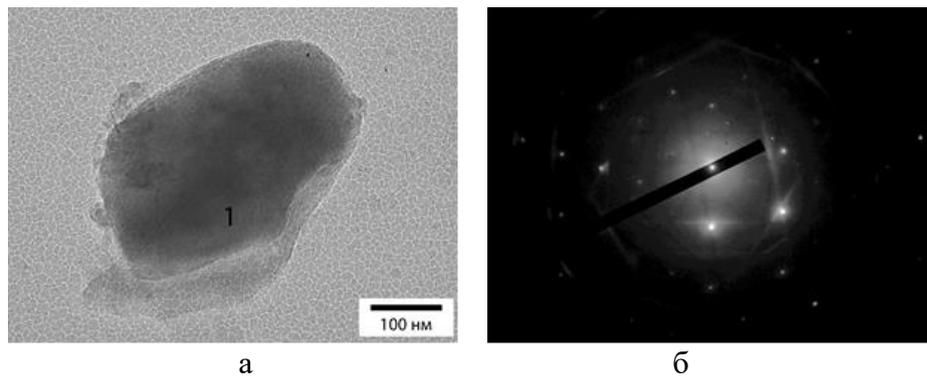


Рисунок 35 – Электронная микрофотография частицы галлуазита (а); микродифракция электронов (участок 1) (б)

На рисунке 36 приведена электронная микрофотография каолинита, микроагрегат которого состоит из шестиугольных чешуек [265].

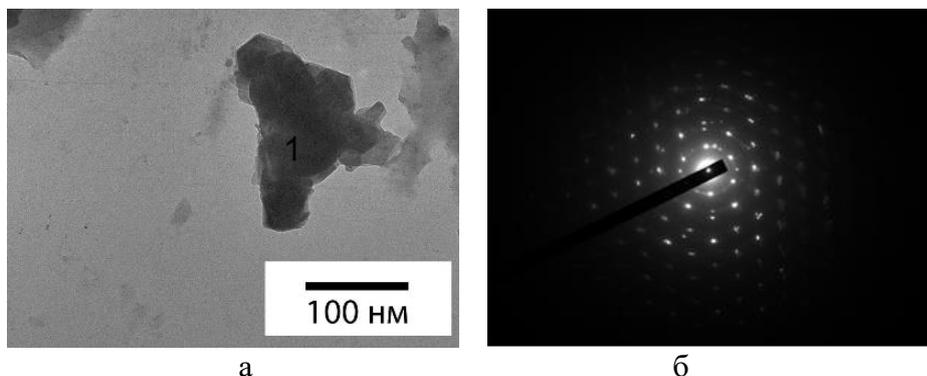


Рисунок 36 – Электронная микрофотография частицы каолинита (а); микродифракция электронов (участок 1) (б)

На рисунке 37 приведена электронная микрофотография иллита.

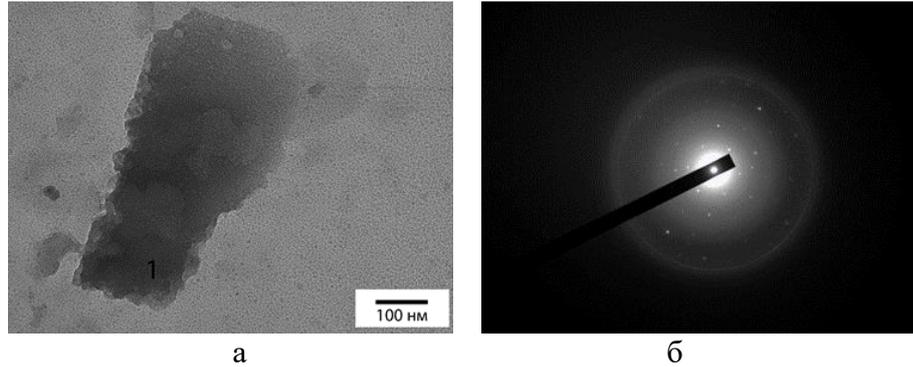


Рисунок 37 – Электронная микрофотография частицы иллита (а); микродифракция электронов (участок 1) (б)

Для разделения диатомита на фракции, карьерный инзенский диатомит распределяли в воде, отделяли осадок, образующий грубую фракцию. Декантат центрифугировали, осадок из центрифуги, который составлял среднюю фракцию, высушивали, центрифугат сушили, высушенный центрифугат составил тонкую фракцию. Определяли химический состав фракций. В таблице 27 приведены данные химического состава трех фракций.

Таблица 27 – Химический состав грубой, средней и тонкой фракций диатомита, полученных распределением в воде (в мас. %)

Компонент	Грубая	Средняя	Тонкая
SiO <sub>2</sub>	90,68±0,15	88,26±0,16	89,17±0,16
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,11±0,10	5,80±0,12	5,39±0,11
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,72±0,08	2,81±0,08	2,51±0,08
TiO <sub>2</sub>	0,27±0,01	0,29±0,01	0,28±0,01
K <sub>2</sub> O	1,01±0,05	1,50±0,06	1,43±0,06
Na <sub>2</sub> O	0,11±0,01	0,11±0,01	0,12±0,01
MgO	0,56±0,03	0,65±0,03	0,57±0,03
CaO	0,38±0,02	0,36±0,02	0,35±0,02
п.п.п.	4,70±0,50	1,60±0,05	1,70±0,10

На рисунке 38 приведена дифрактограмма грубой фракции.

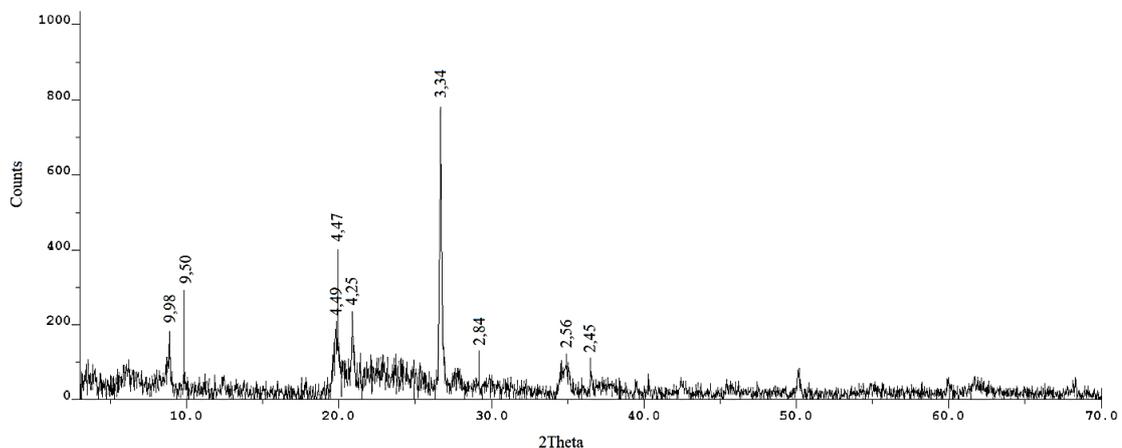


Рисунок 38 – Дифрактограмма грубой фракции

На дифрактограмме грубой фракции (рисунок 38) заметно, что в породе присутствует опал-А (гало в диапазоне  $2\Theta$  18-25° с условным максимумом 4,10 Å), присутствует кварц (4,25, 3,34, 2,45 Å) и глинистые минералы – иллит (9,98, 4,47, 2,84 Å), Mg-монтмориллонит (13,37, 4,49, 2,56 Å).

На рисунке 39 приведена дифрактограмма средней фракции.

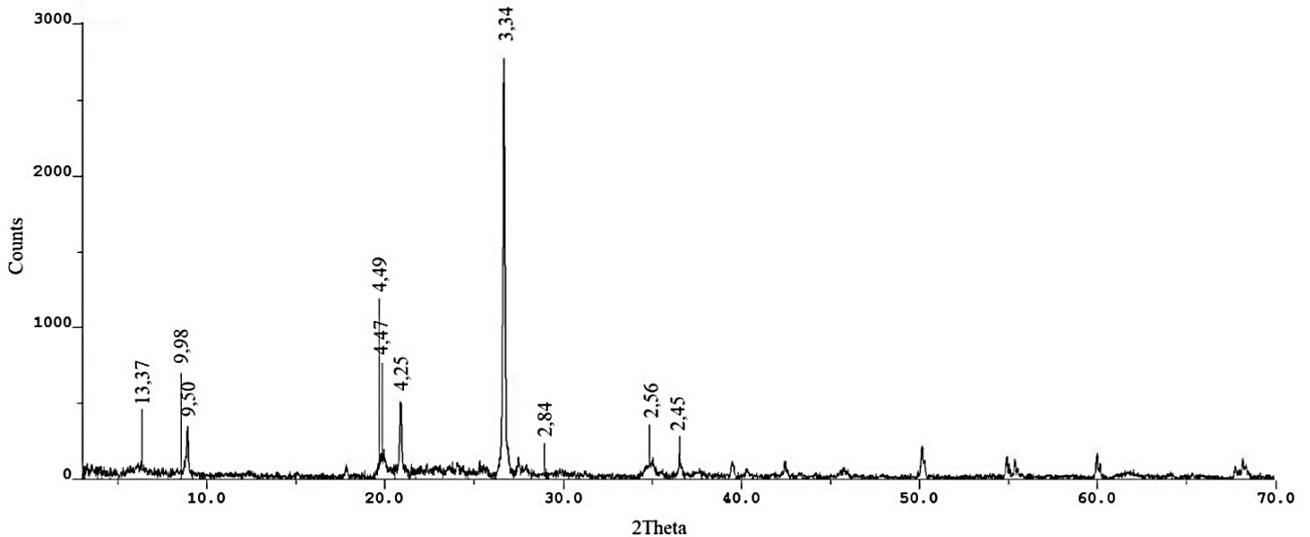


Рисунок 39 – Дифрактограмма средней фракции

На дифрактограмме средней фракции (рисунок 39) заметно отсутствие опала-А (гало в диапазоне  $2\Theta$  18-25° с условным максимумом 4,10 Å), присутствует кварц (4,25, 3,34, 2,45 Å) и глинистые минералы – иллит (9,98, 4,47, 2,84 Å), Mg-монтмориллонит (13,37, 4,49, 2,56 Å). Сравнивая дифрактограммы и химический состав средней и грубой фракции, можно сделать вывод, что средняя и грубая фракция отличаются незначительно – в грубой фракции больше кварца и присутствует опал-А (диатомовые панцири).

На рисунке 40 приведена дифрактограмма тонкой фракции.

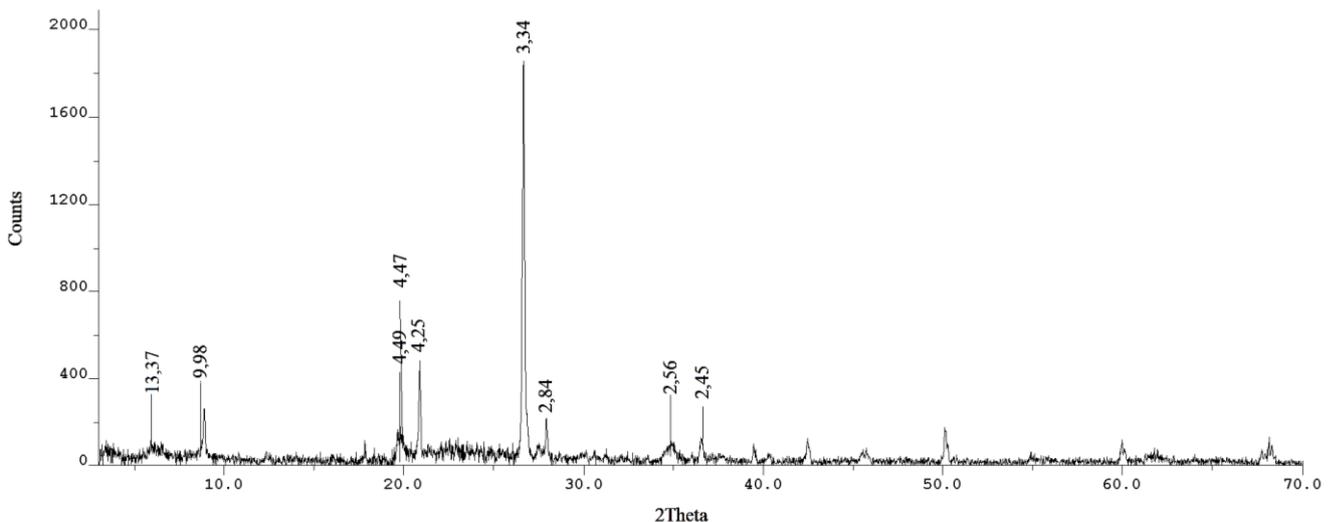


Рисунок 40 – Дифрактограмма тонкой фракции

На дифрактограмме тонкой фракции (рисунок 40) заметно присутствует некоторое количество опала-А (гало в диапазоне  $2\Theta$  18-25° с условным максимумом 4,10 Å), присутствует кварц (4,25, 3,34, 2,45 Å) и глинистые минералы – иллит (9,98, 4,47, 2,84 Å), Mg-монтмориллонит (13,37, 4,49, 2,56 Å). Сравнивая дифрактограммы и химический состав средней и тонкой фракции, можно сделать вывод, что средняя и тонкая фракция практически не отличаются (в тонкой фракции присутствует растворимый аморфный кремнезем). Было обнаружено, что глинистая фракция диатомита обладает цементирующим эффектом по отношению к панцирям диатомей и практически не может быть удалена из породы механическим путем. Это согласуется с результатами анализа снимков, полученных с помощью электронной микроскопии. На снимках заметно, что панцири диатомей содержат плотно припаянные к ним частицы (участок 1), по форме и дифракционным картинам соответствующие глинистым минералам (рисунок 41).

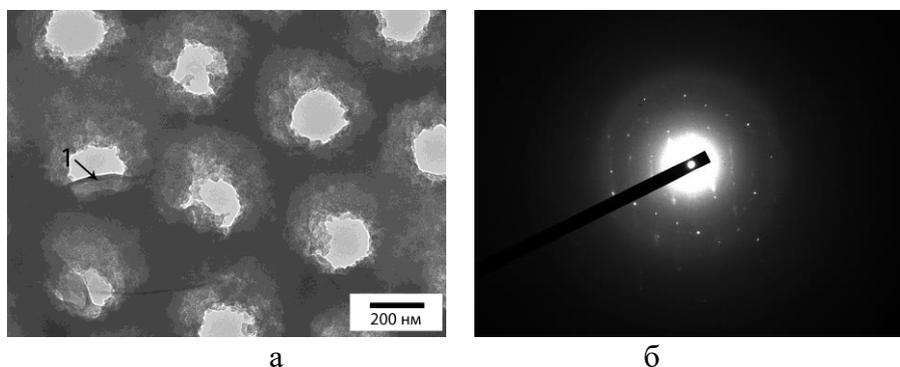


Рисунок 41 – Электронная микрофотография: а) диатомитовой створки с припаянной глинистой частицей; б) точечная микродифракция электронов (участок 1)

Анализ снимков, полученных с помощью электронной микроскопии, показывает, что частицы песчано-алевритовой фракции имеют приблизительно те же размеры, что и панцири диатомей, что значительно усложняет выделение песчано-алевритовой фракции из диатомита классификацией по гранулометрическому составу (рисунок 42).

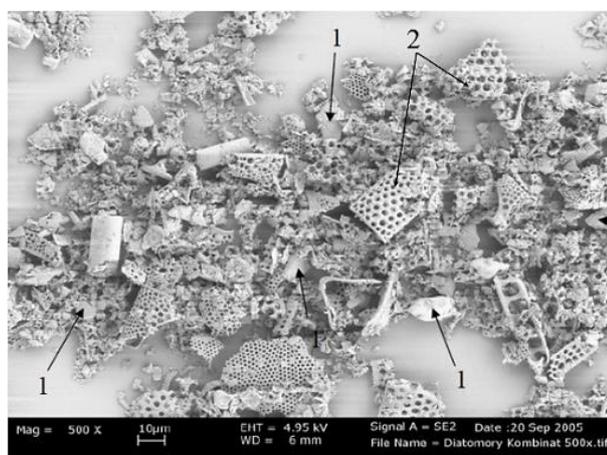


Рисунок 42 – РЭМ-изображение образца инзенского диатомита, полученное с помощью высокоразрешающего цифрового растрового электронного микроскопа (500-кратное увеличение): 1 – частицы песчано-алевритовой и глинистой фракций; 2 – диатомовые панцири

Можно также предположить, что песчано-алевритовая фракция не отделяется от диатомовых панцирей классификацией вследствие возможного заполнения пор панцирей диатомей мелкодисперсным кварцевым песком и полевым шпатом.

Об этом свидетельствуют данные анализа точечной микродифракции электронов. В отдельно взятых точках пористой поверхности целых панцирей и крупных обломков получены дифракционные картины, содержащие четкие, расположенные гексагонально относительно друг друга точки, характерные для монокристаллов кварца (рисунок 43).

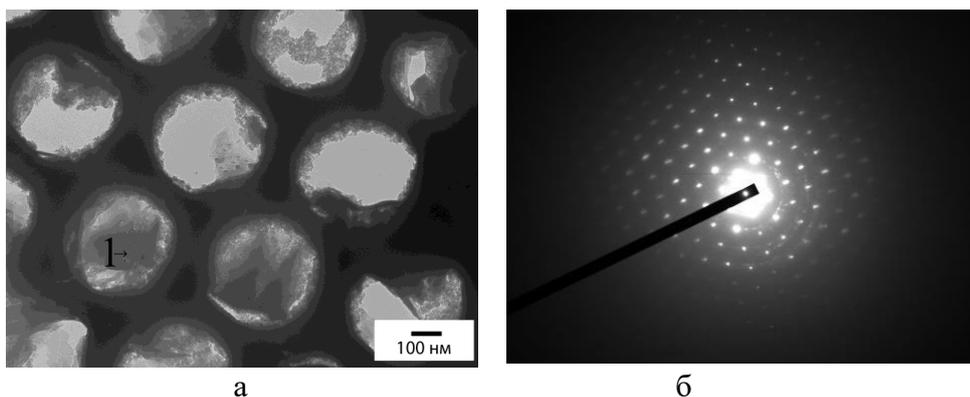


Рисунок 43 – Электронная микрофотография диатомитовой створки с монокристаллами кварца; б) точечная микродифракция электронов (участок 1)

Глинистая, песчано-алевритовая фракции диатомита, а также глобулы опала повышают устойчивость панцирей диатомей к растворению за счет процессов переосаждения, цементирования, плотного припаивания частиц примесных пород к стенкам панцирей.

Кроме кварца и глинистых минералов, диатомит Инзенского месторождения также содержит минералы железа (глауконит (10,30; 5,04; 3,42 и 1,76 Å, 1,5-2,0 мас. %), полевой шпат (3,20, 2,95 Å, 3,0-3,5 мас. %), слюды (мусковит (10,0; 4,99, 3,33; 2,02 Å, 2-3 мас. %), кальцит (3,029, 2,10, 1,602 Å, 0,5-1,0 мас. %), рутил (3,242, 1,689 Å, 0,5-1,0 мас. %).

Было рассмотрено влияние минералогического состава диатомита на его адсорбционные свойства.

#### 3.4 Исследование влияния минералогического состава опал-кристобалитовых пород на их адсорбционные свойства

Ранее было показано, что при увеличении содержания глинистых минералов в породе величина адсорбции метиленового синего на диатомите возрастает. Это совпадает с предположениями, выдвинутыми автором работы [84].

Автором работы [84] было обнаружено, что обработка диатомита кислотой позволяет получить эффективный адсорбент для регенерации масел.

По мнению автора работы [84], это связано с особенностями химико-минералогического состава породы – повышенным содержанием глинистого минерала монтмориллонита,

приобретающего в процессе кислотной активации высокую кислотность поверхности и развитое пористое строение.

Для подтверждения предположения о том, что адсорбционная способность диатомита зависит от содержания в нем глинистых минералов, карьерный диатомит подвергли выщелачиванию, разделив после выщелачивания полученную суспензию декантированием на надосадочную жидкость и осадок после выщелачивания.

Условия выщелачивания описаны в п. 2.2.24 главы 2.

Осадок после выщелачивания промывали до pH 7 водой, затем высушивали в сушильном шкафу.

Надосадочную жидкость доводили до pH 7, затем выпаривали и высушивали.

На примере образца карьерного диатомита Инзенского месторождения был исследован химический состав исходного диатомита, выщелоченного диатомита и сухого остатка надосадочной жидкости выщелоченного диатомита (таблица 28, 29, 30).

Таблица 28 – Химический состав исходного диатомита

Наименование оксидов	Концентрация, мас. %						
	$\bar{x}$	$\pm\Delta$	s	Лимиты		N	C <sub>v</sub> ,%
				min	max		
SiO <sub>2</sub>	88,15	0,14	0,19	88,01	88,28	2	0,22
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,67	0,03	0,04	5,64	5,69	2	0,62
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,09	0,08	0,11	3,01	3,16	2	3,44
TiO <sub>2</sub>	0,279	0,007	0,009	0,272	0,285	2	3,30
Na <sub>2</sub> O	0,129	0,005	0,006	0,124	0,133	2	4,95
K <sub>2</sub> O	1,49	0,03	0,04	1,46	1,51	2	2,38
MgO	0,620	0,006	0,008	0,614	0,625	2	1,26
CaO	0,370	0,001	0,001	0,369	0,370	2	0,19
Cl	0,014	0,001	0,001	0,013	0,015	2	6,10

Таблица 29 – Химический состав выщелоченного диатомита

Наименование оксидов	Концентрация, мас. %						
	$\bar{x}$	$\pm\Delta$	s	Лимиты		N	C <sub>v</sub> ,%
				min	max		
SiO <sub>2</sub>	71,91	2,04	2,66	68,85	73,70	3	3,70
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10,84	1,17	1,54	9,08	11,93	3	14,18
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,73	0,55	0,72	4,91	6,26	3	12,60
TiO <sub>2</sub>	0,54	0,03	0,04	0,49	0,56	3	8,23
Na <sub>2</sub> O	0,22	0,03	0,04	0,18	0,24	3	16,32
K <sub>2</sub> O	8,48	3,99	5,18	5,43	14,46	3	61,08
MgO	1,29	0,16	0,21	1,05	1,46	3	16,66
CaO	0,68	0,05	0,06	0,60	0,72	3	9,23
Cl	0,011	0,002	0,002	0,008	0,013	3	22,35

Таблица 30 – Химический состав сухого остатка надосадочной жидкости

Наименование оксидов	Концентрация, мас. %						
	$\bar{x}$	$\pm\Delta$	s	Лимиты		N	C <sub>v</sub> ,%
				min	max		
SiO <sub>2</sub>	44,06	0,04	0,06	44,02	44,10	2	0,13
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,0899	0,00001	0,00014	0,0898	0,0900	2	0,16
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,00860	0,00001	0,00014	0,0085	0,0087	2	1,64
TiO <sub>2</sub>	0	0	0	0	0	2	0
Na <sub>2</sub> O	0,243	0,002	0,003	0,241	0,245	2	1,16
K <sub>2</sub> O	33,29	0,01	0,01	33,28	33,30	2	0,04
MgO	0	0	0	0	0	2	0
CaO	0,0198	0,0002	0,0003	0,0196	0,0200	2	1,43
Cl	22,10	0,05	0,07	22,05	22,15	2	0,32

Анализ данных, приведенных в таблицах 28 и 29, показывает уменьшение содержания кремнезема с  $88,15 \pm 0,14$  мас. % до  $71,91 \pm 2,04$  мас. % и повышение содержания всех остальных оксидов в выщелоченном диатомите.

В то же время анализ данных, приведенных в таблице 30, показывает, что из диатомита выщелачивается главным образом кремнезем.

С целью исследования природы кремнезема, который переходит в раствор при выщелачивании и остается в выщелоченном диатомите, осадок после выщелачивания диатомита рассматривали под световым микроскопом.

Было обнаружено отсутствие глобул опала в осадке после выщелачивания диатомита и наличие диатомовых панцирей (рисунок 44).

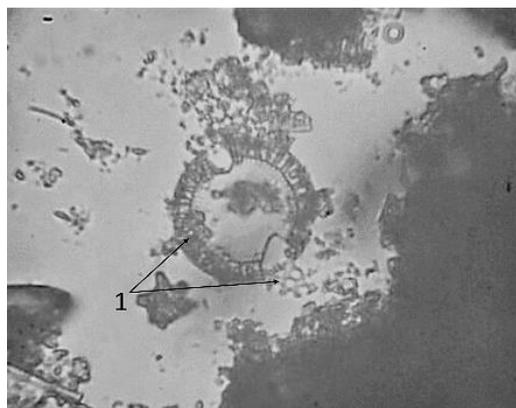


Рисунок 44 – Водная суспензия выщелоченного диатомита под световым микроскопом, увеличение  $100 \times 25$ : 1 – фрагменты панцирей диатомей

Был исследован минералогический состав выщелоченного диатомита.

Дифрактограмма выщелоченного диатомита приведена на рисунке 45.

На дифрактограмме выщелоченного диатомита присутствуют интенсивные рефлексы минералов диатомита, кроме опала-А: кварц ( $4,25, 3,34, 2,45 \text{ \AA}$ ), полевой шпат ( $3,20, 2,95 \text{ \AA}$ ), иллит ( $9,98, 4,47, 2,84, 1,50 \text{ \AA}$ ), следы монтмориллонита ( $13,37, 4,47, 2,56 \text{ \AA}$ ).

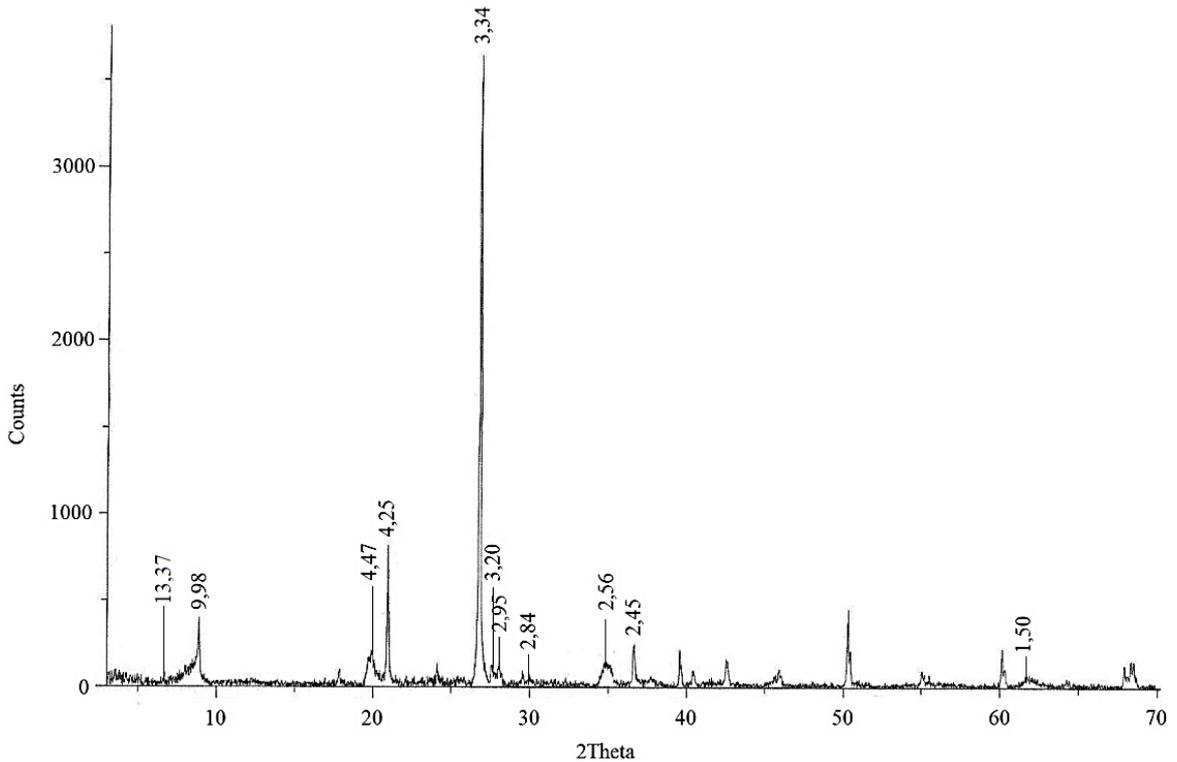


Рисунок 45 – Дифрактограмма выщелоченного диатомита

На основании полученных данных был сделан вывод, что при выщелачивании диатомита в раствор переходит кремнезем, находящийся в диатомите в виде глобул опала, и монтмориллонит.

Была исследована величина адсорбции метиленового синего на исходном диатомите, выщелоченном диатомите и сухом остатке надосадочной жидкости.

Величина адсорбции метиленового синего на исходном диатомите составила  $47,47 \pm 1,64$  мг/г сорбента. На выщелоченном диатомите, содержащем большее количество алюмосиликатов, чем исходный диатомит, величина адсорбции метиленового синего составила  $67,50 \pm 1,50$  мг/г сорбента. Величина адсорбции метиленового синего на сухом остатке надосадочной жидкости, образовавшемся при выщелачивании из диатомита кремнезема в виде глобул опала, составила  $2,25 \pm 0,25$  мг/г сорбента. Можно сделать вывод, что предположение о том, что адсорбционная способность диатомита зависит от содержания в нем алюмосиликатов, верно.

Было выдвинуто предположение, что адсорбционные свойства диатомита определяются в основном глинистой фракцией исследуемой породы, в частности, монтмориллонитом.

Как было указано ранее, в бентоните содержится не менее 60 мас. % монтмориллонита. Благодаря монтмориллониту, удельная поверхность которого высока [266], удельная поверхность бентонита значительно превышает удельную поверхность диатомита (20-55 м<sup>2</sup>/г [59]). Связь между структурными слоями монтмориллонита в бентоните осуществляется за счет молекулярных сил и катионов, находящихся в межслоевом пространстве. Однако эта связь оказывается недостаточной, чтобы противостоять гидратации межслоевого пространства,

поэтому структура монтмориллонита обладает внутрикристаллическим набуханием. Вследствие внутрикристаллического набухания межплоскостное расстояние в структуре монтмориллонита может изменяться в больших пределах в зависимости от влажности и состава межслоевого комплекса [266].

В качестве сырья, содержащего монтмориллонит, использовали бентонит Калиново-Дашковского месторождение (г. Серпухов, ЗАО «Керамзит»).

Химический состав бентонита определяли с помощью рентгенофлуоресцентного спектрометра ARL OPTIM'X. Химический состав бентонита приведен в таблице 31.

Таблица 31 – Химический состав бентонита Калиново-Дашковского месторождения

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	MgO	CaO	п.п.п.
60,34±1,90	16,71±1,29	6,64±0,29	0,55±0,06	3,09±0,17	0,31±0,21	2,95±0,42	1,49±0,14	7,88±0,63

Минералогический состав бентонита Калиново-Дашковского месторождения был определен методом порошковой рентгеновской дифракции с использованием рентгеновского дифрактометра ARL X'TRA. Дифрактограмма бентонита Калиново-Дашковского месторождения приведена на рисунке 46.

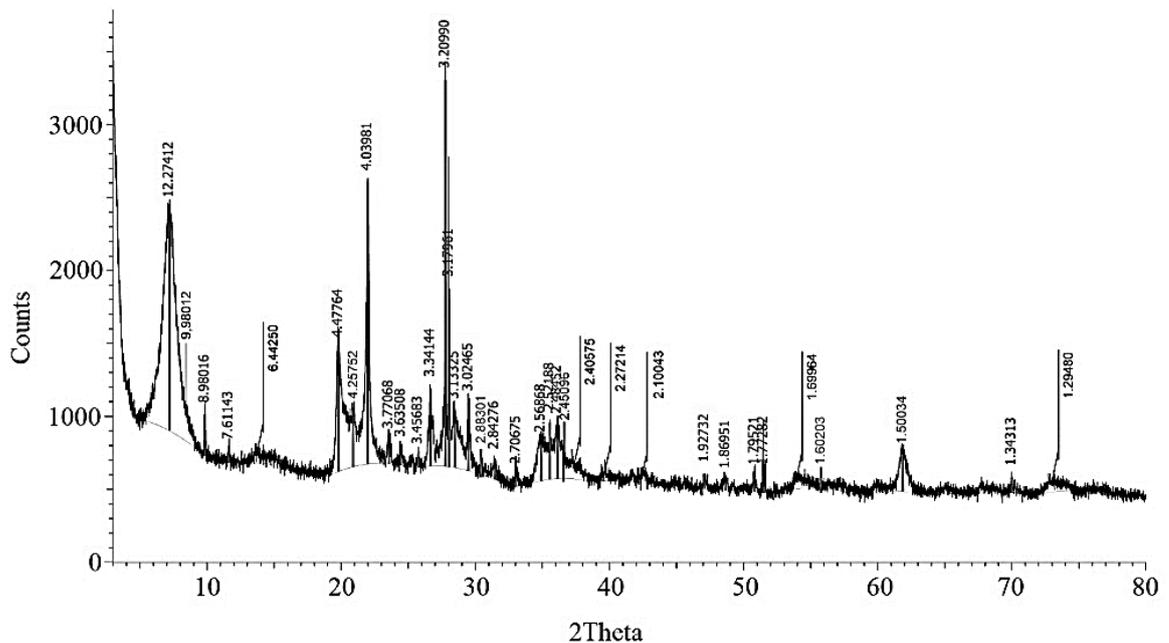


Рисунок 46 – Дифрактограмма бентонита Калиново-Дашковского месторождения

Анализ данных, приведенных на рисунке 46, позволяет сделать вывод, что в составе бентонита находится Na-монтмориллонит (12,27, 4,47, 2,56 Å) (69,7-70,0 мас. %), иллит (9,98, 4,47, 2,84, 1,50 Å) (2,0-2,2 мас. %), кварц (4,26; 3,34; 2,45 Å) (11,5-13,5 мас. %), кальцит (3,02; 2,10; 1,602 Å) (4,7-5,0 мас. %), доломит (2,883 Å) (3,9-4,1 мас. %), анортит (3,20 Å) (5,9-6,1 мас. %).

Было исследовано влияние содержания монтмориллонита в диатомите на его адсорбционную способность. Для этого к образцу карьерного диатомита добавляли 1, 3, 5, 7 и 10 мас. % бентонита, состоящего не менее, чем на 60 %, из монтмориллонита. Затем измеряли величину адсорбции метиленового синего на поверхности диатомита и бентонита, а также полученных смесей диатомита и бентонита по методике, приведенной в стандарте [229]. Результаты исследования приведены в таблице 32.

Таблица 32 – Изменение адсорбции метиленового синего от количества бентонита в диатомите

Количество бентонита в диатомите, %	Адсорбция метиленового синего $a_m$ МС, мг/г диатомита					
	$\bar{x}$	$\pm\Delta$	s	Лимиты		N
				min	max	
0	47,65	1,17	1,75	45,90	49,40	3
1	47,65	1,20	1,80	45,90	49,40	3
3	50,16	1,26	1,89	48,32	52,00	3
5	52,67	1,33	1,99	50,73	54,60	3
7	55,17	1,39	2,08	53,15	57,20	3
10	57,68	1,45	2,18	55,56	59,80	3
100	132,29	3,33	5,00	127,43	137,15	3

Анализ данных, приведенных в таблице 32, показывает, что существует высокая положительная корреляция между количеством бентонита в пробе диатомита и адсорбцией метиленового синего: чем выше содержание бентонита (монтмориллонита) в пробе диатомита, тем выше адсорбция метиленового синего ( $r=0,990\pm 0,010$ ,  $p<0,001$ ,  $N=21$ ). Таким образом, можно сделать вывод, что чем выше содержание монтмориллонита в диатомите, тем выше адсорбционная способность диатомита по отношению к метиленовому синему.

В работе [267] отмечено, что при температуре выше 300 °С слои глинистых частиц сближаются и монтмориллонит теряет способность к набуханию, что должно отражаться на его адсорбционной способности. Так как диатомит содержит до 35 мас. % глинистой фракции, следует предположить, что при повышении температуры термообработки, адсорбционная способность диатомита (по отношению к метиленовому синему) будет снижаться.

Было исследовано изменение величины адсорбции метиленового синего на диатомите от температуры термообработки породы. Было найдено, что при увеличении температуры термообработки диатомита от 100 до 1000 °С величина адсорбции метиленового синего из раствора на диатомите уменьшается от  $34,24\pm 1,04$  до  $0,56\pm 0,01$  мг МС/г диатомита ( $r=-0,920\pm 0,001$ ;  $p<0,001$ ,  $N=20$ ), что может быть связано с изменением пористой структуры монтмориллонита (рисунок 47).

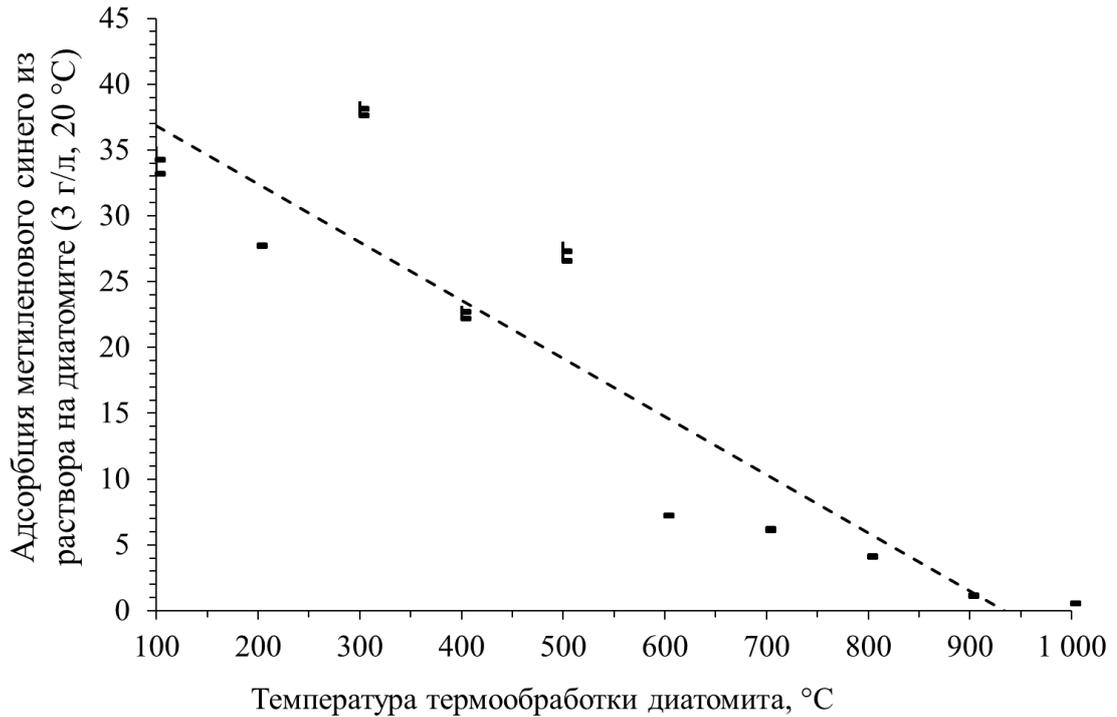


Рисунок 47 – Изменение величины адсорбции метиленового синего из раствора (3 г/л, 20 °С) на термообработанном диатомите от температуры термообработки диатомита

Таким образом, исследуемый нативный инзенский диатомит содержит не более 7% кристаллического кремнезема и около 70 % опала-А.

В составе глинистой фракции диатомита находятся Mg-монтмориллонит (13,37, 4,47, 2,56 Å) (16,0-18,0 мас. %), иллит (9,98, 4,47, 2,84, 1,50 Å) (1,5-2,0 мас. %), каолинит (7,14, 3,57, 1,48 Å) (5,0-6,0 мас. %), галлуазит (10,40, 4,41, 1,48 Å) (0,5-1,0 мас. %).

Обнаружено также, что глинистая, песчано-алевритовая фракции диатомита, а также глобулы опала повышают устойчивость панцирей диатомей к растворению за счет процессов переосаждения, цементирования, плотного припаивания частиц примесных пород к стенкам панцирей.

### 3.5 Определение колебаний влажности и насыпной плотности инзенского диатомита

Естественная влажность диатомита Инзенского месторождения была изучена по материалам экспедиционной разведки весенне-летних периодов 1938, 1942, 1972, 1974 г. [222] (по ГОСТ 5180-75) и лаборатории НТЦ «Силикатные материалы и технологии» за период 2000-2019 гг.

В отчете [222] указано, что величина влажности диатомита на участках, не затронутых разработкой, остается постоянной, при этом происходит падение влажности в горизонтах, которые вскрываются карьером.

В таблице 33 приведены данные об естественной влажности диатомита Инзенского месторождения [222].

Таблица 33 – Естественная влажность диатомита Инзенского месторождения

Годы исследований	Влажность диатомита Инзенского месторождения, %						
	$\bar{x}$	$\pm\Delta$	s	Лимиты		N	Cv, %
				min	max		
1	2	3	4	5	6	7	8
1938	48,6	3,15	4,16	40,0	53,0	12	8,56
1942	45,0	2,80	3,74	35,0	51,0	20	8,31
1972	46,3	3,74	4,72	32,8	59,6	88	10,19
1975	39,8	4,43	5,29	27,0	53,0	67	13,28
1977	42,4	4,85	5,94	39,9	51,3	44	14,01
1978	48,2	3,90	6,76	24,6	52,6	16	14,04
2010	45,4	2,8	3,2	40,0	51,0	56	6,89
2011	47,0	1,2	1,5	42,5	49,8	121	3,22
2012	46,6	2,6	3,7	35,0	51,0	59	7,82
2013	47,5	1,4	2,1	38,9	51,3	55	4,33
2014	48,6	0,4	0,5	47,2	49,7	28	1,05
2015	48,6	0,9	1,7	44,0	51,9	102	3,55
2016	50,8	1,1	1,3	46,1	53,2	67	2,60
2017	49,1	1,6	2,3	37,5	53,3	65	4,60
2018	49,8	0,7	1,1	43,5	51,6	101	2,12
2019	48,5	1,7	2,1	42,8	51,1	106	4,36
По данным всех лет	47,21	2,93	4,10	24,6	59,6	1007	8,69

Для сравнения, была определена средняя влажность диатомита Аристовского месторождения (по данным 1991-93 гг., приведенным в отчете [245]).

В таблице 34 приведены данные о средней влажности диатомита Аристовского месторождения.

Таблица 34 – Естественная влажность диатомита Аристовского месторождения

Годы исследований	Влажность диатомита Аристовского месторождения, %						
	$\bar{x}$	$\pm\Delta$	s	Лимиты		N	Cv, %
				min	max		
1991-1993	44,00	3,95	5,02	28,00	53,80	103	11,35

Следует отметить низкий коэффициент вариации данных (менее 15 %), что говорит об относительно небольших колебаниях влажности природного диатомита. Наименьшее значение влажности карьерного диатомита составило 24,6 %, наибольшее – 59,6 % (для диатомита Инзенского месторождения) (таблица 34).

Влажность диатомита влияет на его насыпную плотность – важный показатель адсорбента, влияющий на его эксплуатационные свойства, в частности, на объемный расход адсорбента при очистке жидких сред.

Было изучено влияние температуры термообработки диатомита Инзенского месторождения на его влажность и насыпную плотность.

Было обнаружено, что образец карьерного диатомита, поступивший в лабораторию из рудозапасника, имел влажность  $42,72 \pm 0,32$  % и насыпную плотность  $751 \pm 5$  кг/м<sup>3</sup>, после измельчения в ступке его влажность практически не изменилась ( $44,05 \pm 1,05$  %), а насыпная плотность уменьшилась до  $557 \pm 4$  кг/м<sup>3</sup>. Это может объясняться тем, что при измельчении породы происходит разрушение крупных агрегатов и увеличение объема частиц породы за счет увеличения объема межчастичного пространства, занимаемого воздухом. Это согласуется с мнением авторов работы [268], которые отмечают, что насыпная плотность материала определяется величиной плотности материала, размером (формой) его частиц, плотностью укладки частиц и состоянием их поверхности.

В таблице 35 приведен изменение гранулометрического состава от температуры термообработки диатомита Инзенского месторождения.

Таблица 35 – Изменение гранулометрического состава от температуры термообработки диатомита Инзенского месторождения

Температура термообработки диатомита, °С	Распределение частиц по размерам, мкм				
	D <sub>10</sub> , %	D <sub>20</sub> , %	D <sub>50</sub> , %	D <sub>90</sub> , %	D <sub>99</sub> , %
21	2,29±0,06	4,36±0,11	11,29±0,29	34,01±0,87	52,46±1,35
200	3,02±0,08	5,70±0,15	15,18±0,39	94,41±2,42	186,32±4,78
400	4,07±0,10	7,53±0,19	24,96±0,64	178,74±4,58	258,34±6,62
800	4,49±0,12	8,32±0,21	31,85±0,82	237,19±6,08	326,51±8,37
1000	6,74±0,17	11,64±0,30	42,63±1,09	236,98±6,08	323,52±8,30

Анализ данных, приведенных в таблице 35, показывает, что при термообработке диатомита происходит спекание частиц и увеличение размеров агрегатов частиц диатомита.

В таблице 36 приведены данные изменения влажности диатомита от температуры термообработки диатомита.

Таблица 36 – Изменение влажности диатомита Инзенского месторождения от температуры термообработки диатомита

Температура термообработки диатомита, °С	Влажность диатомита Инзенского месторождения, %						
	$\bar{x}$	$\pm\Delta$	s	Лимиты		N	C <sub>v</sub> , %
				min	max		
21	44,05	1,05	1,485	43,04	45,10	2	3,37
200	1,42	0,08	0,113	1,34	1,50	2	7,97
400	0,71	0,06	0,078	0,65	0,76	2	11,03
800	0,20	0,01	0,014	0,21	0,19	2	7,07
1000	0,30	0,02	0,021	0,28	0,31	2	7,19

Анализ данных, приведенных в таблице 36, показывает, что с увеличением температуры термообработки породы влажность диатомита уменьшается ( $r = -0,651 \pm 0,001$ ,  $0,001 < p < 0,01$ ,

N=15). В таблице 37 приведены данные изменения насыпной плотности диатомита от температуры термообработки диатомита.

Таблица 37 – Изменение насыпной плотности диатомита Инзенского месторождения от температуры термообработки диатомита

Температура термообработки диатомита, °С	Насыпная плотность диатомита Инзенского месторождения, кг/м <sup>3</sup>						
	$\bar{x}$	$\pm\Delta$	s	Лимиты		N	C <sub>v</sub> , %
				min	max		
21	557	4	4,95	553	560	2	0,89
200	415	5	7,07	410	420	2	1,70
400	400	1	0,71	401	400	2	0,18
800	401	1	0,71	402	401	2	0,18
1000	431	2	2,12	429	432	2	0,49

Анализ данных, приведенных в таблице 37, показывает, что с увеличением температуры термообработки породы насыпная плотность диатомита вначале уменьшается (в диапазоне температур 21-400 °С) ( $r=-0,890\pm 0,014$ ,  $0,001 < p < 0,01$ ,  $N=9$ ), а затем несколько увеличивается (в диапазоне температур 800-1000 °С) ( $r=0,775\pm 0,001$ ,  $0,01 < p < 0,02$ ,  $N=9$ ). Это может быть связано с процессами спекания частиц и увеличения размеров агрегатов частиц диатомита с ростом температуры термообработки породы, что подтверждают данные таблицы 35.

Насыпную плотность карьерного диатомита определяли для проб, подготовленных путем усреднения образцов из рудозапасника. Насыпная плотность для образцов карьерного диатомита Инзенского месторождения, отобранных и испытанных в период 2010-2019 гг., приведена в таблице 38.

Таблица 38 – Насыпная плотность карьерного диатомита Инзенского месторождения (значения, полученные в период 2010-2019 гг.)

Годы исследований	Насыпная плотность карьерного диатомита, кг/м <sup>3</sup>						
	$\bar{x}$	$\pm\Delta$	s	Лимиты		N	C <sub>v</sub> , %
				min	max		
2010	742	17	23,98	700	768	6	2,95
2011	704	37	44,22	650	784	14	6,06
2012	729	8	10,99	719	755	10	1,43
2013	715	34	39,97	657	787	32	5,50
2014	706	33	44,51	675	770	22	6,16
2015	703	12	16,33	675	750	21	2,27
2016	704	21	27,50	634	769	30	3,84
2017	695	25	32,60	613	780	70	4,66
2018	705	15	21,02	673	781	44	2,95
2019	721	29	39,13	627	798	50	5,37
По данным всех лет	708	26	34,27	613	798	299	4,83

Анализ данных, приведенных в таблице 38, показывает высокую однородность карьерного диатомита по параметру насыпной плотности (не более 800 кг/м<sup>3</sup>).

Были проанализированы данные о насыпной плотности диатомита Инзенского и Аристовского месторождений (по данным отчетов [222, 245]). Значения насыпной плотности определялись для проб, подготовленных путем усреднения проб перемешиванием и высушиванием при 105 °С до постоянного веса (что соответствует меньшему значению насыпной плотности диатомита по сравнению с его значением, соответствующем образцу, отобранному из рудозапасника (не более 800 кг/м<sup>3</sup>). Расчетные данные средней насыпной плотности диатомита Инзенского и Аристовского месторождений представлены в таблице 39.

Таблица 39 – Средняя насыпная плотность диатомита Инзенского и Аристовского месторождений (после усреднения и сушки образцов при 105 °С постоянного веса)

Месторождение диатомита	Средняя насыпная плотность диатомита, кг/м <sup>3</sup>						
	$\bar{x}$	$\pm\Delta$	s	Лимиты		N	C <sub>v</sub> , %
				min	max		
Инзенское	451	35	41	380	550	100	9,13
Аристовское	407	43	56	330	600	164	13,69

Анализ данных, приведенных в таблице 39, показывает, что значение насыпной плотности высушенного до постоянного веса диатомита колеблется в пределах 300-600 кг/м<sup>3</sup>, коэффициент вариации <15 %, поэтому можно говорить о небольшой изменчивости величины насыпной плотности диатомита.

3.6 Анализ микроструктуры и текстуры диатомита с точки зрения его адсорбционной способности

Вопросы микроструктуры и текстуры опал–кристобалитовых пород подробно рассмотрены в работах [269, 270]. Диатомит имеет колломорфную и хлопьевидную микроструктуру. Согласно данным, приведённым в работе [271], колломорфная микроструктура диатомита характеризуется сложными нечетко оформленными компонентами. Это глобулы опала, аморфный кремнезем диатомита. Среди них авторы работы [269] выделили выпуклые лопасти и червячкообразные валики, группирующиеся в веероподобные обособления; пологие и конусовидные бугорки и их скопления; «возвышения» с концентрически ступенчатыми контурами, рассеченные трещинками типа контракционных, возникающих при уплотнении и дегидратации осадков [271]. Хлопьевидная микроструктура характеризуется сочетанием бугорков и валиков с амёбовидными элементами, пальцевидные выступы которых представляют собой тонкие плоские частицы. Глобулярная микроструктура сформирована сферическими или несколько уплощенными и деформированными частицами обтекаемой формы. Разновидностью глобул являются леписферы – округлые тела размером 0,8-3,0 мкм, напоминающие «ежей». «Иголками» здесь служат тонкие пластинки кристобалит-тридимитового состава. Гранулярная микроструктура отражает зернистое строение кремнистого агрегата и описана авторами работы [269] как скопление изометричных зерен, часто конформносогласующихся [271].

В таблице 40 приведены результаты петрографического анализа инзенского диатомита (из отчета [222]).

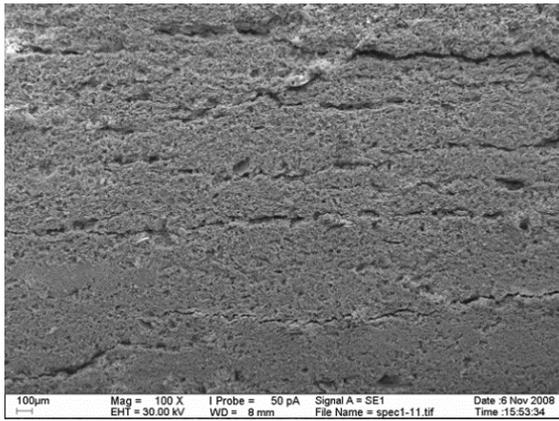
Таблица 40 – Результаты петрографического анализа диатомита Инзенского месторождения (по данным, приведенным в отчете [222])

Глубина, м	Разновидность породы	Состав
6,0-6,2	Диатомит светло-серый	Обломки створок диатомей – 70–75 %, спикулы губок, сложенные опалом, в единичных случаях халцедоном, глобулы опала, микрочешуйчатый и пелитовый глинистый материал, алевритовый материал – 1-3 %, обломки кварца, полевого шпата, редкие зерна глауконита, редко оксиды железа, уголь
14,0-14,2	Диатомит светло-серый	Тоже, что и на глубине 6,0-6,2 м, полые частицы из халцедона (до 250 мкм)
24,0-24,2	Диатомит светло-серый	Обломки створок, цельные створки, реже спикулы губок, органические остатки, замененные опалом, микрочешуйчатый и пелитовый глинистый материал, обломочный материал (кварц, полевой шпат) – 2–3 %, редкие зерна глауконита, пелитоморфные зерна карбоната и их агрегаты, зерна эпидота
24,0-24,2	Диатомит светло-серый	Обломки створок, цельные створки, реже спикулы губок, органические остатки, замененные опалом, микрочешуйчатый и пелитовый глинистый материал, обломочный материал (кварц, полевой шпат) – 2–3 %, редкие зерна глауконита, пелитоморфные зерна карбоната и их агрегаты, зерна эпидота
35,0-35,2	Диатомит светло-серый	Тоже, что и на глубине 6,0-6,2 м, обломочный материал (кварц, полевой шпат) – 3-5 %.
42,0-42,2	Диатомит светло-серый	Тоже, что и на глубине 24,0–24,2 м, порода обогащена неравномерно тонкодисперсными оксидами железа
45-45,2	Диатомит серый, мягкий, слабглинистый	Обломки створок диатомей, спикул губок, радиолярий. Все органические остатки заменены опалом. Глобулы опала, микрочешуйчатый и пелитовый глинистый материал (10-15 %), обломочный материал (кварц, полевой шпат) – 2–3 %, редкие зерна глауконита
50,0-50,2	Диатомит темно-серый	Опаловые створки диатомей, обломки, спикулы губок, радиолярии, выполненные опалом, глобулы опала (всего около 80-90%). Обломочный материал (кварц, полевой шпат) – 1–2 %. Зерна эпидота, чешуйки биотита, редкие зерна глауконита, включения пелитоморфного карбоната, уголь

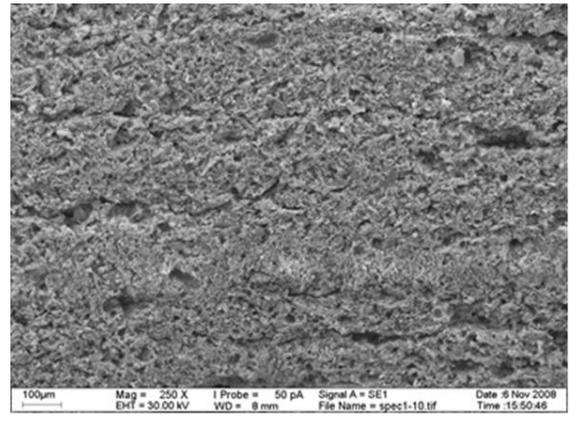
В целом, микроструктура диатомита однородна, что должно положительно сказываться на однородности его состава и свойств, в том числе, на адсорбционной способности.

Нами были сделаны электронные фотографии образцов инзенского диатомита при увеличении в 100 и 250 крат, для разной глубины залегания породы. Можно отметить, что с увеличением глубины залегания диатомита происходит его уплотнение с образованием пластов спрессованной породы, в случае диатомита Инзенского месторождения – мощностью более 50 м. Уплотнение диатомита происходит вследствие давления вышележащих слоев породы.

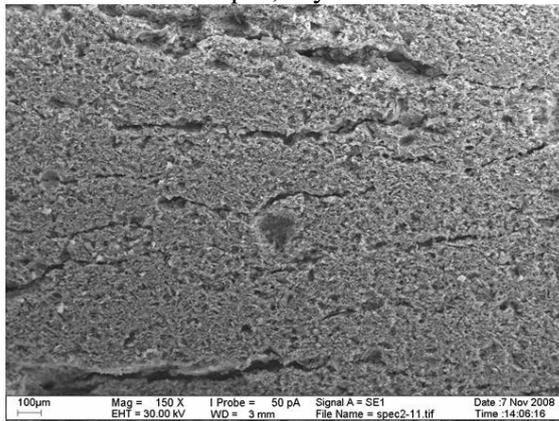
Электронные фотографии приведены на рисунке 48.



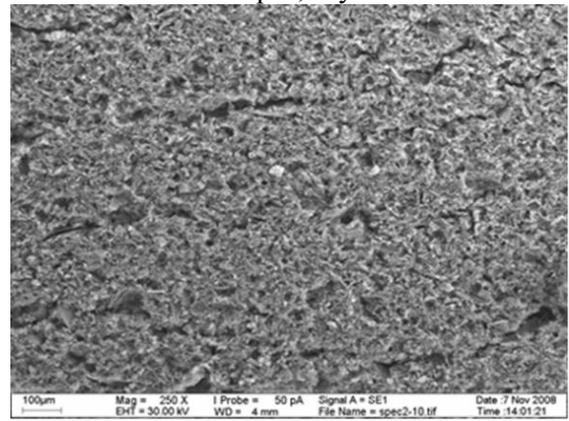
Увеличение в 100 крат, глубина залегания 0 м



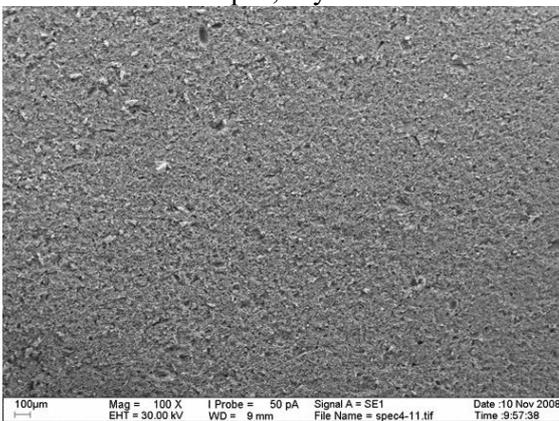
Увеличение в 250 крат, глубина залегания 0 м



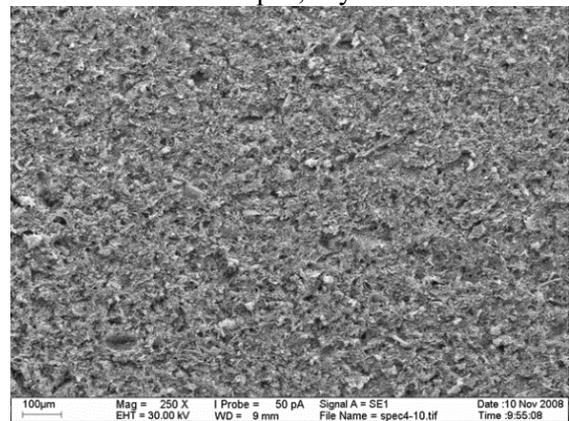
Увеличение в 100 крат, глубина залегания 5 м



Увеличение в 250 крат, глубина залегания 5 м



Увеличение в 100 крат, глубина залегания 15 м



Увеличение в 250 крат, глубина залегания 15 м

Рисунок 48 – Электронные фотографии образцов инзенского диатомита, полученные при увеличении 100 и 250 крат, для разной глубины залегания породы

Уплотнению породы способствует высокое водопоглощение карьерного диатомита. Авторы работ [272, 273] отмечают, что действие воды на минералы происходит тремя путями: растворение, гидратация (вытеснение ионами  $H^+$  оснований из силикатов и других минералов), гидролиз – полный распад минералов. Вероятно, в породе присутствуют продукты гидролиза силикатов и алюмосиликатов щелочных и щелочноземельных металлов, раствор которых обладает клеящими свойствами, что также способствует уплотнению породы.

Это согласуется с мнением авторов работы [224]. При этом полученные агрегаты

настолько прочны, что не распадаются даже при механическом измельчении. Вместе с тем, следует предположить, что вследствие высокой гидрофильности диатомита, данные агрегаты частиц породы легко распадаются в воде, что было показано в главе 2 при интерпретации результатов гравиметрического анализа методами мокрого и сухого диспергирования породы.

Текстурные и адсорбционные характеристики порошка диатомита исследовали методом изотермической адсорбции. Суммарный объем пор определяли по методике, приведенной в монографии [227]: определяли плотность образцов (истинную, кажущуюся, относительную) и водопоглощение. Истинную плотность определяли пикнометрическим методом, кажущуюся плотность и водопоглощение – методом гидростатического взвешивания.

Изотерма адсорбции азота на диатомите при  $-196,15\text{ }^{\circ}\text{C}$  представлена на рисунке 49.

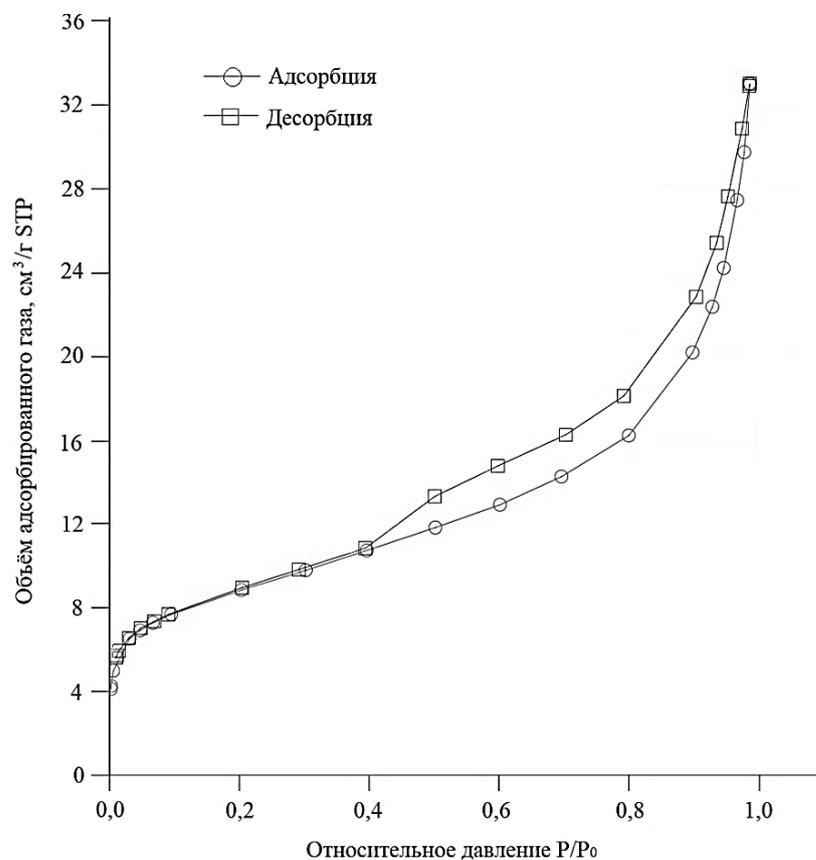


Рисунок 49 – Изотерма адсорбции азота на порошке диатомита при  $-196,15\text{ }^{\circ}\text{C}$

Это изотерма IV типа по классификации Брунауэра. Начальный выпуклый участок изотермы указывает на присутствие существенного объема микропор наряду с макро- и мезопорами. В микро- и мезопорах осуществляется моно- и полимолекулярная адсорбция, затем происходит капиллярная конденсация азота в мезопорах, о чем свидетельствует петля гистерезиса (рисунок 49).

На рисунке 50 приведена дифференциальная кривая распределения объемов пор по их диаметрам для порошка диатомита.

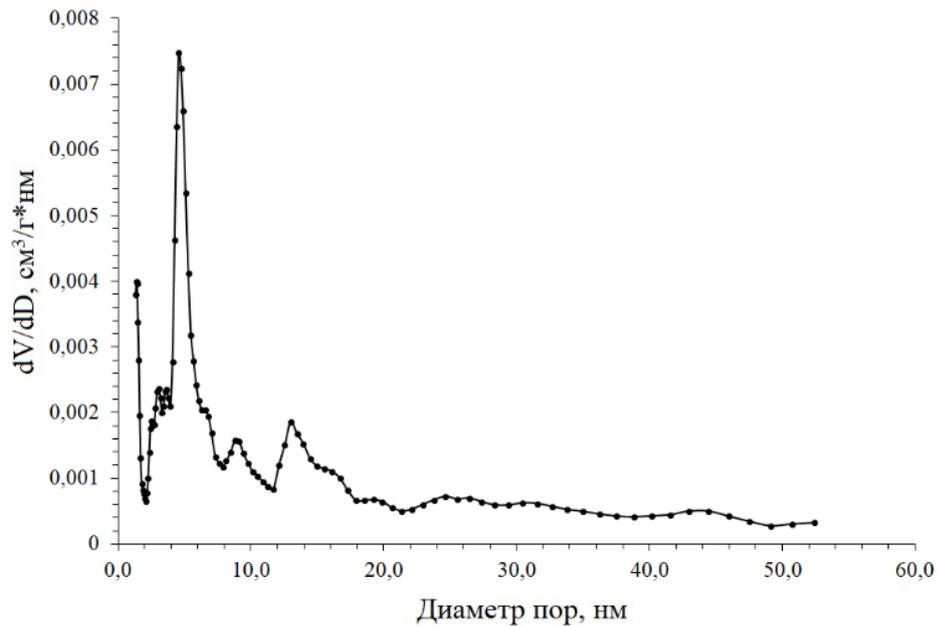


Рисунок 50 – Дифференциальная кривая распределения объемов пор по их диаметрам для порошка диатомита

Анализ данных, приведенных на рисунке 50, показывает, что дифференциальная кривая распределения объемов пор по их диаметрам для порошка диатомита имеет ярко выраженные максимумы 1,3-1,4 нм, соответствующие микропорам (средний диаметр микропор – 1,3 нм), и 4,6-5,0 нм, соответствующие мезопорам (средний диаметр мезопор – 5,5 нм). Было отмечено, что в диатомите в объеме сорбирующих пор преобладают мезопоры. Мезопоры занимают объем, равный 0,049 см<sup>3</sup>/г, что составляет 9,5 % от общего объема пор порошка диатомита (0,514 см<sup>3</sup>/г). Макропоры (поры с радиусом больше 50 нм) занимают объем, равный 0,462 см<sup>3</sup>/г, что составляет 89,9 % от общего объема пор порошка диатомита (0,514 см<sup>3</sup>/г). Измеренная величина удельной поверхности порошка диатомита составляет 30,34±0,30 м<sup>2</sup>/г. Текстульные и адсорбционные характеристики порошка инзенского диатомита приведены в таблице 41.

Таблица 41 – Текстульные и адсорбционные характеристики порошка диатомита

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

## Выводы по главе 3

1. Исследован химический состав диатомита Инзенского месторождения. Однородность инзенского диатомита по химическому составу позволяет использовать его в качестве сырья для получения адсорбентов, предназначенных для очистки различных жидких сред.
2. Изучено влияние химического состава опал-кристобалитовых пород: диатомитов Инзенского, Камышловского месторождений и месторождения провинции Рио-Негро, Аргентина, опоки Артемовского месторождения и трепела Полпинского месторождения: на примере катионного красителя метиленового синего установлено, что с увеличением содержания кремнезема в породе адсорбция метиленового синего на исследуемых образцах 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 пород повышается ( $r=0,872\pm 0,042$ ;  $p<0,001$ ;  $N=20$ ); с повышением содержания оксидов щелочных и щелочноземельных металлов в породе адсорбция метиленового синего на поверхности опал-кристобалитовых пород повышается ( $r=0,642\pm 0,010$ ,  $p<0,001$ ,  $N=20$ ).
3. Для образцов диатомита и опоки Аристовского месторождения обнаружены аналогичные закономерности: корреляция между содержанием кремнезема, глинозема, оксидов щелочных и щелочноземельных металлов и величиной адсорбции метиленового синего на исследуемых образцах пород, что позволяет сделать вывод об общей природе полученных закономерностей. Это позволяет расширить минерально-сырьевую базу для получения адсорбентов на основе опал-кристобалитовых пород.
4. Исследованы особенности минералогического состава инзенского диатомита. В составе инзенского диатомита находятся 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. %), галлуазитом (0,5-1,0 мас. %).
5. 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. Глинистая, песчано-алевритовая фракции диатомита, а также глобулы опала повышают устойчивость панцирей диатомей к растворению за счет процессов переосаждения, цементирования, плотного припаивания частиц примесных пород к стенкам панцирей.

6. 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. На примере катионного красителя метиленового синего установлено, что при увеличении содержания глинистых минералов в породе величина адсорбции метиленового синего на образцах исследуемых пород возрастает ( $r=0,822\pm 0,041$ ;  $p<0,001$ ;  $N=20$ ).
7. Найдено, что естественная влажность диатомита Инзенского месторождения колеблется в пределах 24,6-59,6 %, диатомита Аристовского месторождения – 28,0-53,8 %.
8. Найдено, что значение насыпной плотности высушенного до постоянного веса диатомитов Инзенского и Аристовского месторождения колеблется в пределах 300-600 кг/м<sup>3</sup>.
9. При исследовании микроструктуры и текстуры диатомита Инзенского месторождения обнаружено, что микроструктура и текстура диатомита Инзенского месторождения однородны. Отмечено, что с увеличением глубины залегания диатомита происходит его уплотнение с образованием пластов спрессованной породы.
10. Исследованы текстурные и адсорбционные характеристики инзенского диатомита. Отмечено, что в диатомите в объеме сорбирующих пор преобладают мезопоры. Измеренная величина удельной поверхности порошка диатомита составляет  $30,34\pm 0,30$  м<sup>2</sup>/г.

Глава 4. Исследование физикохимии поверхности диатомита и ее влияния на адсорбционную способность породы по отношению к хорошо растворимым органическим соединениям (результаты и обсуждение)

Адсорбционная способность диатомита обусловлена количеством активных центров адсорбции на его поверхности.

Как было показано в главе 3, кремнезем в диатомите представлен так называемым опалом-А (около 70 мас. %) (или рентгеноаморфным опалом [59]), а химически активная часть алюмосиликатов – глинистыми минералами – иллитом, монтмориллонитом, каолинитом и т. д. (до 35 масс. %). Активными центрами адсорбции на поверхности диатомита являются поверхностные гидроксильные группы. Это согласуется с данными работы [63], в которой отмечено, что свойства поверхности диатомита, такие как гидрофильность, растворимость, заряд, кислотность, способность к ионному обмену и адсорбции, сильно зависят от присутствия воды, которая частично структурно связана с кристаллической сеткой диатомита, образуя на ней активные гидроксильные группы.

Можно считать, что физическая и химическая адсорбция на диатомите происходит, главным образом, за счет реакционноспособных гидроксильных групп различной природы.

#### 4.1 Исследование природы адсорбционных центров на поверхности диатомита

Как отмечено в работе [29], в аморфных кремнеземах кремнекислородные тетраэдры расположены не регулярно, а образуют цепи и циклы с разным числом членов и разной степенью напряженности. Эта напряженность кремнекислородных связей меняется с изменением размеров и конформации кремнекислородных циклов, происходящей при нагревании. В работе [274] указано на то, что напряженность характеризуется обычно степенью отклонения длины связи Si-O в этих структурах от ее равновесного значения. Большую роль в уменьшении напряженности в образовавшихся при конденсации поверхностных структурах играет релаксация окружающей кремнекислородной матрицы [275, 276]. По мнению автора работы [274], такая релаксация происходит в основном за счет изменения углов Si-O-Si в окружающей дефект структуре кремнезема. Так, первоначально возникающее напряжение в месте конденсации гидроксильных групп уменьшается приблизительно в три раза. Изменение длин соседних связей Si-O быстро затухает и локализуется в основном на трех соседних звеньях [275, 276].

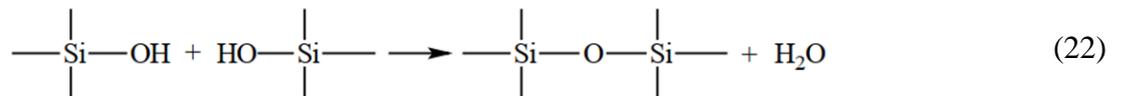
В различных кристаллических модификациях угол Si-O-Si изменяется в пределах 145-180° [277], причем, согласно результатам неэмпирических расчетов силоксанов [278], деформация угла Si-O-Si не дестабилизирует структуру. При анализе структуры стекол широко используется понятие «шарнирной» связи Si-O-Si [274]. Гибкость этой связи может способствовать уменьшению напряжения в образующихся при конденсации гидроксильных групп

поверхностных силоксановых структурах и соответствует представлению о «мягкой» модели поверхности кремнезема, которая может объяснить экспериментально наблюдаемую высокую степень однородности адсорбционных свойств дегидроксилированной при умеренных температурах поверхности кремнезема [279].

При конденсационных и конформационных превращениях вода выделяется преимущественно за счет соседних силанольных групп [29]. Эти группы могут, однако, входить в разные кремнекислородные цепи и циклы. Поэтому часть силанольных групп остается внутри скелета кремнезема, а другая часть – на поверхности пор. Часть поверхностных гидроксильных групп связана сильными водородными связями. Эти группы располагаются в основном в местах со значительной кривизной поверхности, в узких порах или в местах контакта глобул [274]. Сообщается, что при термической обработке кремнезёмов удаляются в первую очередь гидроксильные группы, связанные друг с другом водородной связью [280, 281].

Соотношение между внутриглобульными (внутрискелетными) и поверхностными силанольными группами изменяется в зависимости от условий получения и обработки кремнезема [29].

Согласно данным работы [274], экспериментальное доказательство существования поверхностных гидроксильных групп было получено в работе [282]. На основании анализа большого числа образцов различных типов кремнезёмов с удельной поверхностью 5-1000 м<sup>2</sup>/г было установлено, что средняя концентрация таких групп равна 4,6-4,8 ОН/нм<sup>2</sup> [283]. На поверхности аморфных кремнезёмов, которые составляют основу диатомита (до 70%), возможны два типа групп – силанольные -Si-OH и силоксановые -Si-O-Si-. Силоксановые связи -Si-O-Si- могут образовываться, согласно данным работ [274, 280, 284], при термическом дегидроксилировании на поверхности кремнезёма:



При этом авторы работ [280, 284] считают, что величина поверхности частицы при этом сохраняется.

По данным квантовохимических расчетов, конденсация связанных с атомом кремния гидроксильных групп с образованием силоксановой связи энергетически выгодна [278]. По мнению автора работы [274], они являются гидрофобными, менее реакционноспособными.

При нагревании аморфных кремнезёмов в вакууме до 200 °С уже происходит значительное дегидроксилирование их поверхности. Оно замедляется при температурах выше 400-500 °С и продолжается вплоть до 1000 °С, когда на поверхности кремнезема ещё остается приблизительно 0,5 групп Si-OH на 1 нм<sup>2</sup>. Как отмечает автор работы [274],

дегидроксилирование включает две стадии: на первой стадии при температуре до 400 °С удаляются связанные водородной связью гидроксильные группы, приблизительно половина от общего количества. При этом в результате конденсации образуются не сильно напряженные силоксановые связи. Повышение температуры обработки до 1100 °С приводит к резкому уменьшению концентрации свободных гидроксильных групп. В кремнеземах, обработанных при 600 и 1100 °С, они покрывают соответственно только 0,30 и 0,02 % поверхности [285-289]. Удаление далеко расположенных друг от друга свободных гидроксильных групп возможно только при их деструкции и диффузии отщепляющегося протона по поверхности. Деструкция таких групп должна сопровождаться реконструкцией окружающих их участков поверхности [275, 276]. При дегидроксилировании такого кластера образуется менее стабильная поверхностная структура. Стабилизация достигается при разрыве одной и образовании двух новых силоксановых связей. В результате этого на поверхности образуется отличная от исходной структура, содержащая только сильно напряженные силоксановые связи [274].

Многие силикагели, особенно содержащие примеси щелочных и щелочноземельных металлов, при высоких температурах спекаются, что ведет к резкому сокращению удельной поверхности [29].

При разрыве сильно напряженных силоксановых связей могут возникать свободные гидроксильные группы, образующиеся при реконструкции поверхности [275, 276]. Сам процесс гидролиза напряженных силоксановых связей приводит к их разрыву, что сопровождается уменьшением напряженности в окружающей кремнекислородной матрице [274]. Таких новых гидроксильных групп немного – на обработанной при 1200 °С поверхности аэросила образуется только 0,15 ОН-групп на 1 нм<sup>2</sup> [288]. Показано [289, 290], что реакционная способность этих групп отличается от реакционной способности гидроксильных групп исходного кремнезема. Согласно спектральным данным, поверхность, полученная после регидроксилирования, отличается по структуре и свойствам как от исходной, так и от термически дегидроксилированной поверхности [274]. Доказательством необратимости перестройки поверхности при высокотемпературной обработке и последующем гидроксильровании является невозможность достижения исходной концентрации гидроксильных групп и адсорбционной способности даже после длительного гидроксильрования поверхности в насыщенных парах воды [279].

Авторы работ [280, 290-292] на разных типах кремнезема показали, что регидроксилирование поверхности кремнезема полностью возможно только в случае, если поверхность ранее была подвергнута дегидроксилированию при температуре не выше 400 °С. Авторами работы [293] было так же обнаружено, что диатомит, предварительно обработанный при температуре ниже 500 °С, почти качественно сохранял способность к регидроксилированию,

тогда как при нагревании выше 500 °С образцы диатомита теряли эту способность. Существует несколько мнений по поводу механизма регидроксилирования кремнезема после термообработки при температуре ниже 400-500 °С: хемосорбция воды на образовавшихся при дегидроксилировании напряжённых кремнекислородных мостиках [280, 292, 294], физическая адсорбция воды на поверхностных гидроксильных группах, а затем ее миграция и реакция с близлежащими напряженными группами [291, 292], физическая адсорбция и хемосорбция воды на сильногидратированной поверхности кремнезема, имеющего ближний структурный порядок, представляющей собой поверхность из хемосорбированных гидроксильных групп, связанных с поверхностными атомами кремния [292]. Авторы работы [295] считают, что хемосорбция воды на поверхности кремнезема может происходить только после того, как поверхность кремнезема оказывается покрытой несколькими физически сорбированными слоями воды или спирта. По мнению авторов работы [80], вода, адсорбированная на поверхности, состоит из воды, сконденсированной в порах за счет эффекта капиллярности, и воды, которая связана с поверхностными гидроксильными группами водородной связью.

Автор работы [290] отмечает, что в настоящее время существует две точки зрения на природу центров адсорбции на поверхности кремнезема: 1) основную роль в адсорбции играют поверхностные гидроксильные группы (Киселев А.В. и сотрудники [29, 280, 284, 296, 297]); 2) адсорбция происходит на координационно ненасыщенных атомах кремния (первичные центры) и на силанольных группах (вторичные центры) (Киселев В.Ф. и сотрудники [298-302]). Киселевым А.В. и сотрудниками [280] предложена следующая классификация ОН-групп на поверхности кремнезема (рисунок 51):

- 1) свободные ОН-группы (терминальные);
- 2) дисиланольные группы (геминальные, связанные общим атомом кремния);
- 3) силанольные группы, связанные водородной связью (вицинальные).

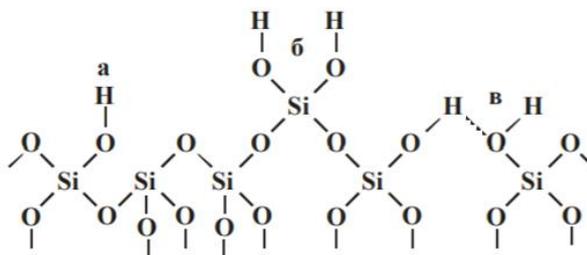


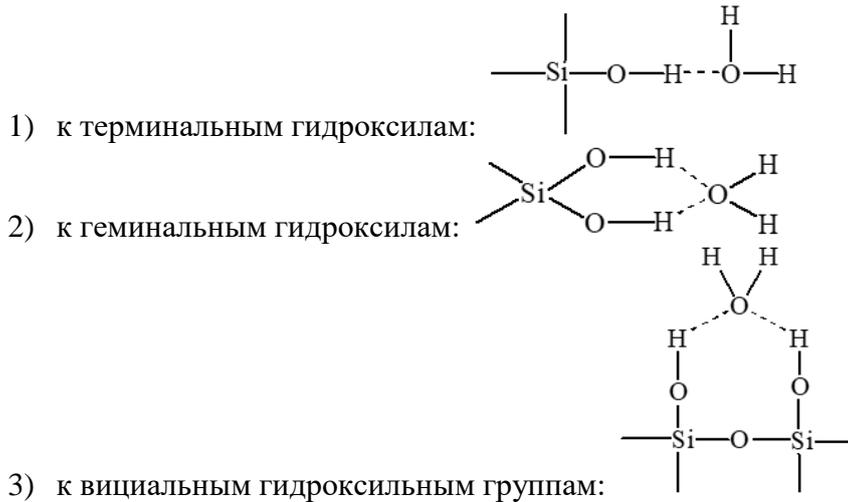
Рисунок 51 – Типы силанольных групп на поверхности кремнезема: а – терминальные, б – геминальные, в – вицинальные (по [274])

Подобную классификацию приводят авторы работ [303, 304].

Авторы работы [63] отмечают, что терминальные силанолы труднее конденсировать, чем вицинальные, причем температура их конденсации зависит от типа кремнезема и условий его обработки. Конденсация вицинальных силанолов происходит по порядку прочности водородной

связи: чем сильнее водородная связь, тем легче происходит конденсация. Авторы работы [298] указывают, что гидроксильные группы, которые существуют на внутренней стенке микропористого кремнезема, расположены ближе и, следовательно, предпочтительнее образуют вицинальные гидроксильные группы. Как правило, температуры их конденсации относительно высоки, и, таким образом, эти вицинальные гидроксильные группы могут быть отнесены к гидроксильным группам со слабой водородной связью.

Ниже приведены возможные варианты хемосорбции воды на гидроксильрованной поверхности, присоединяющейся водородной связью к поверхности [290]:



Все авторы, описывающие регидроксилирование поверхности кремнезема, возможное для вещества, прокаленного при температуре не выше 400-500 °С, сходятся на том, что регидроксилирование и регидратация поверхности кремнезема возможны благодаря геминальным гидроксильным группам.

Молекулярная специфическая адсорбция, особенно с образованием водородных связей, как и многие химические реакции с поверхностью кремнезёмов определяются концентрацией, расположением и доступностью для адсорбирующихся молекул поверхностных силанольных групп -Si-OH и их соотношением с поверхностными силоксановыми группами -Si-O-Si- [29]. В работе [274] также отмечено, что в случае реакции со связанными водородными связями гидроксильными группами необходима затрата энергии на разрыв водородной связи. Кроме того, возможны стерические затруднения из-за меньшей доступности для реакции участков поверхности, несущих связанные гидроксильные группы. В то же время авторы работы [156] отмечают, что силанольная группа является активной группой, которая имеет тенденцию реагировать со многими полярными органическими соединениями и различными функциональными группами. В работе [305] отмечено, что при адсорбции молекул органических веществ из водных растворов благодаря силам, действующим на границе раздела фаз «твёрдое тело – жидкость», происходит удерживание на этой поверхности молекул обоих компонентов

раствора. Избыточная поверхностная концентрация молекул органического вещества является результатом различий в интенсивности взаимодействия молекул воды и органических молекул с атомами поверхности адсорбента. При этом переход молекул растворенного вещества из объема раствора на поверхность адсорбента связан не с величиной энергии взаимодействия этих молекул с поверхностными атомами кристаллической решетки сорбента, а с разностью величин энергий взаимодействия молекул растворенного вещества с адсорбентом и молекулами растворителя. Это отмечают авторы работы [306]: чем больше энергия гидратации молекул растворенного вещества, тем большее противодействие испытывают эти молекулы при переходе на поверхность сорбента и тем слабее адсорбируется вещество из раствора.

Адсорбция растворенных веществ существенно зависит от их растворимости [305].

Авторы работы [280] отмечают, что, если на поверхности кремнезема содержатся такие примеси, как алюминий или бор, или эти примеси могут диффундировать из объема частиц кремнезема при его термообработке, поверхность приобретает способность к гораздо более сильным взаимодействиям с органическими основаниями, аммиаком, водой и другими веществами, способными или к передаче протона, или к передаче электрона, или к обоим этим функциям.

Эффект структурной лабильности поверхности проявляется также и при взаимодействии молекул с поверхностными координационно ненасыщенными катионами алюмосиликатов.

Автор работы [274], ссылаясь на данные работы [307], предполагает, что существует несколько механизмов образования энергетически устойчивых систем при адсорбции: вследствие координации катионов алюминия с ближайшими ионами кислорода окружающей кремнекислородной структуры, координации катионов алюминия адсорбированной молекулой (в случае, если энергия взаимодействия молекул с катионом компенсирует энергию перестройки его структуры [274]), внедрением катиона алюминия, стремящегося повысить свою структурную координацию с поверхностью, в структуру кремнезема.

В работе [145] показано, что изменение структуры диатомита, возникающее при термической обработке при высоких температурах (1300 °C), в большей степени зависит от химического состава (примесей) (главным образом глинистых минералов и соединений железа), чем от структуры диатомовых водорослей.

Исследование молекул воды и реакционноспособных гидроксильных групп в диатомите наиболее удобно проводить с помощью ИК-спектроскопии. Как указано в работе [29], для упрощения спектра и его интерпретации надо исследовать дегидратацию кремнезема, то есть, удаление молекулярно адсорбированной воды (хотя бы с поверхности пор, размеры которых достаточно велики по сравнению с размерами молекул воды). Колебательная спектроскопия и в

первую очередь ИК-спектроскопия до сих пор незаменима при исследовании поверхностных процессов.

В таблице А.1 Приложения А представлены наиболее значимые для расшифровки ИК-спектров инзенского диатомита максимумы полос поглощения колебаний в ИК-спектрах минералов и их интерпретация с указанием на источник данных.

Были исследованы представленные в нативном и термообработанном при разных температурах (от 100 до 1000 °С, с шагом 100 °С) диатомите молекулы воды и гидроксильные группы.

Для определения типа и количества молекул воды и гидроксильных групп, содержащихся в нативном и прокаленном диатомите, регистрировали ИК-спектры с использованием приставки НПВО (кристалл из германия) в диапазоне 4500-650 см<sup>-1</sup>, разрешение 4 см<sup>-1</sup>, количество сканирований 16, спектр фона регистрировали перед измерением каждого образца (рисунок 52).

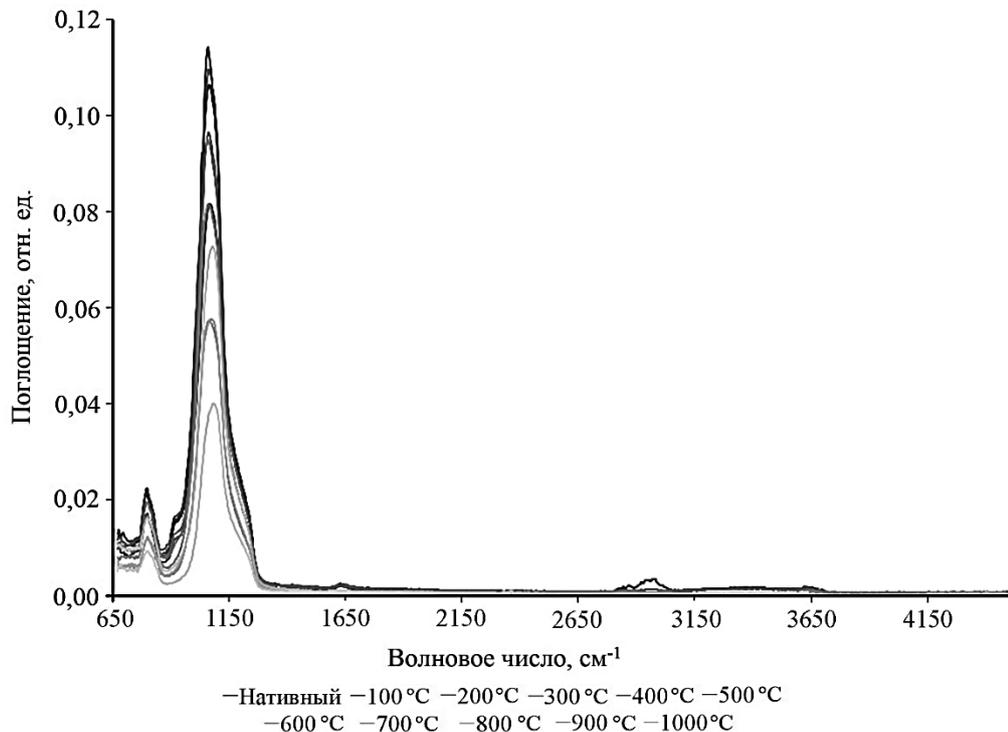


Рисунок 52 – ИК-спектры нативного и термообработанного при разных температурах (от 100 до 1000 °С, с шагом 100 °С) диатомита Инзенского месторождения

В таблице А.2 Приложения А приведены сведения об имеющихся максимумах полос поглощения колебаний в зарегистрированных ИК-спектрах.

Исходя из данных ИК-спектроскопии, было определено, что гидроксильные группы и молекулы воды в нативном диатомите представлены в виде свободных молекул жидкой воды, в виде молекул воды, удерживаемых силами адсорбции в порах, молекул воды, связанных с поверхностью диатомита водородными связями, в виде внутрислоевых и поверхностных гидроксильных групп, связанных водородными связями (визинальных гидроксильных групп), а

также гидроксильных групп, изолированных друг от друга (терминальных гидроксильных групп).

Из соотношения размеров максимумов были найдены пропорции, в которых соотносятся друг к другу количества свободной, физически и химически связанной воды в нативном диатомите (таблица 42).

Таблица 42 – Гидроксильные группы и вода в нативном диатомите (в % соотношении)

Молекулы воды и реакционноспособные гидроксильные группы	Массовая доля, %
Свободная вода: – молекулы жидкой воды	35,05±0,44
Физически связанная вода: – молекулы воды, сорбированной в порах	15,48±0,76
Химически связанная вода: – молекулы воды, связанные с поверхностью диатомита водородными связями	18,10±0,24
– внутрислоевые гидроксильные группы, связанные друг с другом водородной связью	22,93±0,20
– гидроксильные группы, прикрепленные к открытой поверхности, связанные водородными связями	5,98±0,01
– гидроксильные группы, прикрепленные к открытой поверхности, изолированные от других ОН-групп	2,46±0,01

Анализ данных, приведенных в таблице 42, показывает, что в диатомите преобладает химически связанная вода (~50 % от всего количества воды). Остальные 50 % приходятся на свободную и физически связанную воду, что говорит о высокой гидратированности поверхности диатомита и о его гидрофильности. Считается, что в процессе сушки материала (при 105 °С) происходит удаление всей свободной воды [29]. При дальнейшем нагревании из материала уходит физически связанная влага. На этом основании можно сделать вывод, что возможно достичь такой температуры материала, при которой он будет практически полностью высушен - влажность материала будет минимальной и вся содержащаяся в нем влага будет химически связанной. Это особенно актуально при создании материала с гидрофобными свойствами [274], например, для адсорбции нефтепродуктов. Были исследованы темп и характер удаления молекул воды и реакционноспособных гидроксильных групп в диатомите при его термообработке – свободной, физически и химически связанной воды. Анализ данных, указанных в таблице А.2 Приложения А, показывает, что с увеличением температуры термообработки скелетное растяжение Si-O-Si, вибрация SiO-H, симметричные валентные колебания Si-O-Al, деформационные колебания Si-O в кольцевых структурах SiO<sub>4</sub>, ассиметричные колебания в кольцевых структурах валентных Si-O, выраженные в ИК-спектрах пиками в диапазоне 794-802 см<sup>-1</sup>, 1051-1084 см<sup>-1</sup> уменьшаются (диапазон 794-802 см<sup>-1</sup>: r=-0,842±0,002, p<0,001, N=55; диапазон 1051-1084 см<sup>-1</sup>: r=-0,863±0,002, p<0,001, N=53). Это согласуется с результатами,

указанными в работе [290], авторами которой были отмечены изменения скелетных Si-O колебаний остова силикагеля (в оберточной области колебаний Si-O) в процессе дегидратации и регидратации поверхности кремнезема, вплоть до температуры 700 °С, в то время как у диатомита наблюдается спад данного максимума полосы поглощения колебаний вплоть до 1000 °С.

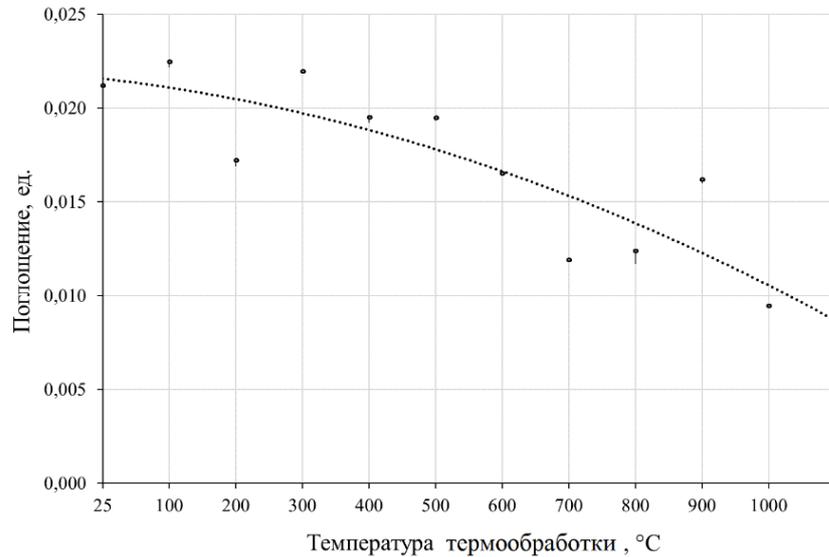


Рисунок 53 – Уменьшение интенсивности полос поглощения в диапазоне значений волнового числа 794-802 см<sup>-1</sup> от температуры термообработки диатомита

Изменение интенсивности полос поглощения в диапазоне значений волнового числа 794-802 см<sup>-1</sup> I от температуры термообработки диатомита t (в °С) (рисунок 53) может быть выражено полиномиальной регрессией ( $s=0,0022$ ,  $R^2 = 0,720$ ),  $t \in [25; 1000]$ :

$$I = -6,38 * 10^{-9} * t^2 - 4,61 * 10^{-6} * t + 0,0216 \quad (23)$$

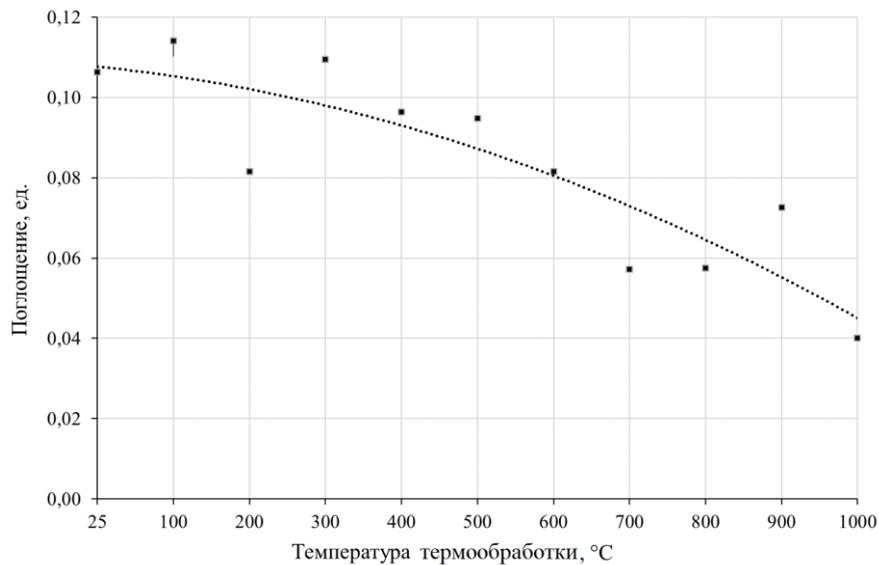


Рисунок 54 – Уменьшение интенсивности полос поглощения в диапазоне значений волнового числа 1051-1084 см<sup>-1</sup> от температуры термообработки диатомита

Изменение интенсивности полос поглощения в диапазоне значений волнового числа в диапазоне 1051-1084  $\text{см}^{-1}$  от температуры термообработки диатомита  $t$  (в  $^{\circ}\text{C}$ ) (рисунок 54) может быть выражено полиномиальной регрессией ( $s=0,0113$ ,  $R^2=0,770$ ),  $t \in [25; 1000]$ :

$$I = -4,452 * 10^{-8} * t^2 - 1,744 * 10^{-5} * t + 0,107 \quad (24)$$

Анализируя данные, приведенные на рисунке 53 и 54, можно заметить, что зависимости интенсивности полос поглощения в диапазоне значений волнового числа 794-802  $\text{см}^{-1}$  и 1051-1084  $\text{см}^{-1}$  похожи, что говорит о правильности отнесения их к одному и тому же типу колебаний.

Были проанализированы данные о положениях максимумов полос поглощения колебаний в ИК-спектрах нативного и прокаленного диатомита в диапазоне значений волнового числа 1616-1649  $\text{см}^{-1}$ , интерпретируемых как изгибная вибрация Si-O-Si, мономолекулярная адсорбция воды в порах  $\text{SiO}_2$ , деформационные колебания воды, молекулы воды, адсорбированные на поверхности в мономолекулярной или димерной форме, акцепторные примеси.

Было обнаружено уменьшение интенсивности полос поглощения в диапазоне значений волнового числа 1616-1649  $\text{см}^{-1}$  (рисунок 55) при увеличении температуры термообработки диатомита. На это указывают авторы работы [308].

Тенденция изменения интенсивности полос поглощения в диапазоне значений волнового числа 1616-1649  $\text{см}^{-1}$  от температуры термообработки диатомита  $t$  (в  $^{\circ}\text{C}$ ) может быть выражена полиномиальной регрессией ( $s = 0,000312$ ,  $R^2=0,780$ ),  $t \in [25; 1000]$ :

$$I = -1,344 * 10^{-9} * t^2 - 4,425 * 10^{-7} * t + 0,0024 \quad (25)$$

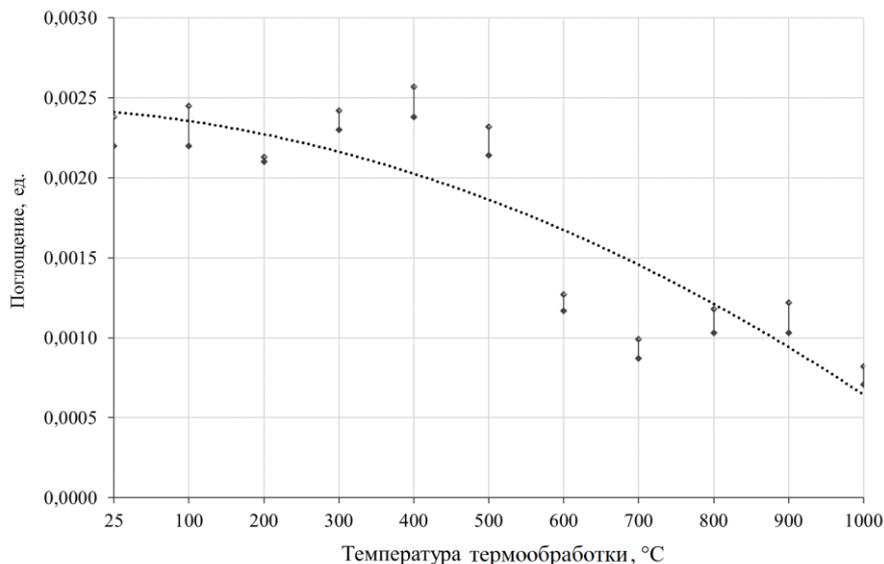


Рисунок 55 – Уменьшение интенсивности полос поглощения в диапазоне значений волнового числа 1616-1649  $\text{см}^{-1}$  от температуры термообработки диатомита

Было обнаружено, что при термообработке количество органических примесей в диатомите (максимум полос поглощения 2938  $\text{см}^{-1}$ ) уменьшается (что, в принципе, ожидаемо),

так как интенсивность полос поглощения  $2938 \text{ см}^{-1}$  уменьшается при увеличении температуры термообработки диатомита ( $r=-0,520\pm 0,001$ ,  $p<0,001$ ,  $N=44$ ).

Количество гидроксильных групп в микропорах (максимумы  $3530, 3540, 3630, 3650, 3675, 3680 \text{ см}^{-1}$ ) также уменьшается при увеличении температуры термообработки диатомита ( $r=-0,790\pm 0,070$ ,  $p<0,001$ ,  $N=66$ ).

Необходимо особенно отметить, что алюмосиликатные структуры также подвержены изменению при повышении температуры термообработки диатомита – уменьшаются максимумы полос поглощения, интерпретированных как симметричные валентные колебания Si-O-Al ( $790, 1080 \text{ см}^{-1}$ ) ( $r=-0,858\pm 0,006$ ,  $p<0,001$ ,  $N=22$ ), колебательная мода  $\text{OH}^-$  каолинита ( $3622, 3661, 3694 \text{ см}^{-1}$ ) ( $r=-0,762\pm 0,066$ ,  $p<0,001$ ,  $N=33$ ).

Для того, чтобы оценить влияние температуры термообработки диатомита на состояние вицинальных гидроксильных групп, рассматривали максимумы полос поглощения в диапазоне волновых чисел  $3710\text{-}3720 \text{ см}^{-1}$ , интерпретируемые достаточно точно в работе [156] как вицинальные гидроксильные группы.

Было обнаружено, что происходит уменьшение интенсивности полос поглощения в диапазоне значений волнового числа  $3710\text{-}3720 \text{ см}^{-1}$  I при увеличении температуры термообработки диатомита  $t$  (в  $^{\circ}\text{C}$ ) (рисунок 56), особенно значительно после термообработки диатомита выше  $400^{\circ}\text{C}$ , что может быть выражено линейной регрессией ( $s=2,58*10^{-4}$ ,  $R^2=0,210$ ),  $t\in[25;1000]$ :

$$I = -4.18 * 10^{-7} * t + 6 * 10^{-4} \quad (26)$$

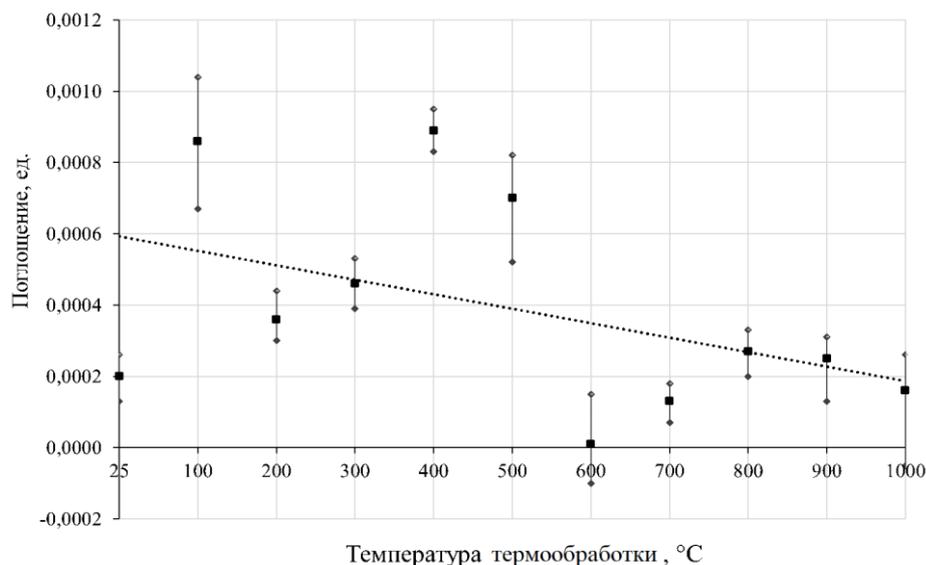


Рисунок 56 – Изменение интенсивности полос поглощения в диапазоне значений волнового числа  $3710\text{-}3720 \text{ см}^{-1}$  от температуры термообработки диатомита

Были изучены закономерности изменения значений максимумов полос поглощения в диапазоне 870, 3614, 3690, 3745-3757  $\text{см}^{-1}$ , интерпретируемых как деформационные и валентные колебания терминальных гидроксильных групп, от температуры термообработки диатомита. Было обнаружено, что при увеличении температуры термообработки породы значения максимумов 870, 3614, 3690 уменьшаются ( $r=-0,789\pm 0,088$ ,  $p<0,001$ ,  $N=33$ ).

При исследовании изменения максимумов в диапазоне 3745-3757  $\text{см}^{-1}$  было обнаружено, что вначале происходит увеличение количества терминальных гидроксильных групп (от 25 до 400  $^{\circ}\text{C}$ ), затем их уменьшение (от 400 до 1000  $^{\circ}\text{C}$ ) (рисунок 57).

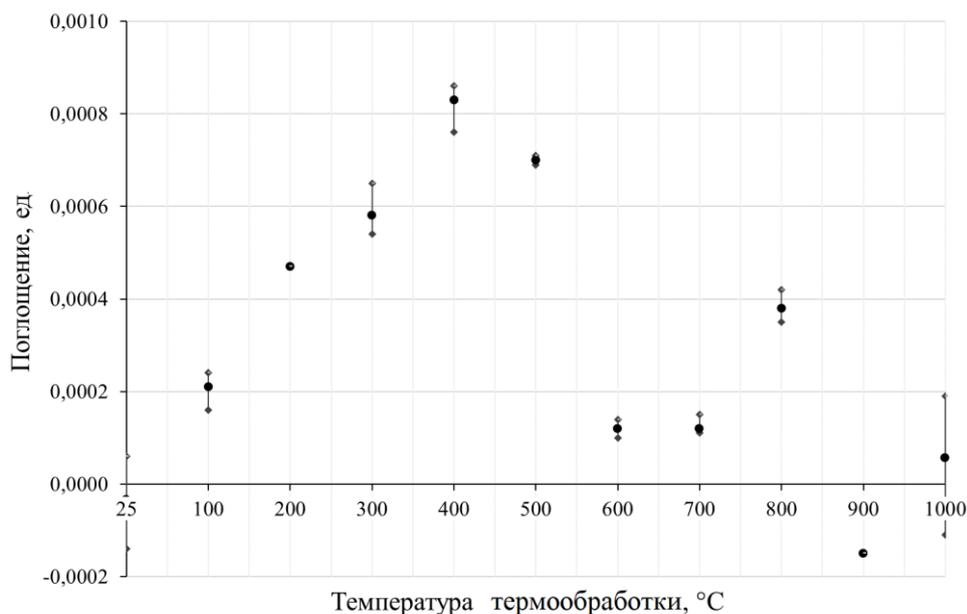


Рисунок 57 – Изменение интенсивности полос поглощения в диапазоне значений волнового числа 3745-3757  $\text{см}^{-1}$  от температуры термообработки диатомита

Такие же максимумы при 400  $^{\circ}\text{C}$  и при 800  $^{\circ}\text{C}$  были отмечены и для максимумов полос поглощения 3614 и 3690  $\text{см}^{-1}$ . Это согласуется с данными работы [29], в которой был отмечен рост поглощения полосы свободных силанольных групп и уменьшение низкочастотной полосы поглощения силанольных групп, связанных внутримолекулярными водородными связями при повышении температуры термообработки чистого силикагеля. По мнению авторов работы [29], это указывает на ослабление и частичный разрыв водородных связей между силанольными группами с постепенным переходом их в более свободное состояние при повышении температуры образца.

На основании найденных пропорций между линейными размерами пиков ИК-спектров образцов диатомита, подвергнутых термообработке в заданном диапазоне температур, были найдены процентные соотношения свободной, физически и химически связанной воды для каждого значения температуры термообработки диатомита.

Затем, для определения количества воды в диатомите, а также для получения контрольных показателей, была снята диаграмма ТГА-ДСК образца нативного диатомита. Диаграмму ТГ-ДСК записывали на дериватографе STA 449 F3 Jupiter® (Netzsch).

По диаграмме было определено, что при 1000 °С масса диатомита уменьшается на 8,4%, по сравнению с начальной. Потери при прокаливании у инзенского диатомита по данным отчетов [222, 245], а также по данным 2000-2019 гг. лаборатории НТЦ «Силикатные материалы и технологии» составляют в среднем  $7,12 \pm 0,94\%$ .

На основании полученных данных, была рассчитана массовая доля (в %) свободной, физически и химически связанной воды в диатомите в зависимости от температуры его термообработки. Изменения массовой доли молекул воды и реакционноспособных гидроксильных групп в диатомите (в %) в диатомите от температуры термообработки отражены на рисунке 58.

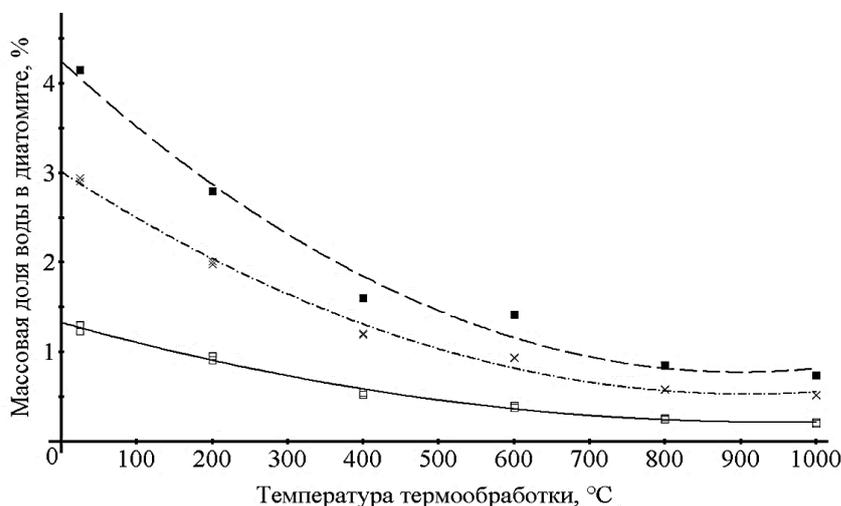


Рисунок 58 – Изменения массовой доли молекул воды и реакционноспособных гидроксильных групп в диатомите (в %) от температуры термообработки, где -·- свободная вода; — физически связанная вода; - - химически связанная вода

Анализ результатов вычислений показывает, что свободная, физически и химически связанная вода удаляется из диатомита не в последовательности, характерной для других материалов (свободная влага → физически связанная → химически связанная) [309]. Вода удаляется из диатомита постепенно, при этом происходит равномерное одновременное удаление молекул воды и гидроксильных групп всех типов. На это указывает плавный характер кривых, изображенных на рисунке 58.

Таким образом, даже после термообработки при 1000 °С диатомит не становится гидрофобным, так как содержит молекулы воды и гидроксильные группы. Это согласуется с данными работы [80], авторы которой обнаружили гидроксильные группы в прокаленном при 1000 °С образце диатомита.

Для того, чтобы отразить характер изменения суммарного количества воды в диатомите от температуры его термообработки, была рассчитана массовая доля воды в диатомите (в %), для образцов диатомита, обработанных при температурах от 100 до 1000 °С, исходя из данных ИК-спектроскопии. На основании расчетных данных, была построена теоретическая термогравиметрическая кривая диатомита, отражающая потерю воды в % по массе.

Построенная кривая была соотнесена с экспериментально полученной термогравиметрической кривой для нативного диатомита (рисунок 59).

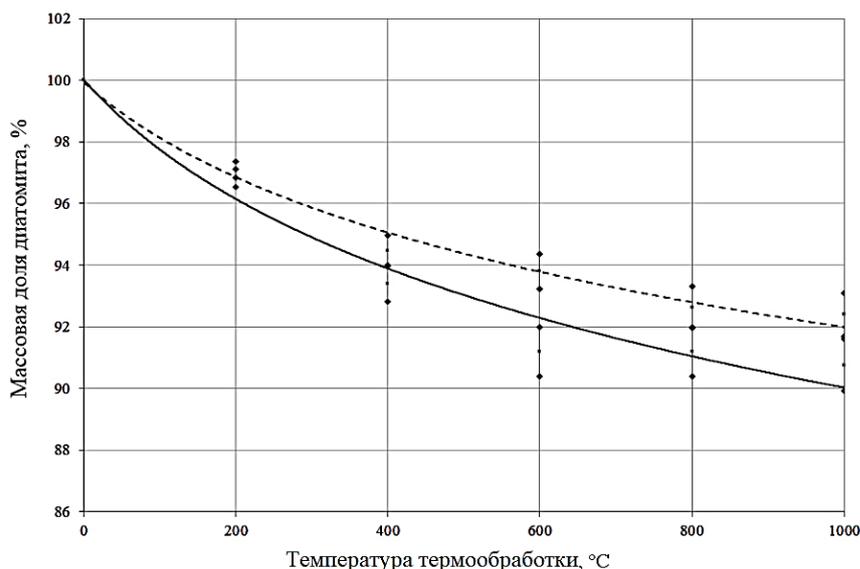


Рисунок 59 – Термогравиметрические кривые нативного диатомита: экспериментальная (записанная с помощью дериватографа) (—) и теоретическая (построенная на основании данных ИК-спектроскопии (- -))

Характер термогравиметрических кривых свидетельствует о равномерной дегидратации диатомита при повышении температуры термообработки материала. Анализ термогравиметрических кривых, приведенных на рисунке 59, показывает отклонение теоретической кривой от экспериментальной. Предположительно, оно вызвано потерями при прокаливании, происходящих за счет выгорания органических веществ и за счет разложения кальцита. Это согласуется с мнением авторов работ [310-312].

#### 4.2 Исследование влияния адсорбционных центров на поверхности инзенского диатомита на его адсорбционные свойства

Было выдвинуто предположение о большой роли гидроксильных групп в адсорбционной способности диатомита. По данным ИК-спектров были рассчитаны массовые доли (в %) гидроксильных групп и молекул воды в диатомите при разных температурах термообработки диатомита. Затем рассчитывали коэффициенты корреляции между найденными значениями массовых долей (в %) гидроксильных групп и молекул воды в диатомите при разных

температурах термообработки диатомита и соответствующих им значений величины адсорбции метиленового синего.

Таблица 43 – Коэффициенты корреляции  $r$  между изменениями массовой доли молекул воды и реакционноспособных гидроксильных групп в диатомите (в %) от температур его термообработки и величиной адсорбции метиленового синего на термообработанном диатомите

Температура термообработки диатомита, °С						Коэффициент корреляции $r$
100	200	400	600	800	1000	
<b>Молекулы воды и реакционноспособные гидроксильные группы в диатомите (в %)</b>						
<b>Свободная вода:</b> молекулы жидкой воды						
35,05±0,16	23,91±0,11	14,41±0,07	11,22±0,05	6,96±0,03	6,22±0,03	0,934±0,002 ( $p<0,001$ , $N=36$ )
<b>Физически связанная вода:</b> молекулы воды, сорбированной в порах						
15,48±0,07	11,38±0,05	6,55±0,03	4,75±0,02	3,11±0,01	2,54±0,01	0,947±0,001 ( $p<0,001$ , $N=18$ )
<b>Химически связанная вода:</b>						
молекулы воды, связанные с поверхностью диатомита водородными связями						
18,10±0,08	11,96±0,06	7,45±0,03	6,06±0,03	3,52±0,02	2,95±0,01	0,932±0,003 ( $p<0,001$ , $N=18$ )
внутрислоевые гидроксильные группы, связанные друг с другом водородной связью						
22,93±0,11	15,07±0,07	8,35±0,04	7,86±0,04	4,67±0,02	4,18±0,02	0,905±0,003 ( $p<0,001$ , $N=24$ )
гидроксильные группы, прикрепленные к открытой поверхности, связанные водородными связями						
5,98±0,03	3,85±0,02	2,21±0,01	2,05±0,01	1,31±0,01	1,06±0,01	0,905±0,003 ( $0,02<p<0,01$ , $N=6$ )
гидроксильные группы, прикрепленные к открытой поверхности, изолированные от других ОН-групп						
2,46±0,01	2,46±0,01	1,06±0,01	0,90±0,01	0,66±0,01	0,66±0,01	0,904±0,005 ( $p<0,001$ , $N=24$ )
<b>Адсорбция метиленового синего <math>a_mMC</math>, мг/г</b>						
34,24±1,04	27,76±0,06	22,69±0,49	7,22±0,02	4,12±0,01	0,56±0,01	1

Анализ данных, приведенных в таблице 43, показывает, что коэффициенты корреляции между изменениями массовой доли молекул воды и реакционноспособных гидроксильных групп в диатомите от температуры термообработки диатомита и изменениями значений величины адсорбции для образцов диатомита, прокаленных при разных температурах, достаточно высоки (более 0,9), что говорит о существовании зависимости между количеством воды в диатомите и значениями величины адсорбции соединений с полярными группами на диатомите: при повышении температуры термообработки от 100 до 1000 °С одновременно с уменьшением количества молекул воды и реакционноспособных гидроксильных групп в диатомите происходит снижение адсорбции веществ с полярными группами, склонных к адсорбции на гидрофильных поверхностях. Можно также сделать вывод, что гидрофильность диатомита при нагревании снижается. Было выдвинуто предположение, что адсорбция веществ из раствора на термообработанном диатомите также уменьшается из-за того, что на силоксановой поверхности диатомита, в первую очередь, адсорбируется из раствора не растворенное вещество (в данном случае – метиленовый синий), а молекулы растворителя (воды), как это было показано на образцах прокаленного силикагеля в работе [313]. В работе [314] было показано, что даже после

термообработки при 1000 °С кремнезем не становится гидрофобным и способен к регидратации за счет водопоглощения (адсорбции молекул воды).

Была исследована зависимость водопоглощения диатомита от температуры термообработки породы от 100 до 1400 °С (то есть его способность адсорбировать воду после термообработки, способность к регидроксилированию и регидратации поверхности). Было обнаружено, что при увеличении температуры термообработки от 100 до 1000 °С водопоглощение диатомита линейно возрастает от  $149,77 \pm 0,34$  до  $203,23 \pm 0,13$  % ( $r=0,905 \pm 0,002$ ;  $p < 0,001$ ,  $N=20$ ) (рисунок 60), согласно уравнению линейной регрессии:

$$W = 0,048 * t + 141 \quad (27)$$

где  $W$  – водопоглощение, % ( $R^2=0,810$ ,  $s=6,65$ ),  $t \in [100;1000]$ .

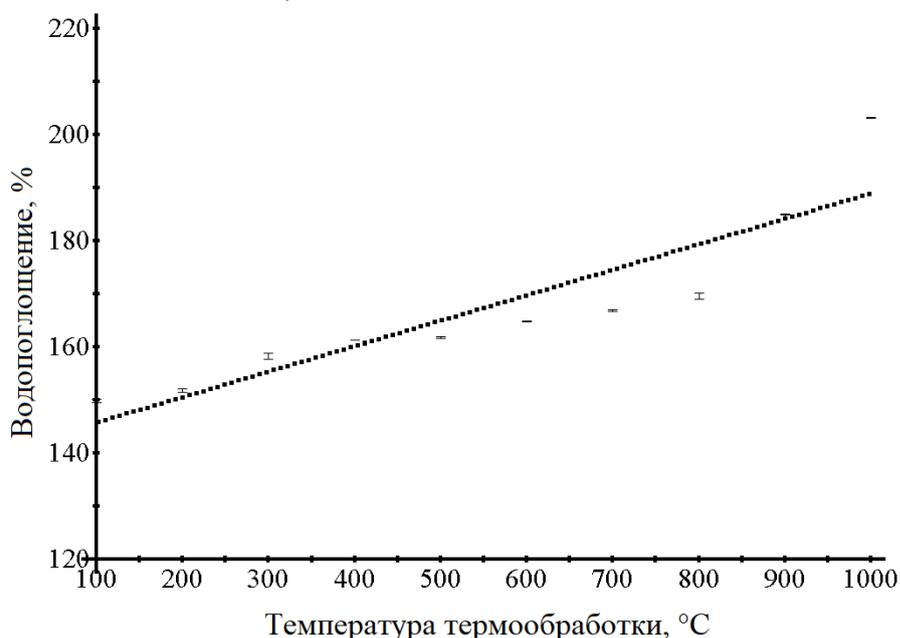


Рисунок 60 – Изменение водопоглощения диатомита от температуры его термообработки в диапазоне от 100 до 1000 °С

Было найдено, что при увеличении температуры термообработки от 1000 до 1400 °С водопоглощение уменьшается от  $203,23 \pm 0,13$  до  $87,83 \pm 0,30$  % ( $r=-0,989 \pm 0,001$ ;  $p < 0,001$ ,  $N=10$ ) (рисунок 61), согласно уравнению линейной регрессии ( $R^2=0,980$ ,  $s=6,20$ ),  $t \in [1000;1400]$ :

$$W = -0,28 * t + 486 \quad (28)$$

Уменьшение величины водопоглощения с увеличением температуры термообработки от 1000 до 1400 °С, может быть обусловлено тем, что при термообработке диатомита происходит отщепление воды от силанольных групп кремнезема с образованием силоксановых групп, которые не являются реакционноспособными и придают поверхности гидрофобность.

Молекулы воды адсорбируются только на гидроксильной поверхности диатомита (до 1000 °С), но не на силоксановой (от 1000 до 1400 °С), что совпадает с выводами, сделанными относительно поверхности кремнезема авторами работ [291, 315].

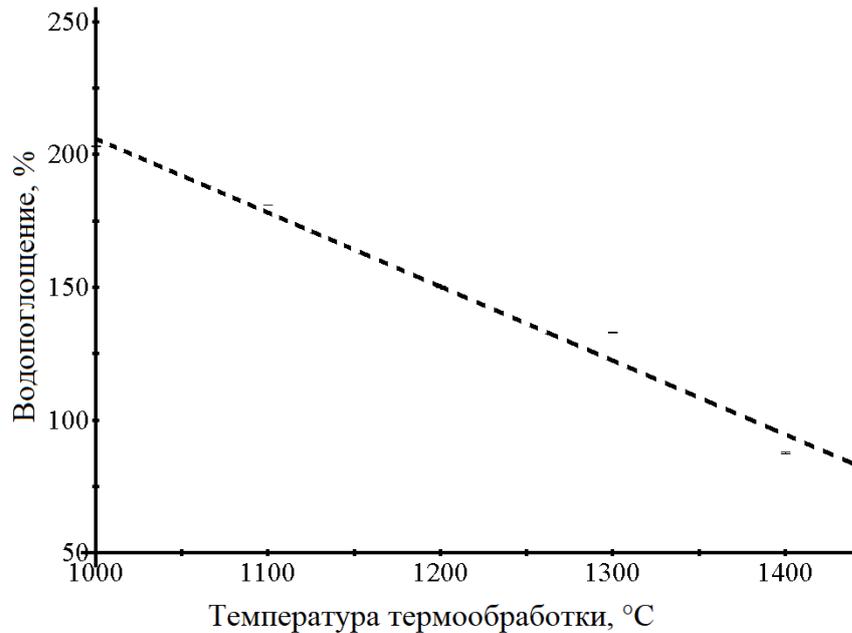
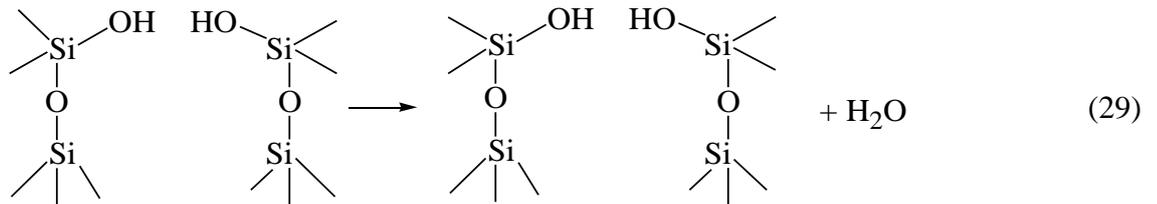


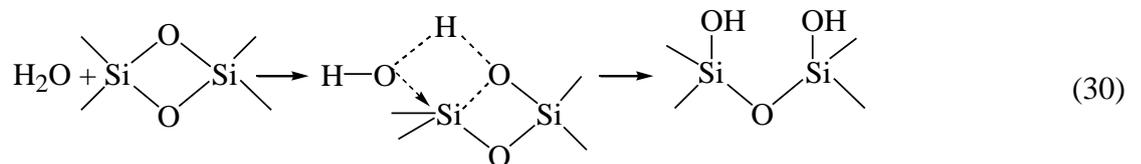
Рисунок 61 – Изменение водопоглощения диатомита от температуры его термообработки в диапазоне от 1000 до 1400 °C

Согласно автору работы [29], дегидроксилирование аморфного кремнезема происходит по следующей схеме:



Взаимодействие частично дегидроксилированной поверхности кремнезема с водой приводит к регидроксилированию поверхности.

Регидроксилирование можно рассматривать как процесс расщепления водой связи Si-O в напряженном силоксановом мостике в соответствии со схемой:



В связи с этим, было выдвинуто предположение, что термообработка диатомита вызывает увеличение напряжения силоксановых связей на поверхности породы. Вследствие этого при поглощении прокаленными образцами диатомита молекул воды происходит гидролиз реакционноспособных силоксановых связей, приводящий к образованию растворимых форм кремнезема, количество которых в растворе повышается. При этом количество активных центров адсорбции на поверхности диатомита может уменьшиться.

Нами было исследовано влияние температуры термообработки на растворимость кремнезема диатомита (рисунок 62).

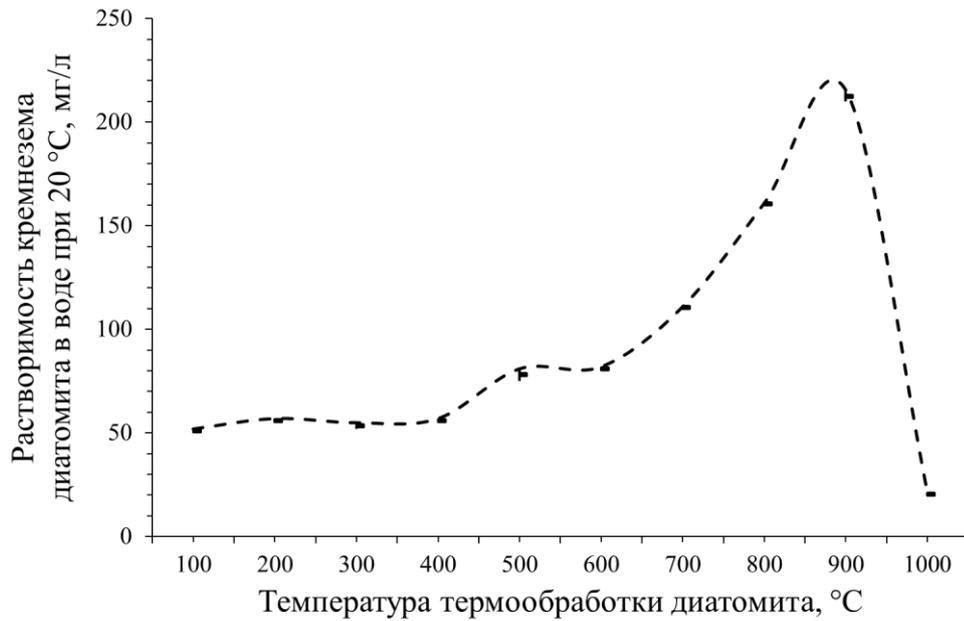


Рисунок 62 – Изменение растворимости кремнезема диатомита Инзенского месторождения от температуры его термообработки

Было обнаружено, что при изменении температуры термообработки от 100 до 500 °С растворимость кремнезема диатомита возрастает от 51,0±1,0 до 78,0±3,0 мг/л по показательному закону ( $s=6,36$ ,  $R^2=0,620$ ) ( $t \in [100;500]$ ):

$$X = 45,1 * 1.0008^t \quad (31)$$

где  $X$  – растворимость кремнезема диатомита, мг/л.

При изменении температуры термообработки от 500 до 900 °С растворимость кремнезема диатомита возрастает от 78,0±3,0 до 212,5±2,5 мг/л по экспоненциальному закону ( $s=0,36$ ,  $R^2=0,990$ ) ( $t \in [500;900]$ ):

$$X = 11,4 * e^{0,0033*t} \quad (32)$$

Обобщая, можно отметить, что при изменении температуры термообработки от 100 до 900 °С, растворимость кремнезема диатомита возрастает от 51,0±1,0 до 212,5±2,5 мг/л ( $r=0,888 \pm 0,001$ ;  $p < 0,001$ ,  $N=18$ ). При изменении температуры термообработки от 900 до 1000 °С, растворимость кремнезема диатомита линейно уменьшается от 212,5±2,5 до 20,5±0,5 мг/л ( $s=0,2$ ,  $R^2=0,990$ ) ( $t \in [900;1000]$ ):

$$X = -1,92t + 1940,5 \quad (33)$$

Таким образом, как и было предположено, после термообработки породы при температуре от 100 до 900 °С происходит увеличение растворимости кремнезема диатомита, которое вызвано ростом количества реакционноспособных силоксановых связей на поверхности диатомита вследствие термообработки породы и последующего гидролиза данных связей при адсорбции воды поверхностью диатомита. При этом количество активных центров адсорбции органических полярных соединений на поверхности диатомита уменьшается.

Можно сделать вывод, что при увеличении температуры термообработки диатомита происходит снижение величины адсорбции полярных хорошо растворимых органических веществ из раствора на диатомите. Это отмечают авторы работы [155], которые сравнивали ИК-спектры диатомитов, нативного и прокаленного при 980 °С в течение 4 ч. Ими было обнаружено, что самое важное отличие этих спектров заключается в интенсивности пиков свободных силанольных групп. Это означает, что количество этих групп в необработанном диатомите больше, чем в прокаленном. Авторы работы [155] отмечают также, что данные группы отвечают за процесс адсорбции растворимых органических веществ из водных растворов (на примере анионного органического красителя Acid Blue 25).

Для того, чтобы подчеркнуть общий характер найденных закономерностей, была исследована зависимость величины адсорбции метиленового синего на поверхности различных природных минеральных сорбентов от величины их водопоглощения и содержания в них глинозема. Породы сушили во вращающейся печи при 170-200 °С, затем пропускали через щековую дробилку и шаровую мельницу. Затем делали рассев с помощью сит и отбирали фракцию для исследований 0-80 мкм. В таблице 44 приведены данные изменения величины адсорбции метиленового синего на поверхности различных природных минеральных сорбентов от величины их водопоглощения и содержания в них глинозема.

Таблица 44 – Изменение величины адсорбции метиленового синего на поверхности различных природных минеральных сорбентов от величины их водопоглощения и содержания в них глинозема

Порода	Водопоглощение, %	Содержание глинозема, мас. %	Адсорбция метиленового синего $a_{mMC}$ , мг/г (концентрация раствора 3 г/л, 20 °С)
Песок кварцевый	34,15±0,50	0,30±0,10	7,15±0,65
Цеолитсодержащая порода	52,20±1,54	5,39±0,02	49,40±2,60
Опока черная	52,50±0,50	3,03±0,03	22,50±1,50
Опока темно-серая	66,02±0,02	4,18±0,18	31,50±1,50
Вермикулит	76,08±0,08	11,50±1,50	55,15±1,15
Опока серая	85,00±5,00	5,10±0,10	43,50±1,50
Диатомит	149,77±0,34	5,15±1,49	42,14±5,42
Бентонит	150,00±10,00	16,50±3,50	136,50±2,60

Была обнаружена положительная корреляция между величиной водопоглощения исследуемых природных минеральных сорбентов и величиной адсорбции метиленового синего ( $r=0,760\pm0,040$  ( $p<0,001$ ,  $N=32$ ), 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 и величиной адсорбции метиленового синего на поверхности исследуемых сорбентов подтверждает ранее найденные закономерности для диатомита.

Можно также сделать вывод, что выбор сорбента из нескольких минеральных сорбентов для очистки воды от органических катионов может быть выполнен с достаточной точностью исходя из сравнения величин их водопоглощения и содержания в них глинозема.

4.3 Исследование электрических явлений на поверхности диатомита и их влияния на адсорбционную способность породы

Как было показано выше, гидроксильная поверхность диатомита играет определяющую роль в адсорбции органических полярных соединений на его поверхности.

Так как полярные хорошо растворимые органические соединения адсорбируются на полярном адсорбенте, величину их адсорбции на диатомите определяют электростатические силы.

Заряд поверхности диатомита можно определить потенциометрическим методом и путем измерения  $\zeta$ -потенциала, например, методом электрофоретического рассеяния света. При определении заряда поверхности диатомита путем измерения  $\zeta$ -потенциала методом электрофоретического рассеяния света можно получить его изоэлектрическую точку.

Так как диатомит является опал-кристобалитовой породой, на 60-70 мас. % состоящей из аморфного кремнезема и на 25-35 мас. % состоящей из глинистых минералов, его поверхность должна нести определенный заряд.

Как отмечено в работе [316-318], и аморфный кремнезем, и глинистые минералы могут быть источником постоянного и переменного (зависящего от pH) заряда поверхности.

Согласно данным авторов работ [316-318], глинистые минералы придают постоянный отрицательный заряд поверхности. Это происходит благодаря проявлению гетеровалентного изоморфизма в кристаллической решетке – изоморфному замещению Si на Al в тетраэдрической сетке и (или) изоморфному замещению Al на Mg в октаэдрах. Поскольку в обоих случаях катион с большей валентностью замещается катионом с меньшей валентностью, возникает дефицит положительного заряда, и возникающий заряд на поверхности глинистых минералов отрицателен [316].

Аморфный кремнезем также заряжен отрицательно практически во всем диапазоне вплоть до pH<sub>иэт</sub> 2,2 [319]. В связи с этим, следует предположить, что постоянный полный поверхностный заряд диатомита в растворе с учетом всех ионов будет отрицательным, что

подтверждается результатами исследования изменения  $\zeta$ -потенциала водной суспензии диатомита от pH раствора (рисунок 63).

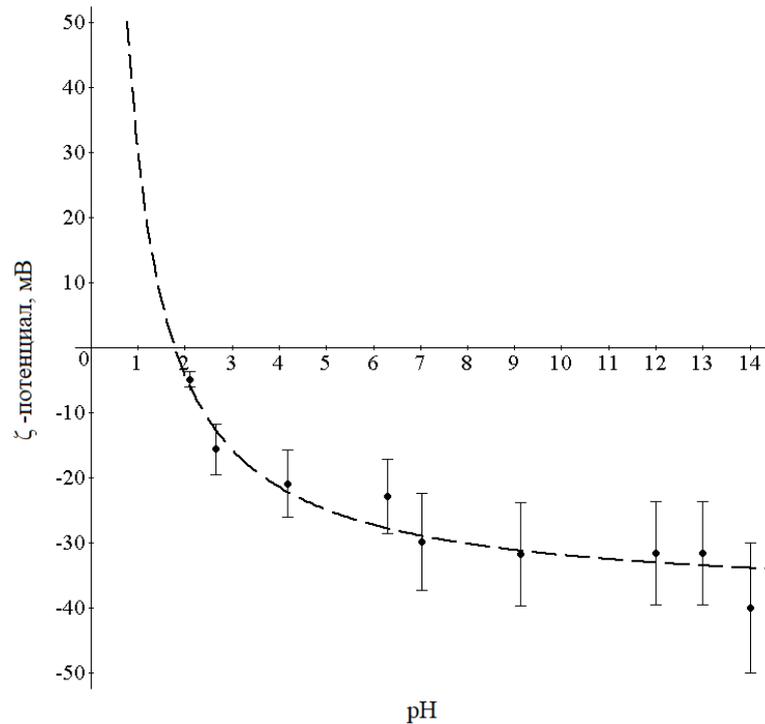


Рисунок 63 – Изменение  $\zeta$ -потенциала водной суспензии диатомита от pH раствора

Анализ данных, приведенных на рисунке 63, показывает, что  $\zeta$ -потенциал водной суспензии диатомита уменьшается во всем диапазоне pH, поверхность при этом приобретает всё более отрицательный заряд, причем pH 1,78 – это  $pH_{ИЭТ}$ , что согласуется с данными, полученными для диатомита в других работах – 1,88 [320], ~2,00 [79, 189], <3,00 [321].

Переменный отрицательный заряд (зависящий от pH) локализуется, согласно данным работ [316-318], на боковых сколах глинистых кристаллитов. Находящиеся на боковых сколах глинистых кристаллитов гидроксильные группы способны к реакциям протонирования-депротонирования в зависимости от величины pH окружающего раствора.

Автор работы [322] отмечает на примере каолинита (глинистого минерала), что, согласно соотношению в нем кремнезема и глинозема, равному 1:1 (в диатомите соотношение кремнезема и глинозема еще больше – примерно 17:1), частицы каолинита должны показывать изоэлектрическую точку при pH 5,7 в среднем по кремнезему ( $pH_{ИЭТ}$  2,2) и гиббситу ( $\gamma$ -Al(OH)<sub>3</sub>) ( $pH_{ИЭТ}$  9,2).

Однако найденная электрофоретическим методом (при нулевом значении  $\zeta$ -потенциала водной суспензии) изоэлектрическая точка частиц каолинита меньше pH 3, что более тесно связано с  $pH_{ИЭТ}$  кремнезема.

Из результатов определения  $pH_{ИЭТ}$  электрофоретическим методом следует, по мнению автора работы [322], что октаэдрический слой (положительно заряженный) гидроксида алюминия не вносит никакого вклада в поверхностные зарядовые свойства частиц каолинита.

Между тем,  $\zeta$ -потенциал каолинита подвергается критике из-за гетерогенной природы поверхностного заряда и гексагональной пластинчатой формы частиц. Расчет  $\zeta$ -потенциала и поверхностной плотности заряда для несферического каолинита, предполагающего эквивалентную сферу, может привести, по мнению автора работы [322], к весьма ошибочным значениям. Рассчитанный на основе электрофоретической подвижности  $\zeta$ -потенциал не отражает потенциал в плоскости сдвига из-за экранирующего эффекта положительных зарядов на краях относительно отрицательных зарядов на гранях, что приводит к более низкой отрицательной подвижности.

При определении заряда поверхности потенциометрическим методом может быть получена точка нулевого заряда ( $pH_{ТНЗ}$ ), которая не всегда совпадает с изоэлектрической точкой.

Авторы работы [323] указывают, что это связано с присутствием на поверхности протонов, гидроксид-ионов и других активных компонентов твердой поверхности.

Они отмечают следующие процессы, влияющие на заряд поверхности: диссоциацию, особенно, кислотно-основную диссоциацию активных групп на поверхности ( $-\text{SiOH}$ ,  $-\text{COOH}$  и т. д.), специфическую адсорбцию ионов на изначально незаряженных поверхностях (что связано с тенденцией образования электронных пар, водородных связей, комплексных соединений, определяемых как «движущие силы» специфической адсорбции), ориентированную к поверхности адсорбцию полярных молекул, например, воды, с последующей адсорбцией ионов.

В работе [324] показано влияние концентрации фонового электролита на  $pH_{ТНЗ}$ .

Указано, что преимущественное влияние на двойной электрический слой оказывает ион электролита, имеющий заряд, одинаковый с зарядом противоиона частицы. При добавлении электролита в адсорбционный слой втягивается больше противоионов, и компенсация заряда поверхности достигается в слое меньшей толщины. Одновременно происходит сжатие диффузной части двойного электрического слоя [324].

Авторы работы [324] отмечают, что при увеличении концентрации электролита происходит сжатие двойного электрического слоя и уменьшение  $\zeta$ -потенциала.

Точка нулевого заряда может быть получена при измерении  $pH$  раствора до и после добавления к определённой массе диатомита.

Объем добавляемого раствора постоянный, а начальное значение  $pH$  варьируется путем добавления соляной кислоты или гидроксида калия к раствору хлорида калия (фонового электролита) в диапазоне от 1 до 14.

При построении графика в координатах  $(pH_{кон}-pH_{нач}) - pH_{нач}$  точка пересечения полученной кривой с осью абсцисс определяет значение точки нулевого заряда. Было исследовано влияние концентрации фонового электролита на  $pH_{ТНЗ}$ . Коэффициент вариации данных изменялся в пределах 0,03-5,41 %.

Полученные данные приведены на рисунке 64.

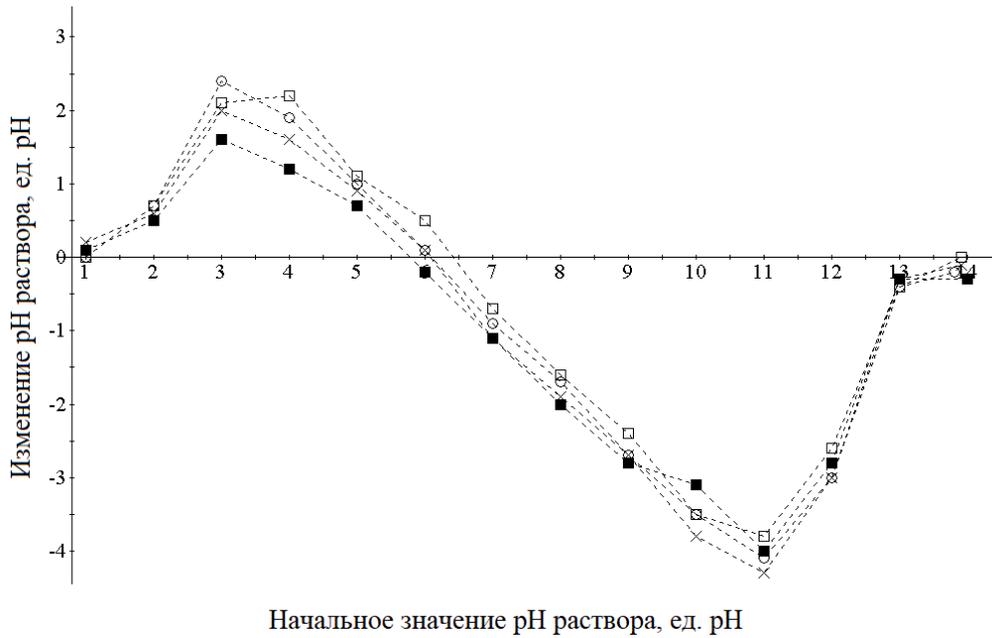


Рисунок 64 – Изменение рН раствора при добавлении его к диатомиту от начального значения рН раствора при разных концентрациях фонового электролита (хлорида калия): ■-■-■ – 1М KCl; x-x-x – 0,1М KCl; o-o-o – 0,01М KCl; □-□-□ – H<sub>2</sub>O

Анализ данных, приведенных на рисунке 64, показывает, что рН<sub>ТНЗ</sub> для диатомита не совпадает с его рН<sub>ИЭТ</sub> и изменяется от  $5,50 \pm 0,42$  (1М KCl),  $5,98 \pm 0,32$  (0,1М KCl),  $6,06 \pm 0,27$  (0,01М KCl) до  $6,49 \pm 0,06$  (H<sub>2</sub>O).

Можно отметить, что в интервале рН 3-11 кремнезем диатомита устойчив, в крайних интервалах рН кремнезем скорее всего растворяется, что согласуется с данными работы [244].

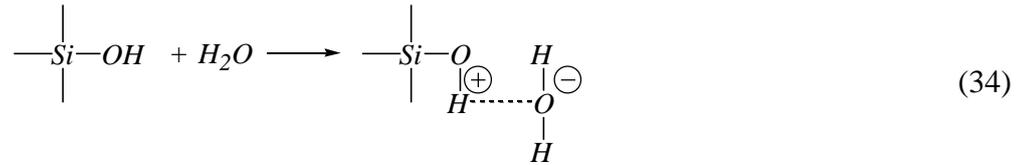
Можно также отметить, что ионы фонового электролита оказывают влияние как на рН<sub>ТНЗ</sub>, так и на параметры ДЭС в целом.

Кривые титрования при изменении концентрации фонового электролита не пересекаются в одной точке, а практически параллельны друг другу, что может означать, что ионы участвуют в поверхностных реакциях, а не только нейтрализуют поверхностный заряд.

Полученные значения точки нулевого заряда согласуются со значениями, полученными для диатомита в работах [19, 21, 325]: рН 5,4 [325], рН 5,6-5,8 [21], рН 4 [19], при условии использования в качестве фонового электролита раствора хлорида калия.

При использовании потенциометрического титрования для определения заряда поверхности в первую очередь рассматривается равновесие потенциалопределяющих ионов, в данном случае Н<sup>+</sup>/ОН<sup>-</sup> [326].

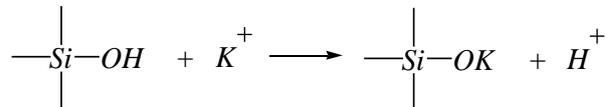
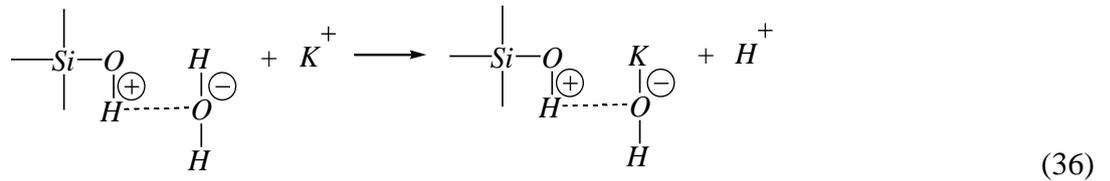
При добавлении к диатомиту водного раствора вещества в первую очередь на его поверхностных гидроксильных группах адсорбируются молекулы воды, в виде второго слоя, связанного с первым (поверхностными гидроксильными группами) водородными связями [319]:



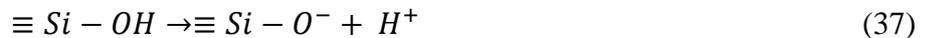
В кислой среде на поверхностных гидроксильных группах и молекулах растворителя на отрицательно заряженной поверхности диатомита сорбируются протоны, вследствие чего рН раствора при добавлении к диатомиту повышается [19, 327]:



В щелочной среде происходит, в первую очередь, диссоциация щелочи на катионы металла и гидроксид-ионы. При этом происходит ионный обмен протонов на катионы металла, вследствие чего происходит высвобождение протонов в раствор, и рН раствора смещается в сторону более низких значений:



Это согласуется с данными, полученными в работе [328], где было показано, что рН начального раствора в диапазоне значений 7-10, содержащего ионы фонового электролита ( $\text{Cu}^{2+}$ ), снижается при добавлении к диатомиту, глине или цеолитсодержащей породе вследствие ионного обмена поверхностных протонов на ионы  $\text{Cu}^{2+}$ , что подтверждается снижением концентрации катионов меди в растворе. В общем случае, этот процесс может быть описан так, как в работах [19, 327]:



Автор работы [329] также делает вывод, что при специфической адсорбции катионов фона на изучаемой поверхности точка нулевого зарядов протонов сдвигается в область более низких значений рН, а при специфической адсорбции анионов – в сторону более высоких значений рН. Отмеченное на рисунке 64 смещение  $\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$  в кислую область при повышении концентрации фонового электролита может свидетельствовать об адсорбции катионов ( $\text{K}^+$ ) [330].

Так как, как указано выше,  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$  являются потенциалопределяющими ионами, причем при  $\text{pH}$  раствора  $< \text{pH}_{\text{ТНЗ}}$  происходит связывание  $\text{H}^+$  поверхностью, в результате чего  $\text{pH}$  раствора повышается, а при  $\text{pH}$  раствора  $> \text{pH}_{\text{ТНЗ}}$  происходит потеря  $\text{H}^+$  поверхностью, в результате чего  $\text{pH}$  раствора снижается, можно условно считать, что поверхность диатомита при  $\text{pH}$  раствора  $<$

$pH_{ТНЗ}$  заряжена положительно (уравнение (35)), а при  $pH$  раствора  $> pH_{ТНЗ}$  – отрицательно (уравнение (37)). При этом по изменениям  $pH$  раствора до и после добавления к диатомиту может быть рассчитана поверхностная плотность заряда.

На основании литературных данных работы [41], а также собственных данных об изменении величины  $pH$  растворов при добавлении их к диатомиту, а также данных по удельной поверхности диатомита, была рассчитана величина поверхностной плотности заряда диатомита в зависимости от начального  $pH$  раствора. В качестве фонового электролита был использован 1 М раствор КСl. Изменение поверхностной плотности заряда диатомита от начального  $pH$  раствора приведено на рисунке 65.

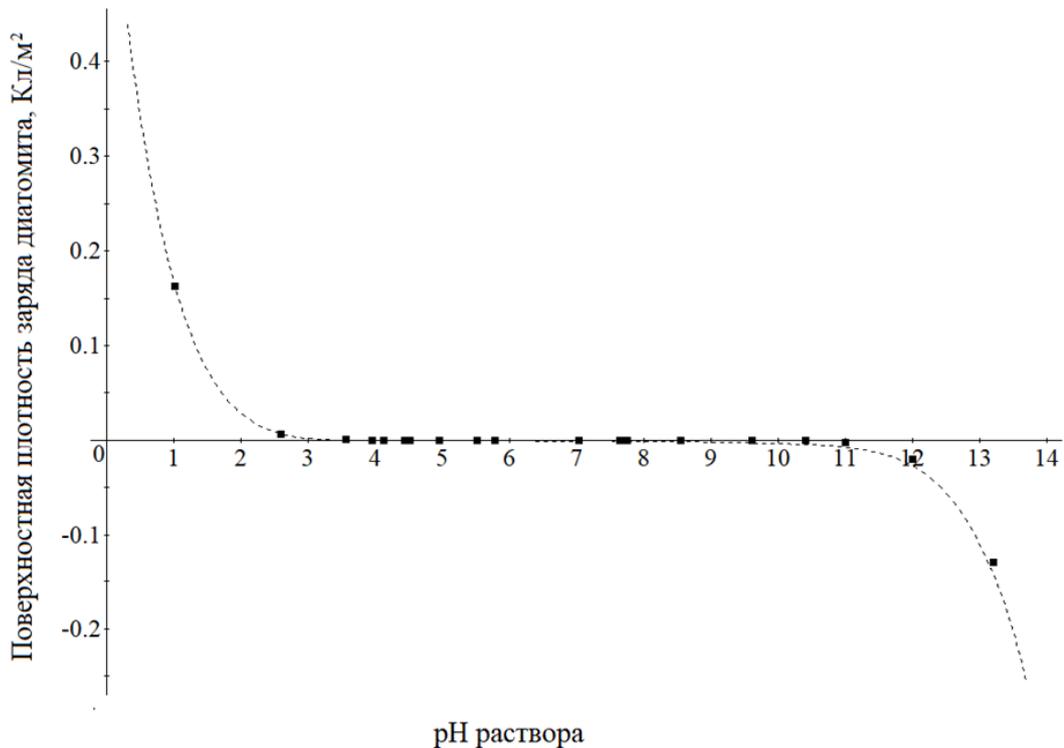


Рисунок 65 – Изменение поверхностной плотности заряда диатомита от начального значения  $pH$  раствора (фоновый электролит – 1 М КСl)

Анализ данных, приведенных на рисунке 65, показывает, что заряд поверхности диатомита при изменении начального значения  $pH$  меняется: до точки нулевого заряда поверхностная плотность заряда имеет положительное значение, после точки нулевого заряда – отрицательное. Полученные данные, приведенные на рисунке 65, хорошо коррелируют с данными по изменению величины поверхностной плотности заряда диатомита в зависимости от начального  $pH$  раствора, приведенными в работе [19] ( $r=0,850\pm 0,020$ ,  $p<0,001$ ,  $N=64$ ).

На основании полученных данных, было выдвинуто предположение, что при низких значениях  $pH$ , когда заряд поверхности диатомита положителен, адсорбция анионов органических соединений из растворов будет максимальна, а при изменении  $pH$  выше значения точки нулевого заряда будет увеличиваться адсорбция катионов органических соединений из

растворов, так как поверхность диатомита будет заряжена отрицательно. Это согласуется с выводами, сделанными в работах [19, 21, 155, 156, 327, 331-334].

Было исследовано изменение величины адсорбции анионов органических соединений в зависимости от pH раствора. pH раствора устанавливали буферами. Было отмечено небольшое (менее 1,5%) изменение pH буферных растворов после добавления их к диатомиту, коррелирующее с изменениями pH, приведенными в работе [41] ( $r=0,840\pm 0,190$ ,  $p<0,001$ ,  $N=16$ ).

В качестве анионных органических соединений использовали ксантеновый краситель эозин Н и синтетический органический краситель из группы азокрасителей метиловый оранжевый. Авторы работы [335] отмечают отсутствие адсорбции органического анионного соединения – эозина Н из водного раствора на трепеле. В работе [336] сообщается о величине адсорбции эозина Н из водного раствора на диатомите при pH ~ 7,00 (7,67 мг/г диатомита). В работе [337] авторами было установлено, что опока не сорбирует эозин Н, однако после покрытия ее поверхности монослоем молекул ПГМГ-НСI – соединения, являющегося продуктом поликонденсации полигексаметиленгуанидина гидрохлорида с эпихлоргидрином (при значении равновесной величины адсорбции  $a=13,00$  мг/г), создающих положительный заряд поверхности сорбента, величина адсорбции красителя возрастает до 3,50 мг/г. Была изучена адсорбция эозина Н на диатомите. Эозин Н (2,4,5,7-тетрабромфлуоресцеина динатриевая соль) представляет собой ксантеновый краситель (рисунок 66).

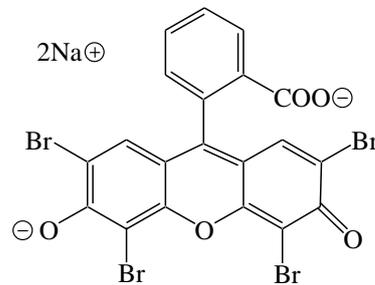
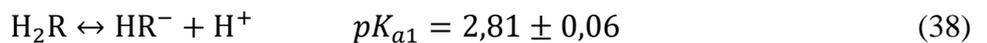


Рисунок 66 – Структурная формула эозина Н

Эозин (2,4,5,7-тетрабромфлуоресцеин) – галогенпроизводное флуоресцеина, слабая органическая кислота со следующими значениями  $pK_a$  [338]:



где R – 2-(2,4,5,7-тетрабром-6-оксидо-3-оксо-3H-ксантол-9-ил) бензоат (анион 2,4,5,7-тетрабромфлуоресцеина).

Данные о его адсорбции на гранулированном хитозане [339] и на растительном сырье [340] позволяют сделать вывод о том, что величина адсорбции эозина Н зависит от pH водного раствора: максимум значения величины адсорбции приходится на pH 4,00 (для хитозана) [339] и pH 3,00 (для растительного сырья) [340].

Изотерма адсорбции эозина Н из раствора на порошке диатомита при нейтральном значении рН при 20 °С приведена на рисунке 67.

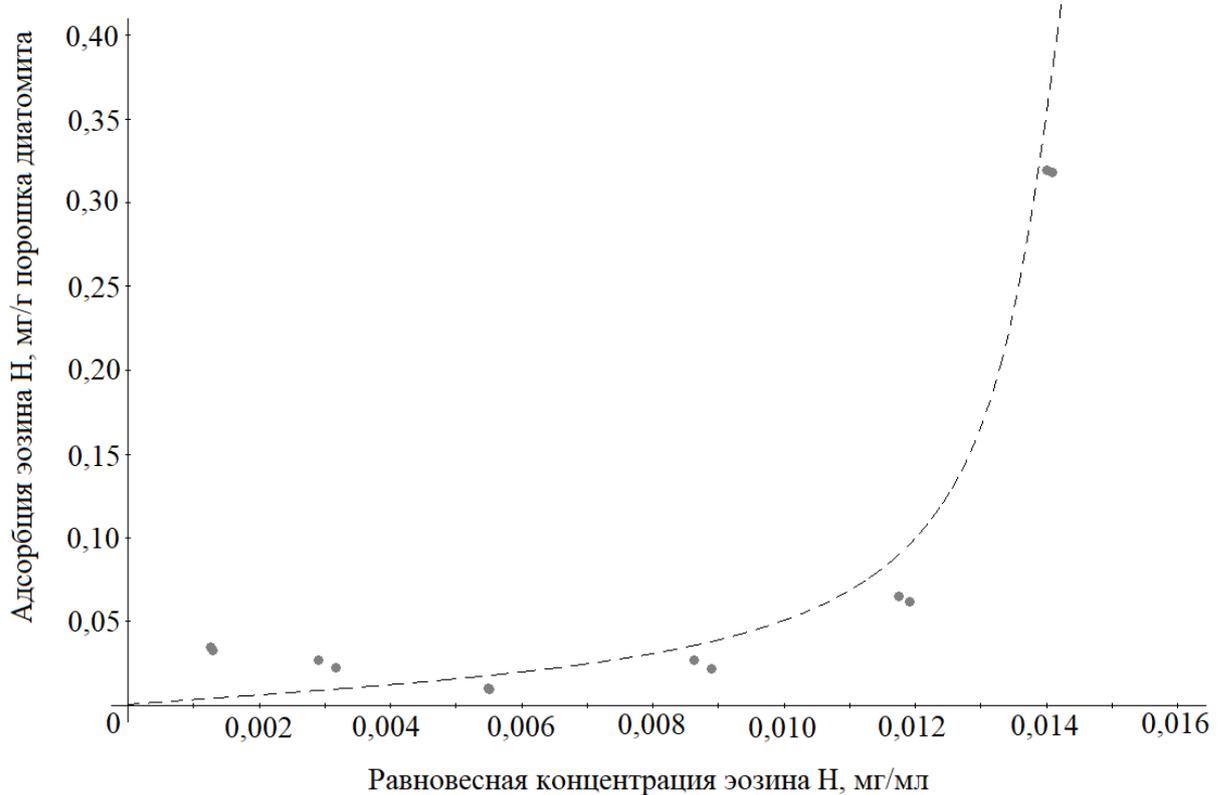


Рисунок 67 – Изотерма адсорбции эозина Н на порошке диатомита при 20 °С (рН нейтральный)

По классификации Брунауэра изотерма на рисунке 67 может быть отнесена к III типу.

Это означает, что адсорбция происходит на редких активных центрах адсорбции.

Было обнаружено, что при увеличении рН раствора величина адсорбции эозина Н на диатомите снижается (рисунок 68).

Зависимость адсорбции эозина Н из раствора  $a_mЭН$  на поверхности диатомита от рН раствора описывается экспоненциальной функцией с  $R^2=0,830$  ( $pH \in [2;14]$ ):

$$a_mЭН = 32 \times e^{-0,45pH} \quad (40)$$

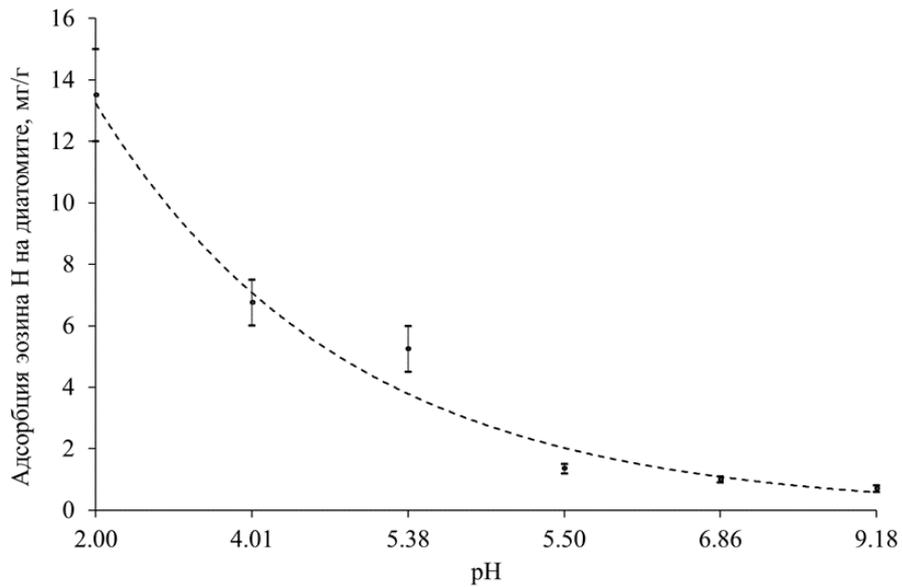


Рисунок 68 — Изменение величины адсорбции эозина Н из водных растворов с концентрацией 3 г/л на диатомите от pH раствора

Как можно заметить на рисунке 68, при pH раствора 2,00 наибольшее значение величины адсорбции эозина Н ( $13,50 \pm 1,50$  мг/г) на диатомите достигается в отсутствие конкуренции с гидроксид-ионами и ацетат-анионами буферного раствора ( $pK_a$  уксусной кислоты  $4,76 > pK_a$  эозина Н) за счет электростатического взаимодействия аниона 2,4,5,7-тетрабромфлуоресцеина с положительно заряженной кислотно-модифицированной поверхностью кремнезема диатомита. Это согласуется с данными авторов работ [152, 155], в которых было показано, что максимальная величина адсорбции для анионных красителей из водного раствора на диатомите может быть достигнута при pH 2,00. При более высоких значениях pH величина адсорбции эозина Н вероятно снижается вследствие высокой конкуренции с гидроксид-анионами и отрицательного заряда поверхности диатомита (поверхностная плотность заряда диатомита Инзенского месторождения, как можно заметить на рисунке 65, при pH 13,00 составляет  $-0,110$  Кл/м<sup>2</sup>). Полученные экспериментальные данные позволяют сделать вывод, что электростатические взаимодействия вносят существенный вклад в адсорбцию анионов органических соединений из водных растворов.

Величина адсорбции эозина Н максимальна при небольших значениях pH, когда заряд поверхности диатомита положителен. Можно также предположить, что та часть адсорбции анионов органических соединений из водных растворов на диатомите, которая происходит за счет электростатических взаимодействий, протекает в две стадии: сначала происходит кислотное модифицирование поверхности диатомита за счет протонов, адсорбируемых из растворов с низким значением pH, затем к модифицированной поверхности притягиваются анионы органических соединений. На основании данных об изменении поверхностной плотности заряда диатомита от начального pH раствора, приведенных на рисунке 65, и данных об изменении

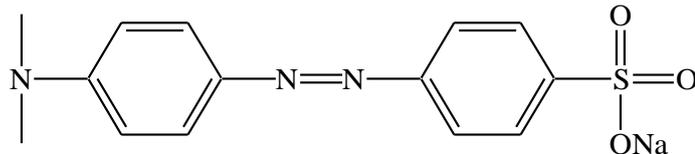
величины адсорбции эозина Н из водных растворов на диатомите от рН раствора, приведенных на рисунке 68, была рассмотрена зависимость величины адсорбции эозина Н на диатомите от поверхностной плотности заряда диатомита. Данные приведены в таблице 45.

Таблица 45 – Зависимость адсорбции эозина Н от поверхностной плотности заряда диатомита

рН раствора	Поверхностная плотность заряда диатомита, Кл/м <sup>2</sup>	Адсорбция эозина Н на диатомите $a_mЭН$ , мг/г (концентрация эозина Н – 3 г/л, 20 °С)					
		$\bar{x}$	$\pm\Delta$	s	Лимиты		N
					min	max	
2,00	$6,50 \times 10^{-2}$	13,50	1,50	2,12	12,00	15,00	2
4,01	$2,75 \times 10^{-4}$	6,75	0,75	1,06	6,00	7,50	2
5,38	$4,99 \times 10^{-6}$	5,25	0,75	1,06	4,50	6,00	2
5,50	$-1,47 \times 10^{-9}$	1,35	0,15	0,21	1,20	1,50	2
6,86	$-2,22 \times 10^{-7}$	1,00	0,10	0,14	0,90	1,10	2
9,18	$-6,93 \times 10^{-5}$	0,70	0,10	0,14	0,60	0,80	2

Анализ данных, приведенных в таблице 45, показывает, что с уменьшением поверхностной плотности заряда диатомита адсорбция эозина Н на поверхности диатомита снижается ( $r=0,866\pm 0,003$ ,  $p<0,001$ ,  $N=18$ ). Из расчетов на основании данных таблицы 45 можно сделать вывод, что для адсорбции на поверхности диатомита 1 ммоль эозина Н требуется 5,61-7,02 ммоль Н<sup>+</sup>.

Метиловый оранжевый – синтетический органический краситель из группы азокрасителей, 4-[4-диметиламино) фенилазо]бензолсульфоновой кислоты натриевая соль ( $pK_a=3,36$  [341]):



Метиловый оранжевый растворим в воде во всем диапазоне рН, поэтому исследование величины адсорбции метилового оранжевого из раствора на поверхности диатомита вели в диапазоне 1,65-9,18. Данные по адсорбции метилового оранжевого из раствора на поверхности диатомита приведены в таблице 46.

Анализ данных, приведенных в таблице 46, как и в случае с адсорбцией эозина Н из раствора, показывает, что с увеличением значения рН раствора происходит снижение величины адсорбции метилового оранжевого на поверхности диатомита. Зависимость адсорбции метилового оранжевого из раствора на поверхности диатомита  $a_mМО$  от рН буферного раствора описывается экспоненциальной функцией с  $R^2=0,934$  ( $a_mМО \in [1;14]$ ):

$$a_mМО = 13,6 \times e^{-0,34pH} \quad (41)$$

Таблица 46 – Величина адсорбции метилового оранжевого из раствора на поверхности диатомита при различных значениях рН растворов, установленных буфером

рН буферного раствора	Адсорбция метилового оранжевого $a_mMO$ , мг /г диатомита (концентрация метилового оранжевого – 3 г/л, 20 °С)					
	$\bar{x}$	$\pm\Delta$	s	Лимиты		N
				min	max	
1,65	5,90	0,08	0,1	5,9	6,0	2
4,01	5,30	0,15	0,2	5,1	5,4	2
6,86	1,30	0,08	0,1	1,2	1,4	2
9,18	0,50	0,04	0,1	0,5	0,6	2

Таким образом, предположение о том, что при низких значениях рН, когда заряд поверхности диатомита положителен, адсорбция анионов органических соединений из растворов будет максимальна, подтверждается полученными экспериментальными данными. По данным о поверхностной плотности заряда диатомита и таблицы 46, для адсорбции на поверхности диатомита 1 ммоль метилового оранжевого необходимо 0,033-0,031 ммоль  $H^+$ .

В работе [19] отмечено, что наиболее вероятный механизм адсорбции из растворов на поверхности диатомита в диапазоне рН 1-5 – протонирование поверхностных функциональных групп.

Ранее было показано, что глинистая фракция диатомита определяет его адсорбционные способности по отношению к катионным полярным органическим соединениям.

Между тем, в обзоре, посвященном чувствительности кислотно-основных свойств глин к способам получения и измерения [317], отмечено, что по данным многочисленных исследований,  $\zeta$ -потенциал поверхности монтмориллонитов и других глин с трехслойным пакетом (2:1) отрицателен в широкой области рН от 2 до 12 (его величина колеблется от -30 до -50 мВ).

Авторами обзора указано также, что это не зависит от ионной силы раствора и что изоэлектрической точки у глин не наблюдается, что отмечено авторами работ [342-347].

Растворение кремнезема в диапазоне рН раствора 1-5 незначительно [244], поэтому растворимые формы кремнезема, обладающие амфотерными свойствами, не могут оказывать существенного влияния на связывание протонов из раствора.

Таким образом, можно предположить, что определяющую роль при адсорбции анионов органических соединений из раствора на поверхности диатомита в диапазоне рН 1-5 играет кремнезем диатомита.

Относительно невысокое значение величины адсорбции анионов органических соединений из растворов на поверхности диатомита может быть связана с присутствием глинистых минералов в диатомите. Как уже было отмечено, поверхностная плотность заряда глин отрицательна в диапазоне рН 2-12 [317], поэтому глинистая фракция диатомита может препятствовать адсорбции анионов органических соединений на кислотно-активированной

поверхности кремнезёма диатомита. Вероятно, адсорбция анионов органических соединений из растворов происходит в две стадии: сначала происходит протонирование поверхности за счет протонов из растворов с рН 1-5, затем к положительно заряженной поверхности притягиваются анионы органических соединений. Для подтверждения этого предположения была рассмотрена зависимость между изменением поверхностной плотности заряда диатомита от рН растворов и адсорбцией из раствора анионов органических соединений на поверхности диатомита при тех же значениях рН.

Было обнаружено, что с понижением поверхностной плотности заряда диатомита адсорбция анионов органических соединений на поверхности диатомита снижается (для эозина Н:  $r=0,990\pm 0,030$ ,  $p<0,001$ ,  $N=9$ , для метилового оранжевого:  $r=0,650\pm 0,030$ ,  $0,02<p<0,05$ ,  $N=12$ ). Это позволяет сделать вывод, что в результате кислотного активирования поверхности диатомита увеличивается положительный заряд поверхности диатомита, а, следовательно, и величина адсорбции анионов органических соединений.

Для оценки степени участия поверхности диатомита в адсорбции анионов органических соединений в кислой среде (при  $pH<5$ ) необходимо было выбрать органическое соединение, содержащее одновременно протон и органический анион.

В качестве такого соединения была выбрана уксусная кислота. Была исследована адсорбция растворов уксусной кислоты различных концентраций на поверхности диатомита.

На рисунке 69 приведена изотерма адсорбции уксусной кислоты на диатомите при 20 °С.

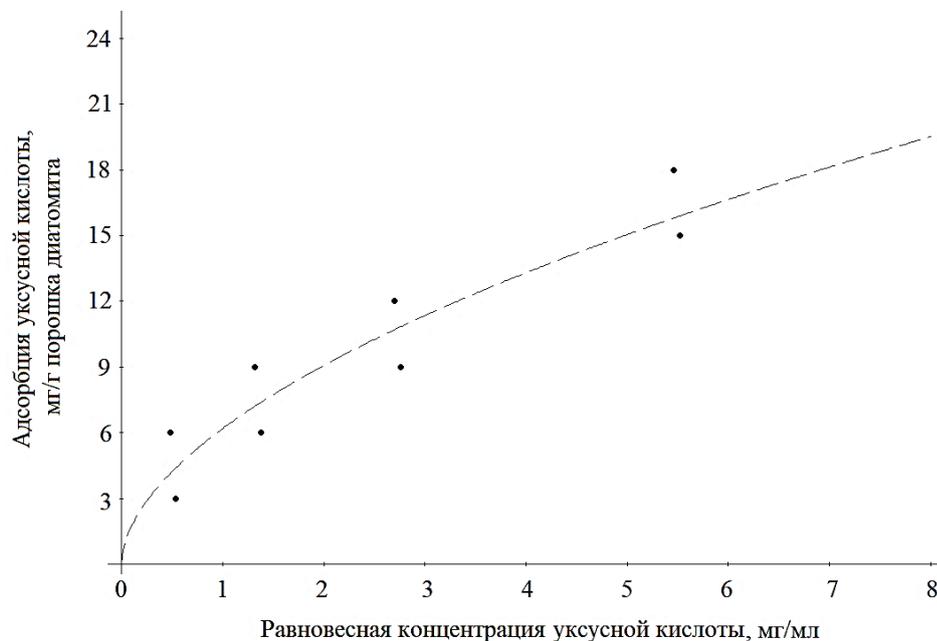


Рисунок 69 – Изотерма адсорбции уксусной кислоты на порошке диатомита при 20 °С

Предельная (максимальная) адсорбция соответствует полному насыщению поверхностного слоя [230]. Для нахождения величины адсорбции уксусной кислоты на

диатомите при 20 °С была построена зависимость величины адсорбции от равновесной концентрации в координатах  $1/C_{\text{равн}}-1/a$  по методике, приведенной в работе [230] (рисунок 70).

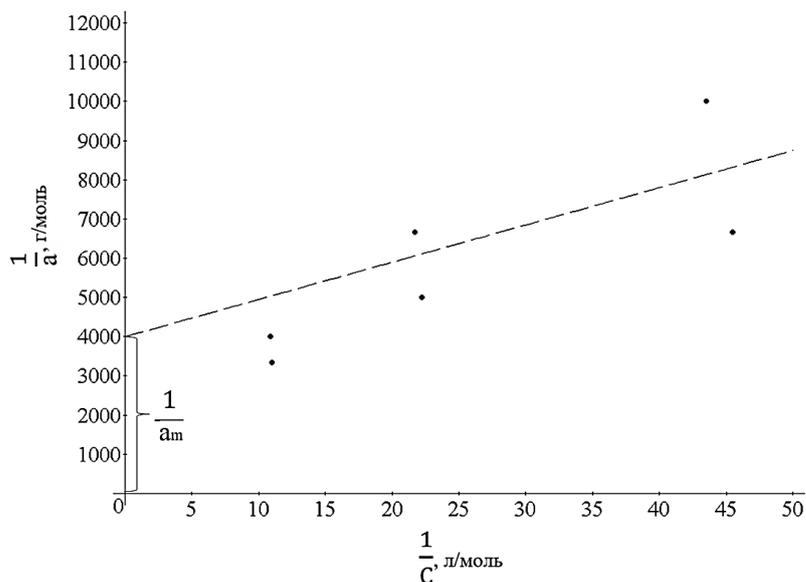


Рисунок 70 – График для определения величины  $a_m$

По данным, приведенным на рисунке 70, было рассчитано, что адсорбция уксусной кислоты на диатомите равна 0,000252 моль/г диатомита, или 15,1 мг уксусной кислоты/г диатомита. Это соответствует  $6,49 \cdot 10^{-5}$  ммоль/м<sup>2</sup> Н<sup>+</sup>, при этом рН раствора уксусной кислоты меняется от 2,966 до 2,983.

Однако, при таком начальном значении рН (2,966) поверхность диатомита способна адсорбировать  $1,69 \cdot 10^{-4}$  ммоль/м<sup>2</sup> Н<sup>+</sup> (по данным работы [41]), что в 2,56 раз больше значения адсорбции Н<sup>+</sup> уксусной кислоты.

Достаточно низкая величина адсорбции анионов органических соединений (на примере эозина Н и метилового оранжевого) на поверхности диатомита может быть обусловлена использованием буферных растворов для получения определенного значения рН. Вероятно, буферные растворы не способствуют протонированию поверхности диатомита, а, значит, и адсорбции анионов органических соединений.

Нами было выдвинуто предположение, что для кислотного активирования поверхности кремнезема диатомита и для увеличения величины адсорбции анионов органических соединений целесообразнее использовать растворы сильных кислот.

Адсорбцию анионов органических соединений на кислотно-активированной поверхности диатомита исследовали, используя анионный синтетический органический краситель из группы азокрасителей – метиловый оранжевый.

Было найдено, что при увеличении рН водных растворов, установленных буферами, адсорбция метилового оранжевого на поверхности диатомита уменьшается ( $r = -0,960 \pm 0,008$ ,  $p < 0,001$ ,  $N = 8$ ), при этом величина адсорбции незначительна. В данном случае, незначительное

значение величины адсорбции анионного органического соединения может объясняться снижением положительного заряда поверхности кремнезема диатомита из-за наличия в диатомите глинистой фракции, поверхность которой заряжена отрицательно в диапазоне рН от 2 до 12, как это отмечают авторы обзора [317].

Было установлено, что адсорбция метилового оранжевого на диатомите в растворах сильных кислот, так же, как и адсорбция метилового оранжевого в буферных растворах, уменьшается при повышении рН раствора ( $r=-0,980\pm 0,004$ ,  $p<0,001$ ,  $N=8$ ). Было найдено, что значения величины адсорбции метилового оранжевого в растворах, где водородный показатель установлен сильной кислотой, даже немного ниже соответствующих значений величины адсорбции метилового оранжевого в растворах, где рН установлен буферами, хотя и коррелируют с ними ( $r=0,996\pm 0,003$ ,  $p<0,001$ ,  $N=40$ ).

Неожиданно более низкое значение величины адсорбции метилового оранжевого в растворах, рН которых устанавливается сильной кислотой, может объясняться конкуренцией возникающих при диссоциации в растворе анионов сильной кислоты с органическими анионами на положительно заряженной поверхности диатомита, что согласуется с данными, полученными в работе [348]. Из-за адсорбции анионов сильной кислоты положительный заряд кислотно-активированной поверхности кремнезема диатомита снижается, вследствие чего вероятно происходит уменьшение величины адсорбции на нем анионных органических соединений из раствора. В отличие от адсорбции анионов органических соединений, адсорбция на диатомите катионов органических соединений достаточно хорошо изучена [73, 153, 155, 190].

Изотерма адсорбции метиленового синего из водных растворов на порошке диатомита при 20 °С приведена на рисунке 71.

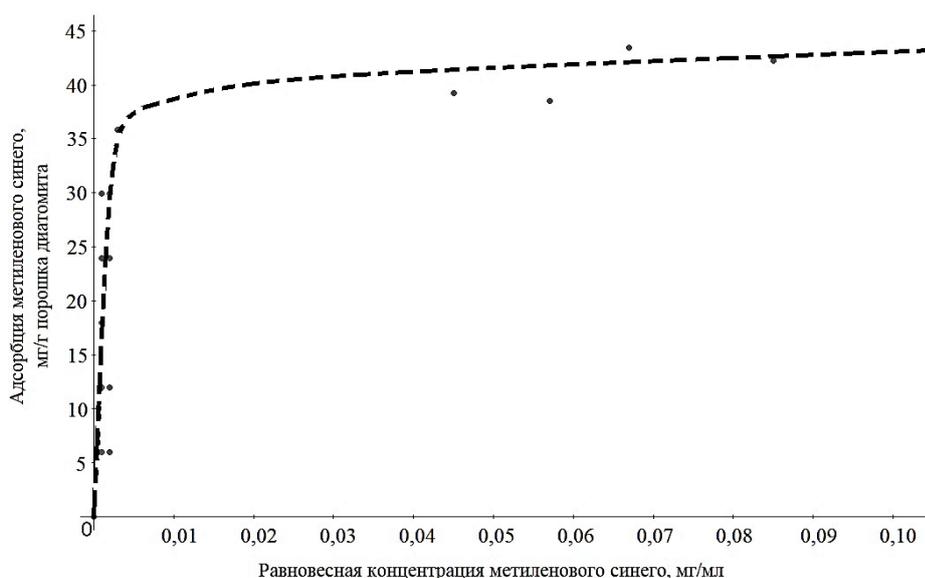


Рисунок 71 – Изотерма адсорбции метиленового синего из водных растворов на порошке диатомита при 20 °С (при нейтральном рН)

Приведенная на рисунке 71 изотерма адсорбции метиленового синего из водных растворов на порошке диатомита при 20 °С показывает, что при небольших концентрациях метиленового синего на начальном участке изотермы происходит резкий подъем кривой (величина адсорбции прямо пропорциональна концентрации метиленового синего), происходит взаимодействие растворенного вещества с поверхностью диатомита. С ростом концентрации метиленового синего в растворе увеличивается величина его адсорбции диатомитом. С дальнейшим увеличением концентрации метиленового синего в растворе кривая выходит на насыщение.

Такая изотерма может быть описана моделью Ленгмюра.

Модель Ленгмюра основана на том, что на поверхности сорбента образуется мономолекулярный слой адсорбата, а все активные центры обладают равной энергией и энтальпией [349].

Принято считать, что показателем хемосорбции является образование мономолекулярного слоя (и, соответственно, описание изотермы хемосорбции с помощью модели мономолекулярной адсорбции Ленгмюра) [25, 30, 350].

При этом, как отмечают авторы работ [25, 30, 350], модель Ленгмюра требует специального уточнения. Это зависит, по мнению автора работы [350], от неоднородности поверхности, взаимодействия между хемосорбированными частицами (латеральное взаимодействие) (которое не учитывается моделью мономолекулярной адсорбции Ленгмюра), а также тем, что при хемосорбции возможно наличие двух смежных центров адсорбции или диссоциация адсорбирующихся частиц.

Применение гидрофильных адсорбентов с высокой концентрацией поверхностных функциональных групп, образующих с водой водородные связи, возможно лишь в тех случаях, когда многоатомные органические молекулы сами обладают функциональными группами, образующими водородные или ион-ионные связи с поверхностью адсорбента [36].

Уравнение изотермы Ленгмюра имеет вид [349]:

$$a = \frac{a_m \times K_L \times C_{\text{равн}}}{1 + K_L \times C_{\text{равн}}} \quad (42)$$

Линейная форма уравнения Ленгмюра для адсорбции из жидких сред имеет вид [351]:

$$\frac{C_{\text{равн}}}{a} = \frac{1}{K_L \times a_m} + \frac{C_{\text{равн}}}{a_m} \quad (43)$$

где  $K_L$  и  $a_m$  – константы уравнения Ленгмюра.

Константы модели Ленгмюра для изотермы адсорбции метиленового синего из водных растворов на порошке диатомита при 20 °С были определены из графика зависимости  $C_{\text{равн}}/a$  от  $C_{\text{равн}}$  (рисунок 72).

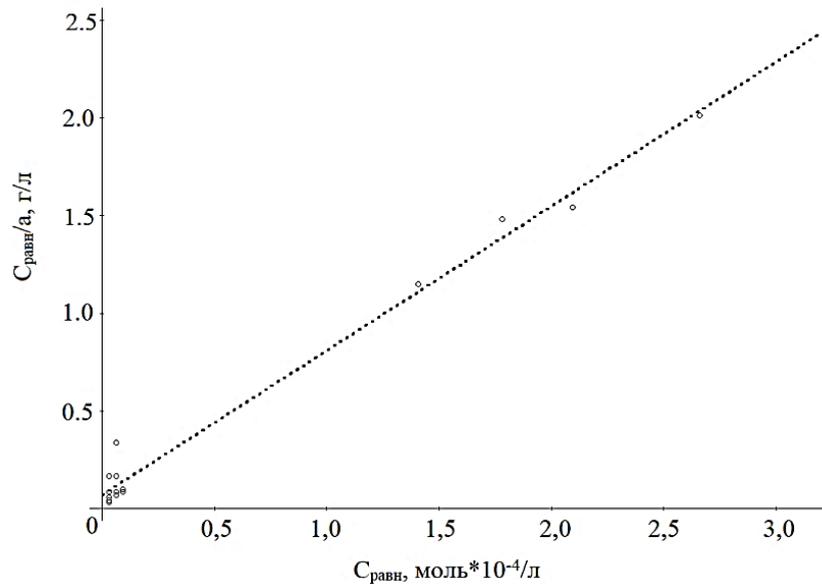


Рисунок 72 – Изотерма адсорбции метиленового синего из водных растворов на порошке диатомита при 20 °С в координатах линейного уравнения Ленгмюра

Исходя из полученных данных, приведенных на рисунке 72,  $a_m=43,24\pm 0,21$  мг/г;  $K_L=0,33\pm 0,04$  мл/мг при коэффициенте регрессии  $R^2=0,987\pm 0,003$ .

Было исследовано изменение величины адсорбции катионов органических соединений от рН буферных растворов на примере метиленового синего.

В таблице 47 приведены данные о величине адсорбции метиленового синего из раствора с концентрацией 3 г/л на поверхности диатомита при различных значениях рН.

Таблица 47 – Адсорбция метиленового синего из раствора на поверхности диатомита при различных значениях рН растворов, установленных буфером

рН буферного раствора	Адсорбция метиленового синего $a_{mMC}$ , мг/г диатомита (концентрация МС – 3 г/л, 20 °С)					
	$\bar{x}$	$\pm\Delta$	s	Лимиты		N
				min	max	
1,65	31,0	3,3	4,6	27,0	36,0	3
4,01	33,9	1,7	2,0	31,5	36,0	4
6,86	39,4	1,3	1,9	37,5	42,0	4
9,18	49,0	3,3	4,6	45,0	54,0	3

Анализ данных, приведенных в таблице 47, показывает, что с увеличением значения рН раствора происходит увеличение величины адсорбции метиленового синего из раствора на поверхности диатомита ( $r=0,952\pm 0,041$ ,  $p<0,001$ ,  $N=12$ ). Экспериментальные значения адсорбции при нейтральных значениях рН (37,5-42,0 мг/г) приближаются к теоретическим значениям адсорбции метиленового синего на порошке диатомита, рассчитанным по уравнению Ленгмюра ( $a_{mMC}=43,24\pm 0,21$  мг/г). Рассчитанное количество слоев метиленового синего для данного

значения рН – 1,02 (мономолекулярный слой), что подтверждает применимость модель Ленгмюра.

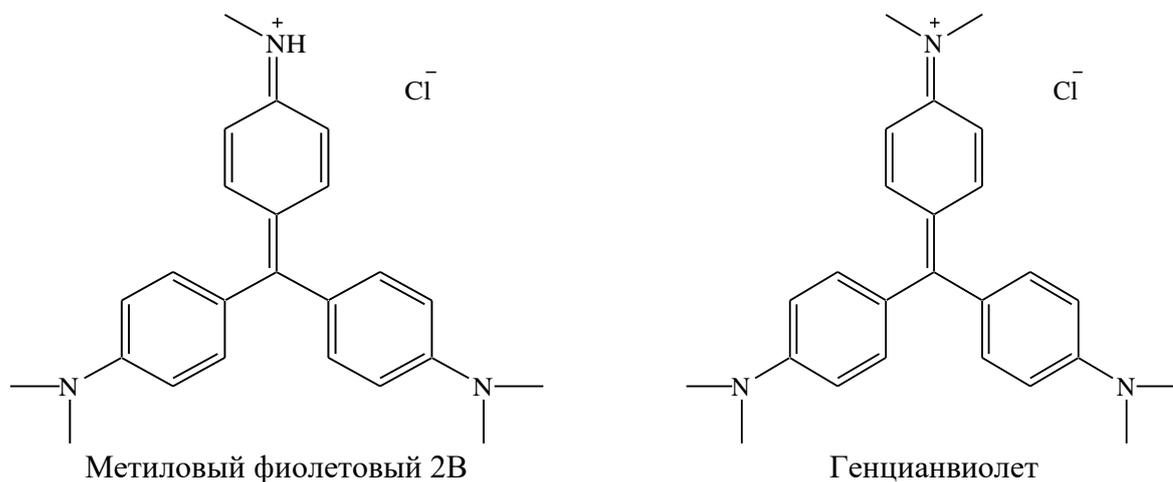
Зависимость величины адсорбции метиленового синего из раствора на поверхности диатомита  $a_mMC$  от рН буферного раствора описывается степенной функцией с  $s=4,11$ ,  $R^2=0,690$  ( $a_mMC \in [1;14]$ ):

$$a_mMC=25,8 \times pH^{0,24} \quad (44)$$

Степенной характер функции (44) указывает на то, что при повышении рН количество адсорбционных центров, способных адсорбировать органический краситель катионного типа, непрерывно увеличивается. По данным таблицы 47 и поверхностной плотности заряда диатомита, для адсорбции на поверхности диатомита 1 ммоль метиленового синего необходимо 0,0008-0,0009 ммоль ОН<sup>-</sup>. Предлагаемый в работах [19, 153, 155] очевидный механизм адсорбции метиленового синего в щелочной среде как химическое взаимодействие катиона органических соединений с гидроксильными группами кремнезема на поверхности диатомита не подтверждается полученными данными. Адсорбция положительно заряженных органических ионов на опал-кристобалитовых породах зависит от содержания в них глинистых минералов ( $r=0,822 \pm 0,041$ ;  $p < 0,001$ ;  $N=20$ ) и оксидов щелочных и щелочноземельных металлов ( $r=0,642 \pm 0,010$ ,  $p < 0,001$ ,  $N=20$ ). Глинистые минералы, по мнению авторов работы [352], являются особенно активными коллоидами.

Было исследовано изменение величины адсорбции диатомитом катионных органических соединений – метилового фиолетового 2В и генцианвиолета, от рН раствора.

Метилловый фиолетовый – общее название группы веществ органических красителей – метильных производных фуксина. Они представляют собой окрашенные кристаллы хлоридов органических катионов, хорошо растворимые в воде. В разбавленных растворах эти вещества полностью диссоциируют на ионы. Варианты данных соединений различаются числом метильных групп в катионе, наиболее известные из них – метиловый фиолетовый 2В и метиловый фиолетовый 10В (генцианвиолет) [353]:



В таблице 48 приведены данные об адсорбции метилового фиолетового 2В из раствора с концентрацией 3 г/л на поверхности диатомита при различных значениях рН при 20 °С.

Таблица 48 – Адсорбция метилового фиолетового 2В из раствора на поверхности диатомита при различных значениях рН раствора

рН раствора	Адсорбция метилового фиолетового 2В $a_m M\Phi$ , мг/г диатомита (концентрация метилового фиолетового – 3 г/л, 20 °С)					
	$\bar{x}$	$\pm\Delta$	s	Лимиты		N
				min	max	
1,0	28,5	1,5	2,1	27,0	30,0	2
2,0	49,5	1,5	2,1	48,0	51,0	2
3,0	52,5	1,5	2,1	51,0	54,0	2
4,0	46,5	1,5	2,1	45,0	48,0	2
5,0	43,5	1,5	2,1	42,0	45,0	2
6,0	46,5	1,5	2,1	45,0	48,0	2
7,0	45,0	3,0	4,2	42,0	48,0	2
8,0	58,5	1,5	2,1	57,0	60,0	2
9,0	64,5	1,5	2,1	63,0	66,0	2
10,0	64,5	1,5	2,1	63,0	66,0	2
11,0	64,5	1,5	2,1	63,0	66,0	2
12,0	79,5	1,5	2,1	78,0	81,0	2
13,0	73,5	1,5	2,1	72,0	75,0	2
14,0	261,0	9,0	12,7	252,0	270,0	2

Анализ данных, приведенных в таблице 48, показывает, что с увеличением значения рН раствора происходит увеличение величины адсорбции метилового фиолетового 2В из раствора на поверхности диатомита ( $r=0,814\pm 0,010$ ,  $p<0,001$ ,  $N=42$ ). По данным о поверхностной плотности заряда диатомита и таблицы 48, для адсорбции на поверхности диатомита 1 ммоль метилового фиолетового необходимо 9,36-9,74 ммоль  $\text{OH}^-$ .

Генцианвиолет – это катионный трифенилметановый краситель, имеющий большое значение в красильной промышленности. Генцианвиолет, попадая в воду, оказывает мутагенное действие на животных [354, 355].

Следует учитывать, что в сильноокислых растворах генцианвиолет проявляет свойства основания, которое поглощает протоны [356], поэтому величина адсорбции генцианвиолета в сильноокислых растворах не должна быть высокой. Затем генцианвиолет теряет протоны и становится более положительным, в результате чего с повышением рН раствора величина адсорбции генцианвиолета на диатомите должна возрастать.

В сильнощелочных растворах происходит реакция присоединения гидроксида к центральному атому углерода в молекуле генцианвиолета с образованием трифенилкарбинола, нерастворимого в воде, в связи с чем величина адсорбции генцианвиолета в сильнощелочных растворах должна быть минимальной [357].

На рисунке 73 приведена схема, описывающая превращения генцианвиолета в средах с разным значением рН.

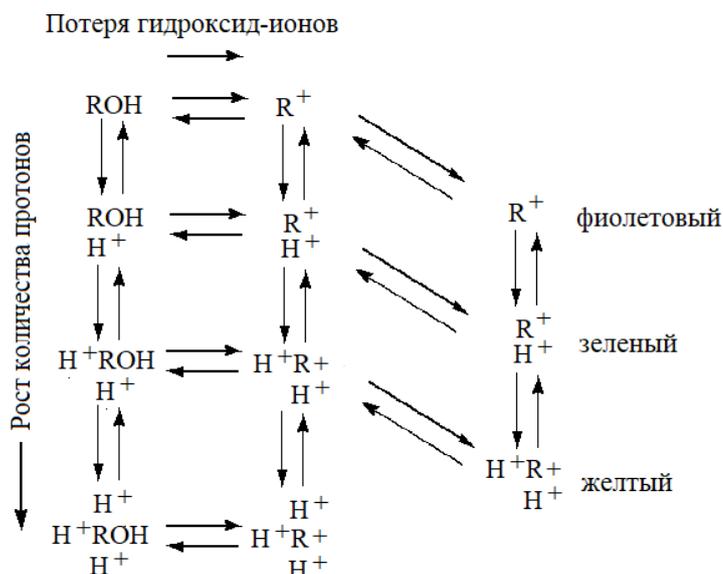


Рисунок 73 – Превращения генцианвиолета в средах с различным рН (по [356])

В таблице 49 приведены данные об адсорбции генцианвиолета из раствора с концентрацией 3 г/л на поверхности диатомита при различных значениях рН при 20 °С.

Таблица 49 – Адсорбция генцианвиолета из раствора на поверхности диатомита при различных значениях рН раствора

рН раствора	Адсорбция генцианвиолета $a_m$ ГЦ, мг/г диатомита (концентрация генцианвиолета – 3 г/л, 20 °С)					
	$\bar{x}$	$\pm\Delta$	s	Лимиты		N
				min	max	
1,0	16,5	1,5	2,1	15,0	18,0	2
2,0	28,5	1,5	2,1	27,0	30,0	2
3,0	43,5	1,5	2,1	42,0	45,0	2
4,0	43,5	1,5	2,1	42,0	45,0	2
5,0	43,5	1,5	2,1	42,0	45,0	2
6,0	46,5	1,5	2,1	45,0	48,0	2
7,0	55,5	1,5	2,1	54,0	57,0	2
8,0	55,5	1,5	2,1	54,0	57,0	2
9,0	55,5	1,5	2,1	54,0	57,0	2
10,0	55,5	1,5	2,1	54,0	57,0	2
11,0	67,5	1,5	2,1	66,0	69,0	2
12,0	37,5	1,5	2,1	36,0	39,0	2
13,0	34,5	1,5	2,1	33,0	36,0	2
14,0	28,5	1,5	2,1	27,0	30,0	2

Анализ данных, приведенных в таблице 49, показывает, что, как и предполагалось, величина адсорбции генцианвиолета на диатомите снижена в сильноокислых и сильнощелочных растворах, но общая тенденция повышения величины адсорбции катионного органического красителя при повышении значения рН раствора соблюдается. По данным о поверхностной

плотности заряда диатомита и таблицы 49, для адсорбции на поверхности диатомита 1 ммолья генцианвиолета необходимо 20-22 ммолья ОН<sup>-</sup>.

Таким образом, предположение о том, что при высоких значениях рН раствора, когда заряд поверхности диатомита отрицателен, адсорбция катионов органических соединений из растворов будет максимальна, подтверждается полученными экспериментальными и расчетными данными.

#### Выводы по главе 4

1. Физическая и химическая адсорбция на диатомите происходит, главным образом, за счет реакционноспособных гидроксильных групп различной природы.
2. Найдено, что гидроксильные группы и молекулы воды в нативном диатомите представлены в виде свободных молекул воды, в виде молекул воды, удерживаемых силами адсорбции в порах, молекул воды, связанных с поверхностью диатомита водородными связями, в виде внутрислоевых и поверхностных гидроксильных групп, связанных водородными связями (вицинальных гидроксильных групп), а также гидроксильных групп, изолированных друг от друга (терминальных гидроксильных групп).
3. Установлено, что в диатомите преобладает химически связанная вода (~50 % от всего количества воды). Остальные 50 % приходятся на свободную и физически связанную воду, что говорит о высокой гидратированности поверхности диатомита и о его гидрофильности.
4. При термообработке диатомита вода удаляется из диатомита постепенно, при этом происходит равномерное одновременное удаление молекул воды и гидроксильных групп всех типов. Даже после термообработки при 1000 °С диатомит не становится гидрофобным, так как содержит молекулы воды и гидроксильные группы.
5. Обнаружено, что при повышении температуры термообработки от 100 до 1000 °С одновременно с уменьшением количества молекул воды и реакционноспособных гидроксильных групп в диатомите происходит снижение адсорбции веществ с полярными группами, склонных к адсорбции на гидрофильных поверхностях.
6. Установлено влияние реакционноспособных гидроксильных групп на адсорбционные свойства 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. 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 уменьшается ( $r=-0,920\pm 0,001$ ;  $p<0,001$ ,  $N=20$ ), 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 прокаливания 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 прокаливания 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 поверхности диатомита (до 1000 °С), но не на силоксановой (от 1000 до 1400 °С).
7. 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 корреляция между содержанием глинозема и величиной адсорбции метиленового синего на поверхности исследуемых сорбентов подтверждает ранее найденные закономерности для опал-кристобалитовых пород: с увеличением содержания кремнезема в породе адсорбция метиленового синего на исследуемых образцах 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 пород повышается ( $r=0,872\pm 0,042$ ;  $p<0,001$ ;  $N=20$ ); с повышением содержания оксидов щелочных и щелочноземельных металлов в породе адсорбция метиленового синего на поверхности опал-кристобалитовых пород повышается ( $r=0,642\pm 0,010$ ,  $p<0,001$ ,  $N=20$ ).
  8. Исследованы электрические явления на поверхности диатомита и их влияние на адсорбционную способность породы. Обнаружено, что изоэлектрическая точка диатомита равна 1,78, что обусловлено присутствием аморфного кремнезема и глинистых минералов в диатомите. Отмечено, что точка нулевого заряда диатомита не совпадает с его изоэлектрической точкой и зависит от концентрации фонового электролита (от  $5,50\pm 0,42$  (1M KCl) до  $6,49\pm 0,06$  (H<sub>2</sub>O)).
  9. Установлено, что заряд поверхности диатомита при изменении начального значения pH 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 H:  $r=0,990\pm 0,030$ ,  $p<0,001$ ,  $N=9$ , для метилового оранжевого:  $r=0,650\pm 0,030$ ,  $0,02<p<0,05$ ,  $N=12$ ). В результате кислотной активации диатомита 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.

Глава 5. Исследование особенностей применения диатомита для адсорбционной очистки различных жидких сред и разработка проектов лабораторных регламентов получения адсорбентов из диатомита (результаты и обсуждение)

### 5.1 Введение

Как было показано в предыдущих главах, диатомит в равной степени может использоваться для адсорбционной очистки полярных и неполярных жидких сред как от катионных, так и от анионных органических соединений.

Для исследования особенностей применения диатомита при адсорбционной очистке полярных и неполярных жидких сред в качестве модельной полярной жидкой среды рассматривали воду, в качестве модельной неполярной жидкой среды рассматривали подсолнечное масло.

Нами были исследованы особенности применения диатомита для адсорбционной очистки полярных и неполярных жидких сред.

### 5.2 Особенности применения диатомита для адсорбционной очистки воды

При адсорбционной очистке сточных вод в общем случае процесс адсорбции складывается из трех стадий: перенос вещества из сточной воды к поверхности адсорбента (внешнедиффузионная область), перенос вещества внутрь частиц адсорбента (внутридиффузионная область), адсорбция. Скорость адсорбции велика, следовательно, лимитирующей стадией может быть внешняя либо внутренняя диффузия, либо обе вместе.

Во внешнедиффузионной области скорость очистки сточных вод определяется, в основном, скоростью жидкой среды, а во внутридиффузионной области – размером частиц адсорбента.

Несомненным преимуществом применения диатомита для тонкой очистки сточных вод от органических соединений является возможность восстановления адсорбционных свойств диатомита после термообработки при температуре до 550 °С. При более высокой температуре происходит спекание частиц диатомита, приводящее к уменьшению его адсорбционной способности. В то же время термообработки при температуре до 550 °С достаточно для выгорания большинства адсорбированных органических соединений из порошка адсорбента.

Диатомит после тонкой очистки сточных вод может быть регенерирован или утилизирован одним из способов, приведенных в работе [358] (термическим, химическим, экстракционным, фитореабилитационным (биологическим методом утилизации, основанном на способности растений экстрагировать, накапливать или разлагать органические и неорганические загрязняющие вещества) методами, методом электростатической ионизации в вакууме).

Нами был исследован способ термической регенерации порошка адсорбента на основе

диатомита для очистки воды. Определяли величину адсорбцию метиленового синего (концентрация раствора метиленового синего 3 г/л, 20 °С) на порошке диатомита. Порошок диатомита погружали на сутки в раствор метиленового синего с концентрацией 3 г/л, затем раствор сливали, а порошок диатомита с поглощенным метиленовым синим подвергали термообработке в течение 2 ч при 550 °С. Затем определяли величину адсорбцию метиленового синего (концентрация раствора метиленового синего 3 г/л, 20 °С) на регенерированном термообработкой порошке диатомита. Полученные данные об изменении адсорбционной способности порошка адсорбента на основе диатомита при термической регенерации приведены в таблице 50.

Таблица 50 – Изменение адсорбционной способности порошка адсорбента на основе диатомита при термической регенерации

Вид адсорбента	Адсорбция метиленового синего $a_{mMC}$ , мг /г адсорбента (3 г/л, 20 °С)					
	$\bar{x}$	$\pm\Delta$	s	Лимиты		N
				min	max	
Порошок адсорбента на основе диатомита до регенерации	42,75	0,75	1,06	42,00	43,50	2
Порошок адсорбента на основе диатомита после регенерации	25,50	1,50	2,12	24,00	27,00	2

Анализ данных, приведенных в таблице 50, показывает, что порошок диатомита может быть регенерирован термообработкой, при этом происходит снижение величины адсорбции метиленового синего (концентрация раствора метиленового синего 3 г/л, 20 °С) на порошке диатомита после регенерации в 1,7 раз.

Представляется перспективным проводить регенерацию порошка диатомита после адсорбции полярных органических соединений методом окислительной деструкции. Авторами работы [359] получены результаты по окислительной деструкции метиленового синего пероксидом водорода в присутствии железной стружки с одновременной подачей кислорода воздуха. Ими установлено, что происходит полное разрушение хромофорной группировки красителей с достижением степени очистки 99,9 %. Авторами работы [360] предложен способ деструкции органических соединений в их водных растворах, под действием плазменной струи, генерируемой импульсным источником питания, при атмосферном давлении в воздухе. Авторами работы [361] исследована деструкция органических красителей в водных растворах под действием диафрагменного разряда (степень очистки до 99,5 %).

Для использования диатомита в динамических процессах 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 диатомита, но, в то же время, должна увеличиваться его проницаемость за счет увеличения размера агрегатов (гранул). Сферическая форма гранулы улучшает сыпучесть и порционирование материала, облегчает его поверхностную обработку, обеспечивает более высокую плотность упаковки и стабильность гранулометрического состава продукта по высоте при засыпке в больших объемах [362]. В патенте [363] предложено накатывать тонкодисперсный диатомит слоем 200-400 мкм на стеклянные гранулы размером 400-1000 мкм, затем обжигать их при 700-1200 °С, достигая необходимой прочности, проницаемости слоя адсорбента и повышая возможность регенерации сорбента.

Необходимые прочность, плотность и сферическая форма гранул может быть достигнута за счет применения смесителя с большими сдвиговыми усилиями [361]. В таком смесителе гранулы образуются окатыванием, то есть путем формирования гранул в процессе их агрегации или послойного роста с последующим уплотнением структуры [364]. Гранулирование методом окатывания состоит в предварительном образовании агрегатов из равномерно смоченных частиц или в наслаивании сухих частиц на смоченные ядра – центры гранулообразования. Этот процесс обусловлен действием капиллярно-адсорбционных сил сцепления между частицами и последующим уплотнением структуры, вызванным силами взаимодействия между частицами в плотном динамическом слое. При гранулировании методом окатывания в процессе агрегации или наслаивания материала на твердые частицы порошкообразного материала твердофазные мостики (сращения между ними) возникают вследствие диффузии молекул или атомов в точке соприкосновения частиц. Для гранул, образованных под действием капиллярных сил, между отдельными частицами образуются жидкостные мостики, при этом действуют силы поверхностного натяжения. Внутри жидкостного мостика образуется пониженное капиллярное давление, обуславливающее силу сцепления между частицами [364]. Адсорбционные тонкие слои (толщиной менее 3 нм) обеспечивают молекулярную связь между частицами в местах их контакта. Активному проявлению действия этих сил может способствовать повышение давления в местах контакта. Силы притяжения между положительно и отрицательно заряженными частицами также участвуют в процессе агрегации и образования гранул [364].

В работе [365] разработана модель роста гранул: сначала на сухом ядре из частиц – центре гранулообразования, имеющем сферическую форму, формируется сплошная пленка жидкой фазы, затем рост гранулы происходит за счет наслаивания сухих тонких частиц на окруженное жидкой пленкой ядро; влага, заключенная между сухим ядром и слоем тонких частиц, будет распределяться за счет разности концентраций между ними.

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

Отмечено, что грануляция 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 [366].

Автор работы [367] отмечает, что смеситель Eirich позволяет контролировать большое количество переменных процесса. Он имеет уникальную конструкцию (рисунок 74а), в которой рабочее колесо расположено эксцентрично по отношению к центру вращающегося наклонного резервуара и может вращаться в обоих направлениях, по часовой стрелке и против часовой стрелки. Вращающийся наклонный резервуар (1) с эксцентрично расположенным смесительным инструментом (2) обеспечивает оптимальные результаты смешивания за короткое время. Неподвижный скребок стенки (3) очищает стенку резервуара и способствует движению смешиваемого материала.

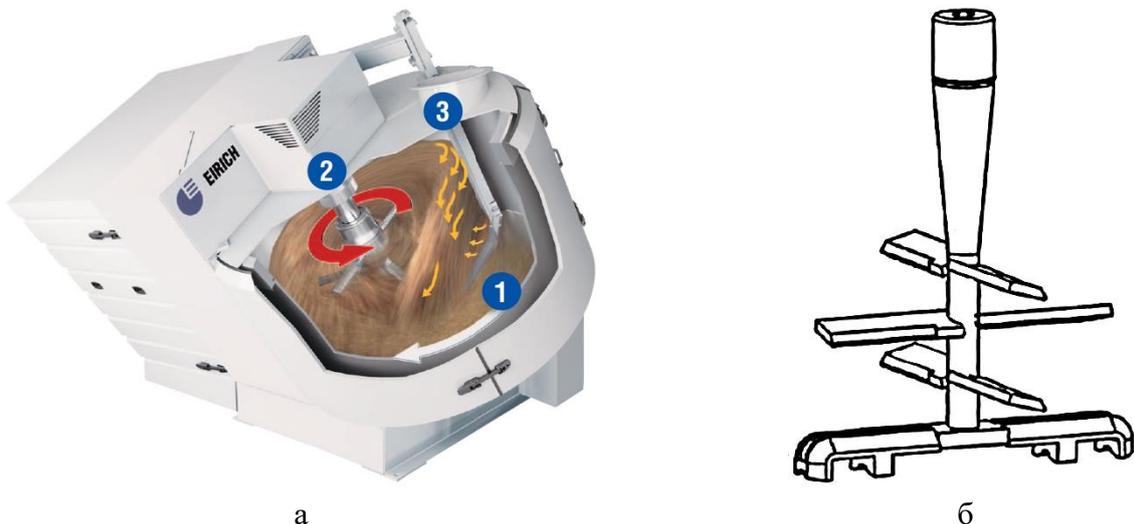


Рисунок 74 – Принцип смешивания и конструкция интенсивного смесителя Eirich R02: а) смеситель; б) звездообразный смесительный инструмент

Благодаря использованию смесительного инструмента разной геометрической формы и возможности изменять скорость его вращения в широком диапазоне, достигается оптимальная адаптация для решения различных заданий по обработке смеси разной консистенции. В результате этот тип смесителя сочетает в себе характеристики гранулятора с высоким усилием сдвига и барабанного гранулятора. Гранулы, полученные с помощью смесителя Eirich, в основном сферические, с узким распределением по размерам и плотные гранулы [361, 368]. Высокие сдвиговые усилия в смесителе могут привести к выдавливанию воздуха (пор) из гранул [367]. В работе [369] отмечено, что смесители с большими сдвиговыми усилиями характеризуются очень высокими окружными скоростями перемешивающего инструмента до 50 м/с. Из-за высокой сдвиговой и ударной нагрузки энергетический вклад очень высок и может достигать 150 кДж/г. В работе [369] изучено влияние формы смесительного инструмента

смесителя Eirich на свойства гранул. Звездообразный смесительный инструмент (рисунок 74б) создает эффект радиального перемешивания с режущей и ударной нагрузкой, смешивая продукт в радиальном направлении таким образом, что тепловая энергия во вращающемся наклонном резервуаре распределяется однородно. Результирующий уровень температуры представляет собой оптимум теплообмена между поверхностью смешиваемого материала и жидкостью-связующим. Из-за небольшой температуры количество испаряемой влаги становится меньше, а сушка материала не так сильно влияет на размер гранул, что приводит к увеличению сил сцепления и повышению прочности гранул [369].

Для получения гранул из диатомита карьерный диатомит гранулировали и опудривали порошком диатомита, в лабораторном смесителе интенсивного действия Eirich R02, полученные гранулы размером до ~4 мм сушили при 150 °С во вращающейся печи, затем охлаждали и классифицировали с помощью набора сит с получением основной фракции – 0,8-2,0 мм (выход ~ 50 %).

Так как гранулы, используемые для водоочистки и водоподготовки, должны быть достаточно прочными, для повышения прочности гранул из диатомита необходима их термообработка. Для исследования влияния термообработки на свойства гранул из диатомита полученные гранулы подвергали термообработке во вращающейся печи в диапазоне температур 200-1100 °С, охлаждали и классифицировали с помощью набора сит.

Было исследовано изменение предела прочности на сжатие гранул из диатомита от температуры их термообработки (таблица 51).

Таблица 51 – Изменение предела прочности на сжатие гранул из диатомита от температуры их термообработки

Температура термообработки, °С	Предел прочности на сжатие гранул из диатомита, МПа					N
	$\bar{x}$	$\pm\Delta$	s	Лимиты		
				min	max	
200	2,73	0,05	0,06	2,65	2,80	4
400	4,25	0,10	0,11	4,10	4,38	4
600	4,39	0,09	0,12	4,25	4,50	4
800	6,09	0,06	0,06	6,01	6,15	4
1000	6,53	0,23	0,30	6,29	7,00	4

Было обнаружено, что при увеличении температуры обработки гранул предел прочности гранул на сжатие возрастает ( $r=0,962\pm 0,003$ ,  $p<0,001$ ,  $N=15$ ), изменение предела прочности на сжатие  $\sigma_{пр}$ , МПа, гранул от температуры термообработки  $t$ , °С, может быть выражено степенным уравнением ( $s=0,384$ ,  $R^2=0,937$ ) ( $t \in [200;1000]$ ):

$$\sigma_{пр} = 0,173t^{0,522} \quad (45)$$

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. Было также обнаружено, что с увеличением температуры термообработки гранул величина адсорбции метиленового синего (хорошо растворимого в воде полярного органического соединения) на гранулах из диатомита уменьшается ( $r=-0,923\pm 0,003$ ;  $p<0,001$ ;  $N=22$ ) (рисунок 75), что согласуется с ранее полученными данными для порошка диатомита, приведенными в главе 4.

Можно сделать вывод, что, несмотря на повышение прочности гранул, увеличение температуры термообработки ограничивается одновременным снижением величины адсорбции метиленового синего, так как, как было показано в главе 4, физическая и химическая адсорбция на диатомите происходит за счет реакционноспособных гидроксильных групп различной природы, количество которых при нагревании уменьшается.

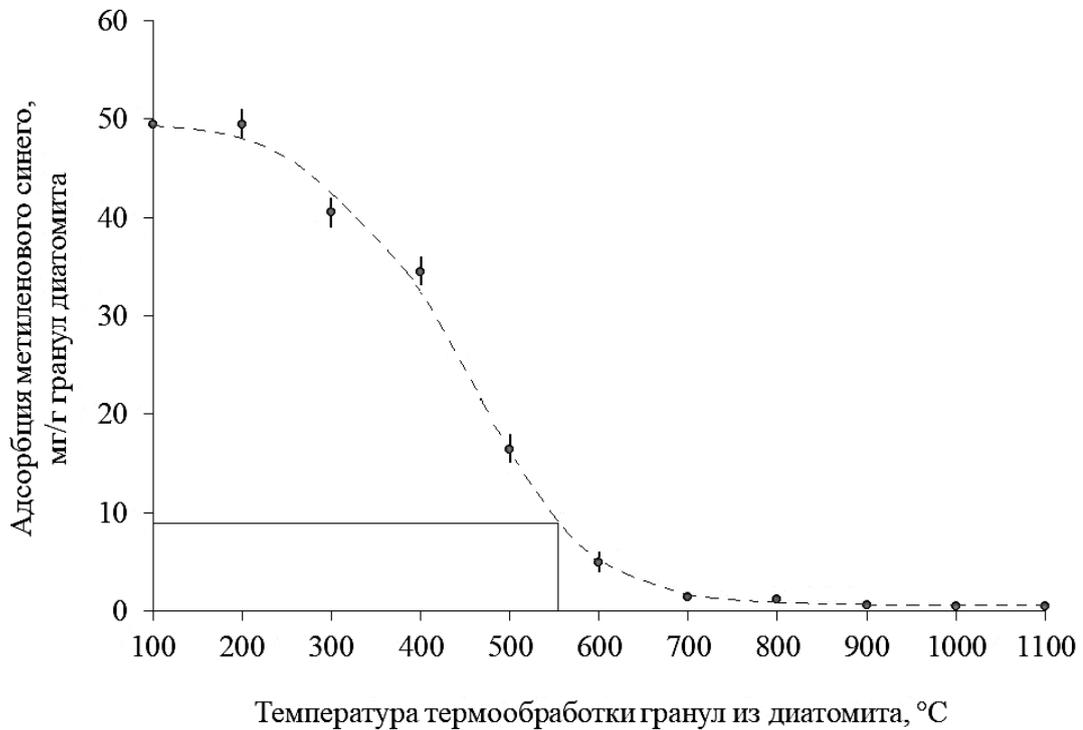


Рисунок 75 – Изменение величины адсорбции метиленового синего на гранулах из диатомита при концентрации метиленового синего 3 г/л при 20 °C от температуры термообработки гранул

Было исследовано изменение удельной поверхности гранул от температуры. Для этого исходные гранулы 0,8-2,0 мм прокаливали при 500 °C и 800 °C во вращающейся печи. Удельную поверхность гранул измеряли с помощью анализатора удельной поверхности «Сорбтометр М». Было обнаружено, что гранулы до термообработки имели удельную поверхность  $29,33\pm 0,07$  м<sup>2</sup>/г, гранулы, прокаленные при 500 °C –  $28,26\pm 0,07$  м<sup>2</sup>/г, гранулы, прокаленные при 800 °C –  $13,64\pm 0,03$  м<sup>2</sup>/г. Можно сделать вывод, что термообработка гранул при температуре 500 °C приводит к незначительному уменьшению удельной поверхности, тогда как при термообработки

гранул при температуре 800 °С удельная поверхность уменьшается в 2,15 раз по сравнению с начальным значением.

При термообработке гранул из диатомита при 550 °С можно достигнуть оптимальных значений их прочности, проницаемости слоя адсорбента и величины адсорбции метиленового синего. По графику изменения величины адсорбции метиленового синего на гранулах из диатомита от температуры их термообработки (рисунок 75) можно заметить, что при термообработке гранул при 550 °С величина адсорбции метиленового синего составляет 9 мг/г. Предел прочности на сжатие после термообработки при 550 °С (по уравнению (45)) составляет  $4,66 \pm 0,29$  МПа, что сравнимо с пределом прочности на сжатие применяемого в настоящее время для тонкой очистки воды сорбента на основе опоки ОДМ-2Ф (5-6 МПа).

Текстурные и адсорбционные характеристики полученных гранул из диатомита, подвергнутых термообработке при 550°С, были исследованы методом изотермической адсорбции азота.

Изотерма адсорбции азота на гранулах из диатомита при -196,15 °С в сравнении с изотермой азота на порошке диатомита, приведена на рисунке 76.

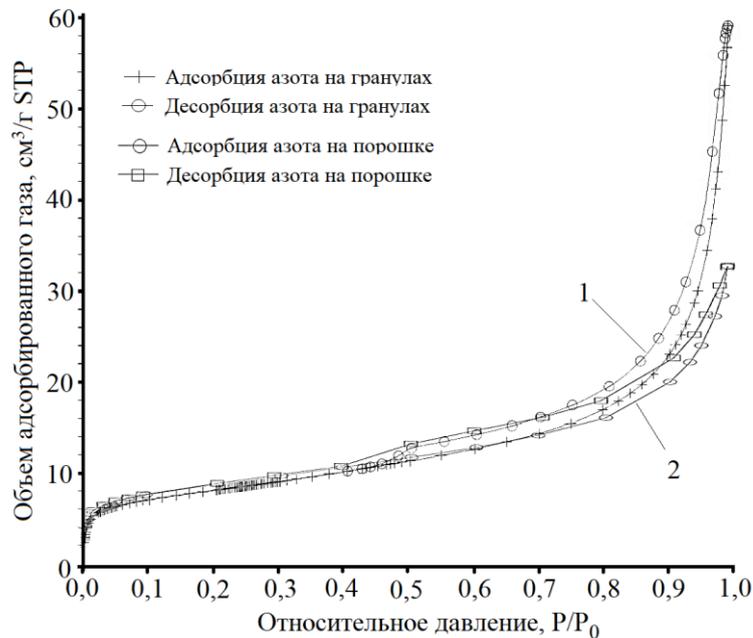


Рисунок 76 – Изотерма адсорбции азота при -196,15 °С: 1 – на гранулах из диатомита; 2 – на порошке диатомита.

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

На рисунке 77 приведена дифференциальная кривая распределения объемов пор по их диаметрам для гранулированного адсорбента в сравнении дифференциальной кривой распределения объемов пор по их диаметрам для порошка адсорбента.

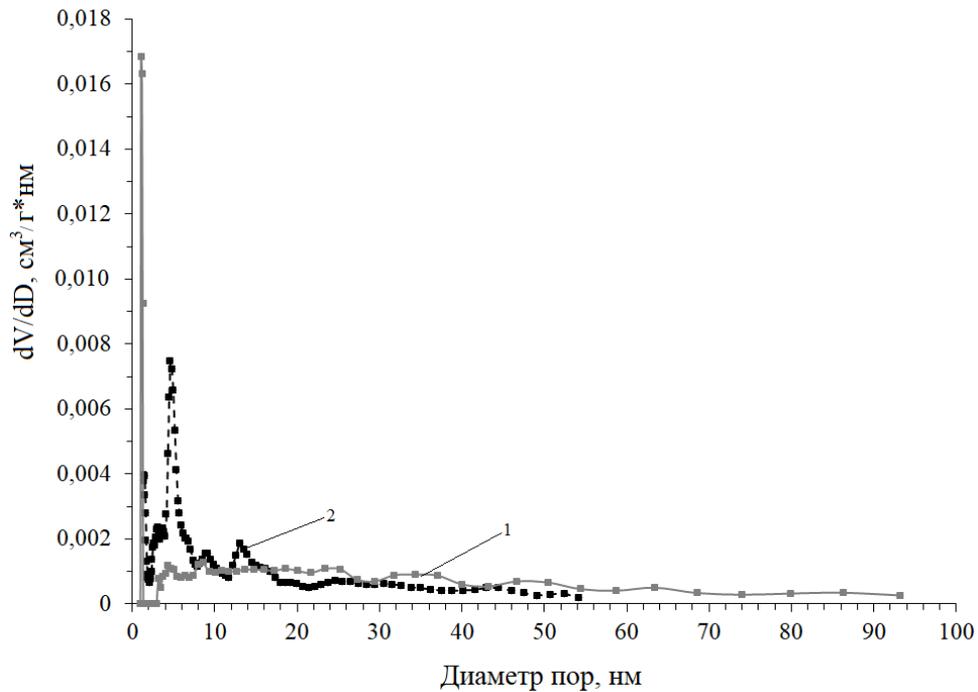


Рисунок 77 – Дифференциальная кривая распределения объемов пор по их диаметрам: 1 – на гранулах из диатомита; 2 – на порошке диатомита

Анализ данных, приведенных на рисунке 77, показывает, что ярко выраженные максимумы приходятся на 1,1-1,3 нм (средний диаметр микропор 1,3 нм), соответствующие микропорам, и на 4,3-4,7 нм, 8,0-8,6 нм, 18,6 нм, 23,0-25,0 нм (средний диаметр мезопор 23,9 нм), соответствующие мезопорам. Макропоры также присутствуют, их доля в общем объеме пор больше, чем у порошка диатомита.

В таблице 52 приведены текстурные и адсорбционные характеристики адсорбента на основе диатомита (порошок и гранулы), полученные сорбционным волюметрическим методом.

Таблица 52 – Текстурные и адсорбционные характеристики адсорбента на основе диатомита

Показатель	Адсорбент на основе диатомита	
	Порошок	Гранулы
Форма адсорбента	Порошок	Гранулы
Суммарный объем пор $V_{\Sigma}$ , см <sup>3</sup> /г	0,514	1,309
Объем сорбирующих пор $V_S$ , см <sup>3</sup> /г	0,054	0,050
Объем микропор $V_{mi}$ , см <sup>3</sup> /г	0,003	0,004
Объем мезопор $V_{me}$ , см <sup>3</sup> /г	0,049	0,046
Средний диаметр микропор $D_{mi}$ , нм	1,3	1,2
Средний диаметр мезопор $D_{me}$ , нм	5,5	23,9
Удельная поверхность $S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г (БЭТ)	30,34±0,30	28,62±0,07
Характеристическая энергия $E_0$ , кДж/моль	15,45	13,82

Суммарный объем пор определяли по методике, приведенной в монографии [228]: определяли плотность образцов (истинную, кажущуюся, относительную) и водопоглощение.

Истинную плотность определяли пикнометрическим методом, кажущуюся плотность и водопоглощение – методом гидростатического взвешивания.

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 более крупнопористый по сравнению с порошковым, причем доли сорбирующих пор разных размеров практически одинаковые. Несмотря на перераспределение пор по размерам, удельная поверхность гранул составляет  $28,62 \pm 0,07$  м<sup>2</sup>/г, что незначительно отличается от величины удельной поверхности порошка диатомита.

Вид изотермы адсорбции метиленового синего из водных растворов на гранулах из диатомита при 20 °С указывает на то, что гранулированный адсорбент из диатомита, прошедший термообработку при 550 °С, является мезопористым сорбентом (изотерма III типа) (рисунок 78).

Необходимо отметить значительное изменение величины адсорбции метиленового синего на гранулированном адсорбенте по сравнению с порошковым (см. рисунок 71).

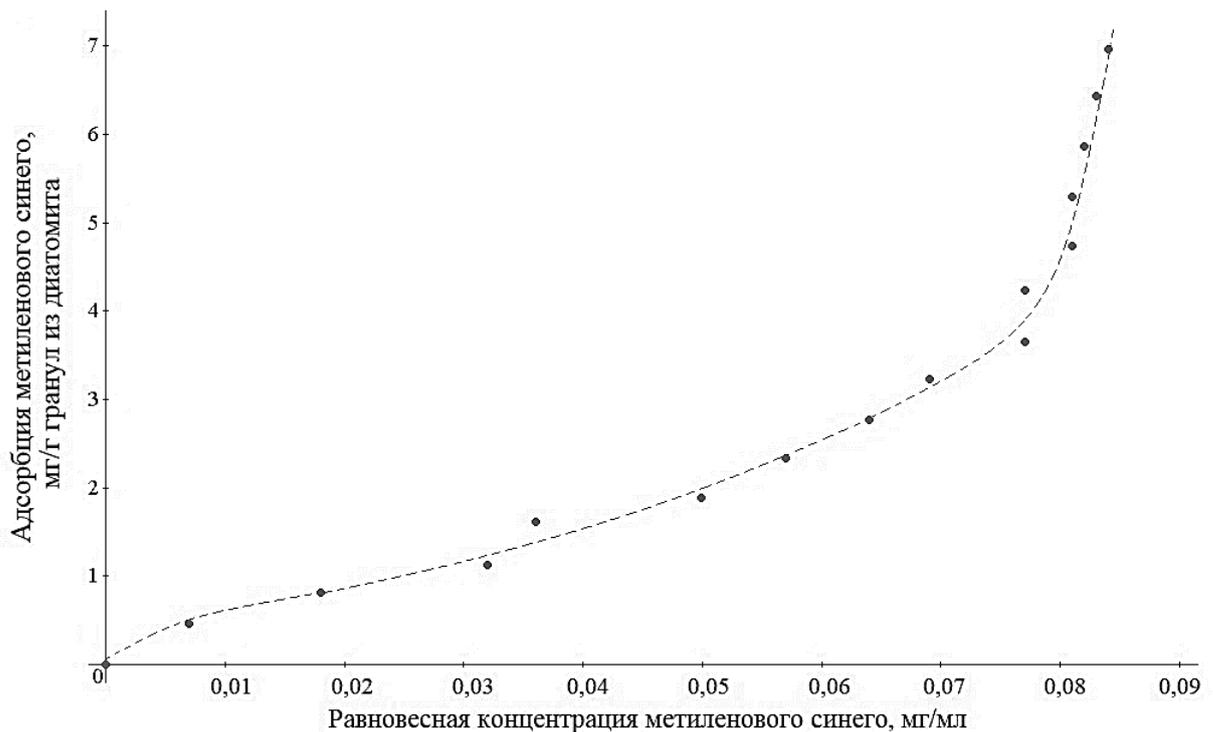


Рисунок 78 – Изотерма адсорбции метиленового синего из водных растворов на гранулах из диатомита при 20 °С

Нами был исследован способ термической регенерации гранулированного адсорбента на основе диатомита для очистки воды.

Определяли величину адсорбцию метиленового синего (концентрация раствора метиленового синего 3 г/л, 20 °С) на гранулированном адсорбенте.

Гранулы погружали на сутки в раствор метиленового синего с концентрацией 3 г/л, затем раствор сливали, а порошок диатомита с поглощенным метиленовым синим подвергали термообработке в течение 2 ч при 550 °С.

Затем определяли величину адсорбции метиленового синего (концентрация раствора метиленового синего 3 г/л, 20 °С) на регенерированном термообработкой гранулированном адсорбенте.

Полученные данные об изменении адсорбционной способности гранулированного адсорбента на основе диатомита при термической регенерации приведены в таблице 53.

Таблица 53 – Изменение адсорбционной способности гранулированного адсорбента на основе диатомита при термической регенерации

Вид адсорбента	Адсорбция метиленового синего $a_m MS$ , мг /г адсорбента (3 г/л, 20 °С)					
	$\bar{x}$	$\pm\Delta$	s	Лимиты		N
				min	max	
Гранулы адсорбента до регенерации	7,95	0,45	0,64	7,50	8,40	2
Гранулы адсорбента после регенерации	4,20	0,30	0,42	3,90	4,50	2

Анализ данных, приведенных в таблице 53, показывает, что гранулированный адсорбент может быть регенерирован термообработкой, при этом происходит снижение величины адсорбции метиленового синего (концентрация раствора метиленового синего 3 г/л, 20 °С) на гранулированном адсорбенте после регенерации в 1,9 раз.

Так же, как и для порошка, представляется перспективным использовать окислительную деструкцию для регенерации гранулированного адсорбента из диатомита после адсорбции полярных органических соединений из различных жидких сред.

### 5.3 Особенности применения диатомита для адсорбционной очистки масла

5.3.1 Особенности процесса рафинации подсолнечного масла в производственных условиях

При очистке подсолнечного масла, в основном, применяют статическую адсорбцию.

Адсорбционная очистка подсолнечного масла (отбелка, отбеливание) происходит на участке рафинации маслоэкстракционного завода, куда, помимо адсорбционной очистки, входит гидратация, дезодорация и винтеризация масла.

В цех рафинации нерафинированное масло поступает из маслобойного цеха, где оно подвергается гидратации – удалению негидратируемых фосфолипидов, а также соединений железа, переводом в нерастворимые цитраты и/или фосфаты, для чего масло подогревается до 85

°С вместе с 35-45 %-м раствором лимонной (или ортофосфорной) кислоты и 35-40 минут выдерживается в реакторе.

После гидратации масло поступает в сепаратор, туда же добавляют 2 %-й раствор щелочи – при этом образуются флокулянты, производится нейтрализация кислоты. В сепараторе отделяют в виде твердой фазы фосфор в составе белков, фосфолипидов, производится очистка масла до количества фосфора, равного 0,1 %.

После этого масло поступает на адсорбционную очистку, которая предназначена для удаления остатков фосфолипидов и пигментов.

Влажность масла до адсорбционной очистки после вакуум-сушки составляет 0,05 %, допускается 0,10 %. Содержание фосфолипидов не должно превышать 0,10 мас. %.

Такое содержание фосфолипидов перед адсорбционной очисткой обусловлено тем, что содержание фосфолипидов в рафинированном подсолнечном масле должно быть не более 0,05 мас. %, однако применяемые на сегодняшний день адсорбенты для отбеливания масла могут извлечь не более 50 % фосфолипидов из масла.

На сегодняшний день большинство линий адсорбционной рафинации укомплектовано узлами адсорбционной очистки двух ведущих фирм – «Альфа Лаваль» и «Де Смет», каждая из которых имеет свои преимущества [12].

Так же, так и при адсорбционной очистке воды, технологически необходимо добиваться такого гранулометрического состава адсорбента, при котором объемная скорость фильтрации масла при отделении его от адсорбента и степень очистки масла, выраженная через активность адсорбента, будут иметь высокие значения. Кроме того, при снижении объемной скорости фильтрации и увеличении времени адсорбционной очистки вкусовые качества рафинированного масла снижаются.

Адсорбент – отбеливающие земли, хранится на складе маслоэкстракционного завода в мешках по 20-25 кг на паллетах, откуда пневмотранспортом подается в цех рафинации. Масло на адсорбционную очистку поступает в емкость, в которую дозируются отбеливающие земли. В емкости происходит перемешивание масла и воды острым паром для насыщения отбеливающей земли водой, в течение 30 минут. Затем смесь под вакуумом подается в отбельный аппарат (вакуум 70 мбар) и при 95-105 °С пропускается через фильтр в течение 25-30 минут. Время работы 75 м<sup>2</sup> фильтра составляет 3-4 ч, после чего по изменению рабочего давления фильтра (превышения рабочего значения 1,7 бар), фильтр меняют (обычно происходит повышение давления выше 3-5 бар). Сетки фильтров на адсорбционной очистке составляют 60 меш (размер проходящих частиц - не более 251 мкм), сетки фильтров на фильтрации – 120 меш (размер проходящих частиц – не более 125 мкм).

Перед дезодорацией масло пропускается через полицейские фильтры с размерами ячеек 5 мкм, так как попадание адсорбента для отбеливания масла на дезодорацию недопустимо.

После адсорбционной очистки масло не должно содержать мыла (солей щелочных металлов свободных жирных кислот, образовавшихся в рафинированном масле после щелочной рафинации).

Маслоемкость адсорбента не должна превышать 25 мас. %, так как превышение данного значения вызывает большие потери масла и возгорание адсорбента после сбрасывания его в бункеры после адсорбционной очистки. Влажность адсорбента не должна превышать 6 %.

Дезодорация ведется при давлении 0,5-1,0 кПа при 250-260 °С.

Для винтеризации (вымораживания восков) традиционно используют диатомит. Влажность масла после адсорбционной очистки должна быть не более 5 %, так как процесс винтеризации требует низкой влажности, иначе фильтровальный порошок для винтеризации не смешивается с маслом и плохо фильтруется.

Все применяемые для рафинации подсолнечного масла материалы (адсорбент для отбеливания масла, лимонная кислота, щелочь, фильтрующие порошки) должны соответствовать стандарту [370], так как контактируют с подсолнечным маслом.

5.3.2 Получение адсорбента для отбеливания подсолнечного масла на основе диатомита, модифицированного серной кислотой

5.3.2.1 Исследование изменения гранулометрического состава и адсорбционных свойств осадочных пород после кислотного модифицирования

Известно, что тонкодисперсные осадочные породы с высоким содержанием пелитовых частиц хорошо активируются кислотами [371]. В большей степени это относится к глинам.

Модифицирование глин кислотами приводит к увеличению их удельной поверхности [372-378] и улучшению их физико-химических свойств (в частности, к повышению адсорбционной способности) [378].

При кислотном модифицировании глин происходит растворение их примесей, такие, как кальцит [50], оксиды кальция, железа и алюминия [379]. Обменные катионы в глинах сначала заменяются протонами, затем происходит частичное растворение тетраэдрических и октаэдрических слоев, что создает новые кислотные центры в структуре и делает частицы глин более пористыми [380].

Изменяется структура глин и усиливаются их адсорбционные свойства [373, 374, 381].

Если рассматривать поэтапно, при обработке глин кислотами сначала происходит удаление обменных катионов (декатионирование), затем деалюминирование каркаса и затем образование аморфной кремнекислородной фазы [382].

Последовательность и интенсивность указанных этапов определяются условиями обработки и особенностями минералов, составляющих глины [382-384], и могут быть частично или полностью распространены и на другие тонкодисперсные осадочные породы, модифицированные кислотами.

Поскольку при обработке кислотами осадочных пород происходят, прежде всего, структурные изменения, приводящие, в том числе, к изменению размера частиц, нами было предложено использовать гранулометрический анализ для исследования изменения осадочных пород после кислотного модифицирования.

Было исследовано изменение гранулометрического состава и адсорбционных свойств осадочных пород после кислотного модифицирования.

Вначале был проведен сравнительный анализ химического и минералогического состава песка, бентонита, палыгорскита, диатомита, цеолитсодержащих пород.

В таблице 54 приведен химический состав исследуемых нативных пород. Химический состав бентонита приведен в таблице 31.

Таблица 54 – Химический состав исследуемых нативных пород

Химический состав, мас. %	Песок	Палыгорскит	Диатомит	Цеолитсодержащие породы
SiO <sub>2</sub>	98,4±0,5	63,4±0,2	82,6±1,9	57,3±1,7
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,6±0,1	15,2±0,2	5,5±0,5	6,6±0,2
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,3±0,2	10,1±0,2	2,7±0,3	1,8±0,1
TiO <sub>2</sub>	–	0,5±0,1	0,3±0,1	0,3±0,1
K <sub>2</sub> O	0,2±0,1	1,1±0,1	1,3±0,2	1,7±0,2
Na <sub>2</sub> O	–	0,2±0,1	0,1±0,1	0,3±0,1
MgO	–	4,3±0,1	0,7±0,1	2,0±0,1
CaO	–	2,3±0,1	0,4±0,1	13,9±1,7
п. п. п.	0,3±0,2	2,9±0,1	7,1±0,9	17,6±0,6

Анализ данных, приведенных в таблицах 31 и 54, показывает, что количество глинозема, представленного в породах в виде алюмосиликатов, увеличивается в ряду песок (0,6±0,1 мас. %) → диатомит (5,5±0,5 мас. %) → цеолитсодержащие породы (6,6±0,2 мас. %) → палыгорскит (15,2±0,2 мас. %) → бентонит (16,7±1,3 мас. %).

Дифрактограмма песка приведена на рисунке 79. Анализ данных, приведенных на рисунке 79, позволяет сделать вывод, что песок включает β-кварц (4,26; 3,34; 2,45 Å) (98 мас. %) и примеси глинистых минералов (не более 2 мас. %).

Минералогический состав палыгорскита Калиново-Дашковского месторождения, мас. %, приведен в работе [385]: кварц – 6, доломит – 7, анкерит – 1, глинистые минералы представлены палыгорскитом (74 мас. %), смектитом (12 мас. %), суммарно 86 мас. %.

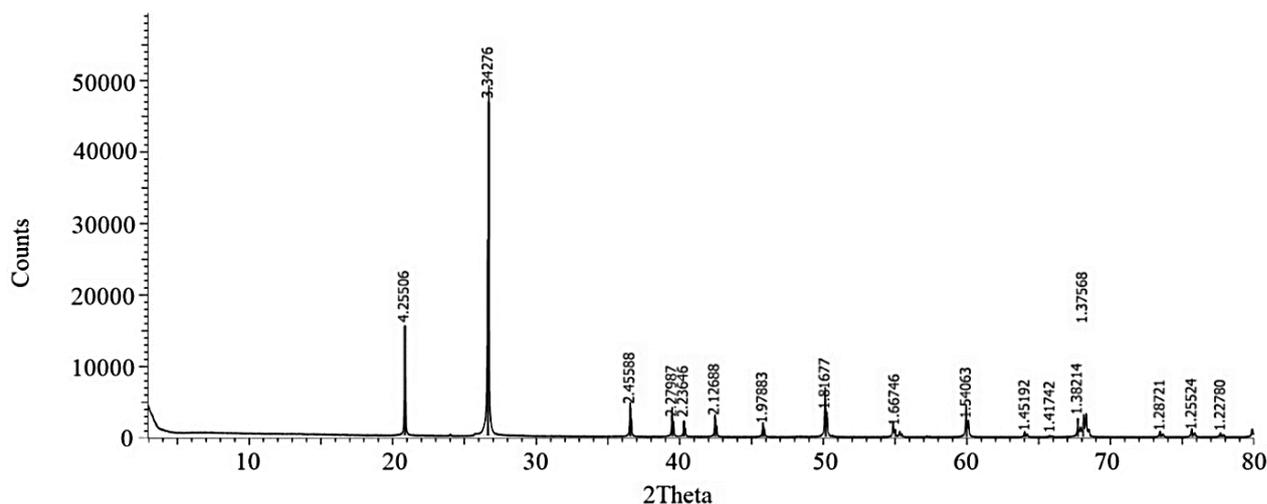


Рисунок 79 – Дифрактограмма песка

Этот состав в основном совпадает со снятой нами дифрактограммой образца палыгорскита Калиново-Дашковского месторождения, приведенной на рисунке 80.

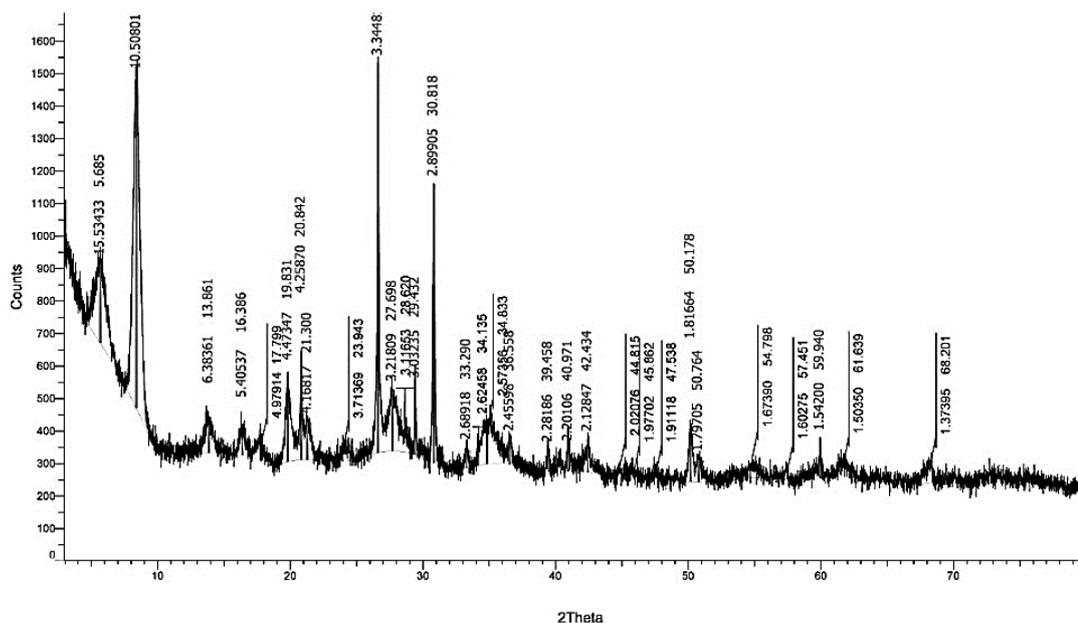


Рисунок 80 – Дифрактограмма палыгорскита

В составе образца палыгорскита Калиново-Дашковского месторождения обнаружены минералы палыгорскит (10,50; 6,38; 5,40 Å) (76 мас. %), минерал группы смектита – Самонтмориллонит (15,53; 4,47; 2,56 Å) (18 мас. %), кальцит (3,02; 2,10; 1,602 Å) (4 мас. %), кварц (4,26; 3,34; 2,45 Å) (2 мас. %).

Дифрактограмма диатомита приведена на рисунке 81.

В составе диатомита (рисунок 81) находятся опал-А (около 70%) (гало в диапазоне  $2\theta$  18-25° с условным максимумом 4,10 Å [246]), кварц (4,26; 3,34; 2,45 Å) (не более 7%), минералы железа (глауконит (10,30; 5,04; 3,42 и 1,76 Å, 1,5-2,0 мас. %), полевой шпат (3,20, 2,95 Å, 3,0-3,5 мас. %), слюды (мусковит (10,0; 4,99, 3,33; 2,02 Å, 2-3 мас. %), кальцит (3,029, 2,10, 1,602 Å, 0,5-

1,0 мас. %), рутил (3,242, 1,689 Å, 0,5-1,0 мас. %); 23-27 мас. % глинистых минералов, которые представлены в диатомите Mg-монтмориллонитом (13,37, 4,47, 2,56 Å) (16,0-18,0 мас. %), иллитом (9,98, 4,47, 2,84, 1,50 Å) (1,5-2,0 мас. %), каолинитом (7,14, 3,57, 1,48 Å) (5,0-6,0 мас. %), галлуазитом (10,40, 4,41, 1,48 Å) (0,5-1,0 мас. %).

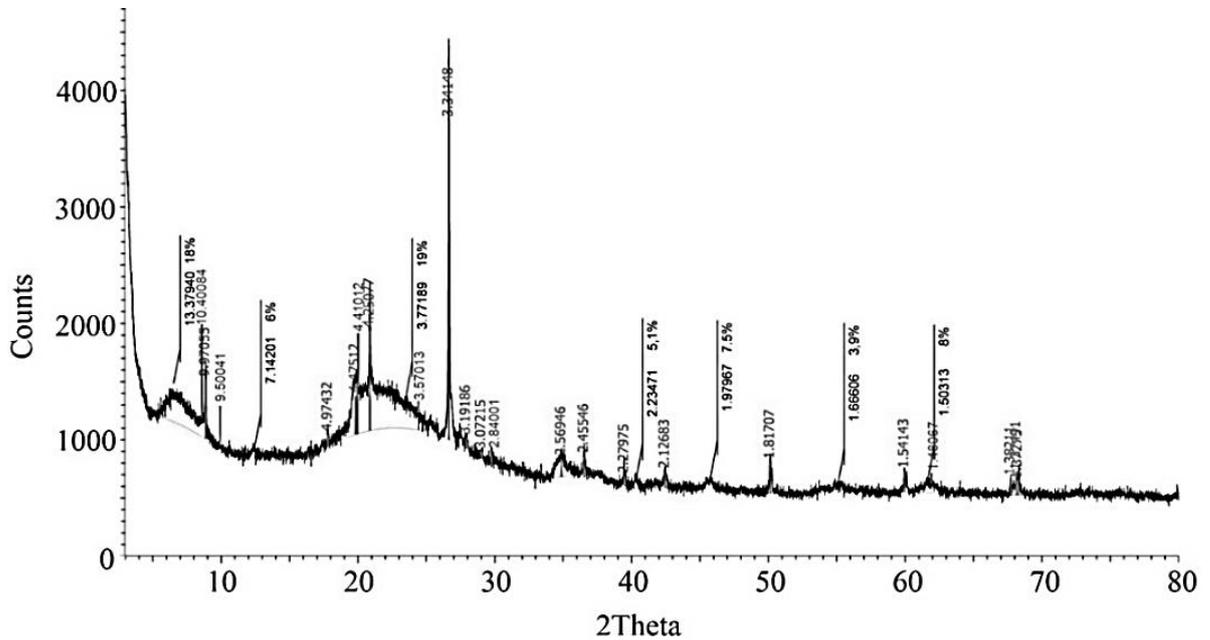


Рисунок 81 – Дифрактограмма диатомита

На рисунке 82 приведена дифрактограмма цеолитсодержащих пород.

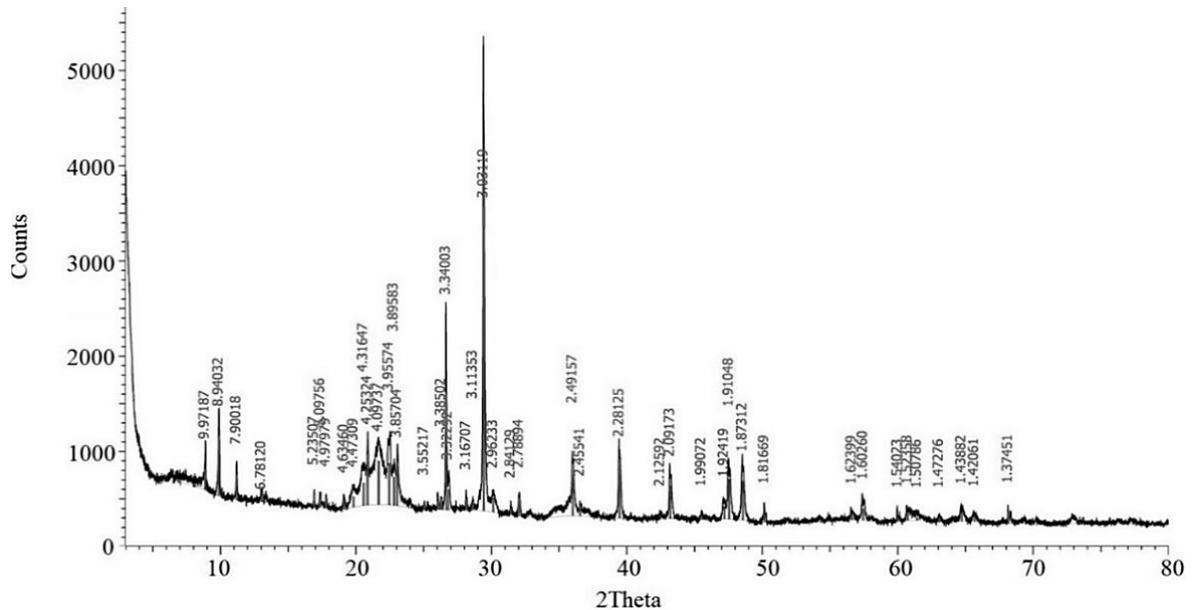


Рисунок 82 – Дифрактограмма цеолитсодержащих пород

В составе цеолитсодержащих пород находятся клиноптилолит (8,94; 3,96 Å) (26-27 мас. %), кварц (4,26; 3,34; 2,45 Å) (16-20 мас. %), ОКТ-фаза (4,30; 4,10; 2,50 Å) (21-30 мас. %); глинистые минералы в составе цеолитсодержащей породы – иллит (9,98; 4,47; 2,84 Å) (19-27 мас. %) (рисунок 82).

Дифрактограмма бентонита приведена на рисунке 48.

Считается, что при суспендировании в воде осадочных пород, содержащих глинистые минералы, происходит набухание глинистых частиц.

Нами было исследовано изменение размеров частиц бентонита (69,7-70,0 мас. % монтмориллонита), диатомита (кремнистой породы, примерно на 70 мас. % состоящей из рентгеноаморфного кремнезема и на 23-27 мас. % – из глинистой фракции (монтмориллонита, иллита, каолинита, галлуазита) и кварцевого песка, содержащего не более 2 мас. % глинистых минералов, от времени нахождения в воде. Результаты исследования приведены в таблице 55.

Анализ данных, приведенных в таблице 55, показывает, что при нахождении в воде бентонит, диатомит и песок постепенно растворяются, при этом не отмечается увеличения размера частиц вследствие набухания, наоборот, наблюдается растворение частиц пород и уменьшение их размеров.

Таблица 55 – Изменение размеров частиц нативных пород от времени нахождения в воде

Время нахождения образцов пород в воде, ч	Распределение частиц по размерам, мкм				
	D <sub>10</sub> , %	D <sub>20</sub> , %	D <sub>50</sub> , %	D <sub>90</sub> , %	D <sub>99</sub> , %
Бентонит					
0	2,49±0,27	4,32±0,63	19,25±1,22	59,93±6,35	80,80±9,51
4	2,09±0,04	3,19±0,04	8,00±0,74	31,76±9,41	50,80±11,73
24	1,88±0,11	2,79±0,10	6,77±0,36	27,17±2,34	47,36±9,93
Диатомит					
0	2,98±0,21	6,02±0,87	17,77±4,34	53,01±3,52	70,71±3,84
4	2,69±0,04	5,02±0,25	12,16±1,16	44,05±2,08	63,46±2,14
24	2,34±0,19	4,09±0,31	9,42±0,41	35,30±7,69	50,59±13,75
Песок					
0	1,04±0,02	1,57±0,03	4,77±0,18	20,14±0,50	34,86±1,33
4	1,00±0,02	1,51±0,03	4,38±0,19	18,39±0,09	32,68±0,52
24	0,99±0,01	1,48±0,02	4,17±0,23	17,20±0,80	31,05±0,05

Коэффициент корреляции Пирсона  $r$  между временем нахождения образцов пород в воде и процентилями составляет для бентонита –  $r=-0,756\pm 0,060$ ,  $0,02 < p < 0,05$ ,  $N=5$ ; для диатомита –  $r=-0,926\pm 0,033$ ,  $p < 0,001$ ,  $N=5$ ; для песка –  $r=-0,842\pm 0,048$ ,  $0,01 < p < 0,02$ ,  $N=5$ . В бентоните и диатомите присутствуют продукты гидролиза силикатов и алюмосиликатов щелочных и щелочноземельных металлов, а также глинистые минералы, раствор которых обладает клеящими свойствами. Присутствие данных агрегатов, настолько прочных, что они не распадаются при механическом измельчении, может влиять на результаты ситового анализа. Это согласуется с мнением авторов работы [224]. Однако такие агрегаты становятся неустойчивы в водной среде. Таким образом, можно предположить, что уменьшение размера частиц осадочных пород в воде связано не только с процессами растворения, но и с деагрегацией частиц в воде.

В связи с этим нами было исследовано влияние процессов, происходящих с частицами породы при суспендировании в воде, на гранулометрический состав породы на примере диатомита. Нами были получены результаты гранулометрического анализа методом сухого и мокрого диспергирования диатомита (таблица 56).

Таблица 56 – Результаты гранулометрического анализа методом сухого и мокрого диспергирования диатомита

Метод диспергирования	Распределение частиц по размерам, мкм				
	D <sub>10</sub> , %	D <sub>20</sub> , %	D <sub>50</sub> , %	D <sub>90</sub> , %	D <sub>99</sub> , %
Сухой	1,59±0,09	2,84±0,17	11,29±0,71	51,23±0,77	91,51±0,49
Мокрый	3,00±0,29	4,76±0,10	11,46±1,73	34,43±0,01	56,33±0,50

Анализ данных, приведенных в таблице 56, показывает, что при суспендировании в воде диатомита происходит уменьшение размеров крупных частиц (D<sub>90</sub>, D<sub>99</sub>) и увеличение размера мелких частиц (D<sub>10</sub>, D<sub>20</sub>), что может быть, как и предполагалось, следствием распада агрегатов частиц диатомита под действием воды.

Таким образом, при суспендировании в воде пород, содержащих глинистые минералы, не наблюдается увеличения размеров их частиц. Можно предположить, что при суспендировании бентонита, диатомита и песка в воде при нейтральном значении pH и температуре 20 °C происходят физические процессы растворения породы, связанные с деагрегацией крупных частиц и диффузией воды к поверхности твердой фазы, а также в межчастичное пространство, и химические процессы растворения породы, связанные с гидролизом алюмосиликатов, что приводит к постепенному уменьшению размера частиц пород.

В литературе отмечено, что при модифицировании поверхности глинистых минералов кислотами происходит интенсификация процесса гидратации алюмосиликатов, увеличение объема пор и удельной поверхности [372, 386], то есть кислоты способствуют усилению процессов гидролиза и растворения алюмосиликатов и силикатов. Нами было изучено распределение частиц по размерам для нативных и модифицированных серной кислотой осадочных пород. Результаты приведены в таблице 57.

Таблица 57 – Распределение частиц по размерам для нативных и модифицированных серной кислотой осадочных пород

Объект исследования	Распределение частиц по размерам, мкм				
	D <sub>10</sub> , %	D <sub>20</sub> , %	D <sub>50</sub> , %	D <sub>90</sub> , %	D <sub>99</sub> , %
Нативная порода					
Диатомит	2,47±0,21	4,40±0,50	12,14±1,05	47,11±1,94	69,56±3,54
Песок	1,04±0,02	1,57±0,03	4,75±0,19	18,97±0,67	32,85±0,68
Бентонит	2,45±0,05	3,83±0,07	9,63±0,37	39,27±0,73	71,60±0,40
Пальгорскит	2,72±0,06	4,39±0,25	11,03±0,67	35,22±0,75	53,93±6,59

Продолжение таблицы 57

Объект исследования	Распределение частиц по размерам, мкм				
	D <sub>10</sub> , %	D <sub>20</sub> , %	D <sub>50</sub> , %	D <sub>90</sub> , %	D <sub>99</sub> , %
Нативная порода					
Цеолитсодержащие породы	1,74±0,02	2,49±0,01	6,58±0,12	49,74±0,26	81,63±0,37
Порода после модифицирования серной кислотой					
Диатомит	3,20±0,04	5,94±0,03	15,84±0,49	50,14±0,80	75,50±4,30
Песок	1,06±0,06	1,66±0,14	5,28±0,92	18,20±0,29	31,80±0,49
Бентонит	2,53±0,06	4,54±0,35	13,87±2,26	69,10±2,36	120,80±0,27
Пальгорскит	5,13±0,07	10,99±0,01	33,8±10,19	100,12±1,12	153,74±1,26
Цеолитсодержащие породы	1,82±0,02	2,55±0,03	6,34±0,20	42,04±1,77	64,00±1,46

Анализ данных, приведенных в таблице 57, показывает, что при обработке серной кислотой наиболее значительно увеличивается размер частиц пород, содержащих глинистые минералы. В ряду диатомит → бентонит → пальгорскит суммарное содержание глинистых минералов увеличивается (23-27 мас. % → 71,7-72,2 мас. % → 86 мас. %) и размер частиц также увеличивается (см. таблица 57): например, D<sub>99</sub> диатомита при обработке кислотой увеличивается в 1,1 раз, D<sub>99</sub> бентонита – в 1,7 раз, D<sub>99</sub> пальгорскита – в 2,9 раз. Также из данных таблицы 57 следует, что крупные и средние частицы песка разрушаются при воздействии кислоты, но незначительно. Размеры средних и крупных частиц цеолитсодержащих пород под действием кислоты уменьшаются, это может быть связано с разрушением структуры цеолита: в работе [387] показано, что при повышении концентрации кислоты при обработке цеолитсодержащей породы происходит разрушение структуры клиноптилолита: на дифрактограммах образцов, приведенных в работе [387], заметно уменьшение величины интенсивности пиков клиноптилолита при увеличении концентрации соляной кислоты от 0,5 до 5,0 М.

Как показано в работах [372, 386], кислотное модифицирование оказывает влияние на текстурные и адсорбционные характеристики глин. При этом по распределению размеров частиц пород, содержащих глинистые минералы, можно предсказать их адсорбционные свойства.

Нами было исследовано изменение гранулометрического состава и адсорбционных свойств, выраженных в данном случае в виде активности адсорбента на основе диатомита (отбеливающей способности по отношению к нерафинированному подсолнечному маслу), полученного путем добавления к нему активной гидроокиси алюминия и модифицирования серной кислотой. Для сравнения использовали традиционно применяемые для отбеливания нерафинированного масла коммерчески доступные импортные адсорбенты. Результаты исследования приведены в таблице 58.

Таблица 58 – Изменение гранулометрического состава и активности адсорбента на основе диатомита, полученного путем добавления к нему активной гидроокиси алюминия и модифицирования серной кислотой

Объект исследования	Распределение частиц по размерам, мкм					А, %
	D <sub>10</sub> , %	D <sub>20</sub> , %	D <sub>50</sub> , %	D <sub>90</sub> , %	D <sub>99</sub> , %	
Диатомит	2,47±0,21	4,40±0,50	12,14±1,05	47,11±1,94	69,56±3,54	42,2±0,4
Диатомит +H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	3,20±0,04	5,94±0,03	15,84±0,49	50,14±0,80	75,50±4,30	81,8±1,8
Диатомит +1 % активной Al(OH) <sub>3</sub>	2,75±0,02	4,94±0,54	20,46±1,55	53,57±1,91	71,28±2,47	56,5±1,6
Диатомит +H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +1 % активной Al(OH) <sub>3</sub>	3,55±0,08	6,80±0,04	24,13±0,17	69,55±0,41	104,59±0,27	88,3±0,9
Taiko Classik 1G	4,22±0,02	9,53±0,05	32,54±0,16	61,96±0,31	83,07±0,42	78,2±8,4
Galeon V2 Super	3,24±0,02	6,50±0,03	24,30±0,12	63,28±0,32	87,43±0,44	75,6±4,4
Extrasil	2,60±0,01	5,06±0,03	22,11±0,11	65,41±0,33	88,96±0,45	83,8±4,4

Следует отметить, что кислотно-активированные осадочные породы традиционно используют для адсорбционной очистки различных жидкостей, в частности, растительных масел [110, 388, 389].

Чаще всего в качестве адсорбентов для очистки растительных масел используют кислотно-активированные бентониты, например, импортные адсорбенты Taiko Classik 1G, Galeon V2 Super, Extrasil (таблица 58).

Анализ данных, приведенных в таблице 58, показывает, что немодифицированный диатомит, содержащий 23-27 мас. % глинистых минералов, имеет небольшую активность (всего 42,2±0,4 %).

При модифицировании кислотой активность может быть повышена до 81,8±1,8 %. Эта величина активности сравнима со значениями, полученными для модифицированных кислотой коммерчески доступных бентонитов (ср. Taiko Classik 1G – 78,2±8,4 %, Galeon V2 Super – 75,6±4,4 %, Extrasil – 83,8±4,4 %), однако, как было отмечено ранее, именно с увеличением количества глинистых минералов в породе возрастают и размер частиц, и отбеливающая способность глин.

Ранее нами было обнаружено, что при повышении содержания монтмориллонита в диатомите происходит увеличение адсорбционной способности получаемого при этом адсорбента ( $r=0,990\pm0,010$ ,  $p<0,001$ ,  $N=21$ ).

В работе [75] также показано, что эффективность адсорбента на основе кислотно-активированного диатомита Мальчевского месторождения обусловлена повышенным содержанием монтмориллонита.

Из данных таблицы 58 также следует, что при добавлении к диатомиту 1 мас. % активной гидроокиси алюминия и модифицировании полученной смеси серной кислотой происходит увеличение размера частиц адсорбента по сравнению с нативным диатомитом и увеличение его активности (с  $42,2 \pm 0,4$  до  $88,3 \pm 0,9$  %).

Можно отметить при этом, что активность и размер частиц нативного диатомита, содержащего 1 мас. % гидроокиси алюминия, незначительно отличаются от активности и размера частиц нативного диатомита.

5.3.2.2 Определение оптимальной концентрации раствора серной кислоты для получения адсорбента на основе диатомита для отбеливания подсолнечного масла

Кислотное активирование поверхности минерального сорбента является одним из основных способов повышения активности отбеливающих земель.

Согласно данным авторов работы [374], кислотная активация бентонита, не менее чем на 60 мас. % состоящего из слоистых алюмосиликатов, приводит к разрушению первоначальной структуры алюмосиликатов, удалению октаэдрических катионов, адсорбции гидроксильных групп и образованию аморфного кремнезема.

В работе [374] отмечено, что активность глин зависит от концентрации кислоты, используемой для кислотной активации бентонита.

В работе [390] авторы указывают на то, что гидрогели кремнезема, подкисленные сильными минеральными кислотами, такими, как серная кислота, являются высокоэффективными адсорбентами хлорофилла *a* и фосфолипидов из растительного масла по сравнению с традиционными отбеливающими землями.

Активность адсорбента для отбеливания подсолнечного масла на основе диатомита также должна зависеть от концентрации протонов на его поверхности.

Изменение концентрации протонов на поверхности диатомита с возрастанием концентрации серной кислоты, добавляемой в виде раствора к одному и тому же количеству диатомита, фиксируется на ИК-спектрах.

Нами было обнаружено, что с возрастанием концентрации серной кислоты, добавляемой в виде раствора к одному и тому же количеству диатомита, в ИК-спектрах можно отметить увеличение интенсивности чувствительных (как это отмечено авторами работы [391]) к образованию различных по прочности водородных связей полос валентных колебаний воды ( $3000-3800 \text{ см}^{-1}$ ) при повышении концентрации раствора серной кислоты от 1,6 до 25,0 %, добавляемой в виде раствора к одному и тому же количеству диатомита, а затем их снижение (при повышении концентрации раствора серной кислоты от 25,0 до 98,0 %) (рисунок 83).

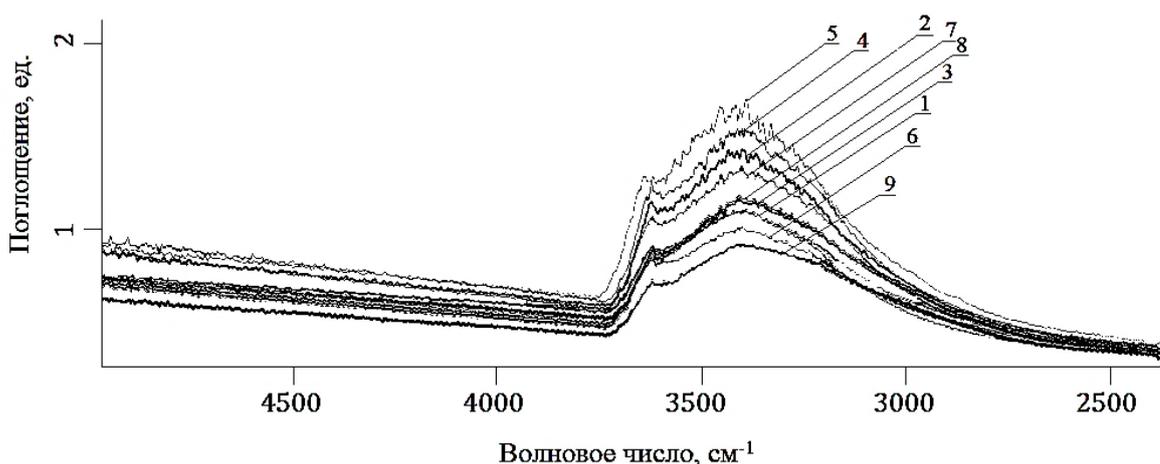


Рисунок 83 – Фрагмент ИК-спектров диатомита, модифицированного растворами серной кислоты разной концентрации ( $3000\text{--}3800\text{ см}^{-1}$ ): 1 – 1,56 %; 2 – 3,125 %; 3 – 6,25 %; 4 – 12,5 %; 5 – 25 %; 6 – 35 %; 7 – 50 %; 8 – 70 %; 9 – 98 %.

Для того чтобы проверить предположение о том, что активность адсорбента для отбеливания подсолнечного масла на основе диатомита зависит от концентрации протонов на его поверхности, для полученных образцов диатомита, модифицированного растворами серной кислоты разной концентрации, рассчитывали количество протонов на поверхности диатомита, исходя из концентрации серной кислоты, а затем определяли активность образцов на нерафинированном подсолнечном масле. Было обнаружено, что активность образцов диатомита, модифицированного растворами серной кислоты разной концентрации, нелинейно зависит от концентрации протонов на поверхности диатомита (рисунок 84).

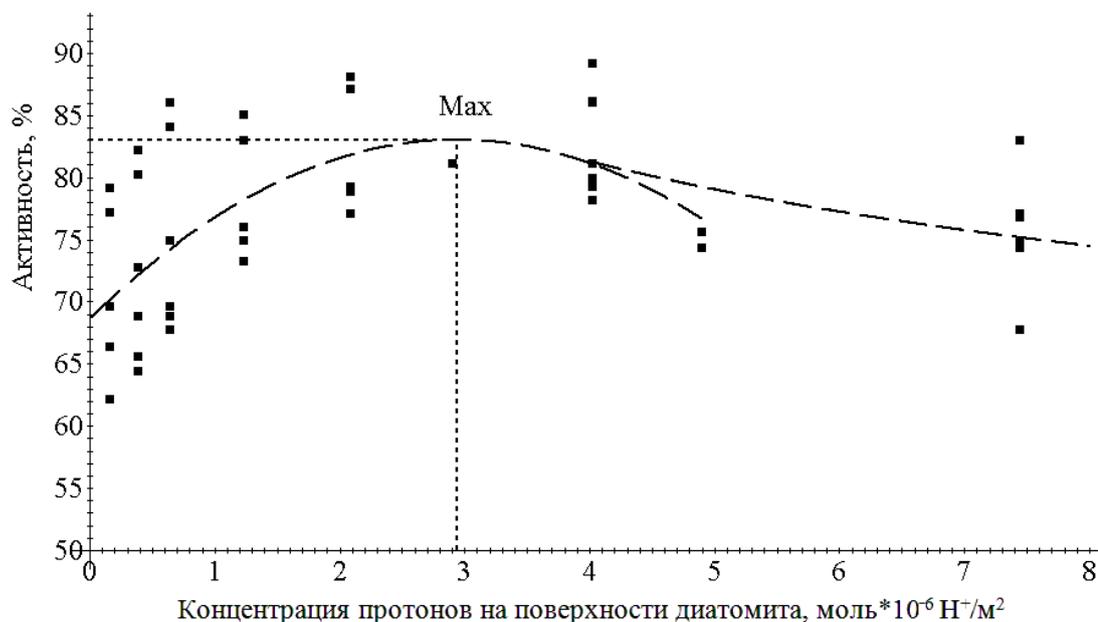


Рисунок 84 – Изменение активности образцов диатомита, модифицированного растворами серной кислоты разной концентрации, от концентрации протонов на поверхности диатомита

Вначале, как можно видеть на рисунке 84, при повышении концентрации протонов на поверхности диатомита до  $2,94 \text{ моль} \times 10^{-6} \text{ Н}^+/\text{м}^2$  (значение концентрации протонов на поверхности диатомита, при котором активность образцов диатомита, модифицированного растворами серной кислоты разной концентрации, достигает максимального значения – 83,02 %) происходит рост активности адсорбентов. При дальнейшем повышении концентрации протонов на поверхности диатомита происходит снижение активности адсорбентов. Изменение активности образцов диатомита, модифицированного растворами серной кислоты разной концентрации, от концентрации протонов на поверхности диатомита можно описать в диапазоне значений концентрации протонов на поверхности диатомита от 0 до  $4,89 \text{ моль} \times 10^{-6} \text{ Н}^+/\text{м}^2$  с помощью полиномиальной регрессии ( $s=5,66$ ;  $R^2=0,390$ ), согласно уравнению:

$$A = -1,67 * C_{\text{Н}^+}^2 + 9,82 * C_{\text{Н}^+} + 68,59 \quad (46)$$

где  $A$  – активность адсорбента, %;  $C_{\text{Н}^+}$  – концентрация протонов на поверхности диатомита,  $\text{моль} \times 10^{-6} \text{ Н}^+/\text{м}^2$ . Граничные условия: концентрация протонов на поверхности диатомита,  $\text{моль} \times 10^{-6} \text{ Н}^+/\text{м}^2$   $C_{\text{Н}^+} \in [0;4,89]$ .

В диапазоне значений концентрации протонов на поверхности диатомита от 4,02 до 7,44  $\text{моль} \times 10^{-6} \text{ Н}^+/\text{м}^2$  изменение активности адсорбентов от концентрации протонов на поверхности диатомита можно описать с помощью степенной регрессии ( $s=4,49$ ;  $R^2=0,300$ ), согласно уравнению ( $C_{\text{Н}^+} \in [4,02;7,44]$ ).

$$A = 96,8 * C_{\text{Н}^+}^{-0,126} \quad (47)$$

На рисунке 84 можно отметить диапазон концентрации протонов на поверхности диатомита, при котором достигается максимальная активность адсорбентов – от 2 до 4  $\text{моль} \times 10^{-6} \text{ Н}^+/\text{м}^2$ , что соответствует концентрации раствора серной кислоты от 24 до 51 %.

Таким образом, для достижения максимального значения активности адсорбентов следует добавлять к 98 мас. % диатомита 2 мас. % 24-51 %-го раствора серной кислоты.

Если сопоставить полученные результаты с выводами, сделанными в результате анализа ИК-спектров образцов диатомита, модифицированных растворами серной кислоты разной концентрации, то можно сделать вывод, что для получения адсорбента для отбеливания подсолнечного масла на основе диатомита оптимально применять 25 %-й раствор  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

5.3.2.3 Особенности адсорбционной очистки подсолнечного масла отбеливающими землями

При адсорбционной очистке подсолнечного масла происходит удаление жирорастворимых пигментов -  $\beta$ -каротина, хлорофилла  $a$ , а также фосфолипидов.

В нерафинированном подсолнечном содержится до 0,80 % фосфолипидов [14], до 100 мг/кг каротиноидов [392], общее содержание хлорофиллов – 0,5-9,8 мг/кг [393].

Отбеливание масла производится не только для его осветления, но и с целью стабилизации его свойств. Хлорофилл *a* и  $\beta$ -каротин могут вступать в реакции полимеризации и окисления, что приводит к изменению физико-химических свойств растительных масел при хранении [394]. В обзоре [395] указано, что существует тесная связь между прогорканием масел и содержанием в них хлорофилла *a*, который может играть роль фотосенсибилизатора при нахождении масел на свету. Фосфолипиды, как отмечает автор работы [23], при попадании в масло даже небольшого количества воды, а также при охлаждении набухают и коагулируют, образуя объемистый осадок - фуз. Кроме того, под действием кислорода воздуха фосфолипиды легко окисляются с образованием тёмноокрашенных соединений, которые ухудшают качество масел [23].

Основываясь на выводах, сделанных в предыдущих главах, было выдвинуто предположение, что при адсорбции пигментов подсолнечного масла на адсорбенте, полученном из диатомита, определяющее значение будет иметь строение молекул пигментов – хлорофилла *a*,  $\beta$ -каротина, а также фосфолипидов, и их способность проявлять анионные или катионные свойства при разных значениях pH.

#### 5.3.2.4 Адсорбция хлорофилла *a* на модифицированной поверхности диатомита

Хлорофиллы по своему химическому строению представляют собой магниевые комплексы различных тетрапирролов (рисунок 85).

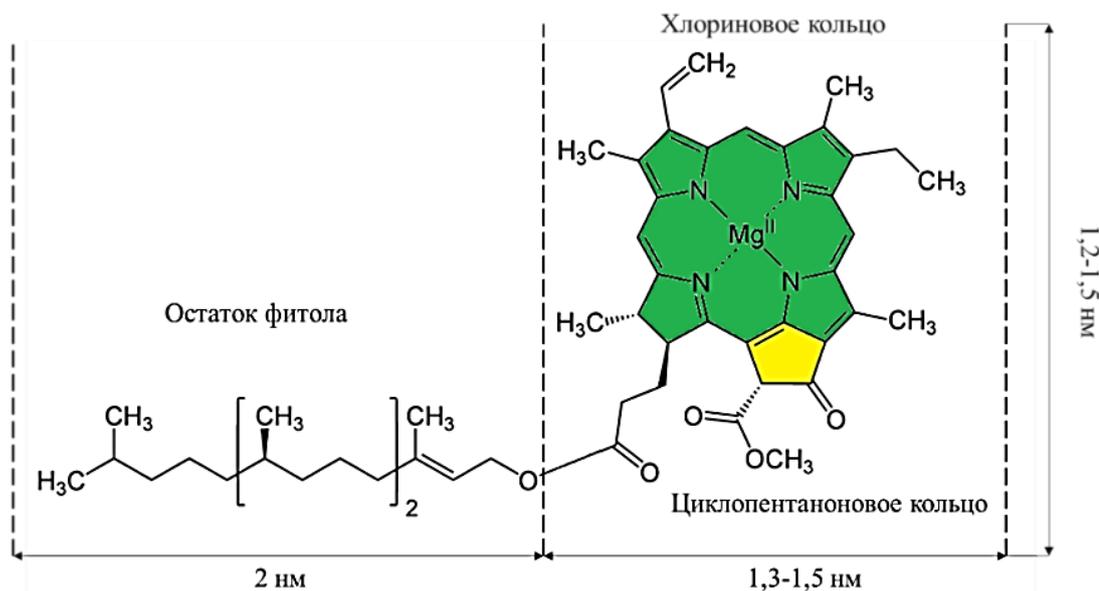


Рисунок 85 – Строение молекулы хлорофилла *a* (размеры указаны по данным работ [396, 397])

В молекуле хлорофилла *a* содержится четыре пиррольных кольца, одно из которых находится в восстановленной форме. Эти четыре кольца образуют единую сопряженную систему – хлориновое кольцо. Координационно оно связано с ионом Mg<sup>2+</sup>. Также в молекуле хлорофилла *a* есть циклопентаноновое кольцо, которое содержит карбонильную, а также карбоксильную группы, связанные эфирной связью с метиловым спиртом. Боковая цепь в молекуле хлорофилла

*a* представляет собой остаток фитола ( $C_{20}H_{39}OH$ ) – производного ненасыщенного углеводорода изопрена, который присоединен сложноэфирной связью к карбоксильной группе заместителя в кольце, которое находится в восстановленной форме. Остаток фитола придает молекуле хлорофилла *a* липидные свойства и обеспечивает закрепление и ориентацию его в хлоропласте.

Как указано авторами работы [398], хлорофилл *a* является амфотерной молекулой, его  $pH_{ИЭТ}$  в водной среде находится между значениями  $pH$  3 и 4, при этом  $pH_{ИЭТ}$  и  $pH_{ТНЗ}$  для хлорофилла *a* совпадают. Слева от  $pH_{ИЭТ}$  преобладает адсорбция протонов, в результате чего его поверхность заряжается положительно, а справа от  $pH_{ИЭТ}$  преобладает адсорбция гидроксидов – поверхность хлорофилла *a* заряжается отрицательно, причем установлено преобладание адсорбции  $OH$ -ионов [398] – об этом свидетельствует смещение  $pH_{ИЭТ}$  хлорофилл *a* в сторону низких значений  $pH$ . В работе [399] отмечены особенности химических свойств хлорофилла *a*, определяющих амфотерность его молекулы: нестойкость хлорофилла *a* к действию разбавленных кислот и солей двухвалентных металлов, которые могут вытеснить магний из хлороинового кольца, нестойкость остатка фитола к щелочи, приводящая к его элиминированию из молекулы, возможность переэтерификации остатка фитола низшими спиртами. Отмечено, что более сильные кислоты могут гидролизовать остаток метилового спирта или расщепить изоциклическое кольцо.

Предположительно адсорбция хлорофилла *a* на мезопористом кремнеземе происходит за счет образования водородных связей и кислотно-основного взаимодействия [400].

Авторы работы [400] указывают на то, что величина адсорбции хлорофилла *a* сильно зависит от диаметра пор мезопористого кремнезема – эффективность адсорбции хлорофилла *a* быстро увеличивается при размерах пор более 5 нм, так как молекула хлорофилла имеет порфириновое кольцо размером  $1,5 \times 1,5$  нм и остаток фитола длиной около 2,0 нм соответственно [396]. Учитывая, что хлорофилл *a* является веществом с высокой электронной плотностью в хлороиновом кольце [401], было выдвинуто предположение, что он будет сорбироваться преимущественно на кислотно-активированной поверхности диатомита.

Было обнаружено, что значение величины адсорбции хлорофилла *a* на отбеливающих землях из водного раствора при  $pH$  4,03, 20 °С, концентрации раствора хлорофилла *a* в растворе 3 г/л, составляет 56 мг хлорофилла *a*/г адсорбента. Это достаточно большое значение, учитывая, что в зеленом травяном конопляном масле, природном источнике хлорофилла *a*, его концентрация составляет всего 22,19 мг на 1 г масла.

Было изучено изменение степени извлечения хлорофилла *a* и  $\beta$ -каротина подсолнечного масла от содержания кислотно-активированного диатомита в масле (рисунок 86).

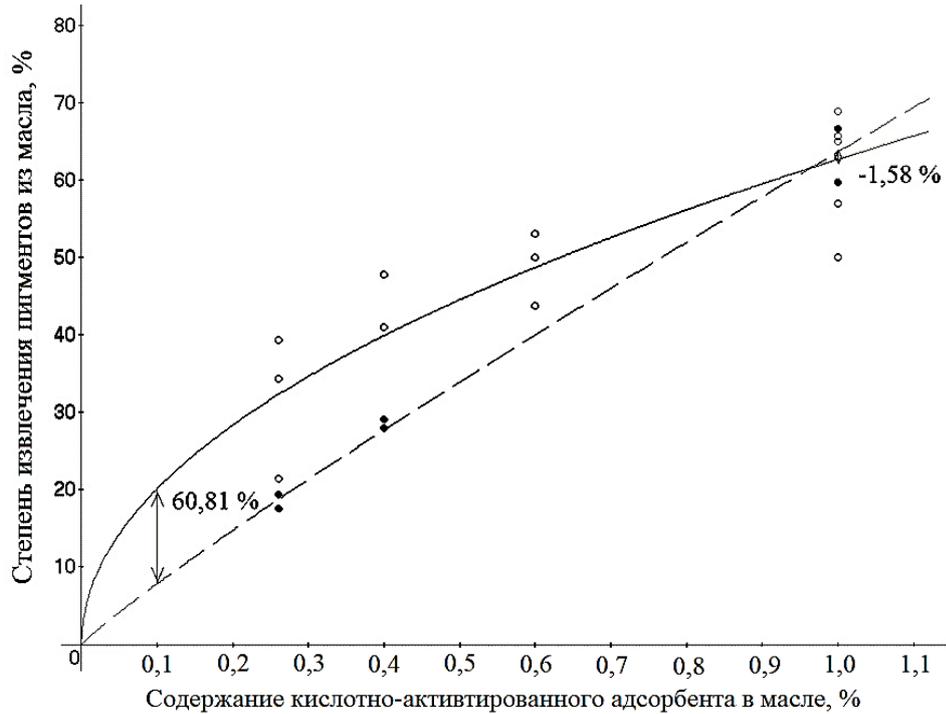


Рисунок 86 – Изменение степени извлечения пигментов подсолнечного масла от содержания кислотного-активированного диатомита в масле: — для хлорофилла *a*, – – – для β-каротина

Было обнаружено, что с увеличением содержания кислотного-активированного диатомита в масле ( $C_{\text{адс}}$ , %), степень извлечения хлорофилла *a* из масла ( $W_{\text{хл}}$ , %), ожидаемо возрастает ( $r=0,980\pm 0,020$ ,  $p<0,001$ ,  $N=26$ ), зависимость описывается степенным уравнением регрессии ( $s=6,19$ ,  $R^2=0,750$ ) ( $C_{\text{адс}} \in [0; 1,0]$ ) (рисунок 86, таблица 59):

$$W_{\text{хл}} = 62,6 \times C_{\text{адс}}^{0,49} \quad (48)$$

Таблица 59 – Изменение степени извлечения хлорофилла *a* из масла от содержания в масле кислотного-активированного диатомита

Содержание в масле кислотного-активированного диатомита, %	Степень извлечения хлорофилла <i>a</i> из масла, %					N
	$\bar{x}$	$\pm\Delta$	s	Лимиты		
				min	max	
0,26	31,72	5,07	9,21	21,49	39,33	3
0,40	44,36	3,36	4,75	41,00	47,71	2
0,60	48,90	3,46	4,74	43,71	53,00	3
1,00	62,35	5,09	6,55	50,00	68,86	7

На рисунке 87 приведена изотерма адсорбции хлорофилла *a* на кислотном-активированном диатомите (содержание адсорбента – 1 мас. %, температура суспензии при отбелке – 90 °С, время отбелки – 40 мин).

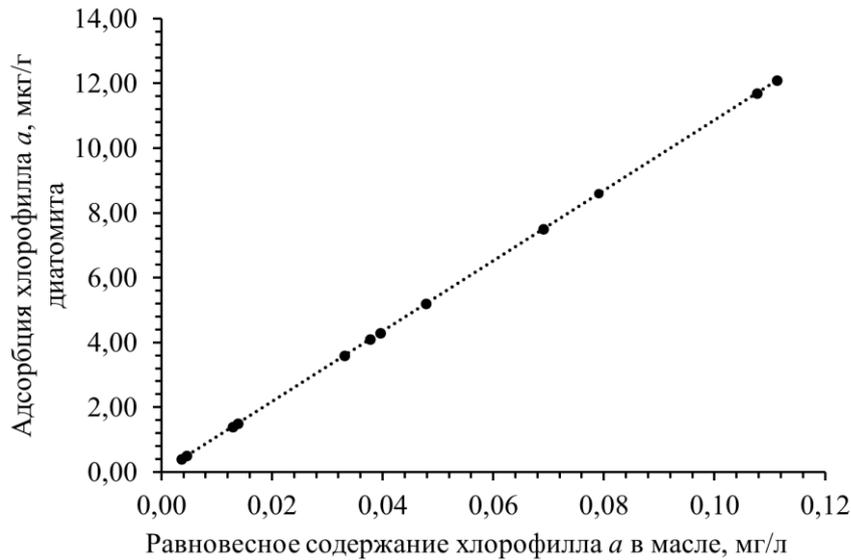


Рисунок 87 – Изотерма адсорбции хлорофилла *a* на кислотно-активированном диатомите

Изотерма адсорбции хлорофилла *a* на кислотно-активированном диатомите, приведенная на рисунке 87, свидетельствует о том, что это начальный участок изотермы: количество активных центров адсорбции превышает количество сорбируемых молекул хлорофилла *a*. Такие величины адсорбции хлорофилла *a* и соответствующее им равновесное содержание хлорофилла *a* характерны для нерафинированного подсолнечного масла. Более высокие концентрации хлорофилла *a* – в соевом (до 2 мг/кг) и рапсовом (до 20 мг/кг) маслах [14].

Было выдвинуто предположение, что при увеличении положительного заряда поверхности кислотно-активированного диатомита степень извлечения хлорофилла *a* из масла будет увеличиваться. Для того чтобы проверить данное предположение, к кислотно-активированному диатомиту добавляли 1 мас. % гидроксида алюминия.

Гидроксид алюминия также является амфотерным соединением, поверхность которого заряжена положительно ниже изоэлектрической точки (ИЭТ гидроксида алюминия – 7; 9,2 [402], 8,1-9,7 [403]). При добавлении гидроксида алюминия к обработанному кислотой диатомиту положительный заряд поверхности должен возрастать. Это должно способствовать электростатическому притяжению хлорофилла *a*, проявляющего в кислой среде анионную активность.

Было обнаружено, что применение кислотно-активированного диатомита с добавлением 1 мас. % гидроксида алюминия при содержании адсорбента в подсолнечном масле 1 мас. % приводит к увеличению степени извлечения хлорофилла *a* из масла до  $91,15 \pm 1,77\%$  (по сравнению с  $62,35 \pm 5,09\%$  без добавления 1 мас. % гидроксида алюминия при аналогичной концентрации адсорбента в масле). Следовательно, при адсорбции протонов на поверхности диатомита в кислой среде хлорофилл *a* сорбируется не только за счет образования ковалентных и водородных связей с кислотно-активированным диатомитом, но и за счет отрицательного заряда (анионной активности) его молекулы.

По-видимому, повышение анионной активности хлорофилла *a* в кислой среде и увеличение степени извлечения хлорофилла *a* при повышении величины положительного заряда поверхности адсорбента происходит вследствие наличия в нем хлоринового кольца, в котором в кислой среде ион магния легко заменяется на два протона. Предположительно, уменьшение положительного заряда поверхности адсорбента должно приводить к снижению степени извлечения хлорофилла *a*. Уменьшение положительного заряда поверхности адсорбента было достигнуто повышением массовой доли мыла в масле.

Было установлено, что при увеличении массовой доли мыла в масле, степень извлечения хлорофилла *a* кислотнo-активированным диатомитом, содержащим 1 мас. % гидроксида алюминия, уменьшается ( $r=-0,966\pm 0,005$ ,  $p<0,001$ ,  $N=12$ ) (таблица 60).

Таблица 60 – Изменение степени извлечения хлорофилла *a* из масла кислотнo-активированным диатомитом, содержащим 1 мас. % гидроксида алюминия, от массовой доли мыла в масле (содержание адсорбента – 1 мас. %, температура суспензии при отбелке – 90 °С, время отбелки – 40 мин)

Массовая доля мыла в масле, %	Степень извлечения хлорофилла <i>a</i> из подсолнечного масла, %					N
	$\bar{x}$	$\pm\Delta$	s	Лимиты		
				min	max	
0,002	91,77	0,41	0,54	91,15	92,12	3
0,015	61,59	0,63	1,45	60,00	62,86	3
0,035	11,76	0,65	0,98	10,78	12,75	3
0,052	5,18	1,51	2,02	2,91	6,80	3

Это может быть связано с тем, что при высоких значениях pH происходит омыление хлорофилла *a* с образованием соли хлорофиллина *a*, метанола и фитола (рисунок 88), как это показано в работе [404].

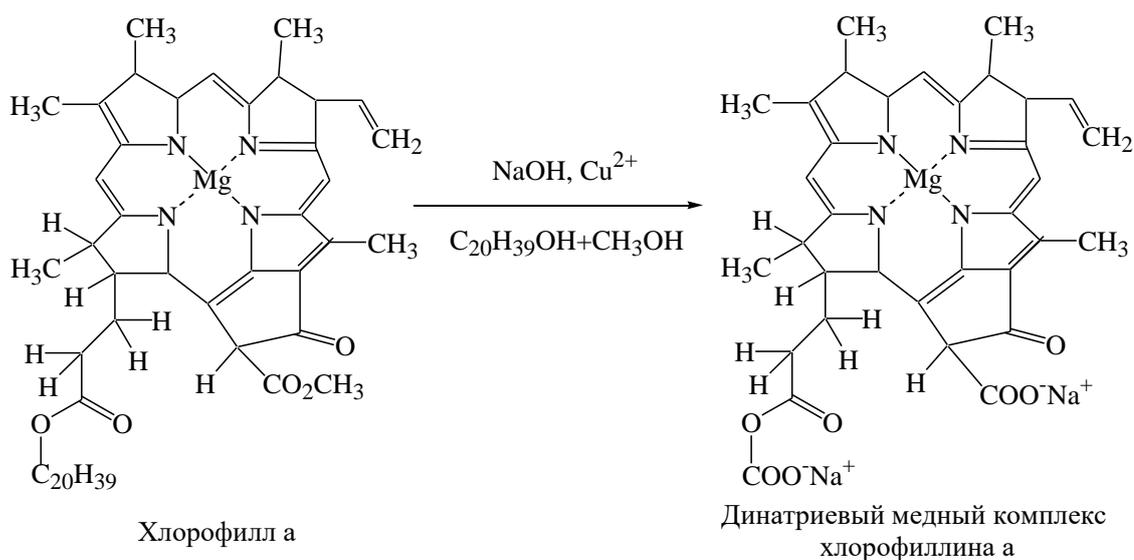


Рисунок 88 – Реакция омыления хлорофилла *a* (по [404])

Полученное соединение, по всей видимости, не сорбируется гидроксильной поверхностью диатомита, а остаются в масляном растворе.

Таким образом, полученные данные свидетельствуют о том, что при снижении положительного заряда поверхности адсорбента степень извлечения хлорофилла *a* из масла уменьшается.

Можно сделать вывод, что хлорофилл *a* со значением  $pH_{ИЭТ}$  3-4 (в водной среде) преимущественно сорбируется на поверхности адсорбента на основе диатомита при низких значениях pH. Ранее, в главе 4, было показано, что в области низких pH на диатомите преимущественно адсорбируются анионы. 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, как это отмечено в работе [369].

Была измерена величина предельной адсорбции хлорофилла *a* при концентрации 3 г/л при 20 °С. Для этого получали отбеливающие земли на основе диатомита, протонируя его поверхность 2,3 мас. % 11 %-го раствора серной кислоты, добавляя его при перемешивании в течение 40 мин. В качестве источника хлорофилла *a* использовали его водорастворимую соль – динатриевый медный комплекс хлорофиллина *a*. Было обнаружено, что значение величины адсорбции хлорофилла *a* на отбеливающих землях при pH 4,03 составляет 56 мг хлорофилла *a*/г адсорбента. Это достаточно большое значение, учитывая, что в зеленом травяном конопляном масле, природном источнике хлорофилла *a*, его концентрация составляет всего 22,19 мг на 1 г масла. Высокое значение адсорбции хлорофилла *a* на отбеливающих землях на основе диатомита свидетельствует о большом адсорбционном потенциале отбеливающих земель на основе диатомита по отношению к рафинируемым растительным маслам по хлорофиллу *a*.

На основании полученных данных можно сделать вывод, что кислотно-активированный диатомит является эффективным адсорбентом для рафинации растительных масел с точки зрения адсорбции хлорофилла *a* (извлечение до  $91,15 \pm 1,77\%$ ).

#### 5.3.2.5 Адсорбция $\beta$ -каротина на модифицированной поверхности диатомита

Строение другого пигмента подсолнечного масла –  $\beta$ -каротина – представлено на рисунке 89.

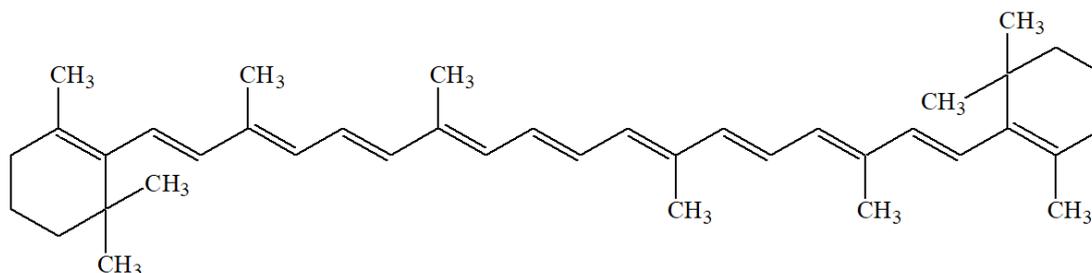
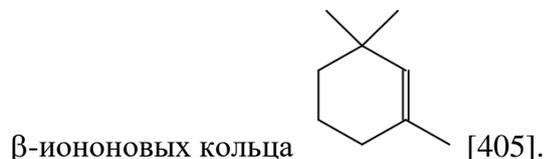


Рисунок 89 – Строение молекулы  $\beta$ -каротина

$\beta$ -каротин имеет симметричную структуру молекулы, состоящую из двух остатков ретинола с сопряженной системой  $\pi$ -связей.

По своему строению он может быть отнесен к изопреноидам – классу углеводородов, скелет которых содержит звенья изопрена (2-метилбута-1,3-диена). В  $\beta$ -каротине содержится два



Несмотря на то, что молекула  $\beta$ -каротина симметрична и имеет ось, перпендикулярную оси симметрии (рисунок 89), она имеет небольшой дипольный момент (0,27 D [406]), но относится к слабо полярным соединениям [407].

Степень извлечения  $\beta$ -каротина, предположительно, в основном, должна зависеть от количества адсорбента.

На рисунке 86 видно, что с увеличением концентрации адсорбента в масле от 0,1 до 1,0 мас. %, разница между степенью извлечения хлорофилла *a* и  $\beta$ -каротина при одинаковых значениях содержания кислотно-активированного диатомита в масле уменьшается (с 60,81 % до -1,58 %).

Изотерма адсорбции  $\beta$ -каротина на кислотно-активированном диатомите (содержание адсорбента – 1 мас. %, температура суспензии при отбелке – 90 °С, время отбелки – 40 мин) приведена на рисунке 90.

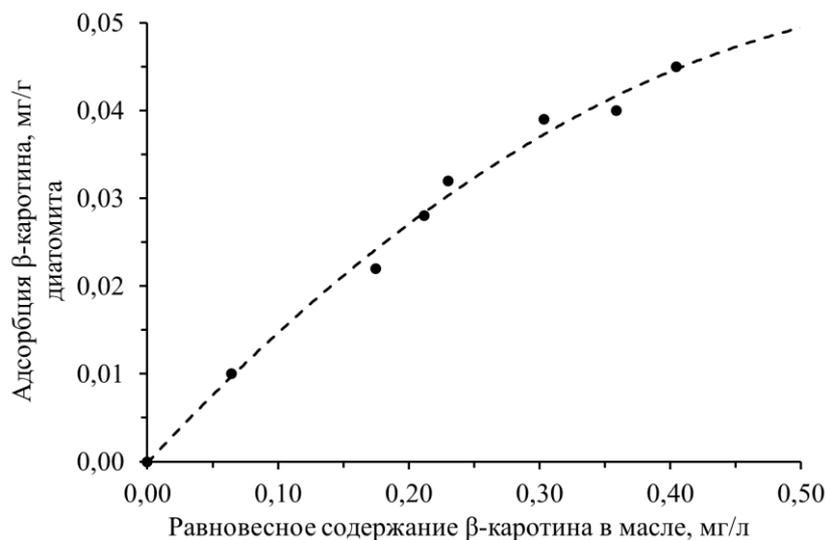


Рисунок 90 – Изотерма адсорбции  $\beta$ -каротина на кислотно-активированном диатомите

Изотерма адсорбции  $\beta$ -каротина на кислотно-активированном диатомите, приведенная на рисунке 87, свидетельствует о том, что на начальном участке изотермы количество активных центров адсорбции превышает количество сорбируемых молекул  $\beta$ -каротина, но затем количество активных центров адсорбции несколько снижается.

С увеличением содержания кислотно-активированного диатомита в масле ( $C_{\text{адс}}$ , %) степень извлечения  $\beta$ -каротина из масла ( $W_{\text{кар}}$ , %) возрастает ( $r=0,840\pm 0,070$ ,  $p<0,001$ ,  $N=14$ ), зависимость описывается степенным уравнением регрессии ( $s=2,4$ ,  $R^2=0,990$ ) ( $C_{\text{адс}} \in [0; 1,0]$ ):

$$W_{\text{кар}} = 63,6 \times C_{\text{адс}}^{0,91} \quad (49)$$

Из этого следует, что выдвинутое ранее предположение о том, что степень извлечения  $\beta$ -каротина зависит, в основном, от количества адсорбента, подтверждается.

### 5.3.2.6 Адсорбция фосфолипидов на модифицированной поверхности диатомита

Фосфолипидный комплекс растительных масел имеет очень сложный состав [408]. В подсолнечном масле, согласно данным авторов работы [408], содержится от 0,52 до 1,15 мас. % фосфолипидов.

Фосфолипиды растительных масел так же, как и хлорофилл *a*, амфотерны.

Авторами работы [409] показано, что  $pH_{\text{ИЭТ}}$  соевого лецитина (рисунок 91а) в водной среде составляет  $6,7\pm 0,2$ .

Расчетная изоэлектрическая точка лецитина (из констант диссоциации) должна быть равна 7,5.

Слабокислотное значение наблюдаемой изоэлектрической точки объясняется быстрым спонтанным разложением лецитина до жирных кислот. Отмечено, что такое же значение  $pH_{\text{ИЭТ}}$  характерно для другого фосфолипида – сфингомиелина (рисунок 91б).

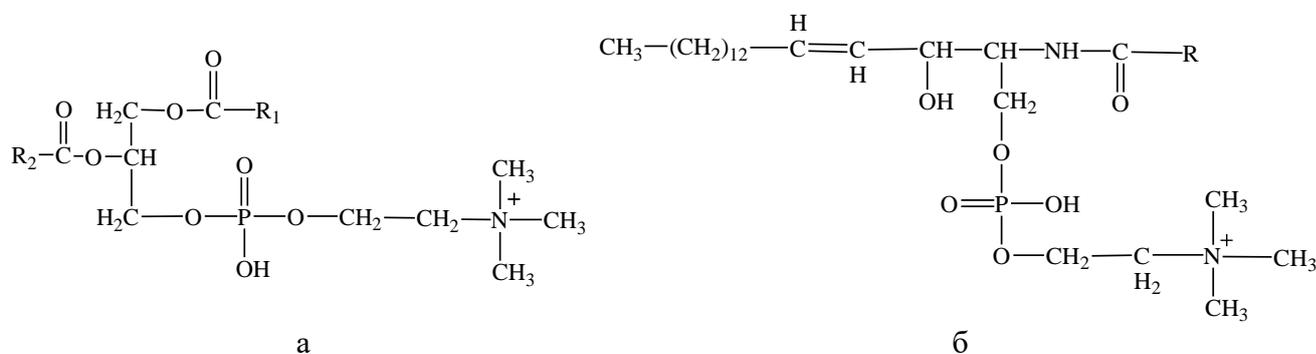


Рисунок 91 – Строение лецитина (а) и сфингомиелина (б)

Изотерма адсорбции фосфолипидов на кислотно-активированном диатомите (содержание адсорбента – 1 мас. %, температура суспензии при отбелке – 90 °С, время отбелки – 40 мин) приведена на рисунке 92.

Изотерма адсорбции фосфолипидов на кислотно-активированном диатомите может быть описана моделью Ленгмюра.

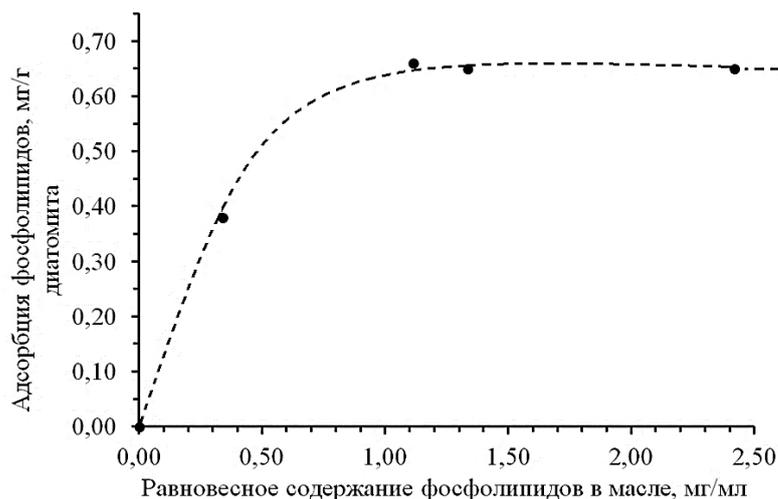


Рисунок 92 – Изотерма адсорбции фосфолипидов на кислотно-активированном диатомите

Константы модели Ленгмюра для адсорбции фосфолипидов на кислотно-активированном диатомите были определены из графика зависимости  $C_{\text{равн}}/a$  от  $C_{\text{равн}}$  (рисунок 93).

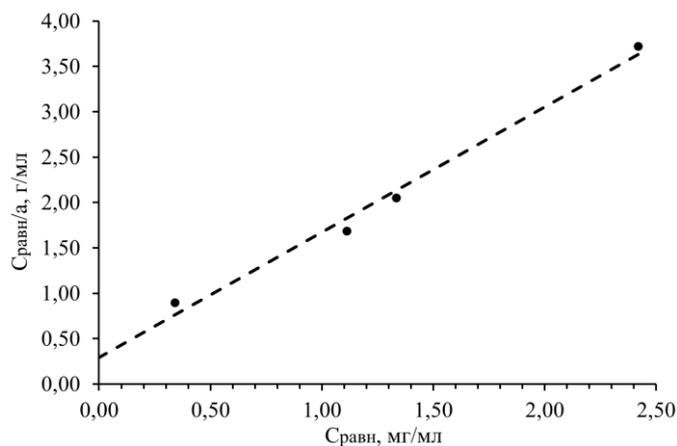


Рисунок 93 – Изотерма адсорбции фосфолипидов на кислотно-активированном диатомите в координатах линейного уравнения Ленгмюра

Исходя из полученных данных, приведенных на рисунке 93,  $a_m = 0,722 \pm 0,004$  мг/г;  $K_L = 4,709 \pm 0,024$  мл/мг при коэффициенте регрессии  $R^2 = 0,983 \pm 0,005$ .

На основании имеющихся данных было выдвинуто предположение, что фосфолипиды склонны адсорбироваться на отбеливающих землях на основе диатомита при более высоких значениях pH, так как их изоэлектрическая точка расположена в диапазоне pH 6,7-7,5. Авторы работы [408] отмечают, что гидратируемые фосфолипиды легче удаляются при адсорбционной очистке, чем негидратируемые.

Было исследовано изменение степени извлечения фосфолипидов подсолнечного масла кислотным диатомитом с добавкой гидроксида алюминия при увеличении массовой доли мыла в масле.

Было установлено, что повышение массовой доли мыла в масле вызывает увеличение степени извлечения указанным адсорбентом фосфолипидов из подсолнечного масла

( $r=0,690\pm 0,001$ ,  $0,01 < p < 0,02$ ,  $N=12$ ). Можно сделать вывод, что фосфолипиды более активно адсорбируются на отбеливающих землях на основе диатомита при более высоких значениях рН.

В то же время анализ кинетических кривых адсорбции хлорофилла *a* и фосфолипидов на отбеливающих землях на основе диатомита, приведенных в работе [12], показывает, что в кислой масляной среде (рН ~ 2) хлорофилл *a* и фосфолипиды подсолнечного масла приблизительно с одинаковой скоростью сорбируются отбеливающими землями на основе диатомита.

При рассмотрении случая совместной адсорбции хлорофилла *a* и фосфолипидов с применением для получения растворов с разной концентрацией хлорофилла *a* и фосфолипидов осадка нерафинированных подсолнечных масел и подсолнечного масла после кислотной гидратации, а в качестве адсорбента - кислотного-активированного диатомита с добавкой гидроксида алюминия, было обнаружено, что при увеличении начального содержания хлорофилла *a* в подсолнечном масле, мг/1 кг масла, величина адсорбции фосфолипидов, мг/г адсорбента, уменьшается ( $r=-0,640\pm 0,090$ ,  $0,1 < p$ ,  $N=6$ ).

Для того чтобы подтвердить влияние величины начального содержания хлорофилла *a* в подсолнечном масле на величину адсорбции фосфолипидов на адсорбенте из диатомита, в рафинированное подсолнечное масло добавляли некоторое постоянное количество соевого лецитина. Концентрацию хлорофилла *a* варьировали за счет добавления зеленого конопляного масла с высоким содержанием хлорофилла *a*. В качестве адсорбента использовали отбеливающие земли на основе диатомита.

Было подтверждено, что при увеличении начального содержания хлорофилла *a* в подсолнечном масле, мг/1 кг масла, величина адсорбции фосфолипидов, мг/г адсорбента, уменьшается ( $r=-0,768\pm 0,005$ ,  $0,05 < p < 0,1$ ,  $N=6$ ). Был сделан вывод, что при адсорбционной очистке подсолнечного масла хлорофилл *a* препятствует адсорбции фосфолипидов в кислой масляной среде. Это может быть связано с конкуренцией хлорофилла *a* и фосфолипидов при захвате протонных центров на поверхности диатомита, обработанного кислотой.

Таким образом, для того, чтобы достигнуть максимальной эффективности использования отбеливающих земель на основе диатомита при рафинации подсолнечного масла, необходимо извлекать из него фосфолипиды до стадии адсорбционной очистки, например, с помощью растворов фосфорной или лимонной кислоты. Это согласуется с мнением авторов работ [408-418], которые отмечают, что фосфолипиды препятствуют удалению пигментов из масла при адсорбционной очистке. Также в работе [408] отмечено, что фосфолипиды способствуют удержанию масла в отбеливающих землях, то есть повышают их маслосодержание до 30-35%.

В связи с этим, фосфолипиды по возможности должны быть полностью удалены путем гидратации на начальной стадии рафинации масла с помощью ортофосфорной или лимонной кислот.

### 5.3.3 Получение адсорбента для отбеливания подсолнечного масла на основе диатомита, модифицированного лимонной кислотой

Импортные дешевые отбеливающие земли изготавливаются на основе бентонитов и технической серной кислоты. Серная кислота активно применяется в пищевой промышленности (пищевая добавка E513). Между тем в технической серной кислоте, изготавливаемой по стандарту [419] и применяемой для производства отбеливающих земель, не нормируется содержание тяжелых металлов, мышьяка, хлористых соединений. Также необходимо отметить, что пары серной кислоты токсичны, вследствие чего серную кислоту относят ко второму классу опасности. Кроме того, было отмечено, что промышленные отбеливающие земли после использования приобретают пирофорные свойства [420].

Таким образом, на сегодняшний день актуально получение адсорбента для отбеливания масла с применением безопасного, дешевого, широко распространенного отечественного сырья без применения серной кислоты.

Была исследована возможность замены токсичной технической серной кислоты при модифицировании поверхности диатомита на более безопасную лимонную кислоту.

Были получены образцы адсорбента для отбеливания масла на основе порошка диатомита и раствора лимонной кислоты заданной концентрации. К порошку диатомиту добавляли 2 мас. % раствора лимонной кислоты заданной концентрации (10, 15 и 20 %). Полученную смесь перемешивали в течение 10 мин при 800 об/мин в лабораторном смесителе Eirich R02.

В таблице 61 приведен гранулометрический состав немодифицированного порошка диатомита и порошка диатомита, модифицированного 2 мас. % растворами лимонной кислоты с концентрацией 10, 15, 20 %.

Таблица 61 – Гранулометрический состав немодифицированного порошка диатомита и порошка диатомита, модифицированного растворами лимонной кислоты

Распределение частиц по размерам, мкм	Немодифицированный порошок диатомита	Порошок диатомита, модифицированный 2 мас. % раствора лимонной кислоты с концентрацией, %		
		10	15	20
D <sub>10</sub> , %	2,37±0,01	2,35±0,01	2,28±0,01	2,35±0,01
D <sub>20</sub> , %	3,92±0,03	3,96±0,03	3,90±0,03	4,06±0,04
D <sub>50</sub> , %	10,56±0,21	9,46±0,19	9,68±0,20	10,29±0,21
D <sub>90</sub> , %	47,64±0,62	34,86±0,46	34,83±0,46	32,59±0,43
D <sub>99</sub> , %	67,00±0,07	54,26±0,05	59,38±0,06	59,28±0,06

Анализ гранулометрического состава диатомита, модифицированного раствором лимонной кислотой, показал, что при добавлении одинакового количества кислоты (2 мас. %) к диатомиту с ростом концентрации раствора лимонной кислоты от 0 до 10 % D<sub>50</sub> снижается с 10,56±0,21 мкм до 9,46±0,19 мкм (на 10,42 %), а затем с ростом концентрации раствора лимонной

кислоты от 10 до 20 % повышается до  $10,29 \pm 0,21$  мкм (на 7,86 %). С ростом концентрации раствора лимонной кислоты от 0 до 20 %  $D_{90}$  снижается на 31,59 %. С ростом концентрации раствора лимонной кислоты от 0 до 10 %  $D_{99}$  сначала снижается с  $67,00 \pm 0,07$  до  $54,26 \pm 0,05$  мкм (на 19 %), а затем повышается с ростом концентрации раствора лимонной кислоты от 10 до 20 % до  $59,28 \pm 0,06$  мкм (на 7,49 %).

Можно сделать вывод, что при контакте раствора лимонной кислоты с поверхностью диатомита происходит разрушение крупных и агрегирование мелких частиц диатомита.

Данный вывод подтверждается данными, представленными на микрофотографиях частиц нативного и модифицированного диатомита, выполненными на базе исследовательского комплекса полиэмиссионного электронного микроскопа Supra SSVP (рисунок 94).

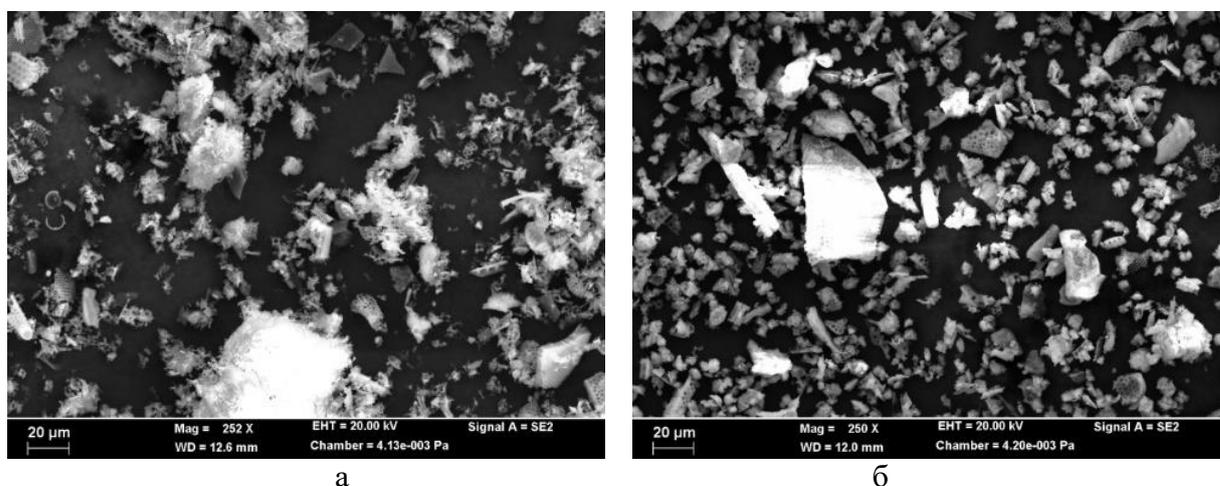


Рисунок 94 – Микрофотографии частиц нативного и модифицированного диатомита: а – нативный диатомит; б – диатомит, модифицированный лимонной кислотой

На рисунке 94 заметно, что после обработки раствором лимонной кислоты мелких частиц становится значительно меньше, видны агрегаты, образованные путем соединения мелких частиц.

Также сделанный вывод подтверждается данными по величине удельной поверхности диатомита.

Удельную поверхность модифицированного диатомита определяли с помощью анализатора сорбции газов NOVA 1000е. При добавлении 2 мас. % 10 %-го раствора лимонной кислоты к диатомиту его удельная поверхность уменьшается с  $30,34 \pm 0,30$  м<sup>2</sup>/г до  $12,6 \pm 0,11$  м<sup>2</sup>/г.

При повышении концентрации лимонной кислоты в растворе от 10 до 20 % удельная поверхность диатомита, модифицированного 2 мас. % раствора лимонной кислоты, линейно возрастает до  $17,0 \pm 0,09$  м<sup>2</sup>/г, уравнение регрессии ( $s=0,126$ ,  $R^2=0,990$ ) ( $C_{\text{лк}} \in [10;20]$ ):

$$S_{\text{уд}} = 0,45 * C_{\text{лк}} + 8,06 \quad (50)$$

где  $S_{\text{уд}}$  - удельная поверхность диатомита,  $C_{\text{лк}}$  – концентрация раствора лимонной кислоты.

Это свидетельствует о разрушении крупных частиц диатомита при обработке раствором лимонной кислоты.

Разрушение крупных частиц диатомита способствует увеличению активности адсорбента, а агрегирование мелких частиц ведет к увеличению объемной скорости фильтрации масла, что и определяет эксплуатационные свойства адсорбента.

Для определения количества и концентрации раствора лимонной кислоты, необходимой для получения модифицированного диатомита с максимальной величиной активности (степенью очистки растительного масла от пигментов и фосфолипидов) и высокой объемной скоростью фильтрации, варьировали количество и концентрацию раствора добавляемой к диатомиту лимонной кислоты в широких пределах (количество добавляемой кислоты от 0,1 до 6,0 мас. %, концентрация раствора лимонной кислоты от 8,33 до 60,00 %).

Было обнаружено, что активность адсорбента достигает максимальной величины, равной  $78,40 \pm 1,56$  % (по сравнению с  $39,95 \pm 2,25$  % для нативного диатомита), при добавлении к диатомиту 3 мас. % 33,3 %-го раствора лимонной кислоты. Объемная скорость фильтрации при этом составляет  $23 \pm 2$  мл/5 мин ( $16 \pm 1$  мл/5 мин для нативного диатомита). При анализе данных по объемной скорости фильтрации масла было найдено, что максимальная объемная скорость фильтрации –  $27 \pm 1$  мл/5 мин, достигается при использовании для модифицирования поверхности диатомита 6 мас. % раствора лимонной кислоты с концентрацией 35,3 мас. %.

Полученные данные о гранулометрическом составе, активности и объемной скорости фильтрации для адсорбента на основе диатомита, модифицированного 3–6 мас. % 33–35%-го раствора лимонной кислоты сравнивали с показателями, полученными для коммерчески доступных отбеливающих земель (таблица 62).

Таблица 62 – Гранулометрический состав, активность и объемная скорость фильтрации коммерчески доступных отбеливающих земель и адсорбента на основе диатомита, модифицированного 3–6 мас. % 33–35%-го раствора лимонной кислоты

Отбеливающие земли	Распределение частиц по размерам, мкм					Объемная скорость фильтрации, мл/5 мин	Активность, %
	D <sub>10</sub> , %	D <sub>20</sub> , %	D <sub>50</sub> , %	D <sub>90</sub> , %	D <sub>99</sub> , %		
Адсорбент на основе диатомита	$2,72 \pm 0,01$	$4,85 \pm 0,01$	$9,68 \pm 0,05$	$37,12 \pm 2,68$	$57,88 \pm 1,05$	$24,3 \pm 1,8$	$78,0 \pm 1,8$
Taiko Classik 1G	$4,22 \pm 0,02$	$9,53 \pm 0,05$	$32,54 \pm 0,16$	$61,96 \pm 0,31$	$83,07 \pm 0,42$	$29,3 \pm 1,6$	$78,2 \pm 8,4$
Basf F160	$2,66 \pm 0,01$	$4,60 \pm 0,02$	$14,38 \pm 0,07$	$58,37 \pm 0,29$	$89,32 \pm 0,45$	$30,0 \pm 1,3$	$78,2 \pm 1,8$
Galeon V2 Super	$3,24 \pm 0,02$	$6,50 \pm 0,03$	$24,30 \pm 0,12$	$63,28 \pm 0,32$	$87,43 \pm 0,44$	$29,0 \pm 2,0$	$75,6 \pm 4,4$
Tonsil Optimum 210 FF	$4,22 \pm 0,02$	$9,53 \pm 0,05$	$32,54 \pm 0,16$	$61,96 \pm 0,31$	$83,07 \pm 0,42$	$32,3 \pm 1,8$	$75,2 \pm 0,2$
Select 350	$3,89 \pm 0,02$	$7,09 \pm 0,04$	$26,92 \pm 0,14$	$65,44 \pm 0,33$	$90,57 \pm 0,46$	$26,3 \pm 1,1$	$75,5 \pm 0,1$
Extrasil	$2,60 \pm 0,01$	$5,06 \pm 0,03$	$22,11 \pm 0,11$	$65,41 \pm 0,33$	$88,96 \pm 0,45$	$28,0 \pm 1,3$	$83,8 \pm 4,4$
Oil Dri Pro-Aktive	$6,08 \pm 0,03$	$9,61 \pm 0,05$	$31,08 \pm 0,16$	$65,60 \pm 0,33$	$84,55 \pm 0,42$	$25,5 \pm 2,0$	$64,3 \pm 0,3$

Продолжение таблицы 62

Отбеливающие земли	Распределение частиц по размерам, мкм					Объемная скорость фильтрации, мл/5 мин	Активность, %
	D <sub>10</sub> , %	D <sub>20</sub> , %	D <sub>50</sub> , %	D <sub>90</sub> , %	D <sub>99</sub> , %		
Oil Dri Pure-Flo B-80	4,41±0,02	6,98±0,04	22,74±0,11	6,79±0,29	73,19±0,37	19,3±1,4	70,4±0,4
Oil Dri Perform-4000	4,55±0,02	7,20±0,04	25,72±0,13	77,19±0,39	99,49±0,50	24,5±4,0	65,3±0,3
Oil Dri Supreme B-81	6,81±0,03	10,77±0,05	35,80±0,18	72,02±0,36	92,82±0,47	27,4±4,1	65,3±2,8

Анализ данных, приведенных в таблице 62, показывает, что величины активности и объемной скорости фильтрации для адсорбента на основе диатомита, модифицированного 3-6 мас. % 33-35%-го раствора лимонной кислоты сравнимы со значениями, полученными для коммерчески доступных отбеливающих земель.

По гранулометрическому составу адсорбент на основе диатомита имеет меньшие размеры частиц по сравнению с коммерчески доступными отбеливающими землями.

Можно сделать вывод, что использование 3–6 мас. % 33–35%-го раствора лимонной кислоты для модифицирования поверхности диатомита может привести к получению адсорбента для отбеливания подсолнечного масла с хорошими эксплуатационными свойствами.

Таким образом, при модифицировании диатомита раствором лимонной кислоты происходит разрушение крупных и агрегирование мелких частиц диатомита. Разрушение крупных частиц диатомита способствует увеличению величины адсорбции пигментов из подсолнечного масла, выраженной через активность адсорбента, а агрегирование мелких частиц ведет к увеличению объемной скорости фильтрации масла, что и определяет эксплуатационные свойства адсорбента. Для получения отбеливающих земель на основе диатомита оптимально использование 3–6 мас. % 33–35%-го раствора лимонной кислоты.

Была исследована возможность утилизации отработанного адсорбента для отбеливания подсолнечного масла на основе диатомита. Отработанные отбеливающие земли после рафинации подсолнечного масла являются серьезной проблемой. Масличность отработанных отбеливающих земель находится в пределах от 25 до 75 % [421]. Согласно ФККО, отходы отбеливающих земель из опоки и трепела, содержащие масла, относятся к III классу – умеренно опасным отходам. Опасные свойства отходов отбеливающих земель заключаются в том, что они способны самовозгораться при контакте с воздухом [422].

Расход адсорбента для отбеливания подсолнечного масла на основе диатомита составляет до 10 кг/т нерафинированного масла, количество отработанного сорбента составляет до 12,5 кг/т готовой продукции.

Описан способ утилизации отработанного адсорбента для отбеливания подсолнечного масла на основе диатомита [423], в котором он используется в качестве сорбента для сбора нефти и нефтепродуктов с поверхности водоемов.

Для определения возможности утилизации отработанного адсорбента для отбеливания подсолнечного масла на основе диатомита в качестве плавающего нефтесорбента, отработанный адсорбент промывали бензином для удаления крупных включений, фосфолипидов, пигментов, воска и излишков масла, затем подсушивали при 120 °С в течение 1 ч, охлаждали, промытый и высушенный адсорбент помещали на поверхность воды с нефтяной пленкой. Затем собирали адсорбент с поверхности воды. Нефтеемкость адсорбента составила  $89,60 \pm 0,51$  %.

На основании полученных результатов были разработаны проекты лабораторных регламентов получения адсорбентов из диатомита.

#### 5.4 Разработка проектов лабораторных регламентов получения адсорбентов из диатомита

На основании полученных результатов были разработаны проекты лабораторных регламентов получения адсорбентов из диатомита в соответствии со стандартом [424].

#### 5.4.1 Разработка проекта лабораторного регламента получения порошка адсорбента на основе диатомита для очистки воды

При разработке проекта лабораторного регламента получения порошка адсорбента для очистки воды на основе диатомита были использованы следующие полученные ранее результаты.

При составлении технических требований к продукту и сырью содержание кремнезема ( $\text{SiO}_2$ ) устанавливали по минимально возможному значению содержания кремнезема в инзенском диатомите (имеющем оптимальный состав и свойства для получения адсорбента), указанному в таблице 10.

Аналогично устанавливали содержание глинозема ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) (по таблице 11).

Содержание глинозема устанавливалось по минимальному значению, так как, как было показано в главе 3, с увеличением содержания глинозема в породе величина адсорбции метиленового синего на образцах опал-кристобалитовых пород повышается ( $r=0,872 \pm 0,042$ ;  $p < 0,001$ ;  $N=34$ ).

Содержание оксида железа (III) устанавливали по максимально возможному значению, указанному в таблице 12, так как содержание железа в продукте должно быть по возможности минимальным.

Суммарное содержание оксидов K, Na, Ca, Mg (щелочных и щелочноземельных металлов) устанавливали по минимальному суммарному значению, взятому как сумма минимальных значений содержания оксидов K (таблица 14), Na (таблица 15), Mg (таблица 16) и Ca (таблица 17), так как ранее в главе 3 было обнаружено, что при увеличении суммарного содержания

оксидов щелочных и щелочноземельных металлов в образцах опал-кристобалитовых пород величина адсорбции метиленового синего на образцах указанных пород увеличивается ( $r=0,642\pm 0,010$ ,  $p<0,001$ ,  $N=20$ ).

Содержание аморфного кремнезема установлено не менее 60 мас. %, так как его содержание в диатомите колеблется в пределах 62-78 мас. %.

Было установлено минимальное значение (не менее 60 мас. %), так как в главе 4 было показано, что аморфный кремнезем диатомита, имеющий на поверхности гидроксильные группы, в отличие от химически инертных кристаллических форм, играет определяющую роль при адсорбции анионов органических соединений из раствора на поверхности диатомита в диапазоне pH 1-5.

Содержание глинистых минералов установлено как минимальное значение – не менее 25 мас. % (в результате рентгенофазового диатомита), так как, как показано в главе 3, адсорбция положительно заряженных органических ионов на поверхности опал-кристобалитовых пород определяется количеством в них глинистых минералов ( $r=0,822\pm 0,041$ ;  $p<0,001$ ;  $N=20$ ).

Минимальное значение величины адсорбции метиленового синего было рассчитано, исходя из значения минимального содержания глинозема в породе (3,6 мас. %) по уравнению (22) главы 3.

Оптимальный pH 10%-й водной суспензии был найден экспериментальным путем.

Характеристика исходного сырья и материалов в разрабатываемом проекте лабораторного регламента получения порошка адсорбента для очистки воды на основе диатомита содержит информацию о диатомите, свойства которого совпадают со свойствами продукта.

Естественная влажность инзенского диатомита в среднем составляет  $47,21\pm 2,93$  % (по таблице 33) и колеблется в пределах 24,6-59,6 %.

Насыпную плотность карьерного диатомита указывали в соответствии с данными, приведенными в главе 4.

Технология получения порошка адсорбента для очистки воды на основе диатомита включает следующие стадии:

- сушка карьерного диатомита;
- охлаждение диатомита;
- измельчение до размера частиц менее 5 мм;
- измельчение до размера частиц менее 100 мкм.

Экспериментально установлено, что карьерный диатомит с естественной влажностью имеет высокую адгезию к внутренней поверхности оборудования, поэтому перед измельчением его необходимо высушить при 150-200 °С в лабораторной вращающейся печи. Сушка в лабораторной вращающейся печи имеет преимущества перед сушкой в сушильном шкафу, так

как, как отмечают авторы работы [425], во вращающейся печи можно сушить и обжигать сырье любого фракционного состава и любой влажности. Нативный диатомит перед вращающейся печью предварительно измельчают до ~ 30 мм. Затем диатомит необходимо охладить до 21 °С. После печи крупные частицы диатомита должны быть измельчены до размера частиц менее 100 мкм. Так как куски диатомита должны быть меньше мелющих тел, а в шаровой мельнице размер цилиндрических мелющих тел 30×50 мм, необходимо предварительно измельчить крупные куски породы на лабораторной щековой дробилке. Щековая дробилка позволяет измельчать куски карьерного диатомита до размера частиц толщиной менее 5 мм. Необходимо отметить, что к недостаткам использования щековой дробилки относится получение частиц лещадной фракции, достигающих в линейных размерах 10 мм. Однако, такие частицы (по двум другим размерам менее 5 мм) уже могут быть измельчены на лабораторной шаровой мельнице.

Данный способ был оформлен в виде проекта лабораторного регламента получения порошка адсорбента на основе диатомита для очистки воды. При этом использование диатомита в качестве адсорбента для тонкой очистки сточных вод, в отличие от обычно применяемого в этих целях активного ила, не требует соблюдения оптимального температурного режима, присутствия в сточных водах органического углерода, биогенных элементов, микроэлементов; отсутствия токсичных для микроорганизмов веществ; обязательного присутствия в воде кислорода и интенсивности аэрации. При апробации способа был получен и испытан лабораторный образец порошка адсорбента, параметры которого, в сравнении со значениями, указанными в проекте регламента, приведены в таблице 63.

Таблица 63 – Параметры порошкового адсорбента на основе диатомита для очистки воды

Наименование показателя	Значение, указанное в проекте лабораторного регламента	Полученное значение
Внешний вид	Порошок светло-серого цвета	Порошок светло-серого цвета
Остаток на сите №01, %	Не более 3	0,90±0,10
Влажность, %	Не более 5	1,25±0,25
Насыпная плотность, кг/м <sup>3</sup>	Не более 420	400±20
Содержание SiO <sub>2</sub> , мас. % в том числе, аморфного кремнезема, мас. %	Не менее 76 Не менее 60	88,01±0,16 61,50±1,50
Содержание SiO <sub>2</sub> , мас. % в том числе, аморфного кремнезема, мас. %	Не менее 76 Не менее 60	88,01±0,16 61,50±1,50
Содержание Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , мас. %	Не менее 3,6	5,69±0,12
Содержание Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , %	Не более 3,4	3,16±0,09
Суммарное содержание оксидов К, Na, Са, Mg, мас. %	Не менее 1,7	2,62±0,12

Продолжение таблицы 63

Наименование показателя	Значение, указанное в проекте лабораторного регламента	Полученное значение
Содержание глинистых минералов, мас. %	Не менее 25	29,50±1,50
Величина адсорбции метиленового синего, мг/г порошка адсорбента*	Не менее 25	44,37±1,53
pH 10 %-й водной суспензии	6,3-6,5	6,45±0,14

\*концентрация метиленового синего – 3 г/л, 20 °С

Анализ параметров порошка адсорбента, приведенных в таблице 63, показывает, что полученные при апробации способа значения соответствуют значениям, указанным в проекте лабораторного регламента.

Была исследована адсорбция метилового фиолетового и генцианвиолета на порошке адсорбента на основе диатомита для очистки воды.

Было обнаружено, что величина адсорбции метилового фиолетового составляет 43,5±1,5 мг/г порошка адсорбента, генцианвиолета – 46,5±1,5 мг/г порошка адсорбента.

Учитывая невысокую стоимость и доступность диатомита, порошок адсорбента на основе диатомита, обладающий приемлемыми показателями адсорбции органических веществ и низкими значениями проницаемости слоя адсорбента, может быть использован в промышленных технологиях очистки воды там, где для тонкой очистки воды применяется статическая адсорбция, например, в отстойниках.

5.4.2 Разработка проектов лабораторных регламентов получения специфических порошковых адсорбентов на основе диатомита для очистки воды

С использованием данных, полученных в главе 4, а также проекта лабораторного регламента получения порошка адсорбента на основе диатомита для очистки воды, были разработаны проекты лабораторных регламентов получения порошка адсорбента на основе диатомита для очистки воды от катионных и анионных органических соединений.

5.4.2.1 Разработка проекта лабораторного регламента получения порошка адсорбента на основе диатомита для очистки воды от катионных органических соединений

В главе 4 было показано, что при повышении pH среды и понижении поверхностной плотности заряда на поверхности диатомита величина адсорбции катионных органических соединений возрастает. Было выдвинуто предположение, что модифицирование поверхности диатомита раствором щелочи приведет к получению адсорбента с поверхностью, несущей отрицательный заряд, то есть специфического адсорбента для очистки жидких сред от катионных органических соединений. Такое предположение соотносится с данными авторов работы [426], которые обнаружили при анализе дериватограмм диатомита, обработанного раствором

гидроксида натрия, возрастание интенсивности эндотермических эффектов в интервале температур 60-300 °С. Это, по мнению авторов работы [426], связано с увеличением силы и количества основных центров на поверхности диатомита по сравнению с необработанным образцом.

С учетом имеющихся литературных и экспериментальных данных, количество гидроксида натрия, необходимое для модифицирования поверхности порошка диатомита, мы в нашей работе определяли, исходя из анализа изменения величины адсорбции гидроксильных групп на порошке диатомита из раствора гидроксида натрия при 20 °С от равновесной концентрации гидроксильных групп. Для построения изотермы гидроксильных групп на порошке диатомита из раствора гидроксида натрия при 20 °С в качестве образца диатомита использовали порошок, полученный методикой, приведенной в проекте лабораторного регламента получения порошка адсорбента на основе диатомита для очистки воды. Для этого к определенному количеству порошка диатомита добавляли растворы гидроксида натрия с известным рН (от 8 до 13), полученную суспензию перемешивали, используя магнитную мешалку, в течение 30 мин, затем измеряли ее рН. Время перемешивания (30 мин) было определено как оптимальное, так как разница между измеренными значениями рН суспензии через 1, 2, 3, 5 и 24 ч после начала эксперимента составляла не более 0,29 %. Величину адсорбции гидроксильных групп на порошке диатомита из раствора гидроксида натрия определяли по разнице значений рН раствора гидроксида натрия и рН суспензии диатомита и относили к площади поверхности диатомита.

На рисунке 95 приведена изотерма адсорбции гидроксильных групп на порошке диатомита из раствора гидроксида натрия при 20 °С.

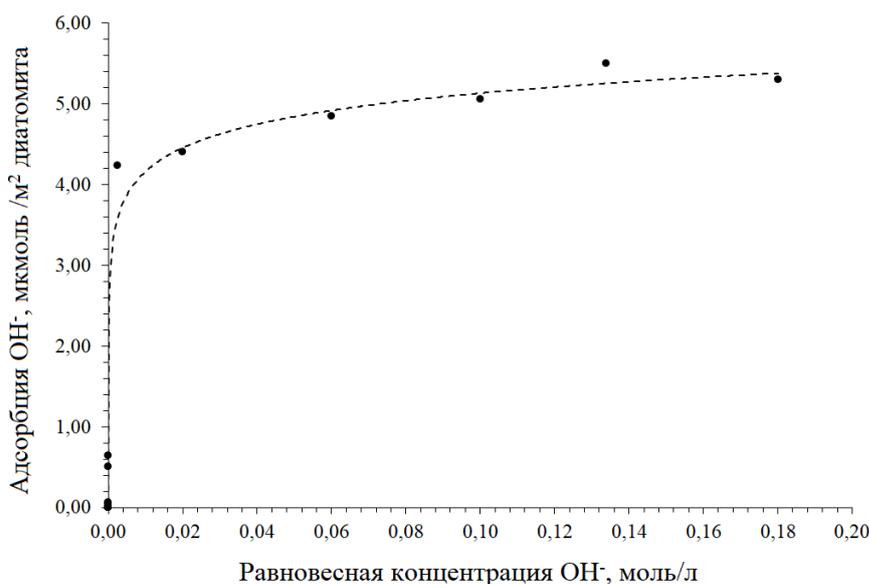


Рисунок 95 – Изотерма адсорбции гидроксильных групп на порошке диатомита из раствора гидроксида натрия при 20 °С

Приведенная изотерма может быть описана моделью Ленгмюра [349].

Параметры модели Ленгмюра для изотермы адсорбции гидроксильных групп на порошке диатомита из раствора гидроксида натрия при 20 °С были определены из графика зависимости  $C_{\text{равн}}/a$  от  $C_{\text{равн}}$  (рисунок 96).

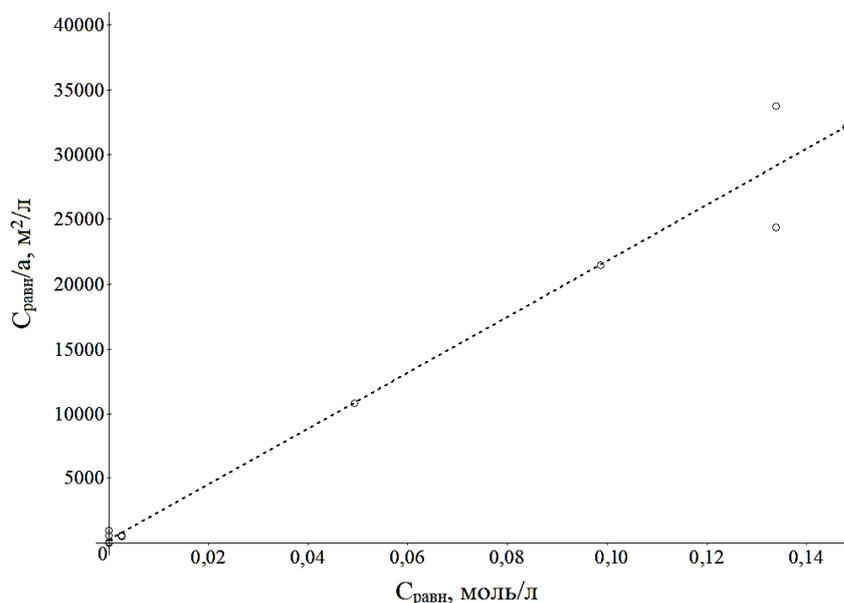


Рисунок 96 – Изотерма гидроксильных групп на порошке диатомита из раствора гидроксида натрия при 20 °С в координатах линейного уравнения Ленгмюра

Константы уравнения Ленгмюра оказались равными:  $a_m=4,77\pm 0,77$  мкмоль  $\text{OH}^-/\text{м}^2$ ;  $K_L=1241\pm 22$  м<sup>2</sup>/л при коэффициенте регрессии  $R^2 = 0,9994\pm 0,0002$ .

Такое значение предельного поглощения гидроксильных групп на порошке диатомита из раствора гидроксида натрия при 20 °С, равное  $4,77\pm 0,77$  мкмоль  $\text{OH}^-/\text{м}^2$ , или  $2,86\pm 0,46$  групп  $\text{OH}^-/\text{нм}^2$ , или  $0,145\pm 0,023$  ммоль/г, что соотносится со значениями, указанными в работах [427] и [156]: для предельно гидроксильного кремнезема – 8 мкмоль  $\text{OH}^-/\text{м}^2$ , или 4,6-4,8 групп  $\text{OH}^-/\text{нм}^2$  [427]; для карьерного диатомита (месторождение Аль-Азрак, Восточная Иордания) – 0,42 ммоль/г [156].

На основании полученных данных может быть рассчитано количество гидроксида натрия, необходимое для модифицирования поверхности порошка диатомита. концентрации  $a_m=4,77\pm 0,77$  мкмоль  $\text{OH}^-/\text{м}^2$  соответствует  $5,79\pm 0,93$  г NaOH/кг диатомита.

Таким образом, для получения порошка адсорбента на основе диатомита для очистки воды от катионных органических соединений необходимо к 1 кг полученного ранее порошка адсорбента добавить 5-7 г NaOH.

Щелочь должна быть добавлена в виде раствора, так как: 1) должен пройти процесс диссоциации щелочи на ионы; 2) при смешивании раствора гидроксида натрия и диатомита в

интенсивном смесителе будет получена более однородная смесь, чем при смешивании сухих компонентов.

Данный способ был оформлен в виде проекта лабораторного регламента получения порошка адсорбента на основе диатомита для очистки воды от катионных органических соединений. При апробации способа был получен и испытан лабораторный образец порошка адсорбента (при массовом соотношении «диатомит: гидроксид натрия» как 1000:5), параметры которого, в сравнении со значениями, указанными в проекте лабораторного регламента, приведены в таблице 64.

Таблица 64 – Параметры порошкового адсорбента на основе диатомита для очистки воды от катионных органических соединений

Наименование показателя	Значение, указанное в проекте лабораторного регламента	Полученное значение
Внешний вид	Порошок светло-серого цвета	Порошок светло-серого цвета
Остаток на сите №01, %	Не более 3	1,4±0,1
Влажность, %	Не более 3	1,31±0,26
Насыпная плотность, кг/м <sup>3</sup>	Не более 420	307±12
Содержание SiO <sub>2</sub> , мас. % в том числе, аморфного кремнезема, мас. %	Не менее 76 Не менее 60	87,84±0,15 67,50±1,50
Содержание Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , мас. %	Не менее 3,6	5,61±0,11
Содержание Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , мас. %	Не более 3,4	2,99±0,08
Суммарное содержание оксидов K, Na, Ca, Mg, мас. %	Не менее 2,2	3,07±0,16
Содержание глинистых минералов, мас. %	Не менее 25	27,79±0,59
Величина адсорбции метиленового синего, мг/г порошка адсорбента*	Не менее 50	54,75±1,50
pH 10 %-й водной суспензии	Не менее 9	9,9±0,1

\*концентрация метиленового синего – 3 г/л

Анализ параметров порошка адсорбента, приведенных в таблице 64, показывает, что полученные при апробации способа значения соответствуют значениям, указанным в проекте лабораторного регламента.

Была исследована адсорбция метилового фиолетового и генцианвиолета на порошке адсорбента на основе диатомита для очистки воды от катионных органических соединений.

Величина адсорбции метилового фиолетового из водного раствора концентрацией 3 г/л при 20 °С составила 61,0±4,7 мг/г, что выше величины адсорбции метилового фиолетового на порошке адсорбента, полученного по методике, приведенной в лабораторном регламенте

(43,5±1,5 мг/г).

Величина адсорбции генцианвиолета из водного раствора концентрацией 3 г/л при 20 °С составила 55,5±1,5 мг/г, что выше величины адсорбции генцианвиолета на порошке адсорбента, полученного по методике, приведенной в проекте лабораторного регламента (46,5±1,5 мг/г).

5.4.2.2 Разработка проекта лабораторного регламента получения порошка адсорбента на основе диатомита для очистки воды от анионных органических соединений

Для получения специфического адсорбента для очистки воды от анионных органических соединений необходимо модифицировать поверхность диатомита кислотой таким образом, чтобы его поверхность приобрела положительный заряд, как это было описано ранее в главе 4.

Кислоты традиционно применяют для модифицирования поверхности минеральных сорбентов.

Авторы работы [428] указывают, что при кислотной активации природных минеральных сорбентов важную роль играют такие факторы, как природа кислоты, количественное соотношение кислоты и сорбента, температура обработки, ее продолжительность, степень окристаллизованности минералов в составе сорбента, а также ее минералогический состав.

С учетом имеющихся литературных и экспериментальных данных, количество раствора кислоты, необходимое для модифицирования поверхности порошка диатомита, определяли, исходя из анализа изменения величины адсорбции протонов на порошке диатомита из растворов соляной кислоты разной концентрации при 20 °С от их равновесной концентрации в растворе.

Для построения изотермы адсорбции протонов на порошке диатомита из раствора соляной кислоты при 20 °С в качестве образца диатомита использовали порошок, полученный по методике, приведенной в проекте лабораторного регламента получения порошка адсорбента на основе диатомита для очистки воды.

Для этого к определенному количеству порошка диатомита добавляли растворы соляной кислоты разной концентрации с известным рН (от 1 до 5), полученную суспензию перемешивали в течение 30 мин, используя магнитную мешалку, затем измеряли рН суспензии.

Величину адсорбции протонов на порошке диатомита из раствора соляной кислоты определяли по разнице значений рН раствора соляной кислоты и рН суспензии диатомита и относили к площади поверхности диатомита.

На рисунке 97 приведена изотерма адсорбции протонов на порошке диатомита из водного раствора соляной кислоты при 20 °С.

Приведенная изотерма может быть описана моделью Ленгмюра [190].

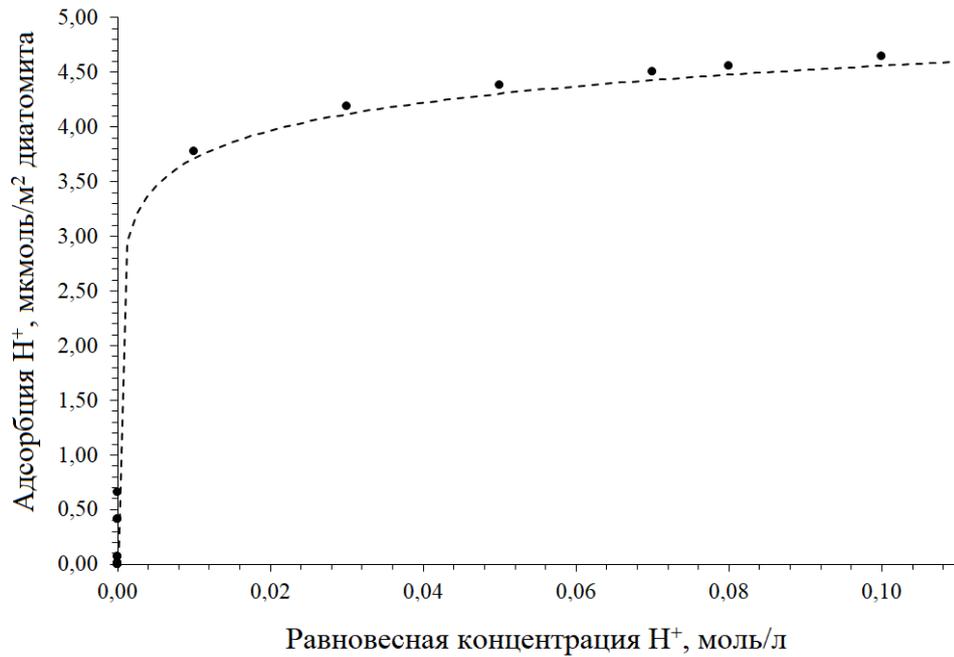


Рисунок 97 – Изотерма адсорбции протонов на порошке диатомита из водного раствора соляной кислоты при 20 °С

Параметры модели Ленгмюра для изотермы адсорбции протонов на порошке диатомита из водного раствора соляной кислоты при 20 °С были определены из графика зависимости  $C_{\text{равн}}/a$  от  $C_{\text{равн}}$  (рисунок 98).

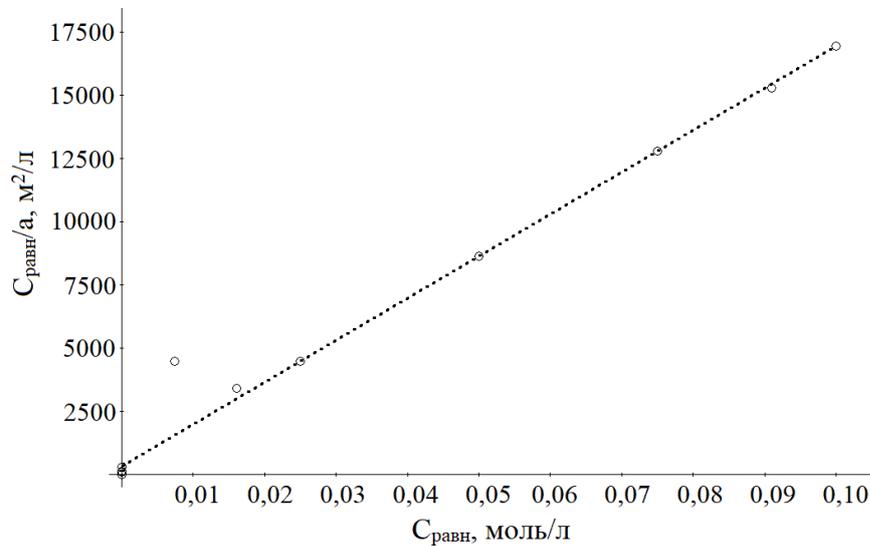


Рисунок 98 – Изотерма протонов на порошке диатомита из раствора соляной кислоты при 20 °С в координатах линейного уравнения Ленгмюра

Константы уравнения Ленгмюра оказались равными:  $a_m = 6,00 \pm 0,03$  мкмоль H<sup>+</sup>/м<sup>2</sup>;  $K_L = 666 \pm 304$  м<sup>2</sup>/л при коэффициенте регрессии  $R^2 = 0,978 \pm 0,020$ .

Такое значение предельного поглощения протонов на порошке диатомита из раствора соляной кислоты при 20 °С, равное  $6,00 \pm 0,03$  мкмоль H<sup>+</sup>/м<sup>2</sup>, или  $3,60 \pm 0,02$  ионов H<sup>+</sup>/нм<sup>2</sup>, или

$0,182 \pm 0,001$  ммоль  $H^+$  /г, что соотносится с данными работы [156] – для карьерного диатомита (месторождение Аль-Азрак, Восточная Иордания) –  $0,48$  ммоль/г.

На основании полученных данных может быть рассчитано количество кислоты, необходимое для модифицирования поверхности порошка диатомита. Концентрации  $a_m = 6,00 \pm 0,03$  мкмоль  $H^+ / м^2$  соответствует  $6,64 \pm 0,03$  г  $HCl$ /кг диатомита или  $8,92 \pm 0,04$  г  $H_2SO_4$ /кг диатомита.

Таким образом, для получения порошка адсорбента на основе диатомита для очистки воды от анионных органических соединений необходимо к 1 кг полученного ранее порошка адсорбента добавить  $\sim 7$  г  $HCl$  или  $\sim 9$  г  $H_2SO_4$ . Кислота должна быть добавлена к диатомиту в виде раствора, так как: 1) должен пройти процесс диссоциации кислоты на протоны и анионы; 2) при смешивании раствора кислоты и диатомита в интенсивном смесителе будет получаться более однородная смесь, чем при смешивании концентрированной кислоты с породой; 3) серная кислота относится к категории опасных грузов: согласно Европейскому соглашению о международной дорожной перевозке опасных грузов (ДОПОГ) (№ ООН 2796), применение растворов серной кислоты с концентрацией выше 45 мас. % ограничено [429].

Авторы работы [428] также, на основании анализа обширных литературных данных, замечают, что наилучшими активаторами природных минеральных сорбентов являются соляная и серная кислота, а ортофосфорная кислота действует на структуру образцов разрушительно.

Авторы работы [430] сообщают, что после обработки образцов диатомита Джрадзорского месторождения (республика Армения) раствором соляной кислоты с концентрацией 6 моль/л повышается удельная поверхность с  $19,58$  до  $24,18$  г/м<sup>2</sup>, средний объем пор увеличивается от  $0,25$  до  $0,42$  см<sup>3</sup>/г.

Авторы работы [431] также отмечают, что после обработки диатомита раствором серной кислоты с концентрацией 3 моль/л увеличились удельная поверхность на  $46,63$  % и суммарный объем пор на  $71,40$  %.

На преимущества использования серной кислоты для активации диатомита указывают авторы работы [432], которые сравнивали ее воздействие на диатомит с воздействием на него фосфорной, соляной, азотной и уксусной кислот.

Ими было обнаружено, что серная кислота оказывает более глубокое воздействие на структуру пор диатомита, чем другие кислоты.

В то же время авторы работы [433] обнаружили, что серная кислота не способна разрушить структуру диатомовых створок, так как ее протоны нейтрализуются за счет активных поверхностных центров.

Это же было обнаружено авторами работы [434] при применении более сильной фтористоводородной кислоты.

Авторы работ [428, 432, 433, 435] связывают кислотную активацию минеральных сорбентов с замещением обменных катионов на протоны. При этом протон так же становится активным центром, обуславливающим протекание различных поверхностных реакций [436].

В связи с этим для получения порошка адсорбента на основе диатомита для очистки воды от анионных органических соединений в качестве модификатора поверхности диатомита была выбрана серная кислота. На основании полученных данных была выбрана концентрация раствора серной кислоты (15 %), при которой степень диссоциации кислоты  $\alpha_2$ , соответствующая уравнению:



составляет 0,50 [437]. Для достижения концентрации протонов  $0,182 \pm 0,001$  ммоль  $H^+$  /г необходимо соотношение «диатомит – раствор серной кислоты», равное 9:1.

При таком соотношении влажность получаемого адсорбента не должна превысить 10 мас. %.

Способ получения порошка адсорбента на основе диатомита для очистки воды от анионных органических соединений был оформлен в виде проекта лабораторного регламента.

При апробации способа был получен и испытан лабораторный образец порошка адсорбента, параметры которого, в сравнении со значениями, указанными в проекте регламента, приведены в таблице 65.

Таблица 65 – Параметры порошкового адсорбента на основе диатомита, модифицированного серной кислотой, для очистки воды от анионных органических соединений

Наименование показателя	Значение, указанное в проекте лабораторного регламента	Полученное значение
Внешний вид	Порошок светло-серого цвета	Порошок светло-серого цвета
Остаток на сите №01, %	Не более 3	1,4±0,3
Влажность, %	Не более 10	7,56±0,48
Насыпная плотность, кг/м <sup>3</sup>	Не более 420	324±5
Содержание SiO <sub>2</sub> , мас. %	Не менее 76	79,10±0,16
в том числе, аморфного кремнезема, мас. %	Не менее 60	67,00±7,00
Содержание Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , мас. %	Не менее 3,6	5,38±0,16
Содержание Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , мас. %	Не более 3,4	2,53±0,16
Суммарное содержание оксидов К, Na, Са, Mg, мас. %	Не менее 1,7	2,13±0,11
Содержание глинистых минералов, мас. %	Не менее 25	40,90±0,99
Величина адсорбции эозина Н*, мг/г, не менее	Не менее 6	14,8±0,5
рН 10 %-й водной суспензии	1,5-3,5	1,72±0,07

\*концентрация раствора – 3 г/л при температуре 20 °С

Анализ параметров порошка адсорбента, приведенных в таблице 65, показывает, что полученные при апробации способа значения соответствуют значениям, указанным в проекте лабораторного регламента.

Адсорбционная очистка сточных вод текстильного производства применяется при концентрации красителей в сточных водах не более 15 мг/л. Объем сточных вод текстильного производства составляет до 1000 м<sup>3</sup> в сутки.

На основании данных о величине адсорбции красителей на разработанных порошковом адсорбенте и адсорбентах на основе диатомита для очистки воды от катионных и анионных органических соединений был рассчитан расход адсорбентов на адсорбционную очистку тонны сточной воды текстильного предприятия и количество образующихся при этом отходов адсорбентов.

В таблице 66 приведены полученные расчетные данные для разработанных адсорбентов, где 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.

Таблица 66 – Расход разработанных адсорбентов на адсорбционную очистку тонны сточной воды текстильного предприятия и количество образующихся при этом отходов адсорбентов (концентрация красителя – не более 15 мг/л, объем сточных вод – до 1000 м<sup>3</sup>/сутки)

Показатель	Тип адсорбента		
	продукт А	продукт Б	продукт В
Катионный краситель (на примере метиленового синего)			
Расход на адсорбционную очистку, т/т сточной воды текстильного предприятия	0,34±0,01	0,27±0,01	-
Количество образующихся отходов, т/т очищенной воды	0,35±0,01	0,29±0,01	-
Анионный краситель (на примере эозина Н)			
Расход на адсорбционную очистку, т/т сточной воды текстильного предприятия	-	15,15±1,52	1,01±0,03
Количество образующихся отходов, т/т очищенной воды	-	15,17±1,52	1,03±0,03

Анализ данных, приведенных в таблице 66, показывает, что для очистки сточных вод текстильных предприятий от катионных красителей эффективно применять как порошок адсорбента на основе диатомита для очистки воды, так и порошок адсорбента на основе диатомита для очистки воды от катионных органических соединений, тогда как для очистки сточных вод текстильных предприятий от анионных красителей эффективнее применять специфический адсорбент – порошок адсорбента на основе диатомита для очистки воды от анионных органических соединений.

В настоящее время для очистки воды от полярных органических соединений обычно применяют порошковый угольный сорбент и иониты. В работах [438-440] приведены данные о величине предельной адсорбции катионного красителя – метиленового синего и анионного ксантенового флуоресцентного красителя – эозина Н на коммерчески доступных образцах порошкового угольного сорбента УПК-О, катионита КУ-2-8 и анионита АВ-17-8 из водных растворов (таблица 67).

Таблица 67 – Величина предельной адсорбции катионного (метиленового синего) и анионного (эозина Н) красителей на образцах коммерчески доступных адсорбентов, мг/г

Коммерчески доступный сорбент	$a_m MC$	$a_m ЭН$
Порошковый угольный адсорбент УПК-О	100,00 [438]	62,28 [439]
Катионит КУ-2-8	57,60 [438]	-
Анионит АВ-17-8	-	0,76 [440]
Продукт А (универсальный)	44,4±1,5	1,0±0,1
Продукт Б (катионный)	54,8±1,5	-
Продукт В (анионный)	-	14,8±0,5

Разработанные порошковые адсорбенты на основе диатомита могут применяться как для доочистки промышленных и бытовых сточных вод, а также для подготовки питьевой воды, содержащих универсальные растворимые органические загрязнители, так и для очистки промышленных вод индивидуального состава.

К универсальным растворимым органическим загрязнителям можно отнести фенол, поверхностно-активные вещества, лекарственные средства, синтетические моющие средства и другие широко распространенные хорошо растворимые в воде органические соединения.

В этом случае для адсорбционной очистки воды могут быть применены универсальные технологические схемы адсорбционной очистки, такие, как установки с патронным (картриджным) фильтром с использованием разработанных порошковых адсорбентов на основе диатомита, устанавливаемые в быту или после фильтров механической очистки воды на производстве. Также, после фильтров механической очистки воды на производстве для 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 красители, легко окисляемые органические вещества, пищевые добавки, фильтрат ТБО, пестициды, продукты разложения нефтепродуктов, обладающие высокой токсичностью, фармацевтические активные ингредиенты и мультирезистентные вещества, дубильные вещества, растворители, активные биоконпоненты, также могут быть очищены с использованием разработанных порошковых адсорбентов на основе диатомита, при этом такая адсорбционная очистка воды может потребовать индивидуальных инженерных решений.

В качестве индивидуальных инженерных решений можно отметить адсорбционные установки Wehrle-Werk AG (ФРГ), а также отечественные установки адсорбционной очистки ГК Аргель (например, фильтр сорбционной очистки стоков) и НИИ ВОДГЕО (например, сорбционная схема очистки воды от диоксинов).

5.4.3 Разработка проекта лабораторного регламента получения гранулированного адсорбента на основе диатомита для очистки воды

При разработке проекта лабораторного регламента получения гранулированного адсорбента для очистки воды на основе диатомита использовали результаты, полученные ранее.

Как уже было отмечено, карьерный диатомит содержит достаточно большое количество воды (его естественная влажность составляет 24,6-59,6 %, по данным, приведенным в таблице 33), что позволяет гранулировать его в интенсивном смесителе без добавления воды при высокой влажности и с добавлением небольшого количества воды при небольших значениях влажности.

Экспериментально было обнаружено, что влажность смеси для гранулирования должна составлять около 30 %. При более высокой и более низкой влажности смесь для гранул не гранулируется в интенсивном смесителе: при более низкой влажности (менее 30 %) гранулы рассыпаются в порошок или образуются очень мелкие гранулы, при более высокой влажности (более 30 %) порошок диатомита сначала скатывается в ком, а затем образуется суспензия порошка диатомита. В связи с этим на стадии подготовки сырья определяют влажность карьерного диатомита и производят расчет, в результате которого к диатомиту добавляют воду (в случае недостаточно высокой влажности), или порошок диатомитовый тонкодисперсный (остаток на сите №0080 – не более 20 %, влажность – не более 5 %) (в случае, если карьерный диатомит имеет высокую влажность).

Порошок диатомитовый тонкодисперсный добавляют к полученным в смесителе гранулам в количестве 0,05-0,15 кг/кг гранул в качестве опудривателя, для предотвращения слипания гранул. Затем сырые гранулы, полученные в смесителе, сушат при 150 °С и подвергают термообработке при 550 °С во вращающейся печи. Потери при прокаливании составляют  $7,12 \pm 0,94$  % (как это было показано в главе 4), технологические потери – 1-2 %. Затем гранулы охлаждают до температуры 21 °С и классифицируют с помощью набора сит с получением основной фракции – 0,8-2,0 мм (выход ~ 50 %). Фракцию адсорбента 0,8-2,0 мм наиболее часто используют в промышленных технологиях очистки сточных вод.

При апробации способа получения гранулированного адсорбента для очистки воды, приведенного в проекте лабораторного регламента получения гранулированного адсорбента на основе диатомита для очистки воды, карьерный диатомит с влажностью 42 % и массой 3,875 кг обрабатывали в лабораторном интенсивном смесителе Eirich R02, постепенно добавляя 1,500 кг порошка диатомитового тонкодисперсного с влажностью 2,5 %, в три этапа: 1 этап – измельчение

и усреднение диатомита при высокой частоте вращения мешалки интенсивного смесителя 3600 об/мин в течение 0,5 мин; 2 этап – гранулирование при 2000 об/мин в течение 1,5 мин; 3 этап – опудривание готовых гранул при 1000 об/мин в течение 8 мин. Сушка гранул производилась в лабораторной вращающейся печи при температуре 150 °С при скорости вращения барабана 2 об/мин. Для уменьшения слипания гранул при конденсации влаги внутри печи с помощью вентилятора в конец печи подавался воздух. Гранулы в печь подавали тонкой струйкой в течение 101 мин. Вся масса гранул была высушена через 146 мин после начала выхода гранул. Масса высушенных гранул составила 5,194 кг. Зависимость изменения массы высушенных гранул  $m_r$ , кг, от времени выхода гранул из вращающейся печи  $t_{\text{вых}}$ , мин, может быть выражена линейной регрессией ( $s=0,091$ ,  $R^2=0,997$ ) (граничные условия:  $t_{\text{вых}} \in [16,25; \infty]$ , лабораторная вращающаяся печь  $l=2800\text{мм}$ ,  $d=140$  мм, температура в печи 150 °С, скорость вращения барабана печи 2 об/мин) согласно уравнению:

$$m_r = 0,04 * t_{\text{вых}} - 0,65 \quad (52)$$

Согласно уравнению (52), время выхода гранул 1,1 кг из вращающейся печи (с учетом 10 % технологических потерь и потерь при прокаливании) составляет 44 мин. Это значение было внесено в проект лабораторного регламента как продолжительность стадии «Сушка гранул».

Термообработка гранул производилась во вращающейся печи при температуре 550°С при скорости вращения барабана 2 об/мин.

Гранулы подавали в печь в течение 20 мин. Первые прокаленные гранулы были получены через 9 мин, вся масса гранул была прокалена через 98 мин. Масса гранул составила 3,364 кг (потери при прокаливании и технологические потери при сушке, прокаливании и классификации составили 0,322 кг, или 8,77 %). Зависимость изменения массы прокаленных гранул  $m_p$ , кг, от времени выхода гранул из вращающейся печи  $t_{\text{вых}}$ , мин, может быть выражена линейной регрессией ( $s=0,100$ ,  $R^2=0,997$ ) (граничные условия:  $t_{\text{вых}} \in [9; \infty]$ , лабораторная вращающаяся печь  $l=2800\text{мм}$ ,  $d=140$  мм, температура в печи 550 °С, скорость вращения барабана печи 2 об/мин) согласно уравнению:

$$m_r = 0,0378 * t_{\text{вых}} - 0,3402 \quad (53)$$

Согласно уравнению (53), время выхода прокаленных гранул 1 кг из вращающейся печи составляет 27 мин. Это значение было внесено в проект лабораторного регламента как продолжительность стадии «Термообработка гранул».

Гранулы были классифицированы, в таблице 68 приведен зерновой состав прокаленных гранул.

Таблица 68 – Зерновой состав прокаленных гранул

Размер гранул диатомита	Содержание фракций в продукте:	
	кг	%
<0,8 мм	0,109	3,25
0,8-2,0 мм	1,832	54,46
>2,0 мм	1,423	42,29
Итого	3,364	100,00

Были измерены параметры полученного гранулированного адсорбента на основе диатомита для очистки воды, на соответствие требованиям, предъявляемым к продукту. Измеренные параметры собраны в таблице 69. Дополнительно была измерена проницаемость слоя полученного сорбента.

Таблица 69 – Параметры гранулированного адсорбента на основе диатомита для очистки воды

Наименование показателя	Значение, указанное в проекте лабораторного регламента	Полученное значение
Внешний вид	Гранулы серо-бежевого цвета	Гранулы серо-бежевого цвета
Зерновой состав	0,8-2,0 мм	0,8-2,0 мм
Выход фракции	-	57,07±3,31
Влажность, %	Не более 1,0	0,40±0,5
Насыпная плотность, кг/м <sup>3</sup>	Не более 700	664,5±4,5
Содержание SiO <sub>2</sub> , мас. %	Не менее 76	86,92±0,75
Содержание Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , мас. %	Не менее 3,6	6,51±0,12
Содержание Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , мас. %	Не более 3,4	3,26±0,09
Суммарное содержание оксидов K, Na, Ca, Mg, мас. %	Не менее 1,7	2,99±0,13
Величина адсорбции метиленового синего*, мг/г гранул адсорбента	Не менее 6	7,65±0,75
pH 10 %-й водной суспензии	6,0-6,5	6,1±0,1
Проницаемость слоя, Д	-	1,59±0,13

\*концентрация раствора метиленового синего – 3 г/л при 20 °С

Анализ данных, приведенных в таблице 69, показывает, что значения параметров гранулированного адсорбента, полученные в ходе эксперимента, соответствуют значениям, указанным в проекте лабораторного регламента.

Полученное значение величины адсорбции метиленового для гранул, прокаленных при 550 °С (7,65±0,75 мг/г гранул адсорбента) ниже значения, предполагаемого по графику, приведенному на рисунке 75 (9,00 мг/г гранул адсорбента), однако такое значение компенсируется высоким значением проницаемости слоя гранулированного адсорбента (1,59±0,13 Д, по сравнению с проницаемостью слоя карьерного диатомита (0,053 мД).

Для сравнения была определена величина адсорбции метиленового синего и

проницаемость слоя сорбента ОДМ-2Ф с размером частиц 0,8-2,0 мм. В настоящее время сорбент ОДМ-2Ф активно применяется для очистки воды [62, 441-443]. Сорбент ОДМ-2Ф представляет собой дробленую опоку, активированную термообработкой при температуре около 1000 °С, классифицированную по фракциям [62].

Было обнаружено, что величина адсорбции метиленового синего на сорбенте ОДМ-2Ф составляет  $1,05 \pm 0,15$  мг/г гранул адсорбента, а проницаемость слоя –  $0,87 \pm 0,02$  Д, что значительно ниже значений проницаемости слоя адсорбента и адсорбции метиленового синего, полученных для разработанного образца гранулированного адсорбента на основе диатомита для очистки воды (см. таблицу 69).

Полученный гранулированный адсорбент фракцией 0,8-2,0 мм может применяться в очистке воды в качестве фильтрующей загрузки.

В таблице 70 приведены параметры гранулированного адсорбента на основе диатомита в сравнении с применяемыми в настоящее время фильтрующими загрузками.

Таблица 70 – Параметры гранулированного адсорбента на основе диатомита в сравнении с применяемыми в настоящее время фильтрующими загрузками

Параметры	Крошка диатомитовая обожжённая	Крошка опоконная, обожжённая	Песчано-гравийный фильтр	Гидро-антрацит А	Цеолит природный	Разработанный гранулированный адсорбент из диатомита
$a_m$ МС, мг/г сорбента	1,20-1,36	0,90-1,20	1,20-1,50	7,20-8,50	1,40-1,70	6,90-8,40
Грязеёмкость, мг/м <sup>2</sup>	2000-2500	1200-1500	600-750	2500-3500	1200-1500	2000-2500
$\rho_n$ , кг/м <sup>3</sup>	550-680	680-720	1450-1550	800-900	900-1100	650-700
Измельчаемость, %, не более	0,04	0,15	2,80	2,80	0,40	0,02
Истираемость, %, не более	0,05	0,07	0,09	0,30	0,40	0,09
Коэффициент формы зерна	1,61-1,70	1,61-1,70	1,52	1,60-1,80	2,40	1,00
Форма зерна	неправил.	неправил.	неправил.	куб.	неправил.	шар.
Рекомендуемая линейная скорость фильтрации, м/час	10-16	12	20-40	10-20	18-30	20-40
Способ регенерации	безреагент.	безреагент.	острый пар	безреагент.	NaCl p-p	безреагент.
Стоимость, руб./кг	25-30	65-140	25-30	84-100	40-50	10-15

Из данных таблицы 70 следует, что разработанный гранулированный адсорбент из диатомита по своим параметрам не уступает, а во многом и превосходит применяемые фильтрующие загрузки.

#### 5.4.4 Разработка проекта лабораторного регламента получения адсорбента из диатомита для отбеливания подсолнечного масла

При разработке проекта лабораторного регламента получения адсорбента для отбеливания подсолнечного масла на основе диатомита использовали результаты, полученные в ходе исследований. Требования, предъявляемые к продукту – адсорбенту для отбеливания подсолнечного масла на основе диатомита, содержат такие параметры, как внешний вид, влажность адсорбента, рН водной вытяжки, насыпная плотность, остаток на сите №01, активность, объемная скорость фильтрации масла. Определяющими показателями являются активность и объемная скорость фильтрации масла, которые определяют качество адсорбента для отбеливания подсолнечного масла на основе диатомита. Так как ранее было показано, что применение кислотно-активированного диатомита с добавлением 1 мас. % гидроксида алюминия при концентрации адсорбента в подсолнечном масле 1 мас. % приводит к увеличению степени извлечения хлорофилла *a* из масла до  $91,15 \pm 1,77$  % (по сравнению с  $62,35 \pm 5,09$  % без добавления 1 мас. % гидроксида алюминия при аналогичной концентрации адсорбента в масле), в разрабатываемом проекте регламента в состав адсорбента был включен глиноземсодержащий порошок. Глиноземсодержащий порошок, в качестве которого могут применяться гидроксид алюминия, или глинистые минералы (например, монтмориллонит, бейделлит, каолинит, палыгорскит), или породы, их содержащие (например, бентонит, флоридин), при активации его раствором лимонной кислоты способствует более полной очистке масла от пигментов и фосфолипидов (до 90 %). Для кислотно-активирования поверхности кремнезема диатомита в методике, приведенной в проекте лабораторного регламента, была применена лимонная кислота. Лимонная кислота, являясь пищевой добавкой E330, за счет своей способности протонировать кремнезем диатомита и агрегировать его частицы способствует более полной очистке масла от пигментов и фосфолипидов (до 90 %), а также способствует увеличению технологичности способа (улучшению отделяемости масла от адсорбента, возможности использования адсорбента в промышленных технологиях адсорбционной очистки масла при его рафинации на маслоэкстракционных заводах), увеличению безопасности пищевой продукции (рафинированного подсолнечного масла) за счет применения в качестве активатора поверхности адсорбента разрешенной пищевой добавки вместо традиционно применяемых технических сортов неорганических кислот (серной, фосфорной, соляной и т.д.).

Технология получения адсорбента для отбеливания подсолнечного масла на основе диатомита содержит следующие стадии: сушка карьерного диатомита; охлаждение высушенного диатомита; измельчение высушенного диатомита; доизмельчение высушенного диатомита; приготовление раствора лимонной кислоты; смешивание компонентов.

Для получения адсорбента для отбеливания подсолнечного масла на основе диатомита, карьерный диатомит с карьерной 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. Из лимонной кислоты и воды готовят раствор заданной концентрации (33-35 %). Затем 100 ч. высушенного и измельченного диатомита, 1 ч. (в перерасчете на глинозем) глиноземсодержащего порошка, 3-6 ч. 33-35 %-го раствора лимонной кислоты перемешивают в течение 10 минут при 800 об/мин в лабораторном интенсивном смесителе Eirich R02.

Для апробации разработанной лабораторной методики использовали карьерный диатомит, в качестве глиноземсодержащего порошка – гидроксид алюминия и палыгорскитовый порошок, для кислотного активирования поверхности кремнезема диатомита и активации глиноземсодержащего порошка – 33 и 35%-ые растворы лимонной кислоты. В таблице 71 приведены физико-химические характеристики адсорбента, полученного по разработанной лабораторной методике: а) с использованием 100 ч. карьерного диатомита, 1 ч. гидроксида алюминия (в перерасчете на глинозем), 3 ч. 33 %-го раствора лимонной кислоты; б) с использованием 100 ч. карьерного диатомита, 1 ч. палыгорскитового порошка (в перерасчете на глинозем), 6 ч. 35 %-го раствора лимонной кислоты.

Таблица 71 – Физико-химические характеристики адсорбента для очистки подсолнечного масла, полученного по разработанной лабораторной методике

Физико-химические характеристики адсорбента	Требования, предъявляемые к продукту (п.3 Прил. В)	Состав адсорбента на основе карьерного диатомита, содержащий:	
		а) 1 ч. гидроксида алюминия, 3 ч. 33 %-го раствора лимонной кислоты	б) 1 ч. палыгорскитового порошка, 6 ч. 35 %-го раствора лимонной кислоты
Влажность адсорбента, %	Не более 6	4,35±0,45	5,92± 0,07
pH водной вытяжки	Не более 4	3,42±0,04	3,1± 0,1
Насыпная плотность, кг/м <sup>3</sup>	Не более 350	300±2	301±4
Ситовой состав, %:			
Остаток на сите №0045	-	15,8±0,2	14,7±0,4
Остаток на сите №008	-	3,6±0,1	4,8±0,2
Остаток на сите №01	Не более 3	1,7±0,1	2,8±0,1
Активность, %	Не менее 85	89,3±1,0	88,1± 0,6
Объемная скорость фильтрации, мл/5 мин	Не менее 20	20±1	21±1

Данная лабораторная методика защищена патентом на изобретение (Способ получения адсорбента для очистки подсолнечного масла: пат. 2725730 Рос. Федерация: МПК С11В 3/10 / П. А. Парагузов, Н. В. Шарова, Ю. А. Убаськина; заявитель и патентообладатель ООО «Сталкер» –

№ 2019124027; заявл. 23.07.2019; опубл. 03.07.2020. Бюл. № 19. – 5 с.) и изложена в виде проекта лабораторного регламента.

Было измерены концентрации пигментов и фосфолипидов в подсолнечном масле до и после очистки подсолнечного масла полученными образцами адсорбента (таблица 72).

Таблица 72 – Результаты измерения концентрации пигментов и фосфолипидов в подсолнечном масле до и после очистки подсолнечного масла полученными образцами адсорбента (содержание адсорбента – 1 мас. %, температура суспензии при отбелке – 90 °С, время отбелки – 40 мин)

Параметр	Качественные показатели исходных масел	Состав адсорбента на основе карьерного диатомита, содержащий:	
		а) 1 ч. гидроксида алюминия, 3 ч. 33 %-го раствора лимонной кислоты	б) 1 ч. палыгорскитового порошка, 6 ч. 35 %-го раствора лимонной кислоты
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

Анализ данных, приведенных в таблице 72, показывает, использование разработанного адсорбента для очистки подсолнечного масла позволяет в достаточной степени понизить концентрацию пигментов и в меньшей степени фосфолипидов в подсолнечном масле.

В таблице 73 приведены параметры разработанного адсорбента из диатомита для отбеливания подсолнечного масла в сравнении с применяемыми в настоящее время в РФ отбеливающими землями.

Таблица 73 – Адсорбенты для отбеливания подсолнечного масла

Параметры	Taiko Classik 1G, Малайзия	Galleon V2 Super, Индия	Tonsil Optimum 210 FF, Швейцария	Разработанный адсорбент из диатомита для отбеливания подсолнечного масла
Порода	Бентонит	Бентонит	Бентонит	Диатомит
Влажность адсорбента, %	8,0-9,0	8,0-15,0	8,0-10,0	Не более 6
pH водной вытяжки	2,9-3,0	2,5-4,5	2,2-4,8	Не более 4
Насыпная плотность, кг/м <sup>3</sup>	580-600	550-650	526-550	Не более 350

Продолжение таблицы 73

Параметры	Taiko Classik 1G, Малайзия	Galleon V2 Super, Индия	Tonsil Optimum 210 FF, Швейцария	Разработанный адсорбент из диатомита для отбеливания подсолнечного масла
Остаток на сите № 01, %	0,10	0,50	1,50	Не более 3
Активность, %	69,8-86,6	71,2-80,0	75,0-75,5	Не менее 85
Объемная скорость фльтрации масла, мл/5 мин	27-31	26-31	30-35	Не менее 20
Стоимость, руб./кг	90-140	100-150	85-250	60-100

Анализ данных, приведенных в таблице 73, показывает, что разработанный адсорбент не уступает, а во многом и превосходит применяемые отбеливающие земли.

#### Выводы по главе 5

1. Исследованы особенности применения диатомита для адсорбционной очистки различных жидких сред.
2. Обнаружено, что 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).
3. Порошок диатомита 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 ( $r=0,962\pm 0,003$ ,  $p<0,001$ ,  $N=15$ ).
4. Установлено, что гранулированный адсорбент из диатомита содержит больше транспортных пор, чем порошковый, причем доли сорбирующих пор разных размеров для порошка и гранул практически одинаковые. Несмотря на перераспределение пор по размерам, удельная поверхность гранул составляет  $28,62\pm 0,07$  м<sup>2</sup>/г, что ненамного отличается от величины удельной поверхности порошка диатомита.

5. 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.
6. Найдено, что при адсорбционной очистке подсолнечного масла от пигментов и фосфолипидов с увеличением содержания кислотного-активированного диатомита в масле степень извлечения хлорофилла *a* из масла возрастает ( $r=0,980\pm 0,020$ ,  $p<0,001$ ,  $N=26$ ), степень извлечения  $\beta$ -каротина из масла также возрастает ( $r=0,840\pm 0,070$ ,  $p<0,001$ ,  $N=14$ ). Таким образом, кислотный-активированный диатомит является эффективным адсорбентом для рафинации растительных масел с точки зрения адсорбции хлорофилла *a*. Установлено, что степень извлечения  $\beta$ -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.
7. Установлено, что степень извлечения хлорофилла *a* из масла может быть увеличена до 90 и более % при добавлении к кислотному-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 при его рафинации на маслоэкстракционных заводах), увеличению безопасности пищевой продукции за счет применения в качестве активатора поверхности адсорбента разрешенной пищевой добавки – лимонной кислоты E330.
9. Получены порошковый и гранулированный адсорбенты на основе диатомита для очистки воды, порошковый адсорбент на основе диатомита для очистки воды от катионных и анионных органических соединений, адсорбент на основе диатомита для отбеливания подсолнечного масла.
10. Показано, что использование разработанного адсорбента для очистки подсолнечного масла позволяет в достаточной степени понизить концентрацию пигментов и фосфолипидов в подсолнечном масле.

11. Разработаны проекты лабораторных регламентов получения порошкового и гранулированного адсорбентов на основе диатомита для очистки воды.
12. Разработаны проекты лабораторных регламентов получения порошка адсорбента на основе диатомита для очистки воды от катионных и анионных органических соединений.
13. Разработан проект лабораторного регламента получения адсорбента на основе диатомита для отбеливания подсолнечного масла.

Глава 6. Разработка промышленных технологий производства адсорбентов на основе диатомита для очистки различных жидких сред с применением разработанных физико-химических основ получения адсорбентов из диатомита (результаты и обсуждение)

6.1 Применение разработанных физико-химических основ получения адсорбентов из диатомита для очистки различных жидких сред при создании промышленных технологий производства

При масштабировании лабораторных методик получения адсорбентов из диатомита для очистки различных жидких сред на промышленные технологии производства необходимо использовать разработанный комплекс научных методов получения адсорбентов из диатомита, возникающий из физико-химических особенностей данной породы как минерального сырья. Для получения порошковых адсорбентов необходимо применение методов механической, термической и химической обработки, для гранулированного адсорбента – методов механической и термической обработки. В целом, при масштабировании лабораторных методик получения адсорбентов из диатомита для очистки различных жидких сред на промышленные технологии производства необходимо учитывать особенности методов измельчения, сушки, классификации, гранулирования и химического модифицирования диатомита.

#### 6.1.1 Особенности методов измельчения, сушки, классификации диатомита

Для получения порошкового адсорбента из диатомита для очистки различных жидких сред необходимо использовать такие методы измельчения, сушки и классификации породы, при использовании которых:

- сохраняется или повышается количество активных центров адсорбции полярных органических соединений на поверхности породы;
- происходит измельчение породы до начальных размеров частиц,
- сохраняется первоначальная форма частиц,
- достигается однородность материала по гранулометрическому составу,
- частицы имеют форму, близкую к сферической,
- не происходит слипания или агрегирования частиц,
- не происходит забивания пор частиц пелитовым материалом.

Целевой продукт из диатомита можно получить, если измельчить диатомит до размеров, соответствующих размерам частиц, которые его образуют.

Диатомовый ил, глинистая и песчано-алевритовая фракции имеют размер частиц не более 1000 мкм, при этом, как было показано в главе 3, в результате цементирования частиц различных фракций диатомит невозможно подвергнуть разделению на фракции методами механической классификации, однако, вследствие высокой гидрофильности диатомита, данные агрегаты

частиц породы легко распадаются в воде, как было отмечено в главе 2 при интерпретации результатов гравиметрического анализа методами мокрого и сухого диспергирования породы.

Карьерный диатомит имеет высокую влажность (24,6-59,6 % (как это показано в главе 4) (для диатомита Инзенского месторождения) и высокое водопоглощение (до 150 мас. %), что препятствует его механической обработке без предварительных операций рыхления, дробления и подсушивания, так как высокая влажность и высокое водопоглощение вызывают налипание породы на рабочие органы производственных машин.

В связи с этим, измельчение карьерного диатомита становится возможным только после предварительных операций рыхления, дробления и подсушивания породы.

В настоящее время адсорбенты и фильтровальные порошки на основе диатомита получают либо путем прокаливания породы с флюсом или без флюса при температурах выше 1000 °С с последующим дроблением и классификацией, либо с использованием совместных процессов сушки и измельчения, за которыми следует сложная система классификации, сопряженная с системой аспирации воздуха из-за большого пылеобразования.

Получаемые таким образом обожженная крошка и порошок диатомита обладают чрезвычайно низкой адсорбционной способностью по отношению к хорошо растворимым органическим соединениям.

В связи с этим, при масштабировании разработанных нами лабораторных методик получения адсорбентов из диатомита для очистки различных жидких сред на промышленные технологии производства выбирали рациональные методы его измельчения, сушки и классификации.

Так как карьерный диатомит имеет высокую начальную влажность, то его можно представить как суспензию и предположительно высушить путем разделения под воздействием центробежных сил.

Для исследования возможности сушки карьерного диатомита центрифугированием, 10 г карьерного диатомита помещали в центрифугу и обрабатывали в течение 20 мин при частоте вращения 6000 об/мин.

Было обнаружено, что разделение карьерного диатомита на сухой диатомит и воду под воздействием центробежных сил практически не происходит, снижение влажности незначительно (в пределах 0,30-2,92 %).

Таким образом, использование центрифугирования для снижения влажности (сушки) карьерного диатомита может быть признано неэффективным.

В работе [444] показана эффективность применения для сушки и измельчения диатомита вихревой ударной сушилки.

Вихревая ударная сушилка (рисунок 99) успешно используется НП ЗАО «Диатомит»

(Республика Армения) для сушки, измельчения и классификации озерного диатомита Джрадзорского месторождения [445].

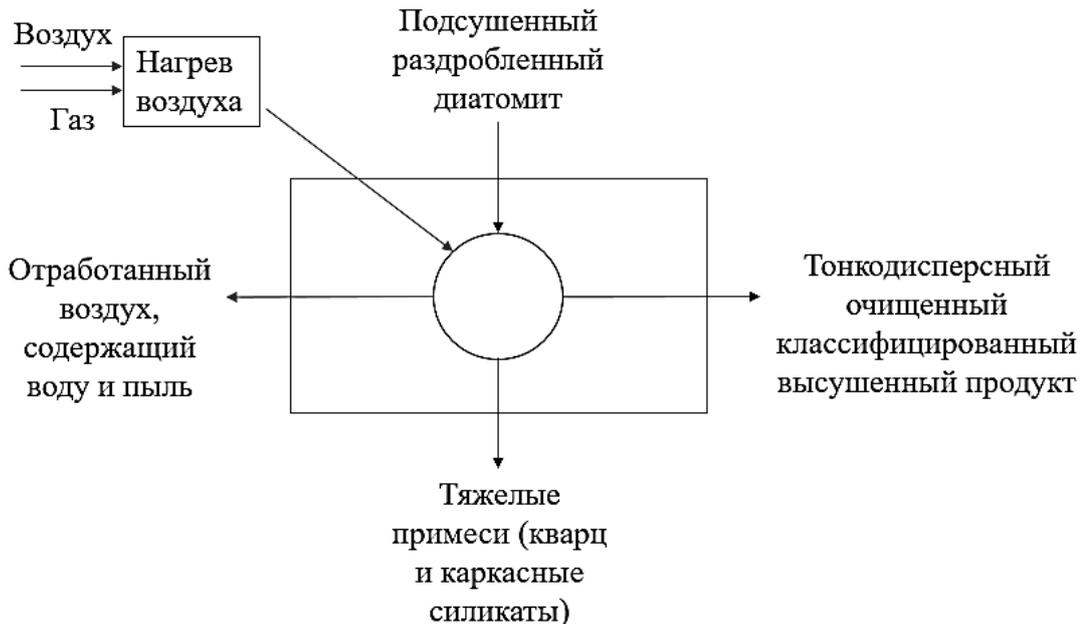


Рисунок 99 – Сушка, измельчение и классификация диатомита с помощью вихревой ударной сушилки

При ее использовании влага может быть почти полностью удалена при 400 °С.

Вихревая ударная сушилка обладает тем преимуществом, что кварцевые, полевые шпаты и глинистые агломераты могут быть частично удалены в процессе сушки.

Частицы диатомита также рассеиваются без разрушения [444, 446].

Эффективность применения вихревой ударной сушилки для сушки, измельчения и классификации инзенского диатомита была исследована в научно-исследовательском центре Gercid GmbH (г. Берлин, Германия).

Карьерный диатомит Инзенского месторождения был раздроблен до размера частиц не более 10 мм и подсушен до влажности 40 %.

Затем его подавали в вихревую ударную сушилку, куда также подавался воздух для сушки с начальной температурой 900 °С.

Температура отработанного воздуха составила 360 °С.

Выход готового продукта с влажностью 1,7 % составил  $75,4 \pm 0,69$  %, выход тяжелых примесей –  $4,2 \pm 0,04$  %, потери с пылью и отработанным воздухом –  $19,5 \pm 0,18$  %, потери при сушке –  $1,8 \pm 0,02$  %.

В таблице 74 приведен минералогический состав полученных в результате сушки, измельчения и классификации в вихревой ударной сушилке готового продукта и тяжелых примесей.

Таблица 74 – Минералогический состав исходного образца Инзенского диатомита, а также готового продукта и тяжелых примесей, полученных в результате сушки, измельчения и классификации в вихревой ударной сушилке

Минерал	Исходный образец	Готовый продукт	Тяжелые примеси
Кварц	11±0,1	10,9±0,1	5,9±0,1
Полевой шпат (микроклин)	5,5±0,5	5,9±0,1	3,0±0,0
Слюда (мусковит)	8,5±0,5	8,9±0,1	5,9±0,1
Монтмориллонит	15,5±0,5	14,8±0,2	10,9±0,1
Аморфный кремнезем (диатомит)	59,5±0,5	58,3±0,7	73,1±0,9

Результаты, приведенные в таблице 74, показывают, что сушка, измельчение и классификация в вихревой ударной сушилке не приводят к разделению инзенского диатомита на песчано-алевритовую, глинистую и опал-кristобалитовую фракции, так как они трудно делимы, имеют практически одинаковый размер частиц и плотность, что согласуется с результатами, приведенными в главе 3.

Как было показано в главе 5, для повышения эффективности очистки различных жидких сред с использованием диатомита в качестве адсорбента необходимо подбирать такие значения среднего диаметра его частиц, при которых одновременно достигаются максимально возможные (оптимальные) значения проницаемости слоя адсорбента и адсорбции хорошо растворимых органических соединений на адсорбенте.

При подборе оптимальных значений проницаемости слоя и адсорбции необходимо учитывать межзерновые контакты в породе. Авторы работ [447, 448] отмечают, что существуют следующие типы межзерновых контактов: точечные, протяжённые, выпукло-вогнутые и сутурные контакты. Для повышения проницаемости слоя адсорбента необходимо, чтобы контакты между частицами были минимальными. Для этого форма частиц должна быть по возможности округлой и сферичной. Авторы патента [176] утверждают, что неправильная (несферическая) форма частиц порошка диатомита гранулометрическим составом 1-100 мкм влияет на снижение сыпучести и плотности фильтрующего материала, а малый размер частиц затрудняет регенерацию сорбента из-за высокого гидравлического сопротивления.

Округлость и сферичность влияют на расположение зерен материала и выдерживаемую ими нагрузку. Округлость – это показатель кривизны поверхности частиц. Сферичность – это показатель того, насколько близка форма частиц к шару. Рекомендуемые показатели округлости и сферичности – 0,6.

Была исследована доля целых, полностью сохранных диатомовых панцирей в нативном инзенском диатомите (рисунок 100).

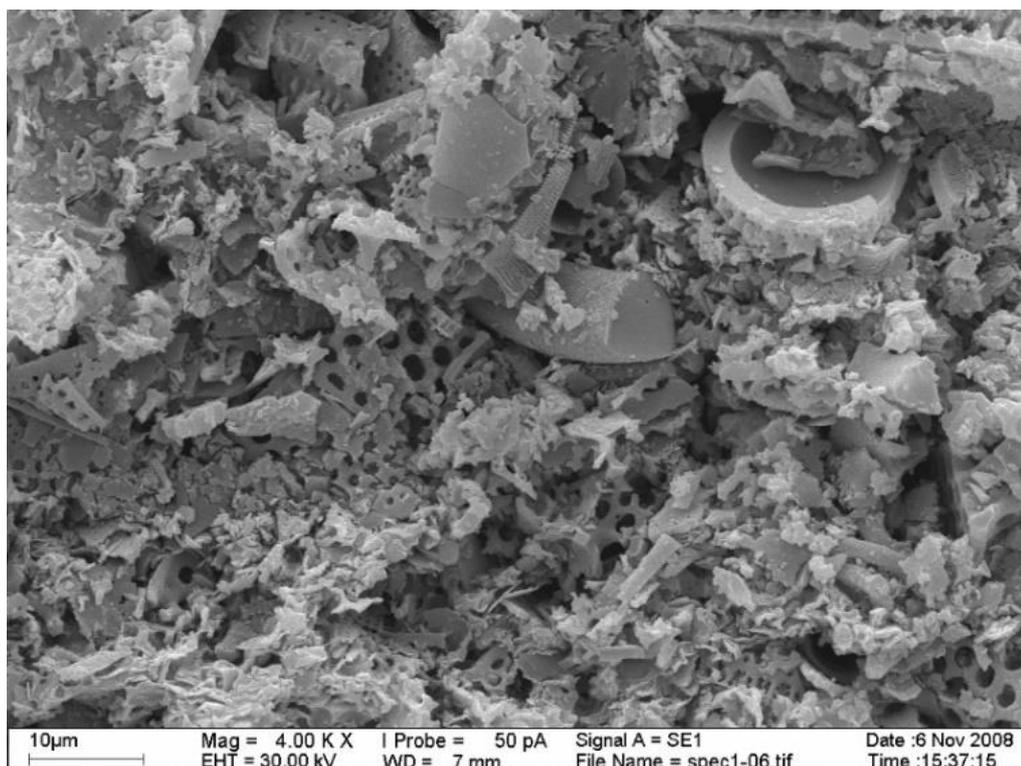


Рисунок 100 – РЭМ-изображение образца Инзенского диатомита, полученное с помощью высокоразрешающего цифрового растрового электронного микроскопа (РЭМ) LEO 1450 VP с гарантийным разрешением 3,5 нм (ЦКП МГУ им. М.В. Ломоносова)

Как показывает анализ результатов исследований, выполненных методом электронной микроскопии, доля целых, полностью сохранных диатомовых панцирей мала (~25-30 %). В основном, это панцири размером до 50 мкм (рисунок 100). 70-75 % – обломки больших диатомовых панцирей, превышающих по своей площади площадь сохранных диатомей.

Достигнуть оптимальных значений проницаемости слоя адсорбента и адсорбции хорошо растворимых органических соединений на адсорбенте можно при правильном выборе измельчающего агрегата.

Чтобы исследовать влияние лабораторных и промышленных способов измельчения диатомита на структуру частиц диатомита, применяли шаровую, планетарную, молотковую тангенциальную мельницы и сушильно-дробильный агрегат Atritor (Atritor Limited, Великобритания).

Для исследования качественных характеристик измельчения диатомита на мельницах разных типов использовали электронные фотографии измельченного диатомита с увеличением в 50, 250 и 2500 крат, полученные с помощью полиэмиссионного электронного микроскопа Zeiss SUPRA55VP (ОАО «ГНЦ НИИАР», г. Димитровград Ульяновской области).

Гранулометрический состав диатомита, измельченного на мельницах различных типов, определяли с помощью лазерного анализатора размеров частиц Fritsch Analysette 22.

### 6.1.1.1 Измельчение диатомита на шаровой мельнице

Для получения адсорбента использовали истирание диатомита керамическими шарами (с помощью лабораторной шаровой мельницы мокрого помола). По данным авторов [449], мокрый помол на шаровой мельнице дает более равномерный гранулометрический состав, по сравнению с сухим помолом. Карьерный диатомит измельчали в течение 40 мин на лабораторной шаровой мельнице мокрого помола (объемом 70 л), наполненной керамическими цилиндрическими мелющими телами. Результаты измельчения диатомита на шаровой мельнице отражены на рисунке 101.

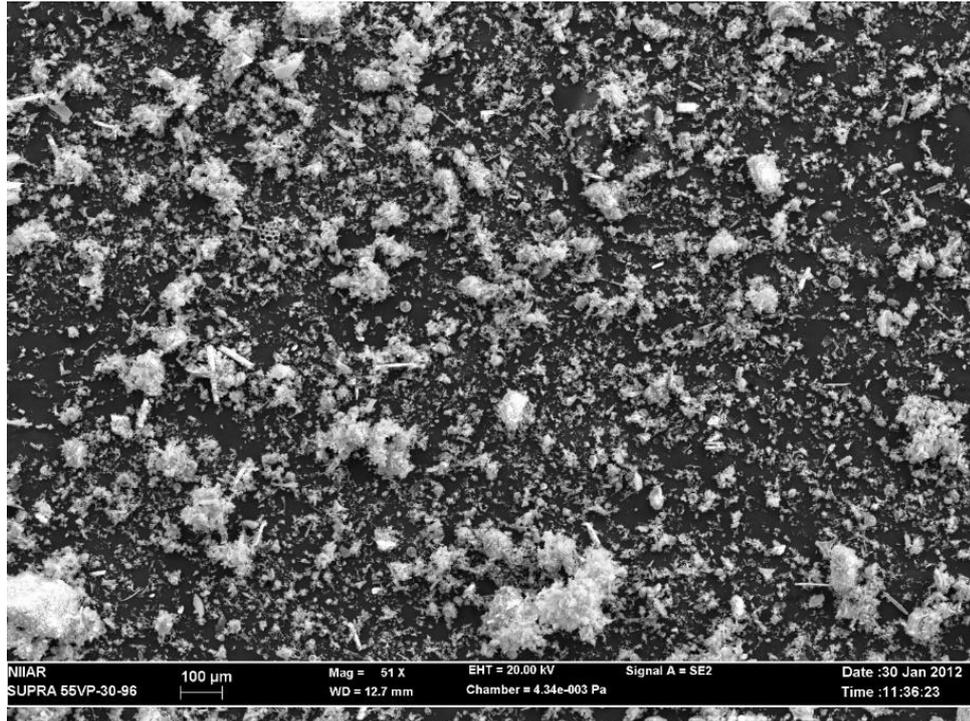


Рисунок 101 – РЭМ-изображение образца Инзенского диатомита после измельчения на шаровой мельнице (51-кратное увеличение)

Анализ результатов измельчения диатомита на шаровой мельнице, приведенных на рисунке 101, показывает, что при измельчении диатомита на шаровой мельнице происходит слипание и агрегирование его частиц.

Необходимо отметить, что обработка диатомита на шаровой мельнице позволяет измельчить его до размеров зерен, составляющих диатомит. Авторы работы [450] отмечают, что при измельчении диатомита на шаровой мельнице в течение 5 ч происходит частичная аморфизация и микроструктурное измельчение породы.

Авторы патента [201] отмечают, что измельчение диатомита в шаровой мельнице приводит к разрушению структуры диатомита.

Для получения данных о форме частиц, полученных после измельчения на шаровой мельнице, было произведено определение сферичности и округлости частиц диатомита по

стандарту [235], с использованием результатов измельчения диатомита на шаровой мельнице, приведенных на рисунке 102.

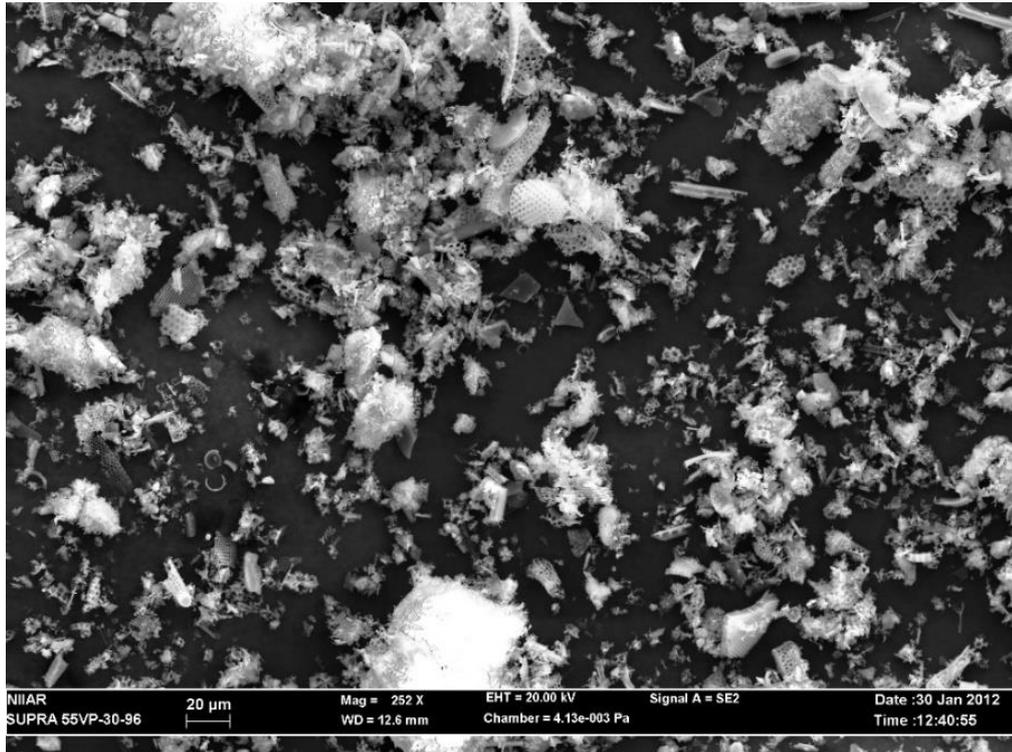


Рисунок 102 – РЭМ-изображение образца Инзенского диатомита после измельчения на шаровой мельнице (252-кратное увеличение)

Результаты определения округлости и сферичности частиц диатомита, полученных путем измельчения диатомита на шаровой мельнице, приведены в таблице 75.

Анализ данных, приведенных в таблице 75, показывает высокую неоднородность частиц по параметрам формы частиц - округлости и сферичности ( $C_v$  77,12 и 40,00 %).

Полученные показатели сферичности и округлости близки к рекомендуемым – 0,6.

Таблица 75 – Результаты определения округлости и сферичности частиц диатомита, полученных путем измельчения диатомита на шаровой мельнице

Показатели формы частиц	$\bar{x}$	$\pm\Delta$	s	Лимиты		N	$C_v$ , %
				min	max		
Округлость, x	0,4	0,3	0,3	0,1	0,9	25	77,12
Сферичность, y	0,5	0,2	0,2	0,3	0,9	25	40,00

Результаты исследования гранулометрического состава диатомита, измельченного в шаровой мельнице, полученные с помощью лазерного анализатора частиц Анализетте-22 методом мокрого диспергирования, приведены в таблице 76.

Анализ данных, приведенных в таблице 76, показывает, что при измельчении на шаровой мельнице в диатомите преобладает фракция 5-45 мкм ( $55,29 \pm 0,02$  %).

Таблица 76 – Результаты анализа гранулометрического состава диатомита Инзенского месторождения, измельченного в шаровой мельнице мокрого помола

Фракции диатомита	Содержание фракций, %						
	$\bar{x}$	$\pm\Delta$	s	Лимиты		N	C <sub>v</sub> , %
				min	max		
Менее 5 мкм	35,33	3,56	4,62	37,99	38,01	3	13,07
5 – 45 мкм	55,29	0,02	0,03	55,26	55,32	3	0,06
Более 45 мкм	6,86	0,10	0,14	6,73	7,01	3	2,05

На рисунке 103 можно увидеть, что при измельчении диатомита на шаровой мельнице не происходит забивания пор диатомовых панцирей пелитовым материалом.

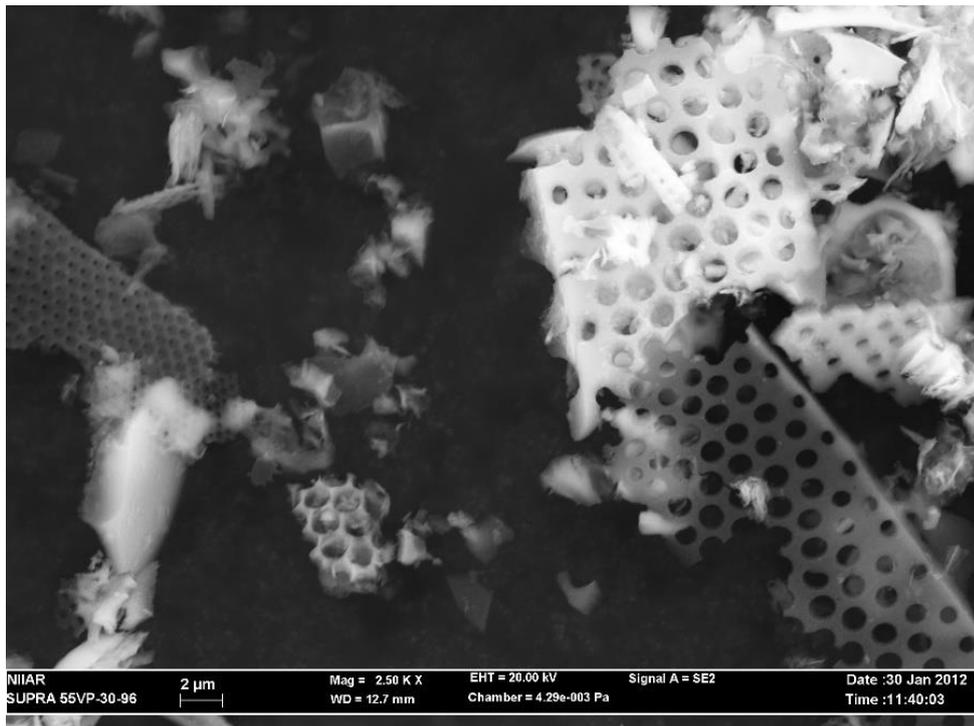


Рисунок 103 – РЭМ-изображение образца Инзенского диатомита после измельчения на шаровой мельнице (2500-кратное увеличение)

Необходимо отметить, что, помимо лабораторных моделей, существуют промышленные шаровые мельницы, рассчитанные на производственные мощности, что важно при рассмотрении способов измельчения диатомита при изготовлении адсорбента.

#### 6.1.1.2 Измельчение диатомита на планетарной мельнице

В планетарной мономельнице размольные стаканы вращаются вокруг своих собственных осей и одновременно двигаются по круговой траектории вокруг центральной оси. В результате этого на мелющие шары и измельчаемый материал действуют силы, которые постоянно изменяют своё направление и свою величину. Благодаря геометрии и передаточным отношениям достигается оптимальное движение мелющих шаров. Мелющие шары захватываются внутренней стенкой размольного стакана и при определённых условиях отрываются от неё.

После пересечения размольного стакана измельчаемый материал и мелющие шары ударяются о его противоположную стенку. При этом развиваемая энергия удара во много раз больше, чем энергия удара в обычных шаровых мельницах.

Благодаря этому достигаются высокая эффективность и малая продолжительность измельчения [451].

Для исследования влияния типа мельницы на структуру измельчаемого материала использовали лабораторную планетарную мельницу Pulverisette 6.

Результаты измельчения диатомита на планетарной мельнице отражены на рисунке 104.

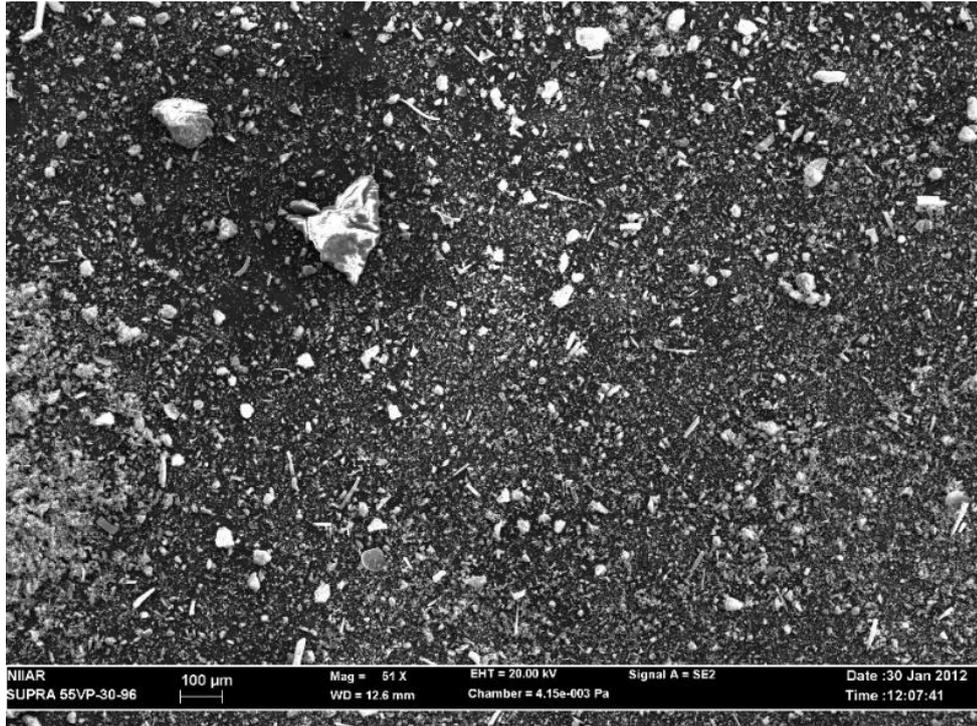


Рисунок 104 – РЭМ-изображение образца Инзенского диатомита после измельчения на планетарной мельнице (51-кратное увеличение)

Анализ данных, приведенных на рисунке 104, показывает, что при измельчении на планетарной мельнице не происходит слипания частиц, как в шаровой мельнице, можно наблюдать сохранение начальной формы частиц при измельчении, измельчение происходит до начальных размеров частиц.

Для получения данных об однородности измельчения диатомита на планетарной мельнице, а также о форме полученных после измельчения частиц, было произведено определение сферичности и округлости частиц диатомита, полученных после измельчения диатомита на планетарной мельнице по ГОСТ Р 51761-2013 (с использованием данных, приведенных на рисунке 105). Результаты определения округлости и сферичности частиц диатомита, полученных путем измельчения диатомита на планетарной мельнице, приведены в таблице 77.

Таблица 77 – Результаты определения округлости и сферичности частиц диатомита, полученных путем измельчения диатомита на планетарной мельнице

Показатели формы частиц	$\bar{x}$	$\pm\Delta$	s	Лимиты		N	C <sub>v</sub> , %
				min	max		
Округлость, x	0,5	0,2	0,2	0,1	0,9	25	50,50
Сферичность, y	0,6	0,2	0,2	0,3	0,9	25	43,86

Анализ данных, приведенных в таблице 77, показывает высокую неоднородность частиц по параметрам формы частиц - округлости и сферичности (C<sub>v</sub> = 50,50 и 43,86 %). Полученные показатели сферичности и округлости близки к рекомендуемым – 0,6.

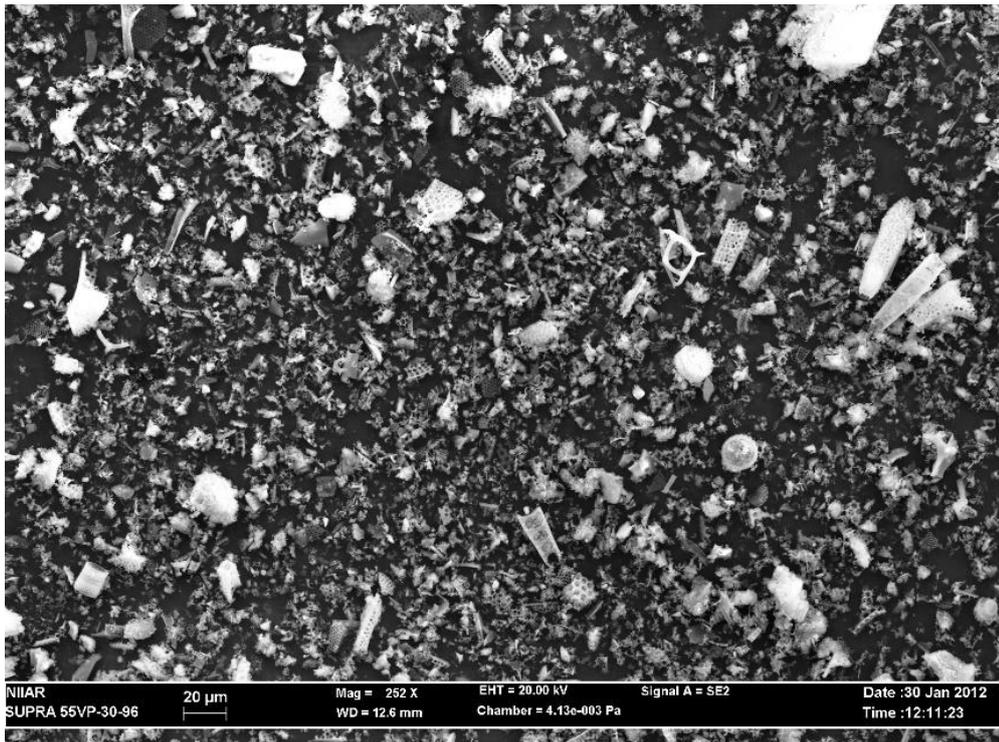


Рисунок 105 – РЭМ-изображение образца Инзенского диатомита после измельчения на планетарной мельнице (252-кратное увеличение)

Результаты исследования гранулометрического состава диатомита, измельченного в планетарной мельнице, приведены в таблице 78.

Таблица 78 – Результаты анализа гранулометрического состава диатомита Инзенского месторождения, измельченного в планетарной мельнице

Фракции диатомита	Содержание фракций, %						
	$\bar{x}$	$\pm\Delta$	s	Лимиты		N	C <sub>v</sub> , %
				min	max		
Менее 5 мкм	71,77	1,31	1,72	69,81	73,01	3	2,4
5-45 мкм	28,62	1,15	1,52	27,5	30,35	3	5,31
Более 45 мкм	0	0	0	0	0	3	0

Анализ данных, приведенных в таблице 78, показывает, что при измельчении на планетарной мельнице достигается очень сильное измельчение (фракция менее 5 мкм составляет

71,77±1,31 %). На рисунке 106 можно увидеть, что при измельчении диатомита на планетарной мельнице происходит забивание пор диатомовых панцирей обломками и пелитовым материалом.

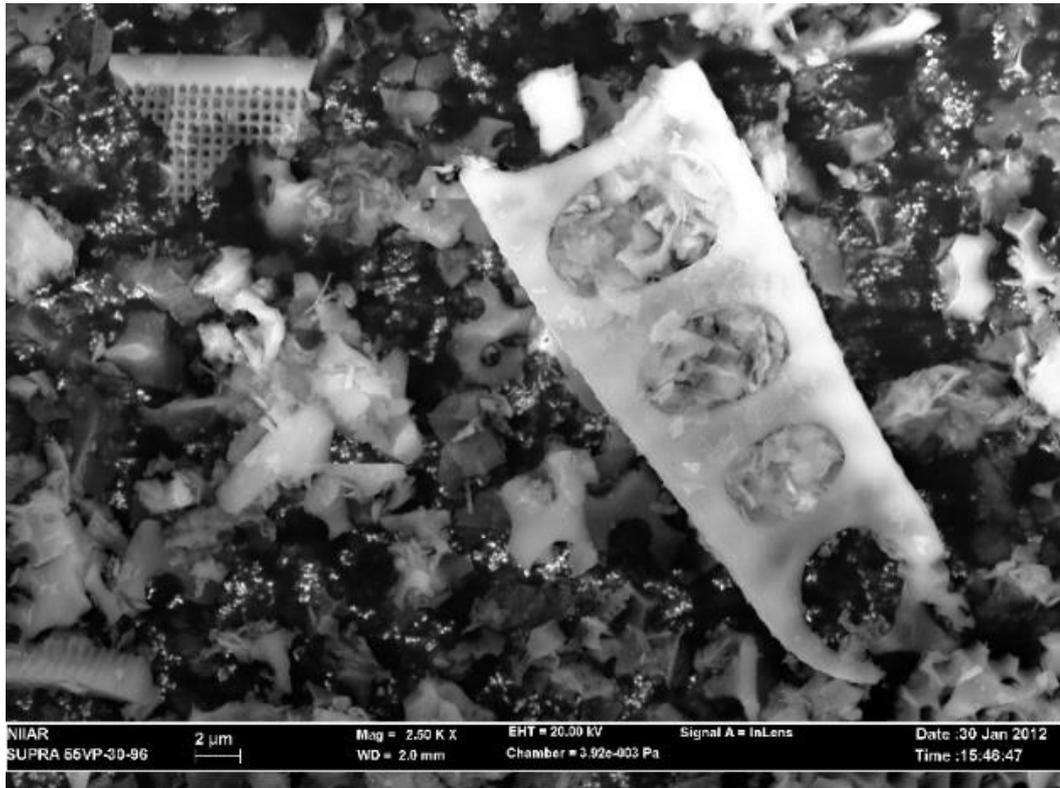


Рисунок 106 – РЭМ-изображение образца Инзенского диатомита после измельчения на планетарной мельнице (2500-кратное увеличение)

Также исследовали влияние высокоэнергичного удара размольными шарами (с помощью лабораторной планетарной мельницы) на технологические свойства получаемого адсорбента на основе диатомита. По данным авторов работы [452], свойства конечного продукта при применении высокоэнергичного удара размольными шарами в планетарной мельнице регулируются не энергией удара и его частотой, а вводимой ударной мощностью.

Необходимо отметить, что несмотря на то, что лабораторная планетарная мельница является измельчителем, регулируя режимы которого можно достигнуть высоких значений удельной поверхности диатомита, промышленные модели планетарных мельниц практически не выпускаются.

Это сопряжено с высокими требованиями планетарных мельниц к сырью (например, к его влажности), с перегревом планетарных мельниц в период работы, связанным с применением в процессе их работы центробежного ускорения, и др.

Далее рассматривали возможные промышленные варианты измельчения диатомита с применением дробления билами, размалывания и одновременной сушкой диатомита с помощью промышленных моделей молотковой тангенциальной мельницы и сушильно-дробильного агрегата Atritor.

### 6.1.1.3 Измельчение на молотковой тангенциальной мельнице

Молотковые мельницы измельчают материал в основном за счет удара молотков, шарнирно закрепленных на вращающемся роторе. Частота вращения ротора до 1000 об/мин. При вращении молотков, называемых билами, происходит также раздавливание и истирание кусков материала, попадающих в пространство между билами и корпусом мельницы. Выпускаемые в настоящее время мельницы различаются по способу подвода воздуха (сушильного агента) и углу охвата ротора корпусом мельницы. Если воздух в мельницу подводится с торцов вдоль вала, то ее называют мельницей с аксиальным подводом и обозначают ММА (мельница молотковая с аксиальным подводом воздуха). При подводе воздуха по касательной относительно ротора (по всей его ширине) мельницу называют мельницей с тангенциальным подводом, обозначая ММТ. В открытых мельницах корпус охватывает ротор на  $180^\circ$ , а в закрытых – на  $240^\circ$  [453]. Молотковые тангенциальные мельницы предназначены для размола до пылевидного состояния и одновременной подсушки материала. Размалываемый материал и сушильный агент подаются в мельницу тангенциально. Размолотый материал сушильно-вентилирующим агентом выносится из зоны размола в сепаратор, где крупные фракции отделяются и возвращаются на доизмельчение в мельницу.

Диатомит карьерный измельчали на молотковой тангенциальной мельнице ГК «ТЯЖМАШ» ММТ 1300/2030/750К производительностью 3 т/ч, с частотой вращения ротора 800 об/мин. Результаты измельчения диатомита на молотковой тангенциальной мельнице отражены на рисунке 107.

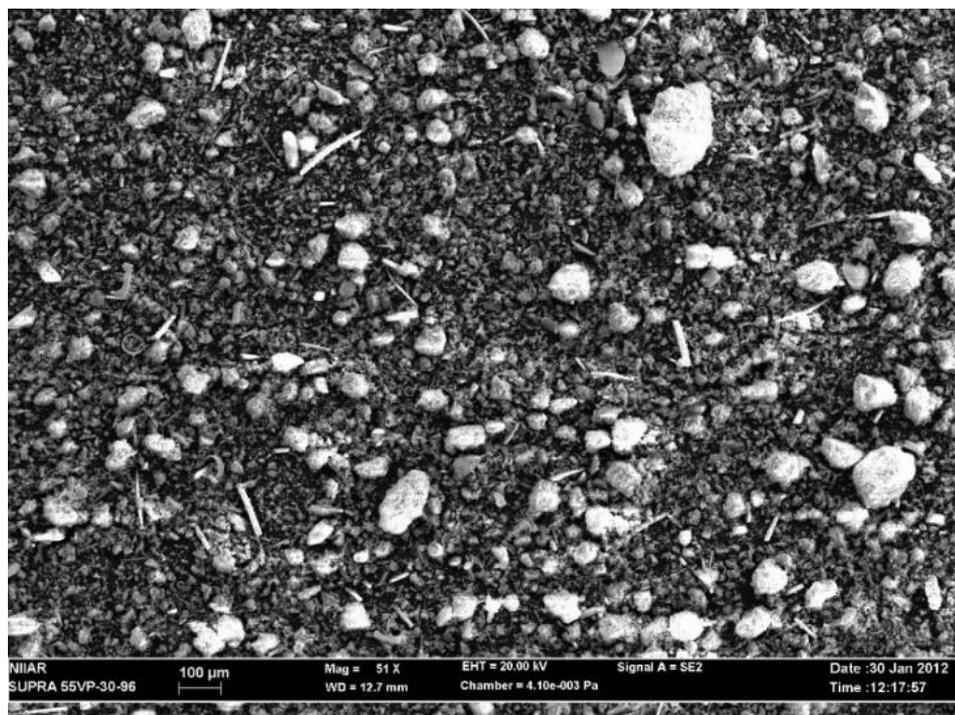


Рисунок 107 – РЭМ-изображение образца Инзенского диатомита после измельчения на молотковой тангенциальной мельнице (51-кратное увеличение)

Анализ данных, приведенных на рисунке 107, показывает, что при измельчении на молотковой тангенциальной мельнице происходит разбивание крупных кусков диатомита на мелкие части, при этом измельченный материал неоднороден по составу: много мелкой фракции и много крупных обломков.

Для получения данных о форме полученных после измельчения частиц, было произведено определение сферичности и округлости частиц диатомита, полученных после измельчения диатомита на молотковой тангенциальной мельнице по стандарту [235] (с использованием данных, приведенных на рисунке 108).

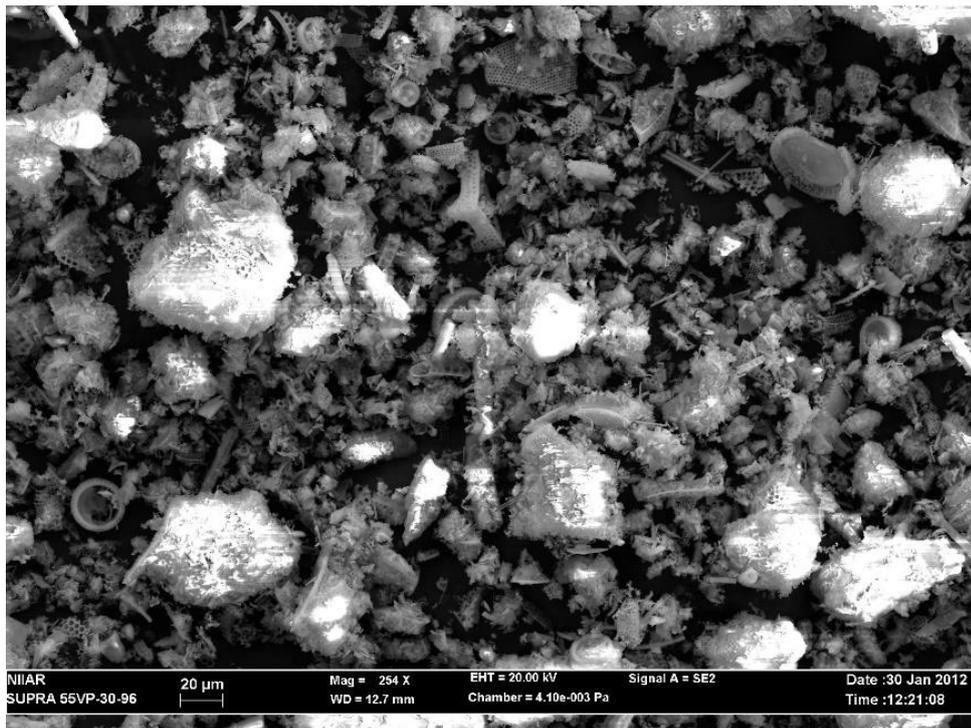


Рисунок 108 – РЭМ-изображение образца Инзенского диатомита после измельчения на молотковой тангенциальной мельнице (254-кратное увеличение)

Результаты определения округлости и сферичности частиц диатомита, полученных путем измельчения диатомита на молотковой тангенциальной мельнице, приведены в таблице 79.

Таблица 79 – Результаты определения округлости и сферичности частиц диатомита, полученных путем измельчения диатомита на молотковой тангенциальной мельнице

Показатели формы частиц	$\bar{x}$	$\pm\Delta$	s	Лимиты		N	C <sub>v</sub> , %
				min	max		
Округлость, x	0,5	0,2	0,3	0,3	0,9	25	56,10
Сферичность, y	0,7	0,2	0,3	0,1	0,9	25	39,12

Анализ данных, приведенных в таблице 79, показывает высокую неоднородность частиц по параметрам формы частиц - округлости и сферичности (C<sub>v</sub> 56,10 и 39,12 %). Полученные показатели сферичности и округлости выше или близки к рекомендуемым – 0,6.

На рисунке 109 можно увидеть, что при измельчении диатомита на молотковой тангенциальной мельнице происходит забивание пор диатомовых панцирей обломками и пелитовым материалом.

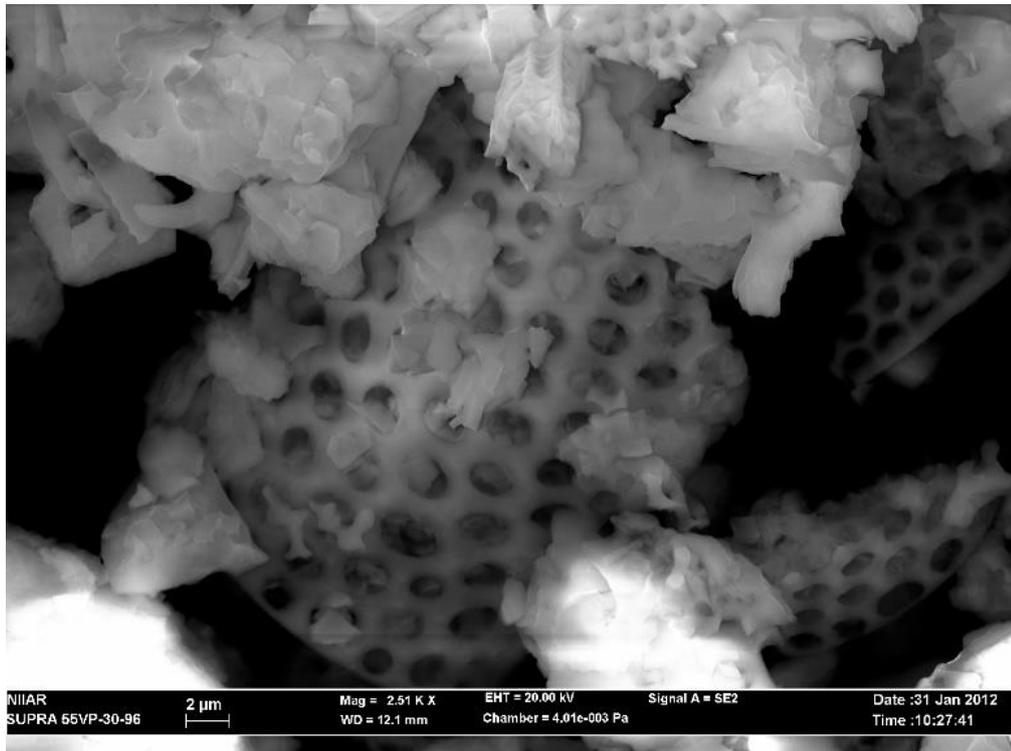


Рисунок 109 – РЭМ-изображение образца Инзенского диатомита после измельчения на молотковой тангенциальной мельнице (2500-кратное увеличение)

Результаты исследования гранулометрического состава диатомита, измельченного в молотковой тангенциальной мельнице, приведены в таблице 80.

Анализ данных, приведенных в таблице 80, показывает, что при измельчении на молотковой тангенциальной мельнице не происходит сильного измельчения крупной фракции диатомита, однако, в диатомите преобладает средняя и мелкая фракция (менее 5 и 5-45 мкм).

Таблица 80 – Результаты анализа гранулометрического состава диатомита Инзенского месторождения, измельченного на молотковой тангенциальной мельнице

Фракции диатомита	Содержание фракций, %						
	$\bar{x}$	$\pm\Delta$	s	Лимиты		N	C <sub>v</sub> , %
				min	max		
Менее 5 мкм	30,43	0,58	0,78	29,96	31,59	4	2,57
5-45 мкм	52,53	0,13	0,13	52,41	52,68	4	0,25
Более 45 мкм	17,04	0,52	0,71	16	17,6	4	4,18

К недостаткам использования промышленных моделей молотковых тангенциальных мельниц можно отнести высокие энергозатраты, пересушивание и переизмельчение материала.

## 6.1.1.4 Измельчение на сушильно-дробильном агрегате Atritor 20A

## 6.1.1.4.1 Исследование влияния параметров режима работы сушильно-дробильного агрегата на физико-химические свойства продукта

Измельчение материала на сушильно-дробильном агрегате осуществляется, главным образом, за счет механического дробления билами и размалывания на мельчайшие фракции.

Сушильно-дробильный агрегат представляет собой небольшое компактное устройство, оборудованное сушильным барабаном быстрого испарения с вытяжным вентилятором, где за счет перепада температур обеспечивается высокая испаряемость и высокий тепловой коэффициент полезного действия.

В ранее разработанном проекте лабораторного регламента получения порошка адсорбента на основе диатомита для очистки воды (глава 5) указаны следующие параметры порошка, регулируемые путем изменения режима работы сушильно-дробильного агрегата: влажность – не более 5 %, остаток на сите № 01 – не более 3 %, насыпная плотность – не более 420 кг/м<sup>3</sup>.

Было исследовано влияние параметров режима работы сушильно-дробильного агрегата на физико-химические свойства продукта.

Отбор пробы порошка для исследования производился на выходе из сушильно-дробильного аппарата на ленточном элеваторе.

Было обнаружено, что повышение частоты вращения ротора приводит к снижению влажности порошка адсорбента ( $r=0,655\pm 0,048$ ,  $0,001 < p < 0,01$ ,  $N=18$ ) и значительному снижению остатку на сите № 01 ( $r=0,886\pm 0,049$ ,  $p < 0,001$ ,  $N=18$ ) (укрупнению частиц).

При этом влажность порошка адсорбента меняется в пределах 2,1-4,8 % при изменении частоты вращения ротора (то есть влажность при изменении частоты вращения ротора имеет значение менее 5 %).

В таблице 81 приведены данные об изменении остатка на сите № 01 от частоты вращения ротора.

Анализ данных, приведенных в таблице 81, показывает, что при повышении частоты вращения ротора сушильно-дробильного агрегата Atritor 20A до 765 об/мин остаток на сите № 01 становится меньше 3 %, следовательно, необходимо выдерживать частоту вращения ротора не менее 765 об/мин.

Таблица 81 – Данные об изменении остатка на сите № 01 от частоты вращения ротора

Частота вращения ротора, об/мин	Остаток на сите № 01						
	$\bar{x}$	$\pm\Delta$	s	Лимиты		N	C <sub>v</sub> , %
				min	max		
425	13,6	1,7	2,6	11,4	16,4	3	18,78
638	2,8	0,8	1,7	1,2	4,6	3	61,03
765	0,2	0,1	0,3	0	0,5	3	107,50

Было обнаружено, что при повышении скорости подачи порошка влажность порошка адсорбента ( $r=0,894\pm 0,069$ ,  $p<0,001$ ,  $N=18$ ) и остаток на сите №01 увеличиваются ( $r=0,937\pm 0,082$ ,  $0,001<p<0,001$ ,  $N=18$ ).

Было отмечено, что влажность порошка адсорбента при повышении скорости подачи порошка меняется в пределах от 2,1 до 4,8 %.

В таблице 82 приведены данные об изменении остатка на сите № 01 от скорости подачи порошка при частоте вращения ротора 765 об/мин.

Таблица 82 – Данные об изменении остатка на сите № 01 от скорости подачи порошка (при частоте вращения ротора 765 об/мин)

Скорость подачи порошка, т/ч	Остаток на сите № 01						
	$\bar{x}$	$\pm\Delta$	s	Лимиты		N	C <sub>v</sub> , %
				min	max		
2,3	0,4	0,1	0,1	0,3	0,4	2	20,20
2,5	0,2	0,2	0,2	0,0	0,3	2	141,42
4,5	0,4	0,2	0,3	0,2	0,6	2	70,71
6,0	0,1	0,1	0,1	0,0	0,1	2	141,42
6,8	0,8	0,1	0,1	0,7	0,8	2	9,43
8,1	1,8	0,1	0,1	1,7	1,8	2	4,04

Анализ данных, приведенных в таблице 82, показывает, что скорость подачи порошка при частоте вращения ротора 765 об/мин может быть повышена с 2 до 8 т/ч без значительного увеличения остатка на сите № 01 (выше 3 %).

Было обнаружено, что при повышении температуры теплоносителя в сушильно-дробильном агрегате при частоте вращения ротора 765 об/мин влажность порошка адсорбента снижается ( $r=-0,990\pm 0,002$ ,  $p<0,001$ ,  $N=24$ ), как и насыпная плотность ( $r=-0,989\pm 0,006$ ,  $p<0,001$ ,  $N=24$ ).

Было также установлено, что повышении температуры теплоносителя в сушильно-дробильном агрегате при частоте вращения ротора 765 об/мин остаток на сите № 01 незначительно повышается ( $r=0,514\pm 0,050$ ,  $0,02<p<0,05$ ,  $N=18$ ), но не более, чем на 3 %.

6.1.1.4.2 Исследование влияния температуры теплоносителя на входе в сушильно-дробильный агрегат Atritor на результаты измельчения диатомита

Для исследования влияния температуры теплоносителя на входе в сушильно-дробильный агрегат Atritor на результаты измельчения диатомита температуру теплоносителя на входе агрегата изменяли в пределах 350-550 °С. Результаты измельчения диатомита на сушильно-дробильном агрегате Atritor при температуре теплоносителя на входе 350 °С отражены на рисунке 110.

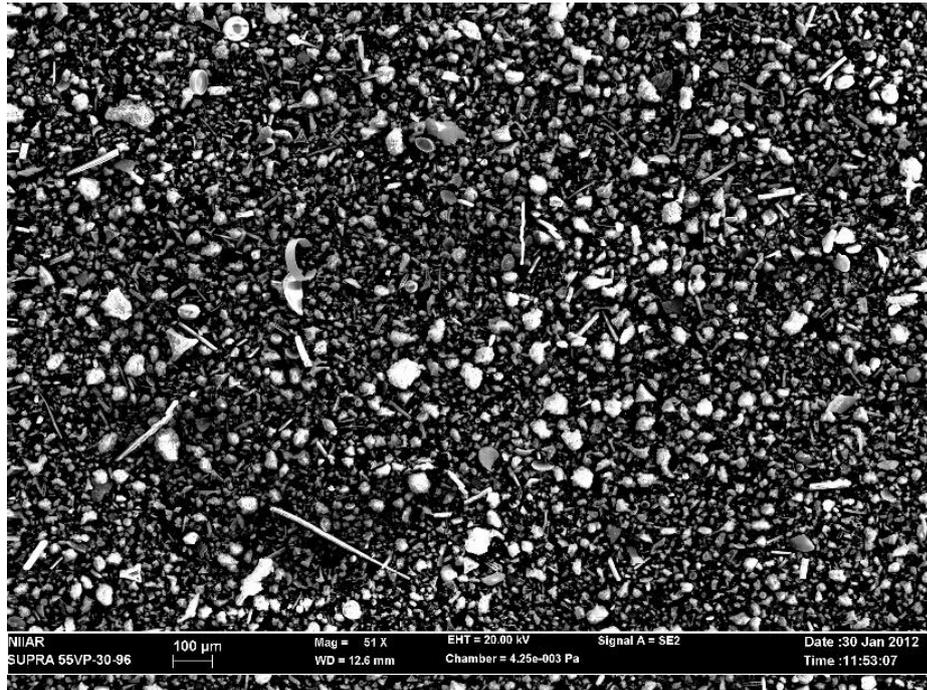


Рисунок 110 – РЭМ-изображение образца Инзенского диатомита после измельчения на сушильно-дробильном агрегате Atritor при температуре теплоносителя на входе 350 °С (51-кратное увеличение)

Анализ данных, приведенных на рисунке 110, позволяет сделать вывод, что при измельчении диатомита на сушильно-дробильном агрегате Atritor происходит разбивание крупных кусков диатомита на мелкие части. При этом почти все частицы имеют округлую форму.

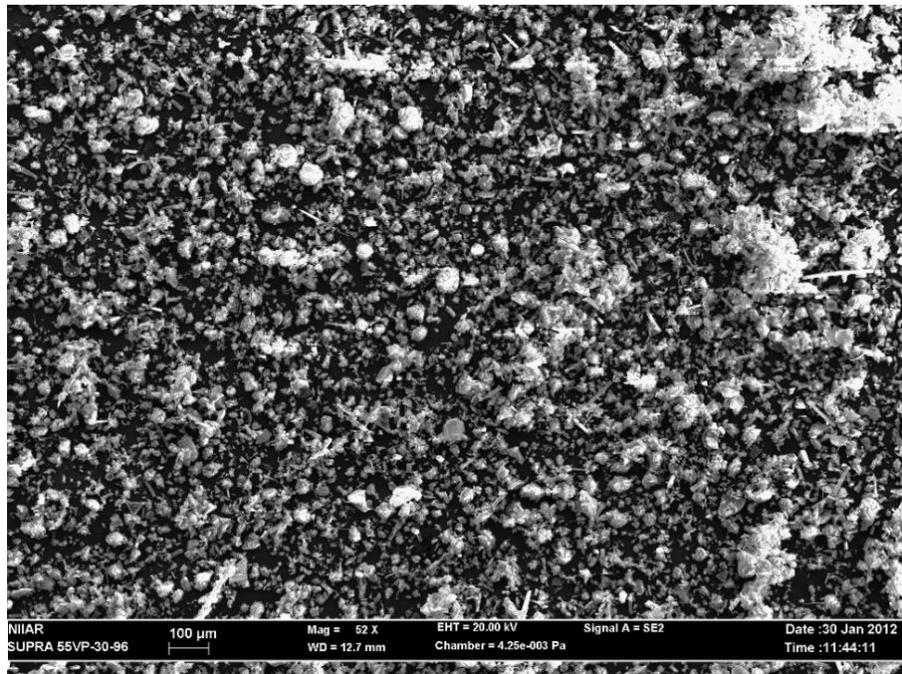


Рисунок 111 – РЭМ-изображение образца Инзенского диатомита после измельчения на сушильно-дробильном агрегате Atritor при температуре теплоносителя на входе 400 °С (51-кратное увеличение)

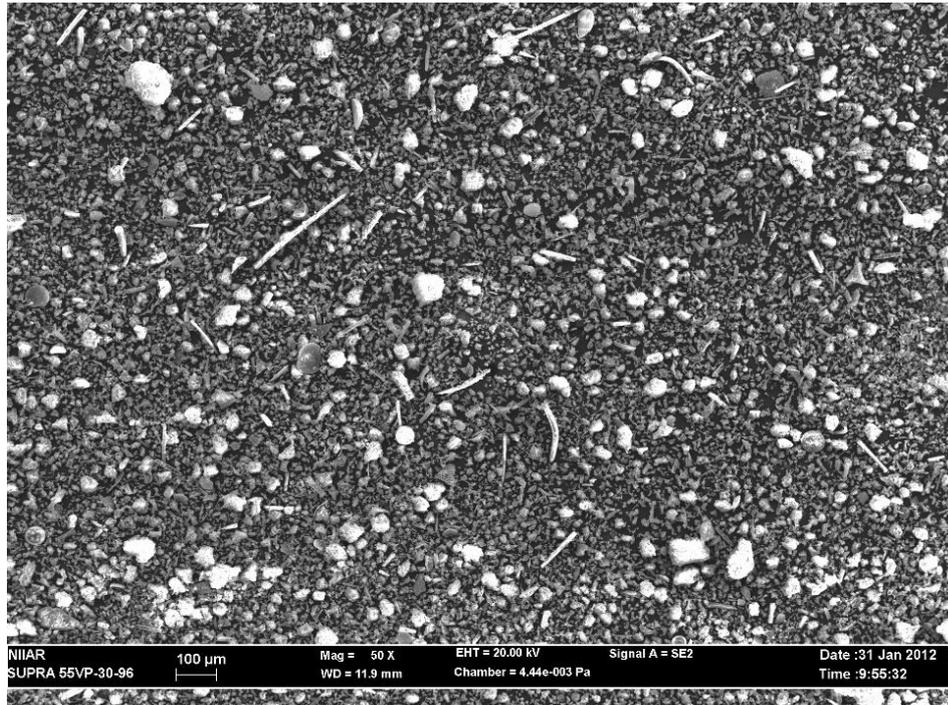


Рисунок 112 – РЭМ-изображение образца Инзенского диатомита после измельчения на сушильно-дробильном агрегате Atritor при температуре теплоносителя на входе 550 °С (51-кратное увеличение)

Анализ данных, приведенных на рисунке 111 и 112, показывает, что при повышении температуры теплоносителя на входе с 350 до 550 °С происходит повышение количества мелкой фракции (деагломерации крупных частиц) и уменьшение количества крупных частиц.

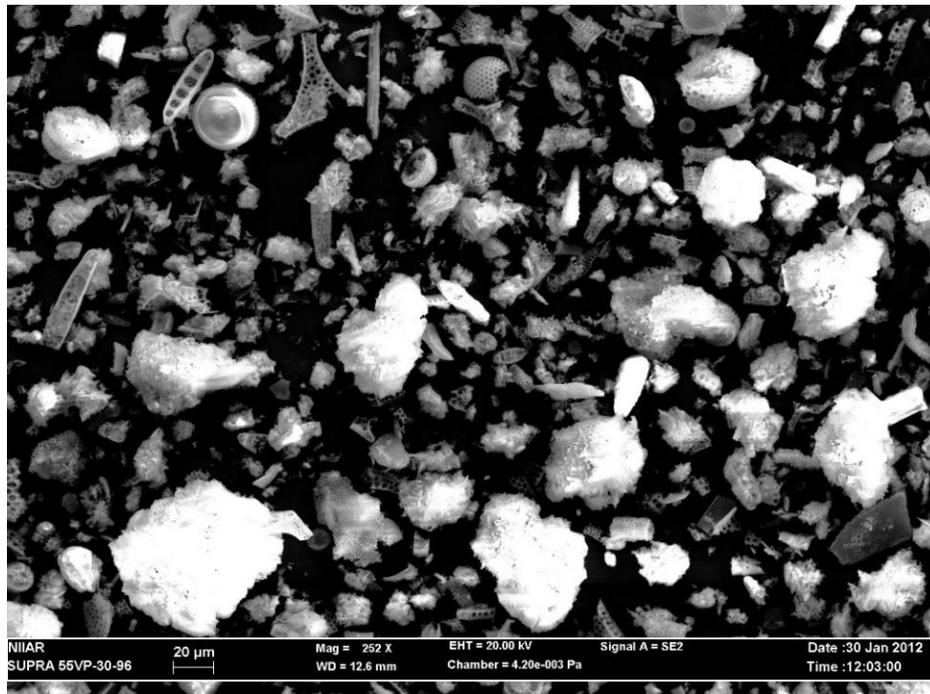


Рисунок 113 - РЭМ-изображение образца Инзенского диатомита после измельчения на сушильно-дробильном агрегате Atritor при температуре теплоносителя на входе 350 °С (250-кратное увеличение)

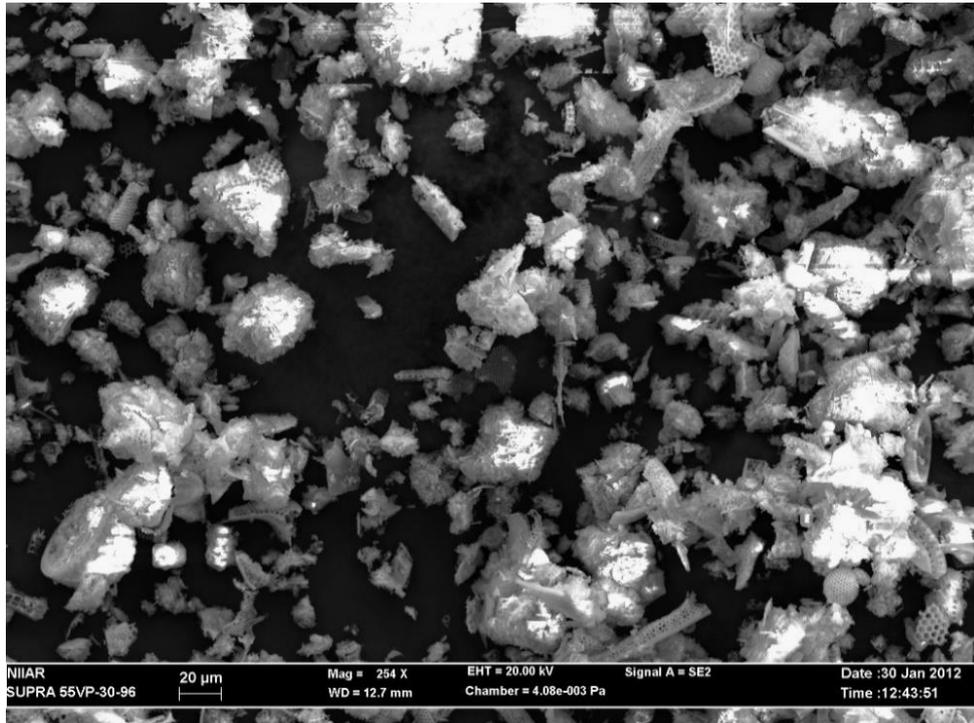


Рисунок 114 - РЭМ-изображение образца Инзенского диатомита после измельчения на сушильно-дробильном агрегате Atritor при температуре теплоносителя на входе 400 °С (250-кратное увеличение)

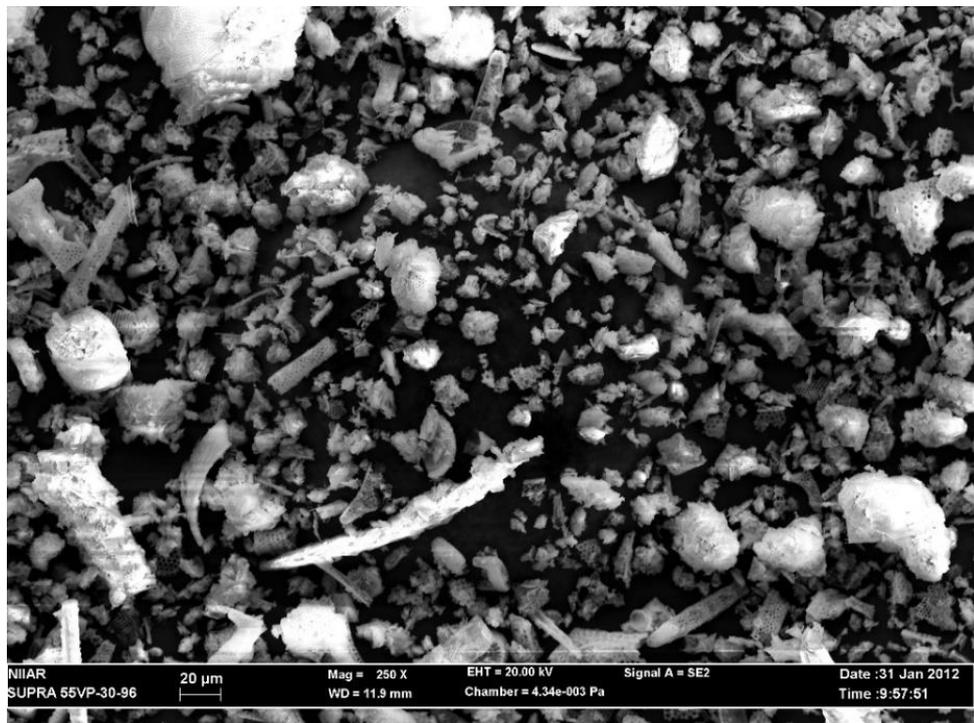


Рисунок 115 - РЭМ-изображение образца Инзенского диатомита после измельчения на сушильно-дробильном агрегате Atritor при температуре теплоносителя на входе 550 °С (250-кратное увеличение)

Было произведено определение сферичности и округлости частиц диатомита, полученных после измельчения диатомита на сушильно-дробильном агрегате Atritor при температурах

теплоносителя на входе 350, 400 и 550 °С по стандарту [235] с использованием данных, приведенных на рисунке 113-115.

Результаты определения округлости и сферичности частиц диатомита, полученных путем измельчения диатомита на сушильно-дробильном агрегате Atritor при температурах теплоносителя на входе 350, 400 и 550 °С, приведены в таблице 83.

Таблица 83 – Результаты определения округлости и сферичности частиц диатомита, полученных путем измельчения диатомита при температурах теплоносителя на входе в сушильно-дробильный агрегат Atritor 350, 400 и 550 °С

Показатели формы частиц	$\bar{x}$	$\pm\Delta$	s	Лимиты		N	Cv, %
				min	max		
350 °С							
Округлость, х	0,6	0,2	0,2	0,3	0,9	25	37,83
Сферичность, у	0,5	0,2	0,2	0,1	0,9	25	43,25
400 °С							
Округлость, х	0,4	0,3	0,3	0,1	0,9	25	68,22
Сферичность, у	0,6	0,2	0,2	0,3	0,9	25	37,12
550 °С							
Округлость, х	0,5	0,2	0,2	0,3	0,9	25	38,39
Сферичность, у	0,5	0,2	0,2	0,1	0,9	25	47,52

Анализ данных, приведенных в таблице 83, показывает, что при измельчении диатомита в сушильно-дробильном агрегате Atritor получают частицы, неоднородные по форме. Полученные показатели сферичности и округлости близки к рекомендуемым – 0,6.

Результаты исследования гранулометрического состава диатомита, измельченного на сушильно-дробильном агрегате Atritor при температуре теплоносителя на входе 350 °С, приведены в таблице 84.

Таблица 84 – Результаты анализа гранулометрического состава диатомита Инзенского месторождения, измельченного на сушильно-дробильном агрегате Atritor при температуре теплоносителя на входе 350 °С

Фракции диатомита	Содержание фракций, %						
	$\bar{x}$	$\pm\Delta$	s	Лимиты		N	Cv, %
				min	max		
Менее 5 мкм	17,80	0,20	0,28	17,60	18,00	2	1,59
5-45 мкм	77,60	0,50	0,71	77,10	78,10	2	0,91
Более 45 мкм	4,60	0,70	0,99	3,90	5,30	2	21,52

Анализ данных, приведенных в таблице 84, показывает, что после измельчения диатомита на сушильно-дробильном агрегате Atritor 20A при температуре теплоносителя на входе 350 °С размер наибольшего количества частиц породы ( $77,60\pm 0,50$  %) находится в диапазоне 5-45 мкм.

На рисунке 116 можно увидеть, что при измельчении диатомита на сушильно-дробильном агрегате Atritor при температуре теплоносителя на входе 350 °С много целых частиц диатомита, нет дезагломерации диатомовых панцирей от глинистых частиц.



Рисунок 116 – РЭМ-изображение образца Инзенского диатомита после измельчения на сушильно-дробильном агрегате Atritor при температуре теплоносителя на входе 350 °С (2530-кратное увеличение)

Результаты исследования гранулометрического состава диатомита, измельченного на сушильно-дробильном агрегате Atritor при температуре теплоносителя на входе 400 °С, приведены в таблице 85.

Таблица 85 – Результаты анализа гранулометрического состава диатомита Инзенского месторождения, измельченного на сушильно-дробильном агрегате Atritor при температуре теплоносителя на входе 400 °С

Фракции диатомита	Содержание фракций, %						
	$\bar{x}$	$\pm\Delta$	s	Лимиты		N	C <sub>v</sub> , %
				min	max		
Менее 5 мкм	34,98	0,42	0,60	34,56	35,41	2	1,72
5-45 мкм	62,92	0,28	0,40	62,64	63,21	2	0,64
Более 45 мкм	2,09	0,71	1,00	1,38	2,80	2	48,00

Анализ данных, приведенных в таблице 85, показывает, что после измельчения диатомита на сушильно-дробильном агрегате Atritor при температуре теплоносителя на входе 400 °С размер наибольшего количества частиц породы (62,92±0,28 %) находится в диапазоне 5-45 мкм.

На рисунке 117 можно увидеть, что при измельчении диатомита на сушильно-дробильном агрегате Atritor не происходит забивание пор диатомовых панцирей обломками и пелитовым материалом.

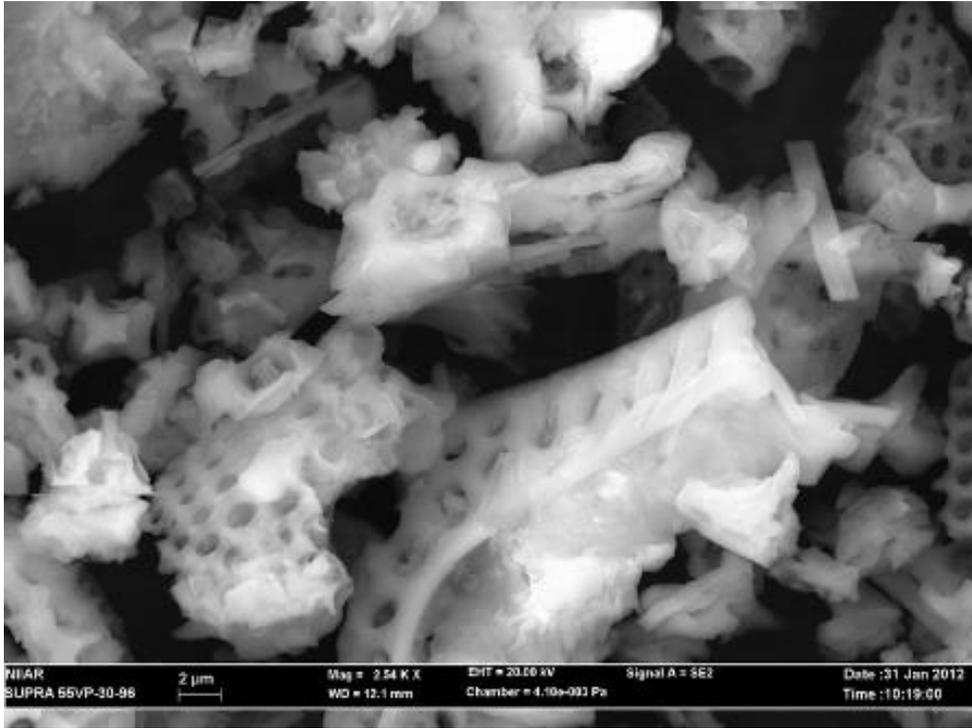


Рисунок 117 - РЭМ-изображение образца Инзенского диатомита после измельчения на сушильно-дробильном агрегате Atritor при температуре теплоносителя на входе 400 °С (2540-кратное увеличение)

Результаты исследования гранулометрического состава диатомита, измельченного на сушильно-дробильном агрегате Atritor при температуре теплоносителя на входе 550 °С, приведены в таблице 86.

Таблица 86 – Результаты анализа гранулометрического состава диатомита Инзенского месторождения, измельченного на сушильно-дробильном агрегате Atritor при температуре теплоносителя на входе 550 °С

Фракции диатомита	Содержание фракций, %						
	$\bar{x}$	$\pm\Delta$	s	Лимиты		N	C <sub>v</sub> , %
				min	max		
Менее 5 мкм	38,81	0,09	0,13	38,81	39,00	2	0,35
5-45 мкм	60,59	0,04	0,06	60,50	60,59	2	0,11
Более 45 мкм	0,60	0,05	0,07	0,50	0,60	2	11,79

Анализ данных, приведенных в таблице 86, показывает, что после измельчения диатомита на сушильно-дробильном агрегате Atritor при температуре теплоносителя на входе 550 °С наибольшее количество частиц породы ( $60,59\pm 0,04$  %) имеет размер от 5 до 45 мкм.

На рисунке 118 можно увидеть, что при измельчении диатомита на сушильно-дробильном агрегате Atritor при температуре теплоносителя на входе 550 °С происходит достаточно сильная дезагломерация частиц диатомита.

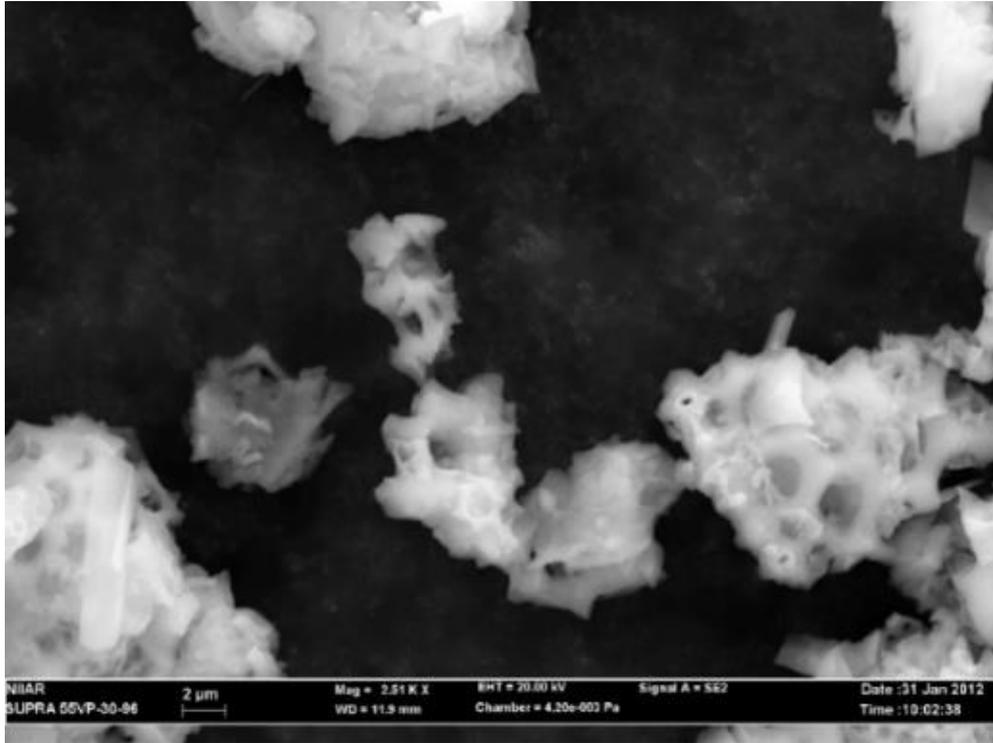


Рисунок 118 – РЭМ-изображение образца Инзенского диатомита после измельчения на сушильно-дробильном агрегате Atritor при температуре теплоносителя на входе 550 °С (2510-кратное увеличение)

Анализ данных таблиц 84-86 после измельчения на сушильно-дробильном агрегате Atritor при температурах теплоносителя на входе 350, 400, 550 °С показывает, что увеличение температуры теплоносителя на входе приводит к дезагломерации частиц – при увеличении температуры теплоносителя от 350 до 550 °С количество фракции менее 5 мкм увеличивается с  $17,80 \pm 0,20$  % до  $38,81 \pm 0,09$  %, количество фракций 5-45 мкм и более 45 мкм уменьшается. Учитывая, что при увеличении температуры теплоносителя на входе насыпная плотность и влажность уменьшаются, а количество фракции менее 5 мкм увеличивается (и, следовательно, остаток на сите №01 уменьшается), необходимо выдерживать температуру теплоносителя на входе 550 °С. К преимуществам использования сушильно-дробильного агрегата Atritor относятся низкие энергозатраты и высокая производительность (примерно в 10 раз выше по сравнению с такой же по объему шаровой мельницей).

6.1.1.5 Сравнение различных лабораторных и промышленных способов измельчения диатомита

В результате анализа полученных данных, были определены качественные характеристики измельчения диатомита на мельницах разных типов. К качественным

характеристикам измельчения диатомита на мельницах разных типов относили следующие характеристики: измельчение до начальных размеров частиц, сохранение первоначальной формы частиц, однородность материала по гранулометрическому составу, приближение к рекомендуемым показателям по сферичности и округлости частиц по стандарту [235], наличие крупных обломков измельченных кусков породы, забивание пор частиц пелитовым материалом, слипание и агрегирование частиц. Измельчение до начальных размеров частиц, сохранение первоначальной формы частиц определяют величину удельной поверхности, и, следовательно, адсорбционную способность диатомита. В работе [454] отмечено, что именно пористость и форма частиц диатомитов оказывают существенное влияние на их фильтрующие свойства. Сферичность и округлость частиц, наличие крупных обломков измельченных кусков породы, однородность материала по гранулометрическому составу определяют его высокую проницаемость слоя. Необходимо отметить, что на адсорбционную способность по отношению к хорошо растворимым органическим соединениям и проницаемость слоя отрицательно влияют забивание пор частиц пелитовым материалом, слипание и агрегирование частиц. Качественные характеристики измельчения диатомита в зависимости от типа мельницы приведены в таблице 87.

Таблица 87 – Качественные характеристики измельчения диатомита в зависимости от типа мельницы

Характеристики измельчения диатомита	Шаровая мельница	Планетарная мельница	Молотковая тангенциальная мельница	Сушильно-дробильный агрегат Atritor
Измельчение до начальных размеров частиц	+	+	–	–
Сохранение первоначальной формы частиц	–	+	+	+
Однородность материала по гранулометрическому составу	+	+	–	+
Приближение к рекомендуемым показателям по сферичности и округлости частиц по стандарту [235]	+	+	+	+
Наличие крупных обломков измельченных кусков породы	–	–	+	+
Забивание пор частиц пелитовым материалом	–	+	+	–
Слипание и агрегирование частиц	+	–	–	–

Анализ данных, приведенных в таблице 87, позволяет сделать вывод о преимуществе использования сушильно-дробильного агрегата Atritor для измельчения диатомита при получении адсорбента, так как при этом происходит сохранение первоначальной формы частиц,

наблюдается однородность материала по гранулометрическому составу, показатели сферичности и округлости частиц приближаются к рекомендуемым значениям по стандарту [235].

Также необходимо отметить, что использование процессов дробления и размалывания породы с одновременной сушкой с помощью промышленных моделей молотковой тангенциальной мельницы и сушильно-дробильного агрегата Atritor приводит к получению крупных обломков породы, что должно положительно сказываться на проницаемости слоя получаемого адсорбента.

Были изучены гранулометрические составы диатомита, измельченного на мельницах разных типов.

Данные приведены на рисунке 119.

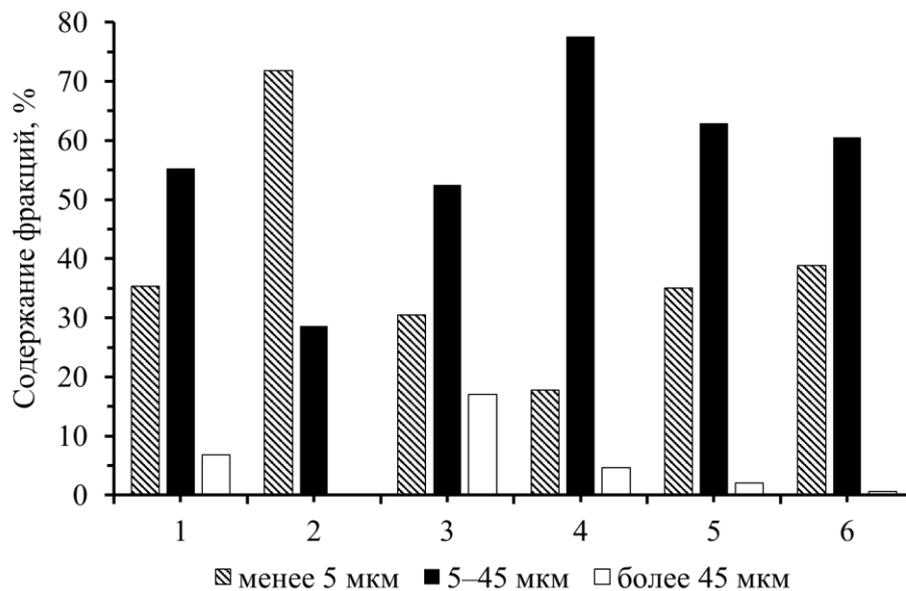


Рисунок 119 – Гранулометрические составы диатомита, измельченного на мельницах разного типа, где 1 – шаровая мельница; 2 – планетарная мельница; 3 – молотковая тангенциальная мельница; 4, 5, 6 – сушильно-дробильный агрегат Atritor: 4 – 350 °C; 5 – 400 °C; 6 – 550 °C.

Анализ данных, приведённых на рисунке 119, позволяет сделать вывод, что диатомит наименьшего размера (с преобладанием фракций менее 5 мкм и 5-45 мкм), а, следовательно, и с наибольшей адсорбционной способностью получается на планетарной мельнице.

Однако для достижения высоких значений проницаемости слоя адсорбента предпочтительно получение фракции 5-45 мкм, которая преобладает при измельчении диатомита на сушильно-дробильном агрегате Atritor.

Анализ полученных данных, приведенных на рисунке 119 и в таблице 87, показывает преимущество процессов дробления и размалывания с одновременной сушкой диатомита перед истиранием при получении адсорбентов на основе диатомита.

### 6.1.1.6 Сравнение промышленных технологий сушки и размола диатомита с применением молотковой тангенциальной мельницы и сушильно-дробильного агрегата Atritor

Применение тангенциальной молотковой мельницы предполагает использование батареи классификаторов, состоящую из последовательно соединенных аппаратов: двух циклонов и рукавного фильтра, из которых вся продукция собирается шнековым конвейером в накопительный бункер. Предусматривается также, что после рукавного фильтра очищенный газ сбрасывается в атмосферу. В конце технологической линии установлен вентилятор, который обеспечивает движение теплоносителя по технологической линии для сушки и пневмотранспорта сырого порошка (рисунок 120).

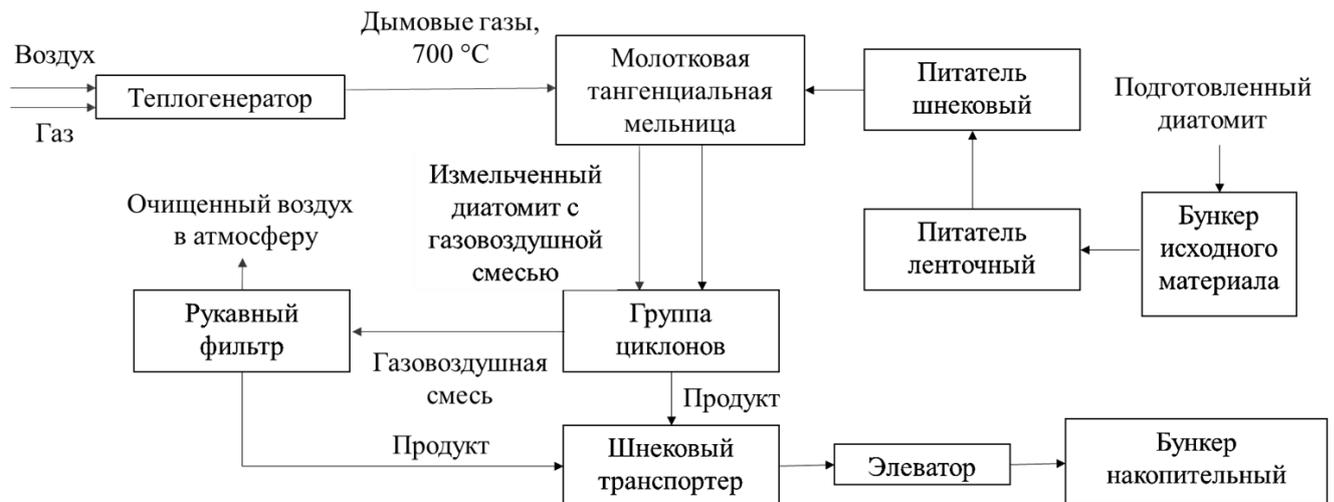


Рисунок 120 – Промышленная технология сушки и размола диатомита с применением молотковой тангенциальной мельницы

Применение сушильно-дробильного агрегата предполагает, что в нем материал высушивается и измельчается.

В сушильно-дробильном агрегате диатомит измельчается между вращающимся ротором и неподвижным статором и одновременно сушится горячим воздухом, который подается от газового воздухонагревателя.

Измельчение материала происходит за счет его механического дробления билами ротора и размалывания на мельчайшие фракции при сушке.

Готовый продукт из агрегата вытягивается потоком воздуха за счет разрежения, создаваемого вентилятором, и частицы порошка попадают в рукавный фильтр, где осаждаются на рукавах.

Чистый технологический газ, выходя из рукавного фильтра, проходит через трубку Вентури в верхнюю камеру и далее на выход из пылеуловителя.

После встряхивания рукавов (каждый ряд встряхивается поочередно), материал попадает на винтовой конвейер, оттуда на ленточный элеватор и далее в накопительный бункер (рисунок 121).

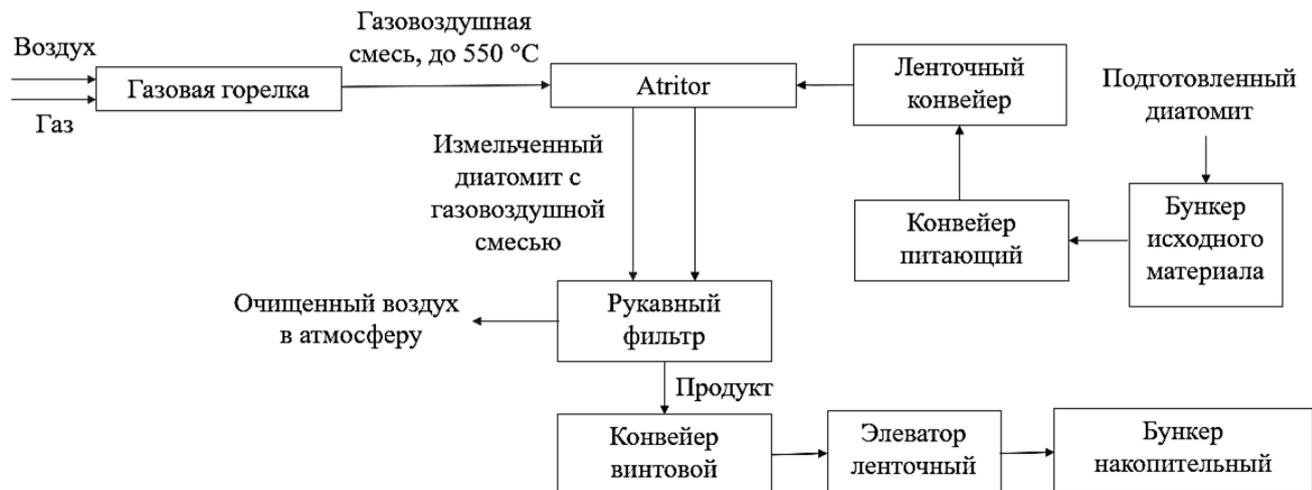


Рисунок 121 – Промышленная технология сушки и размола диатомита с применением сушильно-дробильного агрегата Atritor

В отличие от молотковой тангенциальной мельницы, в сушильно-дробильном агрегате не происходит перегревания или неравномерного нагрева частиц, так как в сушильно-дробильном агрегате можно варьировать частоту вращения ротора (регулируется на щите управления агрегатом), скорость подачи порошка (регулируется скоростью конвейерной ленты ленточного конвейера), температуру теплоносителя на входе в сушильно-дробильный агрегат (регулируется расходом природного газа на горелке и скоростью потока воздуха для образования газозвушной смеси).

Все перечисленные показатели выводятся на щите КИПиА к Atritor.

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 необходимо дополнительная аспирация воздуха в рабочей зоне, где расположена система классификации, состоящая из двух циклонов и рукавного фильтра.

Изучена миграция тяжелых металлов из разработанного порошкового адсорбента из диатомита в модельные среды (таблица 88), где для сравнения указаны значения ДКМ (мг/л) - допустимых количеств миграции химических веществ, являющихся основными критериями оценки при проведении санитарно-химических исследований продукции, предназначенной для использования в контакте с продуктами питания, влажность которых превышает 15% (Решение Комиссии Таможенного союза от 28.05.2010 N 299 (ред. от 25.01.2023) «О применении санитарных мер в Евразийском экономическом союзе»).

Таблица 88 – Миграция тяжелых металлов из разработанного порошкового адсорбента из диатомита в модельные среды

Определяемый элемент	Предел обнаружения, мг/л	ДКМ, мг/л	Максимальный уровень миграции в модельные среды, мг/л
Fe	0,0046	0,300	0,282
Cr	0,0068	0,100	<0,0068
As	0,0500	0,050	<0,0500
Pb	0,0220	0,030	<0,0220
Cd	0,0010	0,001	<0,0010

Результаты выполненного исследования свидетельствуют о соответствии представленного образца диатомитовой земли гигиеническим требованиям: уровень миграции тяжелых металлом в модельные среды удовлетворяет нормам ГН 2.3.3.972-00.

#### 6.1.2 Особенности метода гранулирования диатомита

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.

Для использования диатомита в динамических процессах важна проницаемость слоя адсорбента. Повысить проницаемость слоя адсорбента возможно, если использовать диатомит в гранулированном виде.

При гранулировании порошка диатомита должна сохраняться доступная к адсорбции поверхность за счет его высокой пористости, но, в то же время, должна увеличиваться проницаемость слоя адсорбента за счет увеличения размера агрегатов (гранул), как это показано в главе 5.

Было показано, что диатомит содержит достаточное количество свободной кремнекислоты, которая может быть использована в качестве связующего при получении гранул.

Так как карьерный диатомит представляет собой спрессованную породу, залегающую в виде пласта, гранулы из диатомита могут быть получены в результате дробления, сушки и

последующей классификации, как это описано в патентах [179, 455], однако такой процесс сопряжен с потерей материала на каждой технологической стадии.

Это связано с тем, что предел прочности на сжатие карьерного кускового диатомита составляет менее 1,00 МПа.

Гранулы, используемые для водоочистки и водоподготовки, должны быть достаточно прочными, поэтому для повышения прочности гранул из диатомита необходима их термообработка при высоких температурах.

Как показано в главе 5, при термообработке гранул из диатомита можно значительно повысить предел прочности на сжатие, однако при этом существенно уменьшается их адсорбционная способность по отношению к полярным органическим соединениям из водных растворов, так как уменьшается количество реакционноспособных гидроксильных групп на поверхности адсорбента.

Кроме того, при дроблении образуются частицы с неправильной формой зерна и коэффициентом формы зерна (отношение длины зерен к их ширине  $l/b$ ), равном 1,61-1,70. Сферическая форма гранулы (с коэффициентом формы зерна, равном 1,00) улучшает сыпучесть и порционирование материала, облегчает его поверхностную обработку, обеспечивает более высокую плотность упаковки и стабильность гранулометрического состава продукта [362].

Способы гранулирования диатомита на тарельчатом грануляторе или в грануляторе псевдооживленного слоя с получением изотропных гранул сферической формы и последующим обжигом при температуре 700-1200 °С [456], в лопастном смесителе с последующим обжигом при температуре не более 950 °С в течение 45 мин [219], путем уплотнения с образованием сферических частиц с последующим обжигом при температуре 923-1290 °С [184] не позволяют получать гранулы высокой плотности, а также подразумевают применение высоких температур для термообработки гранул, при которых происходит «остекловывание» гранул [456, 457], а также дегидратация и дегидроксилирование поверхности, способствующие снижению количества активных центров адсорбции хорошо растворимых органических соединений на поверхности диатомита.

Также теоретически возможно получение гранул с помощью распылительной сушки. Однако такой способ непригоден для суспензии диатомита, так как она является неньютоновской жидкостью и ее перекачивание для распыления на башенной распылительной сушилке требует специальных насосов или применения специальных реагентов для регулирования реологических свойств суспензии.

Учитывая недостатки описанных способов получения гранул, было выдвинуто предположение о возможности применения интенсивного смесителя Eirich для гранулирования порошка диатомита в промышленных технологиях производства.

Гранулирование порошка диатомита в интенсивном смесителе позволяет получить гранулы высокой плотности за счет использования вращающегося наклонного резервуара, который непрерывно подает смешиваемый материал в область смесительного инструмента.

При этом образуются встречные потоки смешиваемого материала с высокой разностью скоростей. В интенсивном смесителе применяется специальный смесительный инструмент и неподвижный скребок стенки, который предотвращает прилипание остатков к стенке резервуара и способствует формированию прочного вертикального компонента потока смеси. Для предотвращения слипания гранул производится опудривание гранул путем добавления в интенсивный смеситель тонкодисперсного диатомитового порошка. Следует отметить, 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. Для определения оптимальной влажности порошка диатомита перед гранулированием было определено число пластичности карьерного Инзенского диатомита (характеристика грунтов, отражающая их способность удерживать воду).

Число пластичности  $I_p$  – разность между верхним пределом пластичности (границей текучести,  $W_L$ ) и нижним пределом пластичности (границей раскатывания,  $W_p$ ):

$$I_p = W_L - W_p \quad (54)$$

Нижний и верхний предел пластичности определяли по ГОСТ 5180-2015. Полученные данные приведены в таблице 89.

Таблица 89 – Число пластичности Инзенского диатомита

Показатель	Значение
Верхний предел пластичности, %	52,3±0,9
Нижний предел пластичности, %	30,0±1,5
Число пластичности	22,3±0,6

Анализ данных, приведенных в таблице 89, показывает, что влажность диатомита должна находиться между 30,0±1,5 % и 52,3±0,9 % для гранулирования. По данным отчета [222], измеренное авторами число пластичности по рядовым пробам инзенского диатомита менялось от 6 до 25, при этом <7 составляло 12 %, от 7 до 15 – 62 %, от 15 до 25 – 26 %. По мнению авторов отчета [222], эти результаты характеризуют сырье по степени пластичности как умеренно-пластичное.

Было выдвинуто предположение, что для получения гранулированного адсорбента в промышленном масштабе может быть использован карьерный диатомит, так как его карьерная влажность колеблется в пределах 24,6-59,6 %. Для определения оптимального значения

начальной влажности карьерного диатомита кусковой карьерный диатомит дробили вручную до кусков менее 50 мм, затем пропускали через щековую дробилку, получая частицы размером менее 4 мм, сушили во вращающейся печи при 150 °С до влажности не более 2 %, затем для регулирования влажности диатомита к сухому диатомиту добавляли расчетное количество воды и тщательно перемешивали в смесителе интенсивного действия в течение 10 минут при частоте вращения смесительного инструмента 800 об/мин. Частота вращения смесительного инструмента интенсивного смесителя Eirich R02 колеблется от 70 до 4535 об/мин, вращающегося наклонного резервуара – 42 и 83 об/мин. Определение оптимального значения начальной влажности карьерного диатомита производили при частоте вращения смесительного инструмента 2500 об/мин и при частоте вращения вращающегося наклонного резервуара 42 об/мин.

Результаты исследования влияния начальной влажности диатомита на процесс гранулирования породы в смесителе интенсивного действия приведены в таблице 90.

Таблица 90 – Изменение длительности гранулирования карьерного диатомита в смесителе интенсивного действия от начальной влажности диатомита

Начальная влажность, %	Длительность гранулирования, мин
20	–
25	–
30	6,0±1,0
35	11,5±1,5
40	17,5±2,5
45	–

– Гранулирование отсутствует.

На основании данных, приведенных в таблице 90, можно сделать вывод, что при гранулировании карьерного диатомита в смесителе оптимально высушить его в рудозапаснике до влажности 30-35 %. В промышленной технологии может быть предусмотрена крытая бетонная площадка, на которой будет храниться сырье для уменьшения количества естественной влаги в диатомите до влажности не более 40 %. Благодаря этому должно уменьшиться склеивание частиц и повыситься эффективность подготовки диатомита для получения адсорбентов.

Было выдвинуто предположение, что при использовании порошка адсорбента из диатомита в качестве исходного сырья для получения гранулированного адсорбента необходимая для гранулирования влажность может быть достигнута путем добавления воды. В этом случае гранулированный адсорбент может быть получен на одной технологической линии с порошковым адсорбентом. Также следует предположить, что использование в качестве сырья порошка адсорбента на основе диатомита можно достигнуть более стабильных показателей целевого продукта (гранулированного адсорбента).

Для исследования возможности применения порошка адсорбента на основе диатомита в качестве сырья для получения гранулированного адсорбента карьерный диатомит дробили вручную до кусков менее 50 мм, затем пропускали через щековую дробилку, получая частицы размером менее 4 мм, сушили во вращающейся печи при 150 °С до влажности 1,92 %, затем охлаждали и измельчали шаровой мельнице до размера частиц не более 100 мкм. Подготовленный таким образом порошок адсорбента на основе диатомита помещали в лабораторный смеситель интенсивного действия Eirich R02, добавляли воду тонкой струйкой в смеситель при частоте вращения смесительного инструмента, равной 264 об/мин, гранулировали при частоте вращения смесительного инструмента 2500 об/мин и при частоте вращения вращающегося наклонного резервуара 42 об/мин, затем гранулы опудривали, используя порошок адсорбента как опудриватель гранул. Опудривание производили при частоте вращения смесительного инструмента, равной 1000 об/мин.

Было обнаружено, что порошок адсорбента на основе диатомита не гранулируется при влажности 30 %, поэтому в течение 11 мин к порошку было добавлено дополнительно 40 мл воды до влажности 33 %. При влажности 35 и 40 % порошок гранулировался. Было отмечено, что при повышении влажности порошка диатомита происходит лавинообразное увеличение размера гранул при гранулировании, происходит склеивание гранул, увеличивается расход опудривателя. Затем полученные гранулы сушили при 150 °С во вращающейся печи с частотой вращения барабана 2 об/мин. Это согласуется с данными, приведенными в работе [364]: при гранулировании методом окатывания для большинства продуктов характерна очень узкая область оптимальных отношений жидкой и твердой фаз, за ее пределами либо не происходит формирование гранул, либо идет спонтанная агломерация частиц.

В таблице 91 приведены результаты исследования влияния влажности порошка диатомита на получение гранулированного адсорбента.

Таблица 91 – Результаты исследования возможности влияния влажности порошка диатомита на получение гранулированного адсорбента.

Показатели	Влажность порошка адсорбента на основе диатомита после добавления воды, %		
	33	35	40
Расход порошка адсорбента на основе диатомита на опудривание гранул, кг/кг	0,1132±0,0002	0,1145±0,0005	0,1508±0,0003
Выход гранул, %	66,15±0,03	61,54±0,03	60,47±0,01
Выход фракций, %			
<0,8 мм	9,81±0,20	2,46±0,04	0,68±0,03
0,8-2,0 мм	74,70±0,31	76,88±0,12	33,95±0,05
>2,0 мм	16,10±0,10	20,87±0,04	65,73±0,27
Влажность гранул, %	0,30±0,01	0,41±0,02	0,26±0,02

Анализ данных, приведенных в таблице 91, показывает, что при использовании порошка адсорбента на основе диатомита при повышении его влажности с 33 до 40 % увеличивается расход опудривателя, снижается выход гранул (с  $66,15 \pm 0,03$  до  $60,47 \pm 0,01$  %), уменьшается выход фракции 0,8-2,0 мм (с  $74,70 \pm 0,31$  до  $33,95 \pm 0,05$  %) за счет увеличения размера гранул (увеличения выхода фракции  $>2,0$  мм с  $16,10 \pm 0,10$  до  $65,73 \pm 0,27$  % и снижением выхода фракции  $<0,8$  мм с  $9,81 \pm 0,20$  до  $0,68 \pm 0,03$  %).

Было исследовано изменение свойств гранулированного адсорбента от частоты вращения смесительного инструмента лабораторного интенсивного смесителя Eirich R02.

Для исследования изменения свойств гранулированного адсорбента от частоты вращения смесительного инструмента смесителя интенсивного действия 3 кг дробленого и пропущенного через щековую дробилку диатомита карьерного диатомита с влажностью  $37,70 \pm 0,63$  % (из рудозапасника) помещали в смеситель интенсивного действия, где гранулировали с использованием 400 г порошка диатомитового тонкодисперсного (ТУ 5716-013-25310144-20) с влажностью  $3,3 \pm 0,9$  %.

Частоту вращения смесительного инструмента регулировали в диапазоне 750-3500 об/мин. Влажность сырых гранул составила  $32,58 \pm 0,42$  %. Затем гранулы сушили во вращающейся печи при температуре в I зоне – 300 °С, во II зоне – 400 °С, в III – 550 °С при частоте вращения печи 4 об/мин и охлаждали.

При температуре термообработки выше 550 °С происходят дегидратация и дегидроксилирование поверхности, способствующие снижению количества активных центров адсорбции хорошо растворимых органических соединений на поверхности диатомита, а при температуре термообработки ниже 550 °С не набирается необходимая прочность гранул, как это было отмечено в главе 5.

Время сушки составило 17 мин. Влажность сухих гранул составила  $0,46 \pm 0,12$  %. Насыпная плотность сухих гранул составила  $613 \pm 12$  кг/м<sup>3</sup>. Результаты исследования приведены в таблице 92.

Таблица 92 – Результаты исследования изменения свойств гранулированного адсорбента от частоты вращения смесительного инструмента

Свойства гранулированного адсорбента	Частота вращения смесительного инструмента, об/мин			
	750	1500	2500	3500
Длительность гранулирования, мин	$20,0 \pm 1,0$	$6,0 \pm 1,0$	$7,0 \pm 1,0$	$5,0 \pm 0,5$
Прочность гранул на сжатие, МПа	$4,08 \pm 0,08$	$4,46 \pm 0,04$	$6,25 \pm 0,05$	$5,32 \pm 0,19$
Выход фракции 0,8-2,0 мм, %	$51,80 \pm 0,20$	$52,77 \pm 0,23$	$69,30 \pm 0,70$	$65,34 \pm 0,66$

Анализ данных, приведенных в таблице 92, показывает, что при частоте вращения смесительного инструмента 1500-3500 об/мин длительность гранулирования колеблется в пределах 4,5-8,0 мин. Также можно отметить, что прочность гранул на сжатие зависит от частоты вращения смесительного инструмента ( $r=0,718\pm 0,063$ ,  $0,001 < p < 0,01$ ,  $N=12$ ): максимальная прочность гранул достигается при частоте вращения смесительного инструмента 2500 об/мин. Выход фракции 0,8-2,0 мм также зависит от частоты вращения смесительного инструмента ( $r=0,837\pm 0,002$ ,  $p < 0,001$ ,  $N=12$ ). Максимальный выход фракции 0,8-2,0 мм также достигается при частоте вращения смесительного инструмента 2500 об/мин.

Необходимо отметить, что данный способ получения гранул из диатомита может применяться в промышленных технологиях, так как промышленные смесители интенсивного действия (типа Eirich) рассчитаны на широкий диапазон производительности – от 8 до 19200 кг [458].

Для получения гранулированного адсорбента на основе диатомита в технологии промышленного производства был выбран смеситель RV19 с объемом резервуара 1,5 м<sup>3</sup> (2400 кг). В смесителе предусмотрена одна частота вращения вращающегося наклонного резервуара – 14 об/мин и два варианта частоты вращения смесительного инструмента – 155 об/мин и 465 об/мин. В аппарате предусмотрен обогрев теплым воздухом.

Таким образом, можно отметить, что, как и было показано на примере карьерного диатомита, влажность порошка адсорбента на основе диатомита при использовании его в качестве сырья для получения гранулированного адсорбента должна находиться в пределах 33-35 %.

Изучена миграция тяжелых металлов из разработанного гранулированного адсорбента из диатомита в воду на соответствие СанПиН 2.1.4.1074-01 (таблица 93).

Таблица 93 – Миграция тяжелых металлов из разработанного гранулированного адсорбента из диатомита в воду

Определяемый элемент	Нормативы (предельно допустимые концентрации) (ПДК), не более, мг/л	Максимальный уровень миграции в воду, мг/л
Fe	0,3	0,0125±0,0005
Cd	0,001	0,0004±0,0001
Cu	1,0	0,0180±0,0080
Pb	0,03	0,0003±0,0001
Zn	5,0	0,0004±0,0001

Для гранул, полученных из диатомита с начальной влажностью 35 % были измерены химическая прочность и механическая прочность, регламентируемые для фильтрующей загрузки стандартом [5]. В таблице 94 приведены полученные нами данные об измеренных химической стойкости и механической прочности гранул, полученных из диатомита с начальной влажностью

35 % в сравнении с применяемой фильтрующей загрузкой – дробленным кальцинированным при 1000 °С диатомитом и сорбентом ОДМ-2Ф.

Таблица 94 – Химическая стойкость и механическая прочность гранул, полученных из диатомита с начальной влажностью 35 %, в сравнении с применяемой фильтрующей загрузкой – дробленным кальцинированным при 1000 °С диатомитом и сорбентом ОДМ-2Ф

Наименование показателя	Норма (по [5])	Дробленный кальцинированный при 1000 °С диатомит	ОДМ-2Ф (опока)	Гранулы, полученные из диатомита с начальной влажностью 35 %
<b>1. Химическая стойкость в модельных растворах</b>				
<b>1.1 Прирост окисляемости, мг О<sub>2</sub>/дм<sup>3</sup></b>				
Дист. Н <sub>2</sub> О	Не более 10	0	4,5±0,5	0
0,017 % р-р НСl		0	3,5±0,5	0
0,02 % р-р NaOH		4,5±0,5	4,5±0,5	2,5±0,5
0,05 % р-р NaCl		2,5±0,5	6,5±0,5	2,5±0,5
р-р Са(СlО) <sub>2</sub> *		2,5±0,5	4,5±0,5	0
<b>1.2 Прирост массовой концентрации кремниевой кислоты в пересчете на кремний, мг/дм<sup>3</sup></b>				
Дист. Н <sub>2</sub> О	Не более 10	7,10±0,10	11,90±4,50	4,43±0,77
0,017 % р-р НСl		6,00±0,10	2,51±2,39	9,96±1,75
0,02 % р-р NaOH		9,00±3,20	12,80±3,80	3,08±1,08
0,05 % р-р NaCl		5,12±0,08	0,87±0,83	5,78±1,48
р-р Са(СlО) <sub>2</sub> *		7,02±0,02	11,68±6,93	5,72±1,22
<b>1.3 Прирост сухого остатка, мг/дм<sup>3</sup></b>				
Дист. Н <sub>2</sub> О	Не более 20	9,17±0,38	12,96±4,81	5,74±1,57
0,017 % р-р НСl		7,90±0,68	2,97±2,84	11,84±1,71
0,02 % р-р NaOH		10,62±3,22	13,27±3,63	4,15±1,6
0,05 % р-р NaCl		6,04±0,31	1,48±1,21	7,25±2,72
р-р Са(СlО) <sub>2</sub> *		7,95±0,94	12,61±7,66	7,61±1,61
<b>1.4 Прирост суммарной массовой концентрации алюминия и железа в пересчете на оксиды (III), мг/дм<sup>3</sup></b>				
Дист. Н <sub>2</sub> О	Не более 2,0	2,07±0,28	1,06±0,31	1,31±0,80
0,017 % р-р НСl		1,90±0,58	0,46±0,45	1,88±0,04
0,02 % р-р NaOH		1,62±0,02	0,47±0,17	1,07±0,52
0,05 % р-р NaCl		0,92±0,39	0,61±0,38	1,47±1,24
р-р Са(СlО) <sub>2</sub> *		0,93±0,92	0,93±0,73	1,89±0,39
<b>2. Механическая прочность, %</b>				
2.1 Измельчаемость	Не более 4	0,03±0,01	0,09±0,08	0,01±0,01
2.2 Истираемость	Не более 0,5	0,03±0,02	0,03±0,04	0,08±0,01

\*Массовая концентрация активного хлора 30 мг/дм<sup>3</sup>

Анализ данных, приведенных в таблице 94, показывает, что разработанный гранулированный адсорбент соответствует требованиям СанПиН 2.1.4.1074-01.

### 6.1.3 Особенности метода химического модифицирования диатомита

Для получения специфического порошкового адсорбента из диатомита для очистки различных жидких сред необходимо использовать такие методы химического модифицирования породы, при использовании которых:

- повышается количество активных центров адсорбции полярных органических соединений на поверхности породы;
- достигается равномерное перемешивание смеси модификатора и породы во всем объеме смеси для модифицирования всей поверхности диатомита.

Как было показано в главе 5, модифицирование поверхности диатомита с использованием растворов щелочи или кислоты – это эффективный способ повышения величины адсорбции полярных катионных или анионных органических соединений на адсорбенте из диатомита.

Так как суспензию диатомита сложно перемещать по трубопроводу, фильтровать (диатомит содержит фракцию частиц менее 10 мкм, которая проходит через фильтры) и сушить (из-за высокого водопоглощения (до 150 мас. %)), модифицирование поверхности диатомита путем смешивания с избытком водного раствора модификатора и последующей сушки суспензии в промышленных масштабах нетехнологично и энергозатратно.

В связи с этим, для химического модифицирования диатомита наиболее целесообразно использование растворов кислот или щелочей в концентрации, позволяющей равномерно распределить модификатор по всему объёму модифицируемой поверхности, создавая при этом необходимую влажность адсорбента (для специфических порошковых адсорбентов на основе диатомита для очистки воды – не более 3 %, для адсорбента на основе диатомита для отбеливания подсолнечного масла – не более 6 %). При такой влажности адсорбентов сохраняется активность их функциональных гидроксильных групп на поверхности. Как было показано в главе 4, гидроксильные группы на поверхности диатомита играют определяющую роль в адсорбции органических полярных соединений на диатомите.

При модифицировании поверхности диатомита модификаторами, растворенными в воде, происходят следующие процессы: 1) перенос модификаторов, растворенных в основной массе жидкости, к внешней поверхности твердой фазы (внешнедиффузионная область); 2) диффузия растворенных модификаторов в поры твердой фазы (внутридиффузионная область); 3) химическая реакция между модификаторами в жидкости и твердой фазой. Во внешнедиффузионной области скорость модифицирования будет определяться скоростью перемешивающихся потоков, а во внутридиффузионной области – размером частиц материала.

Было обнаружено, что при использовании интенсивного смесителя Eirich достигается максимальная гомогенизация смеси раствора модификатора и порошка диатомита за счет того, что вращающийся наклонный резервуар непрерывно подает смесь в область смесительного

инструмента, вследствие чего образуются встречные потоки смеси с высокой разностью скоростей, а неподвижный скребок стенки предотвращает прилипание смеси к стенкам резервуара и способствует прочному вертикальному компоненту потока смеси. Столкновения потоков вызывает завихрения во всем объеме смеси, что способствует интенсивному перемешиванию компонентов смеси и модифицированию поверхности диатомита.

6.2 Разработка промышленных технологий производства адсорбентов на основе диатомита

6.2.1 Разработка технологии получения порошка адсорбента для очистки воды на основе диатомита

При разработке технологии получения порошка адсорбента для очистки воды на основе диатомита за основу были взяты полученные ранее результаты (главы 3-5), а также разработанный проект лабораторного регламента.

На основании полученных данных был разработан проект технологической документации на технологический процесс производства порошка адсорбента на основе диатомита для очистки воды.

Проект включает общую характеристику производства, характеристику изготавливаемой продукции, ведомость сырья и материалов, технологическую схему производства (рисунок 122), ведомость оборудования, приспособлений, инструментов, ведомость средств измерения, средства измерения для контроля параметров операций технологического процесса, средства измерения для контроля качества сырья, материалов, продуктов операций и готовой продукции, маршрутную карту, операционные карты процесса, карты операционного контроля.

Согласно технологической схеме производства, приведенной на рисунке 122, карьерный диатомит, добытый в карьере, с автотранспорта загружается в приемный бункер. В нижней части бункера расположен одновальный глинорыхлитель, проходя через который материал измельчается до кусков менее 50 мм. Затем материал загружается в бункер пластинчатого питателя.

Производительность питателя регулируется изменением скорости ленты конвейера питателя и высотой поднятия шибера. Пластинчатым питателем обеспечивается равномерная загрузка материала на основной ленточный конвейер. Над основным конвейером материала установлен железоотделитель.

С основного конвейера материал перегружается на конвейер ленточный раздаточный рудозапасника, с которого при помощи плужковых сбрасывателей осуществляется загрузка рудозапасника по всей его длине (не выше бортов рудозапасника).

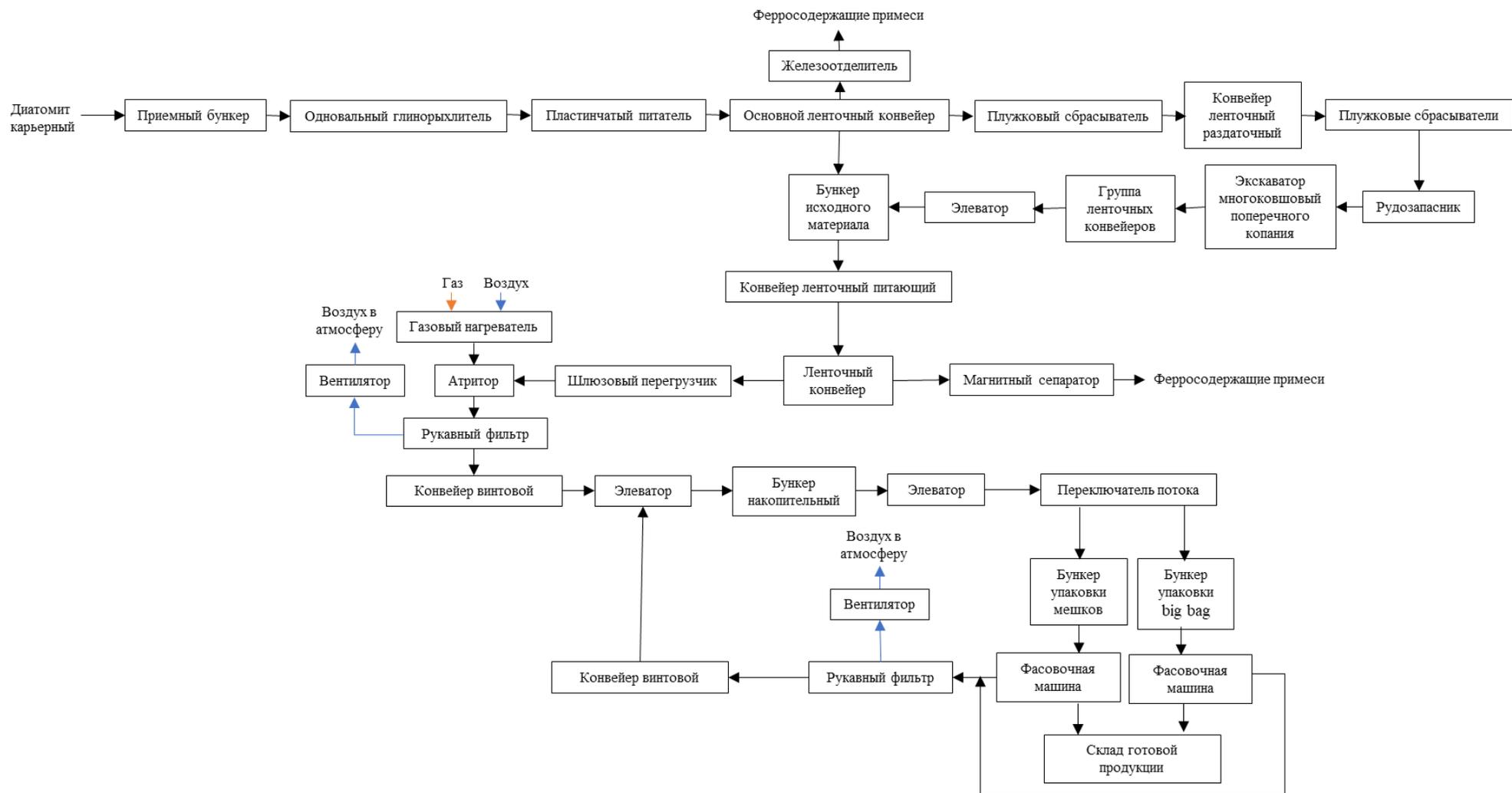


Рисунок 122 – Технологическая схема производства порошка адсорбента на основе диатомита для очистки воды

Загрузка диатомита из рудозапасника производится многоковшовым экскаватором поперечного копания.

При помощи группы ленточных конвейеров через ленточный элеватор диатомит поступает в бункер исходного материала.

Загрузка диатомита в бункер исходного материала может осуществляться и с основного конвейера в бункер исходного материала.

Из бункера исходного материала диатомит подается конвейером ленточным питающим, который обеспечивает заданную производительность производства скоростью подачи и высотой установки шибера, на ленточный конвейер, над которым установлен магнитный сепаратор, отделяющий ферромагнитные частицы, затем проходит через шлюзовый перегрузчик и попадает в сушильно-дробильный агрегат.

В сушильно-дробильном агрегате диатомит измельчается за счет его механического дробления билами ротора и размалывания на мельчайшие фракции при сушке и одновременно сушится горячим воздухом, который подается от газового нагревателя. Максимальное давление газа – 0,2 МПа.

Готовый продукт из агрегата вытягивается потоком воздуха за счет разрежения, создаваемого вентилятором, и попадает в рукавный фильтр, где осажается на рукавах. Чистый технологический газ, выходя из рукавного фильтра, проходит через трубку Вентури в верхнюю камеру и выходит из пылеуловителя. С помощью конвейера винтового и ленточного элеватора материал попадает в бункер накопительный.

Из бункера накопительного порошок адсорбента с помощью элеватора ленточного и переключателя потока подается в бункер упаковки мешков порошка в клапанные мешки и бункер упаковки big bag.

Для упаковки используются фасовочные машины.

Пылевоздушная смесь, образующаяся при упаковке, собирается рукавным фильтром и с помощью конвейера винтового через элеватор ленточный подается в накопительный бункер. Очищенный воздух из рукавного фильтра выбрасывается вентилятором в атмосферу. Транспортирование упакованной и уложенной в тару готовой к отгрузке продукции производить автопогрузчиками. Скорость движения автопогрузчиков с грузом не более 5 км/ч. Складирование упакованной продукции производится автопогрузчиком, на складе готовой продукции, согласно границам разметки на плане-схеме складского помещения. Размещение продукции, упакованной на поддоны, производится в один ряд. Складирование некондиционной продукции производится в отведенном месте «Изолятор брака», отдельно от годной продукции, с обязательной маркировкой на таре.

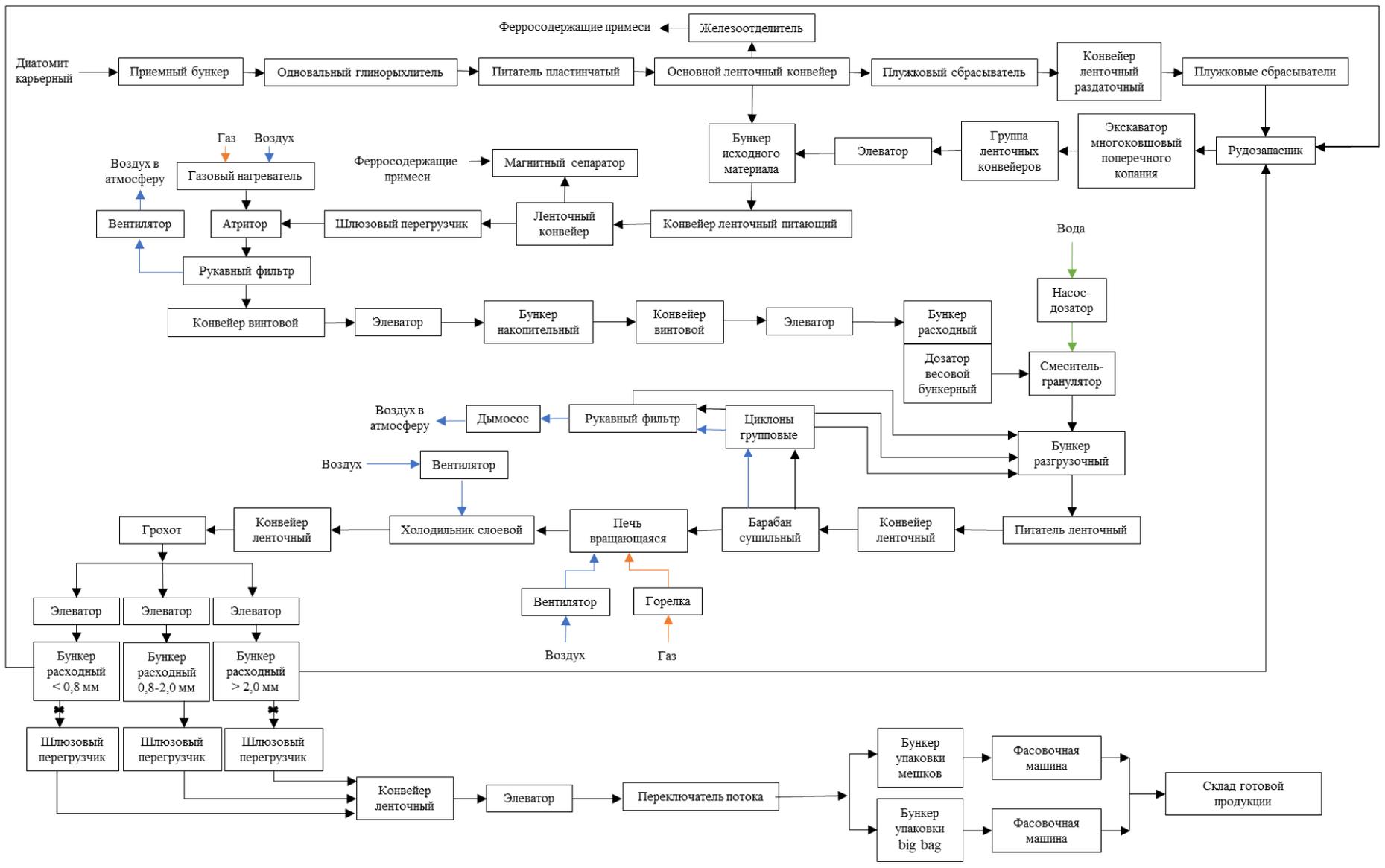


Рисунок 123 – Технологическая схема производства гранулированного адсорбента на основе диатомита для очистки воды

### 6.2.2 Разработка технологии получения гранулированного адсорбента для очистки воды на основе диатомита

При разработке технологии получения гранулированного адсорбента для очистки воды на основе диатомита были использованы полученные ранее результаты (главы 3-5), а также разработанный проект лабораторного регламента. На основании полученных данных был разработан проект технологической документации на технологический процесс производства гранулированного адсорбента на основе диатомита для очистки воды. Проект включает общую характеристику производства, характеристику изготавливаемой продукции, ведомость сырья и материалов, технологическую схему производства (рисунок 123), ведомость оборудования, приспособлений, инструментов, ведомость средств измерения, средства измерения для контроля параметров операций технологического процесса, средства измерения для контроля качества сырья, материалов, продуктов операций и готовой продукции, маршрутную карту, операционные карты процесса, карты операционного контроля. Согласно технологической схеме производства, приведенной на рисунке 123, карьерный диатомит, добытый в карьере, с автотранспорта загружается в приемный бункер. В нижней части бункера расположен одновальный глинорыхлитель, проходя через который материал измельчается до кусков менее 50 мм. Затем материал загружается в бункер пластинчатого питателя. Пластинчатым питателем обеспечивается равномерная загрузка материала на основной ленточный конвейер. Над основным конвейером материала установлен железоотделитель.

С основного конвейера материал перегружается на конвейер ленточный раздаточный рудозапасника, с которого при помощи плужковых сбрасывателей осуществляется загрузка рудозапасника по всей его длине (не выше бортов рудозапасника). Загрузка диатомита из рудозапасника производится многоковшовым экскаватором поперечного копания. При помощи группы ленточных конвейеров через ленточный элеватор диатомит поступает в бункер исходного материала. Загрузка диатомита в бункер исходного материала может осуществляться и с основного конвейера в бункер исходного материала. Из бункера исходного материала диатомит подается конвейером ленточным питающим, который обеспечивает заданную производительность производства скоростью подачи и высотой установки шибера. Далее материал попадает на ленточный конвейер, над которым установлен магнитный сепаратор, отделяющий ферромагнитные частицы, затем проходит через шлюзовый перегрузчик и попадает в сушильно-дробильный агрегат. В сушильно-дробильном агрегате диатомит измельчается за счет его механического дробления билами ротора и размалывания на мельчайшие фракции при сушке и одновременно сушится горячим воздухом, который подается от газового нагревателя. Максимальное давление газа – 0,2 МПа. Готовый продукт из агрегата вытягивается потоком воздуха за счет разрежения, создаваемого вентилятором, и попадает в рукавный фильтр, где

осаждается на рукавах. Чистый технологический газ, выходя из рукавного фильтра, проходит через трубку Вентури в верхнюю камеру и выходит из пылеуловителя. Порошок диатомита подается с помощью конвейера винтового и элеватора ленточного в расходный бункер, откуда дозатором весовым бункерным дозируется в смеситель-гранулятор. Вода насосом-дозатором для воды из емкости для воды подается в смеситель-гранулятор. После гранулирования в смесителе сырцовые гранулы разгружаются из смесителя-гранулятора в бункер разгрузочный и подаются на термообработку. Подача сырцовых гранул на термообработку осуществляется ленточным питателем. Далее материал попадает на ленточный конвейер, который загружает материал в барабан сушильный. В барабане сушильном производится сушка сырцовых гранул за счет окатывания по стенкам корпуса. Сушка в барабане производится за счет отходящих газов печи вращающейся. Затем гранулы по наклонному лотку попадают в печь. Барабан соединяется с печью через пылевую камеру. В печи вращающейся производится термообработка гранул. Частота вращения барабана и печи устанавливается частотным преобразователем привода. Термообработка осуществляется за счет топочных газов, образующихся при подаче природного газа на горелку диффузионную вихревую, и воздуха, подаваемого вентилятором радиальным. Температура теплоносителя на входе во вращающуюся печь должна быть не менее 700 °С. Выгрузка материала осуществляется в разгрузочной головке печи. Разрежение в печи и сушилке создается дымососом, который протягивает содержащую пыль отработанную газоздушную смесь через циклоны и рукавный фильтр, где пыль оседает, а очищенная газоздушная смесь выбрасывается в атмосферу. После выгрузки гранулы загружаются в холодильник слоевой. Охлаждение производится при обдувании материала, который передвигается по наклонным колосникам. Вентилятор нагнетает воздух, который проходит сквозь колосники и слой материала. Гранулы загружаются из холодильника в грохот качающийся, который отсеивает их на три фракции: <0,8 мм, 0,8-2,0 мм, >2,0 мм. Три фракции, выделенных в результате отсева, направляются при помощи элеваторов в расходные бункеры. Основной фракцией гранулированный адсорбент на основе диатомита для очистки воды с зерновым составом 0,8-2,0 мм. Фракции <0,8 мм, >2,0 мм могут быть поставлены по заказу потребителя либо переработаны, для чего они могут быть отправлены в рудозапасник автопогрузчиком. Из расходных бункеров при помощи шлюзовых перегрузчиков любая из фракций или несколько одновременно подаются на реверсивный ленточный конвейер, который подает продукт при помощи элеватора ленточного в соответствующие бункеры упаковки в мягкие контейнеры big bag или в клапанные мешки. Упаковка в клапанные мешки производится на фасочной машине. Оператор надевает мешок на загрузочное сопло машины, далее производится автоматическое заполнение мешка до заданной массы и сброс заполненного мешка с загрузочного сопла машины. Второй оператор при этом производит укладку заполненных мешков на поддон. Пустые контейнеры навешивают

вручную, для съёма наполненных контейнеров и перевозки их на склад используют виловой погрузчик. Транспортирование упакованной и уложенной в тару готовой к отгрузке продукции производится автопогрузчиками. Скорость движения автопогрузчиков с грузом – не более 3 км/ч, скорость движения автопогрузчиков без груза – 36 км/ч. Складирование упакованной продукции производится на складе готовой продукции, согласно границам разметки, на плане-схеме складского помещения. Размещение продукции, упакованной на поддоны, производится штабелями не более чем в три ряда.

### 6.2.3 Разработка технологии получения адсорбента на основе диатомита для отбеливания подсолнечного масла

При разработке технологии получения адсорбента из диатомита для отбеливания подсолнечного масла за основу были взяты полученные ранее результаты (главы 3-5), а также разработанный проект лабораторного регламента. На основании полученных данных был разработан проект технологической документации на технологический процесс производства адсорбента на основе диатомита для отбеливания подсолнечного масла. Проект включает общую характеристику производства, характеристику изготавливаемой продукции, ведомость сырья и материалов, технологическую схему производства (рисунок 124), ведомость оборудования, приспособлений, инструментов, ведомость средств измерения, средства измерения для контроля параметров операций технологического процесса, средства измерения для контроля качества сырья, материалов, продуктов операций и готовой продукции, маршрутную карту, операционные карты процесса, карты операционного контроля, приложения, содержащие методики определения активности адсорбента на основе диатомита для отбеливания подсолнечного масла и объемной скорости фильтрации масла через адсорбент на основе диатомита для отбеливания подсолнечного масла. Согласно технологической схеме производства, приведенной на рисунке 124, диатомит, добытый в карьере, с автотранспорта загружается в приемный бункер. В нижней части бункера расположен одновальный глинорыхлитель, проходя через который материал измельчается до кусков менее 50 мм. Затем материал загружается в бункер пластинчатого питателя. Производительность питателя регулируется изменением скорости ленты конвейера питателя и высотой поднятия шибера. Пластинчатым питателем обеспечивается равномерная загрузка материала на основной ленточный конвейер. Над основным конвейером материала установлен железотделитель. С основного конвейера материал перегружается на конвейер ленточный раздаточный рудозапасника, с которого при помощи плужковых сбрасывателей осуществляется загрузка рудозапасника по всей его длине (не выше бортов рудозапасника). Загрузка диатомита из рудозапасника производится многоковшовым экскаватором поперечного копания.



При помощи группы ленточных конвейеров через ленточный элеватор диатомит поступает в бункер исходного материала. Загрузка диатомита в бункер исходного материала может осуществляться и с основного конвейера. Из бункера исходного материала диатомит подается конвейером ленточным питающим, который обеспечивает заданную производительность производства скоростью подачи и высотой установки шибера. Далее материал попадает на ленточный конвейер, над которым установлен магнитный сепаратор, отделяющий ферромагнитные частицы, затем проходит через шлюзовый перегрузчик и попадает в сушильно-дробильный агрегат. В сушильно-дробильном агрегате диатомит измельчается за счет его механического дробления билами ротора и размалывания на мельчайшие фракции при сушке и одновременно сушится горячим воздухом, который подается от газового нагревателя. Максимальное давление газа – 0,2 МПа. Готовый продукт из агрегата вытягивается потоком воздуха за счет разрежения, создаваемого вентилятором, и попадает в рукавный фильтр, где осаждается на рукавах. Чистый технологический газ, выходя из рукавного фильтра, проходит через трубку Вентури в верхнюю камеру и выходит из пылеуловителя. Порошок диатомита из накопительного бункера конвейером винтовым подается через элеватор ленточный в промежуточный бункер сыпучих материалов, откуда подается в смеситель-гранулятор. Глиноземсодержащий порошок подается в бункер сыпучих материалов, откуда дозируется в смеситель-гранулятор. Вода для растворения лимонной кислоты и лимонная кислота дозируются в емкость с мешалкой, в которой готовится раствор лимонной кислоты. Затем приготовленный раствор лимонной кислоты подается в смеситель-гранулятор. Порошок диатомита, глиноземсодержащий порошок и раствор лимонной кислоты перемешиваются в смесителе-грануляторе при частоте вращения смесительного инструмента 465 об/мин в течение 12-14 мин. Готовый адсорбент выгружают из смесителя-гранулятора в разгрузочный бункер. Из разгрузочного бункера материал подается конвейером винтовым через элеватор ленточный на упаковку. Адсорбент с помощью переключателя потока подается в бункер упаковки мешков порошка в клапанные мешки при использовании фасовочной машины ВСЕЛУГ НМК 1-Ш и в бункер упаковки big bag порошка при использовании фасовочной машины ВСЕЛУГ Аэропресс™ 1П. Транспортирование упакованной и уложенной в тару готовой к отгрузке продукции производить автопогрузчиками. Скорость движения автопогрузчиков с грузом не более 5 км/ч. Складирование упакованной продукции производится автопогрузчиком, на складе готовой продукции, согласно границам разметки, на плане-схеме складского помещения. Размещение продукции, упакованной на поддоны, производится в один ряд. Складирование некондиционной продукции производится в отведенном месте «Изолятор брака», отдельно от годной продукции, с обязательной маркировкой на таре.

### 6.3 Разработка технологической линии производства адсорбентов на основе диатомита

Для осуществления производства адсорбентов на основе диатомита была разработана технологическая линия производства адсорбентов на основе диатомита, предусматривающая 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.

#### Выводы по главе 6

1. Исследовано применение разработанных физико-химических основ получения адсорбентов из диатомита для очистки различных жидких сред в промышленных технологиях производства.
2. Проведено сравнение промышленных технологий измельчения, сушки, и классификации диатомита с применением молотковой тангенциальной мельницы 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 необходимо дополнительная аспирация воздуха в рабочей зоне, где расположена система классификации, состоящая из группы циклонов и рукавного фильтра.
3. Показано, что гранулирование порошка диатомита с влажностью 33-35 % в интенсивном смесителе промышленного назначения позволяет получить гранулированный адсорбент для очистки воды высокой плотности и требуемой прочности.
4. Отмечено, что использование интенсивного смесителя для химического модифицирования порошка адсорбента с целью получения адсорбентов для очистки воды от полярных

органических соединений во всем объеме смеси способствует интенсивному перемешиванию компонентов смеси и модифицированию поверхности диатомита.

5. 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.
6. Разработана технологическая линия производства адсорбентов на основе диатомита.
7. Разработан комплект конструкторской документации для технологической линии производства адсорбентов на основе диатомита, содержащий пояснительную записку, сборочный чертеж и спецификацию к технологической линии.

## Заключение

1. Установлено на примере катионного красителя метиленового синего, что величина адсорбции полярных органических соединений на опал-кристаллитовых 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-кристаллитовых 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  $30,34\pm 0,30$  м<sup>2</sup>/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 ( $pH_{ИЭТ}$  1,78) и зависит от концентрации фонового электролита (при изменении концентрации фонового электролита от 0 до 1М  $pH_{ТНЗ}$  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 рН 9,18 –  $49,0\pm 3,3$  мг/г, для метилового фиолетового 2В: при рН 14,0 –  $261,0\pm 9,0$  мг/г, для генцианвиолета: при рН 11,0 –  $67,5\pm 1,5$  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  $28,62 \pm 0,07$  м<sup>2</sup>/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 кислотного-активированного диатомита в масле степень извлечения хлорофилла *a*, β-каротина, фосфолипидов из масла возрастает, благодаря взаимодействию полярных соединений (пигментов и фосфолипидов) с полярной кислотной-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 кислотному-активированному диатомиту 1 мас. % гидроксида алюминия, так как это приводит к увеличению положительного заряда поверхности кислотного-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 кислотного-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 литературы

1. **Кибардин, С.А.** Тонкослойная хроматография в органической химии / С.А.Кибардин, К.А. Макаров. - Текст: непосредственный. - М.: Химия, 1978. - С. 23.
2. **Михайлова, О.А.** Изучение структуры и свойств нативных и активированных природных минеральных сорбентов / О.А. Михайлова, Т.З. Лыгина. - Текст: непосредственный // Физикохимия поверхности и защита материалов. - 2010. - Т. 46. - № 2. - С. 199-207.
3. Методы разделения и концентрирования. Методическое пособие для студентов химического факультета / С.Г. Дмитриенко, С.В. Смирнова, Л.Н. Хатунцева и др. - Изд. МГУ, Химфак Москва, 2008. - 197 с. - Текст: непосредственный.
4. **Абуова, Г.Б.** Совершенствование технологии водоподготовки в населенных пунктах аридной зоны России: дис. .. канд. техн. наук: 05.23.04 / Абуова Г.Б. - Текст: непосредственный. - Нижний Новгород, 2012. - 169 с.
5. ГОСТ Р 51641-2000. Материалы фильтрующие зернистые. Общие технические условия : официальное издание «Водоочистка. Средства и методы: Сб. ГОСТов». - М.: ИПК Издательство стандартов, 2003. - С. 163-176. - Текст: непосредственный.
6. ГН 2.3.3.972-00. Предельно допустимые количества химических веществ, выделяющихся из материалов, контактирующих с пищевыми продуктами. - М.: Федеральный центр госсанэпиднадзора Минздрава России, 2000. - 27 с. - Текст: непосредственный.
7. **Прокофьев, В.Ю.** Модифицированные алюмосиликатные сорбенты для очистки растительного масла / В.Ю. Прокофьев, П.Б. Разговоров, О.Н. Захаров и др. - Текст: непосредственный. //Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. - 2008. - Т. 51. - № 7. - С. 65-69.
8. ГОСТ 18848-73. Масла растительные. Показатели качества. Термины и определения. Официальное издание. Масла растительные. Методы анализа: Сб. ГОСТов. - М.: Стандартинформ, 2008. - С. 131-136. - Текст: непосредственный.
9. Технический регламент на масложировую продукцию (с изменениями на 23 апреля 2015 года). Технический регламент Таможенного союза от 09.12.2011 N TP ТС 024/2011 - URL: <http://www.eurasiancommission.org/ru/act/texnreg/deptexreg/tr/Documents/TR%20TS%20MasloGirov.pdf> (дата обращения: 28.09.18). - Текст: электронный.
10. ГОСТ 31756-2012 (ISO 6885:2006). Жиры и масла животные и растительные. Определение анизидинового числа (с Поправкой) : официальное издание. - М.: Стандартинформ, 2014. - 9 с. - Текст: непосредственный.
11. ГОСТ 1129-2013. Масло подсолнечное. Технические условия (с Поправкой): официальное издание. - М.: Стандартинформ, 2014. - 15 с. - Текст: непосредственный.

12. **Стрыженок, А.А.** Совершенствование технологии адсорбционной рафинации растительных масел / А.А. Стрыженок - Текст: непосредственный.: дис. .. канд. техн. наук. Краснодар, 2015. - 144 с.
13. Руководство по технологии получения и переработки растительных масел и жиров / Под ред. А.Г. Сергеева. - Л.: ВНИИЖ, 1973. - Т.2 - 350 с. - Текст: непосредственный.
14. **Арутюнян, Н.С.** Рафинация масел и жиров / Н.С. Арутюнян, Е.П. Корнена, Е.А. Нестерова - Текст: непосредственный. - Спб.: ГИОРД, 2004. - 288 с.
15. **Аширов, А.** Ионообменная очистка сточных вод. /А. Аширов. - Текст: непосредственный. - Л.: Химия, 1983. - 295 с.
16. **Бакач, Тибор.** Охрана окружающей среды /Тибор Бакач. - Текст: непосредственный. Пер. А. И. Иванов. - М.: Медицина, 1980. - 216 с.
17. **Рабинович, В.А.** Краткий химический справочник /В.А. Рабинович, З.Я. Хавин. - Текст: непосредственный. Изд. 2, перер. и доп. - Л.: Химия, 1978. - С. 131.
18. ГН 2.1.5.1315-03. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования (с изменениями на 13 июля 2017 года) // Российская газета. - №119/1. - 20.06.2003. - 138 с. - Текст: непосредственный.
19. **Al-Ghouti, M.A.** The removal of dyes from textile wastewater: a study of the physical characteristics and adsorption mechanisms of diatomaceous earth / M.A. Al-Ghouti, M.A.M. Khraisheh, S.J. Allen et al. - Текст: непосредственный. //Journal of Environmental Management. - 2003. - V. 69. - № 3. - P. 229-238.
20. **Ramakrishna, K.R.** Dye removal using low cost adsorbents / K.R. Ramakrishna, T. Viraraghavan. - Текст: непосредственный. //Water Science and Technology. - 1997. - Т. 36. - № 2-3. - С.189-196.
21. **Shawabkeh, R.A.** Experimental study and modeling of basic dye sorption by diatomaceous clay / R.A. Shawabkeh, M.F. Tutunji. - Текст: непосредственный. //Applied Clay Science. - 2003. -Т. 24. - № 1-2. - С.111-120.
22. **Laszlo, J.A.** Electrolyte Effects on Hydrolyzed Reactive Dye Binding to Quaternized Cellulose / J.A. Laszlo. - Текст: непосредственный. //Textile Chemist & Colorist. -1995. - Т. 27. - № 4. - P. 25-27.
23. **Ларин, А.Н.** Общая технология отрасли: Учеб. пособие / А.Н. Ларин. - Текст: непосредственный. / Иван. гос. хим.-технол. ун-т. - Иваново: Иван. гос. хим.-технол. ун-т., 2006. -76 с.
24. **Паронян, В.Х.** Растительные масла. Статья в кн. «Химическая энциклопедия» - Текст: непосредственный. / В.Х. Паронян, редкол.: Кнунянц И.Л. и др. - Текст: непосредственный.

- М.: Научное издательство «Большая Российская энциклопедия», 1995. - Т. 4 (Пол-Три). - С. 375-383.
25. **Фролов, Ю.Г.** Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы: Учебник для вузов / Ю.Г. Фролов. - Текст: непосредственный. 4-е. изд., стереотипное. Перепеч. с изд. 2004 г. - М.: ООО «Издательский дом «Альянс», 2009. - 464 с.
  26. **Шумяцкий, Ю.И.** Адсорбционные процессы. Учебное пособие /Ю.И.Шумяцкий. - Текст: непосредственный. - М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2005. - 164 с.
  27. **Каплан, И.Г.** Межмолекулярные взаимодействия. Статья в кн. «Химический энциклопедический словарь» / Каплан И.Г. Редкол.: Кнунянц И.Л. и др. - Текст: непосредственный. - М.: Научное издательство «Большая Российская энциклопедия», 1998. - С. 318.
  28. **Ахметов, Н.С.** Неорганическая химия/ Н.С. Ахметов. - Текст: непосредственный. - 2-е изд. - М.: Высшая школа, 1975. - С. 105.
  29. **Киселев, А.В.** Межмолекулярные взаимодействия в адсорбции и хроматографии / А.В. Киселев. - Текст: непосредственный. Учеб. пособие для хим., биолог., и химико-технолог. спец. вузов. - М.: Высш. шк, 1986. -360 с.
  30. **Фенелонов, В.Б.** Введение в физическую химию формирования супрамолекулярной структуры адсорбентов и катализаторов / В.Б. Фенелонов. - Текст: непосредственный. - Новосибирск: Издательство СО РАН, 2002. - 414 с.
  31. **Сергеев, В.Н.** Курс коллоидной химии для медицинских вузов / В.Н. Сергеев. - Текст: непосредственный. - М.: МИА, 2008. - С. 19-20.
  32. **Mahanty, J.** Dispersion Forces / J. Mahanty, B.W. Ninham. - Текст: непосредственный. - London New York - San-Francisco: Acad. Press, 1976. - 236 p.
  33. **Мелентьев, Г.Б.** Природные минеральные сорбенты и компоненты удобрений как высоколиквидное местное и экспортное сырье для развития инновационного ресурсно-экологического предпринимательства / Г.Б. Мелентьев, Л.М. Делицын, А.А. Зубков, В.В. Скиба //В сб. Матер. 2-й Междунар. конф. «Проблемы рационального использования природного и техногенного сырья Баренцева региона в технологии строительных и технических материалов», 12-16 сентября 2005 г. - С. 126-129. - Текст: непосредственный.
  34. **Дубинин, М.М.** Физико-химические основы сорбционной техники. /Дубинин М.М. - Текст: непосредственный. 2-е изд. - М.-Л.: ОНТИ, 1935. - 536 с.
  35. **Олонцев, В.Ф.** Состояние и перспективы развития технологий нанопористых углеродных адсорбентов в России / В.Ф. Олонцев, К.С. Белоусов, А.А. Минькова, К.Н. Генералова. - Текст: непосредственный //Master's Journal. - 2013. - №1. - С. 74-84.

36. **Когановский, А.М.** Адсорбция органических веществ из воды / А.М. Когановский, Н.А. Клименко, Т.М. Левченко, И.Г. Рода. - Текст: непосредственный. - Л.: Химия, 1990. - 256 с.
37. **Когановский, А.М.** Адсорбционная технология очистки сточных вод / А.М. Когановский, Т.М. Левченко, И.Г. Рода, Р.М. Марутовский. - Текст: непосредственный. - К.: Техника, 1981. - 175 с.
38. **Nyfelner, D.** Silanol groups in minerals and inorganic compounds / D. Nyfelner, T. Armbruster. - Текст: непосредственный. //American Mineralogist. - 1998. - V. 83. - № 1-2. - P. 119-125.
39. **Лисин, С.А.** Модифицирование биогенного кремнезема и пути его использования / С.А. Лисин. Дис. ... канд. хим. наук. - Типография УлГУ: Ульяновск, 2004. - 144 с. - Текст: непосредственный.
40. **Шарифходжаева, Х.А.** Модифицирование поверхности природных минеральных сорбентов водой / Х.А. Шарифходжаева, Н.Ф. Абдуллаев, Э.Ш. Абляев. - Текст: непосредственный. В кн. Химия поверхности природных минеральных сорбентов. - Ташкент: ФАН, 1984. - С. 154.
41. **Грег, С.** Адсорбция, удельная поверхность, пористость. / С. Грег, К. Синг - Текст: непосредственный. Пер. с англ., 2-е изд. - М.: Мир, 1984. - 306 с.
42. **Кульчицкий, Л.И.** Физико-химические основы формирования свойств глинистых пород / Кульчицкий Л.И., Усъяров О.Г. - Текст: непосредственный. - М.: Недра, 1981. - 178 с.
43. **Эйриш, М.В.** О природе сорбционного состояния катионов и воды в монтмориллоните / М.В. Эйриш. - Текст: непосредственный. // Коллоидный журнал. - 1964. - Т. 26. - № 5. - С. 633-639.
44. **Федорин, Р.П.** Набухание глин и фильтрация растворов в глинах / Р.П. Федорин, М.Г. Храмченков. - Текст: непосредственный. // Ученые записки Казанского университета. Серия Естественные науки. - 2010. - Т. 152. - № 1. - С. 235-243.
45. **Брегг, У.** Кристаллическая структура минералов / У. Брегг, Г. Кларингбулл. - Текст: непосредственный. - М.: Мир, 1967. - 390 с.
46. **Серебровская, М.В.** Внутрикристаллическое набухание монтмориллонита в водных растворах электролита / М.В. Серебровская, О.Г. Усъяров, В.М. Муллер. - Текст: непосредственный. // Коллоидный журнал. - 1972. - Т. 34. - Вып. 5. - С. 730-737.
47. **Norrish, K.** The swelling of montmorillonite / K. Norrish - Текст: непосредственный //Discussions of the Faraday society. - 1954. - Т. 18. - С. 120-134.
48. **Бен Мансур Лассад.** Активация и модифицирование бентонитовых глин месторождения Хайдуди (Тунис) и обоснование рациональных областей / Бен Мансур Лассад. - Текст: непосредственный.: автореф. дис. на соиск. учен. степ. канд. техн. наук. (05.17.01); РХТУ им. Д.И. Менделеева - Москва, 1995. - 18 с.

49. **Мосталыгина, Л.В.** Кислотная активация бентонитовой глины / Л.В. Мосталыгина, Е.А. Чернова, О.И. Бухтояров. - Текст: непосредственный. //Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Химия. - 2012. - № 24. - С.57-61.
50. **Rožić, L.** Modeling and optimization process parameters of acid activation of bentonite by response surface methodology / L. Rožić, T. Novaković, S. Petrović. - Текст: непосредственный. //Applied Clay Science. - 2010. - V. 48. - № 1-2. - С.154-158.
51. **Кормош, Е.В.** Модифицирование монтмориллонитсодержащих глин для комплексной сорбционной очистки сточных вод / Е.В. Кормош. - Текст: непосредственный.: дисс. ...канд. техн. наук (02.00.11). - Белгород, 2009. - 164 с.
52. **Патент № 2489388 Российская Федерация, МПК С04В33/02, В22С1/18.** Способ получения активированного бентонита : № 2012109469/03 : заявл.14.03.2012. опубл. 10.08.2013. Бюл. № 22. / Гейнце В.В., Скарюкин Д.В., Турбин О.А. и др. - Текст: непосредственный. - 8 с. - Текст: непосредственный.
53. **Патент № 2510634 Российская Федерация, МПК С04В 33/02.** Способ получения активированного бентонита : № 2012150130/03 : заявл. 26.11.2012. Опубл. 10.04.2014. Бюл. № 10. / Гейнце В.В., Скарюкин Д.В. - 8 с.- Текст: непосредственный.
54. **Патент № 2595125 Российская Федерация, МПК С04В 33/04.** Способ получения активированного порошкообразного бентонита : № 2015133276/03, заявл. 07.08.2015. Опубл. 20.08.2016. Бюл. № 23. / Межидов В.Х., Висханов С.С., Даудова А.Л. и др. - 6 с. - Текст: непосредственный.
55. **Патент № 2199504 Российская Федерация, МПК С04В 33/04, С09К 7/04.** Способ активации бентонитовой глины : № 2001119582/03, заявл. 16.07.2001. Опубл. 27.02.2003. Бюл. № 6. / Ветюгов А.В., Воеводин Л.И., Мальцева В.Е. - 4 с. - Текст: непосредственный.
56. **Белякова, Г.А.** Водоросли и грибы / Г.А. Белякова, Ю.Т. Дьяков, К.Л. Тарасов. - Текст: непосредственный. В кн.: Ботаника: в 4 т. Т. 2. - М.: Издательский центр «Академия», 2006. - 320 с.
57. **Назаров, А.Г.** Биогеохимический цикл кремнезема / А.Г. Назаров. - Текст: непосредственный. В кн. Биогеохимические циклы в биосфере. Материалы VII Пленума Международного научного комитета по проблемам окружающей среды, Москва, 15-22 ноября 1974 года. - Москва: Наука, 1976. - С. 199-257.
58. **Skinner, K.G.** Diatomites of the Pacific Northwest as filter-aids / K.G. Skinner, A.A. Dammann, R.E. Swift et al. - Текст: непосредственный. - GPO: Washington, 1944. - Bull. 460. - 95 p.
59. Кремнистые породы СССР. Отв. ред. Дистанов У.Г. - Казань: Татарское кн. изд-во, 1976. - 412 с. - Текст: непосредственный.

60. **Шустина, В.П.** Характеристика уральских и волжских опок / В.П. Шустина. - Текст: непосредственный. //Нефтяное хозяйство. - 1937. - № 1. - С.67-69.
61. **Грязев, Н.Н.** Регенерация автомобильных масел Саратовской опок / Н.Н. Грязев, В.Я. Карякин. - Текст: непосредственный. // Труды Саратовского автомобильно-дорожного института. - 1957. - № 15 - С. 18-25.
62. **Падалкин, Н.В.** Модифицированные сорбенты на основе опоки для очистки вод / Н.В. Падалкин, П.Н. Евшин. - Текст: непосредственный. // Труды Кольского научного центра РАН. - 2019. - №1 (3). - С. 262-269.
63. **Yuan, P.** The hydroxyl species and acid sites on diatomite surface: a combined IR and Raman study / P. Yuan, D. Q.Wu, H.P. He et al. - Текст: непосредственный. //Applied Surface Science. - 2004. - V. 227. - № 1-4. - P. 30-39.
64. **Goren, R.** A study on the purification of diatomite in hydrochloric acid / R. Goren, T. Baykara, M. Marsoglu. - Текст: непосредственный. //Scandinavian journal of metallurgy. - 2002. - V. 31. - № 2. - P. 115-119.
65. **Mohamedbagr, H.** Elaboration and characterization of natural diatomite in Aktyubinsk/Kazakhstan / H. Mohamedbagr, M. Burkitbaev. - Текст: непосредственный. //The Open Mineralogy Journal. - 2009. - V.3. - P.12-16.
66. **Rangsriwatananon, K.** Thermal and acid treatment on natural raw diatomite influencing in synthesis of sodium zeolites / K. Rangsriwatananon, A. Chaisena, C. Thongkasam. - Текст: непосредственный. //Journal of Porous Materials. - 2008. - V.15. - №5. - P. 499-505.
67. **Ren, Z.** Effects of fluxes on the structure and filtration properties of diatomite filter aids / Z. Ren, H. Gao, H. Zhang et al. - Текст: непосредственный.//International Journal of Mineral Processing. - 2014. - V. 130. - P.28-33.
68. **Phong, M.T.** Preparation of filter aids based on Lam Dong diatomite / Phong M.T., Dang T.D.M. - Текст: непосредственный. // Vietnam Journal of Science and Technology. - 2012. - T.50. - № 1. - С.63-71.
69. **Дацко, Т.Я.** Физико-химические и адсорбционно-структурные свойства диатомита, модифицированного соединениями алюминия / Т.Я. Дацко, В.И. Зеленцов, Е.Е. Дворникова. - Текст: непосредственный //Электронная обработка материалов. - 2011. - Т. 47. - №. 6. - С. 59-68.
70. **Ediz, N.** Improvement in filtration characteristics of diatomite by calcination / N. Ediz, İ. Bentli, İ. Tatar. - Текст: непосредственный. //International Journal of Mineral Processing. - 2010. - V. 94. - № 3-4. - P. 129-134.

71. **Vassileva, P.** Bulgarian natural diatomites: modification and characterization / P. Vassileva, M. Apostolova, A. Detcheva et al. - Текст: непосредственный. // *Chemical Papers*. - 2013. - V. 67. - № 3. - P. 342-349.
72. **Erdem, E.** The removal of textile dyes by diatomite earth // *Journal of Colloid and Interface Science*. / E. Erdem, G. Çölgeçen, R. Donat. - Текст: непосредственный. - 2005. - V. 282. - № 2. - P. 314-319.
73. **Al-Ghouti, M.A.** Adsorption behaviour of methylene blue onto Jordanian diatomite: a kinetic study / M.A. Al-Ghouti, M.A.M. Khraisheh, M.N.M. Ahmad et al. - Текст: непосредственный. // *Journal of hazardous materials*. - 2009. - V. 165. - № 1-3. - P. 589-598.
74. **Lin, J.X.** The adsorption of dyes from aqueous solution using diatomite / J.X. Lin, S.L. Zhan, M.H. Fang et al. - Текст: непосредственный. // *Journal of Porous Materials*. - 2007. - V. 14. - № 4. - P. 449-455.
75. **Пугачева, С.В.** Адсорбенты на основе диатомита и бентонита Ростовской области для регенерации нефтяных масел / С.В. Пугачева. - Текст: непосредственный.: дис...канд. техн. наук. - Новочеркасск, 2002. - 125 с.
76. **Смирнов, П.В.** Результаты комплексных исследований вещественного состава диатомитов Ирбитского месторождения / Смирнов П.В. - Текст: непосредственный. // *Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов*. - 2016. - Т. 327. - № 6. - С. 93-104.
77. **Martinovic, S.** Preparation of filter aids based on diatomites / S. Martinovic, M. Vlahovic, T. Voljanac et al. - Текст: непосредственный. // *International Journal of Mineral Processing*. - 2006. - V. 80. - № 2-4. - P. 255-260.
78. **Ipekoglu, U.** Determination of the properties of various diatomite deposits within Aegean Region of Turkey / U. Ipekoglu, Z. Mete. - Текст: непосредственный. // *Geologija*. - 1990. - V. 33. - P. 447-459.
79. **Sheng, G.** Adsorption of Pb (II) on diatomite as affected via aqueous solution chemistry and temperature / G. Sheng, S. Wang, J. Hu et al. - Текст: непосредственный. // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. - 2009. - V. 339. - № 1-3. - P. 159-166.
80. **Peng, Y.** <sup>1</sup>H MAS NMR spectra of hydroxyl species on diatomite surface / Y. Peng, W. Daqing, C. Zhong et al. - Текст: непосредственный. // *Chinese Science Bulletin*. - 2001. - V. 46. - № 13. - P. 1112-1115.
81. **Kadey, F.L.** Diatomite / In book: *Industrial minerals and rocks (nonmetallics other than fuels)*/ F.L. Kadey Ed. Lefond S.J. 4th edition. - Текст: непосредственный. - New York: American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers, 1983. - P. 677-708.

82. **Khalidi, K.** Adsorption kinetics of an cationic dye from aqueous solution by Algerian mineral materials / K. Khalidi, M. Hadjel, R. Cherrak et al. - Текст: непосредственный. //Moroccan Journal of Chemistry. - 2018. - V.6. - № 2. - P. 227-236.
83. **Medjdoubi, Z.** Adsorption behavior of Janus Green B dye on Algerian diatomite/ Z.Medjdoubi, M. Hachemaoui, B. Boukoussa et al. - Текст: непосредственный. //Materials Research Express. - 2019. - V.6 - № 8. - P. 085544.
84. **Franca, S.C.A.** Beneficiation of Brazilian diatomite for the filtration application industry / S.C.A. Franca, M.T. Millqvist, A.B. Luz - Текст: непосредственный. //Mining, Metallurgy & Exploration. - 2003. - V. 20. - № 1. - P. 42-46.
85. **Lima, I.P.C.** Caracterização e avaliação do incremento de diatomita em uma resina comercial de uso odontológico. / I.P.C. Lima. PGCEM - Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais. - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal-RN, 2005. - 113 p. - Текст: непосредственный.
86. **Crangle, R.D.** Diatomite / R.D. Crangle. In: U.S. Geological Survey, 2018, Mineral commodity summaries 2020: U.S. Geological Survey, 204 p. - P. 56-57. URL: <https://pubs.usgs.gov/periodicals/mcs2020/mcs2020.pdf>. (дата обращения: 29.09.2021). - Текст: электронный.
87. **Ross, T.E.** Diatomite: origins, occurrences, and uses /T.E. Ross - Текст: непосредственный. // Rocks & Minerals. - 1982. - V. 57(4). - P.145-147.
88. **Дистанов, У.Г.** Сырьевая база кремнистых пород СССР и их использование в народном хозяйстве / У.Г. Дистанов. Под редакцией В.П. Петрова. - Текст: непосредственный. - М., «Недра», 1976. - 104 с.
89. **Strelkov, A.K.** Filtration materials of natural origin //IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. / A.K. Strelkov, P.G. Bykova, M.A. Gridneva. - Текст: непосредственный. - IOP Publishing, 2020. - V. 962. - №. 2. - P. 022038.
90. **Коростелёва, Ю.А.** Сорбент на основе диатомита Диамикс Аква-эффективная и выгодная альтернатива угольным фильтрам в очистке вод электростанций / Ю.А. Коростелёва, Е.Г. Фетюхина, Л.М. Игнарица. - Текст: непосредственный. //Водоочистка. Водоподготовка. Водоснабжение. - 2020. - №. 6. - С. 44-51.
91. **Парагузов, П.А.** Использование фильтровальной загрузки Диамикс Аква для получения высокого качества воды питьевого назначения / П.А. Парагузов, Е.Г. Фетюхина, Н.Н. Карамышева. - Текст: непосредственный //Водоочистка. Водоподготовка. Водоснабжение. - 2018. - № 10. - С. 36-40.
92. **Старостина, И.В.** Исследование физико-химических свойств отработанного фильтро-порошка маслоэкстракционного производства /И.В. Старостина, Д.В. Столяров, Ю.Л.

- Старостина и др. - Текст: непосредственный. //Новые технологии рециклинга отходов производства и потребления: материалы международной научно-технической конференции (г. Минск, 19-21 октября 2016 г.). - Минск: БГТУ, 2016. - С. 183-187.
93. СанПиН 2.1.4.1175-02. Гигиенические требования к качеству воды нецентрализованного водоснабжения. Санитарная охрана источников // Бюллетень нормативных актов федеральных органов исполнительной власти. - 2003. - № 5. - С.107-122. - Текст: непосредственный.
94. **Патент № 190705379 Великобритания.** Improvements in bleaching kieselguhr : GB D190705379, заявл. 06.03.1907. Оpubл. 31.10.1907. / Thomson W., Barr J. - 2 с. - Текст: непосредственный.
95. **Baumann, E.R.** A theory of diatomite filtration / E.R. Baumann, J.L. Cleasby, R.L. LaFrenz - Текст: непосредственный. //Journal-American Water Works Association. - 1962. - V. 54. - № 9. - P. 1109-1119.
96. **Патент № 4187174 США, МПК В01D 15/06.** Diatomaceous earth filteraid and method for its manufacture : US05973566, заявл. 27.12.78. Оpubл. 05.02.80 / Nielsen R.B., Vogelsang C.J. - 8 с. - Текст: непосредственный.
97. **Alyosef, H.A.** Effect of acid treatment on the chemical composition and the structure of Egyptian diatomite / H.A. Alyosef, S. Ibrahim, J. Welscher et al. - Текст: непосредственный. //International Journal of Mineral Processing. - 2014. - V. 132. - P.17-25.
98. **Патент № 2504357 США, МПК C01B33/20.** Purification of siliceous minerals : № 775637; заявл. 23.01.47; опубл. 18.04.50. /Swallen Lloyd C. - 9с. - Текст: непосредственный.
99. **Егорова, К.Г.** Получение раствора силиката натрия из диатомита Инзенского месторождения / К.Г. Егорова, А.В. Скворцов, А.С. Чекмарев. - Текст: непосредственный. //Вестник Казанского технологического университета. - 2016. - Т.19 - № 13. - С.51-55.
- 100.**Патент № 2611784 Российская Федерация, МПК В03В 7/00, В01J 20/14.** Способ обогащения диатомита : № 2015145730; заявл. 26.10.2015; опубл. 01.03.2017. Бюл. № 7/ Ларин Д.В., Ларин В.Б. - 6 с. - Текст: непосредственный.
- 101.**Патент № 1502547А США, МПК В01J 20/14.** Diatomaceous earth product and process of making the same : US19220599434, заявл. 06.11.22. Оpubл. 22.07.24. / Calvert R., Dern K. L., Alles G.A. - 4 с. - Текст: непосредственный.
- 102.**Патент № 1503133 США, МПК В01J20/10.** Process for the production of a filtration accelerator : № US 19230627713, заявл. 26.03.1923. Оpubл. 29.07.24. / Ritchie C.F. - 5 с. - Текст: непосредственный.
- 103.**Заявка на изобретение № 2003120771 Российская Федерация, МПК В01D 39/06, В01J 20/14, В03В 1/00.** Способ изготовления диатомитовых фильтрующих материалов : №

- 2003120771/15, заявл. 07.07.2003. Оpubл. 20.02.2005. Бюл. № 5. / Конюхова Т.П., Дистанов У.Г., Михайлова О.А. и др. - 1 с. - Текст: непосредственный.
104. **Патент № 1589531 США, МПК В01J20/32.** Process of making filtering material : № US19210451346, заявл. 10.03.21. Оpubл. 22.06.26. / Hoodless W.H. - 2 с. - Текст: непосредственный.
105. **Патент № 2314858 Российская Федерация, МПК В01D 39/06.** Способ получения диатомитовых фильтрующих материалов : № 2006146305/15, заявл. 25.12.2006. Оpubл. 20.01.2008. Бюл. № 2. / Кикило Д.А., Реут В.И. - 6 с. - Текст: непосредственный.
106. Modern brewing technology /Ed. by W. P. K. Findlay. - Текст: непосредственный. - London: Macmillan Press, 1971. - 352 p.
107. **Патент № 665652 США, МПК В01J20/103.** Process of producing filtering material : № US19000027255, заявл. 18.08.1900. Оpubл. 08.01.1901. / Enzinger K. - 1 с. - Текст: непосредственный.
108. **Патент № 2701240 США, МПК В01J20/14.** Diatomaceous earth product and method for its manufacture : № US19510230442, заявл. 07.06.51. Оpubл. 01.02.55. / Bregar G.W. - 5 с. - Текст: непосредственный.
109. **Патент № 1992547 США, МПК В01J20/14.** Schuetz C.C. Diatomaceous product and method of making the same : № US19320609769, заявл. 06.05.1932. Оpubл. 26.02.35. - 4 с. - Текст: непосредственный.
110. **Пономарев, В.В.** Технология адсорбентов для очистки растительных масел на основе диатомита и бентонита Ростовской области / В.В. Пономарев. - Текст: непосредственный. : дис. .. канд. техн. наук. - Новочеркасск, 2010. - 146 с.
111. **Ткаченко, Т.В.** О возможности применения природных сорбентов Дальнего Востока в масложировой промышленности/ Т.В. Ткаченко. - Текст: непосредственный. В сб. Природные сорбенты: [Материалы Сессии] /АН СССР. Науч. совет по синтезу, изучению и применению адсорбентов; [Отв. ред. проф. д-р хим. наук В.Т. Быков]. - М.: Наука, 1967. - С.196-202.
112. **Стрыженок, А.А.** Особенности адсорбционной рафинации рапсовых масел диатомитовыми адсорбентами / А.А. Стрыженок, Е.О. Герасименко. - Текст: непосредственный. //Научный журнал КубГАУ. - 2013. - № 94(10). - С.1-10.
113. **Максатова, А.М.** Физико-химические основы получения адсорбента на основе диатомита / А.М. Максатова, А.И. Везенцев, М.О. Михайлюкова и др. - Текст: непосредственный. //Вестник современных исследований. - 2017. - № 7(1). - С. 162-169.

114. **Пугачева, С.В.** Адсорбенты на основе диатомита и бентонита Ростовской области для регенерации нефтяных масел / Пугачева С.В. - Текст: непосредственный.: автореф. дисс. ... на соискание ученой степени канд. техн. наук: 05.17.01. - Новочеркасск, 2002. - 15 с.
115. **Природные сорбенты СССР/Под ред. У.Г.Дистанова.** - М.: Недра, 1990. - 208 с. - Текст: непосредственный.
116. **Pedersen, G.K.** Clay content of a clayey diatomite, the Early Eocene Fur Formation, Denmark //Bulletin of the Geological Society of Denmark. / G.K. Pedersen, S.A.S. Pedersen, J. Steffensen et al. - Текст: непосредственный. - 2004. - Т. 51. - №. 2. - С. 159-177.
117. **Патент № 2141374 РФ, МПК В01J 20/10, В01J 20/16, В01J 20/30.** Способ получения сорбента: № 98122486/12, заявл. 15.12.1998. Оpubл. 20.11.1999. /Данилов А.А., Коромыслов В.С., Сентяков А.В., и др. - 5 с. - Текст: непосредственный.
118. **Патент № 2381833 РФ, МПК В01J 20/10, В01J 20/30.** Способ получения сорбента из опоки или опоки с трепелом: № 2006100424/15, заявл. 10.01.2006. Оpubл. 20.02.2010. / Захарченко Ю.С., Сентяков А.В. - 5 с. - Текст: непосредственный.
119. **Патент № 103693758 Китай, МПК В01J20/14; В01J20/28; В01J20/30; C02F3/34.** Method for treating methylene blue dye wastewater: № 201310733073, заявл. 26.12.2013. Оpubл. 18.02.2015 / Fan X., Jing Z., Pu L., Wu K. et al. - 13 с. - Текст: непосредственный.
120. **Романова, О.А.** Химически модифицированный диатомит для очистки сточных вод от нефтепродуктов / Романова О.А., Бузаева М.В., Климов Е.С. - Текст: непосредственный. //Успехи современного естествознания. - 2009. - №. 3. - С. 52.
121. **Патент № 2620809 Российская Федерация, МПК В01J 20/16, В01J 20/10, В01J 20/20, В01J 20/30.** Способ модифицирования природных сорбентов : № 2016102540, заявл. 26.01.2016. Оpubл. 29.05.2017. Бюл. № 16. / Лукьянов А.А., Кочеткова К.В., Фаизов Р.Р., и др. - 6 с. - Текст: непосредственный.
122. **Патент № 3973 Молдова.** Process for obtaining a sorbent on base of diatomite for purification from fluorine ions : MD 20080000282, заявл. 24.11.2008. Оpubл. 30.11.2009. / Datsko T., Zelentsov V., Dvornikova E. - 5 с. - Текст: непосредственный.
123. **Кельцев, Н.В.** Основы адсорбционной техники / Н.В. Кельцев. - Текст: непосредственный. - М.: Химия, 1984. - 592 с.
124. **Покровский, В.Н.** Очистка сточных вод тепловых электростанций /В.Н. Покровский, Е.П. Аракчеев. - Текст: непосредственный. - М.: Энергия, 1980. - 256 с.
125. **Рождов, И.Н.** Регенерация натрий-катионитовых фильтров раствором сульфата натрия / И.Н. Рождов, Э.Н. Мегрелишвили. - Текст: непосредственный. // В сб.: Очистка природных и сточных вод. - Ростов-на-Дону: Рост. инж.-строит. ин-т, 1981. - С. 48-53.

126. **Meixlsperger, R.** Regenerierung von Kieselgur aus Brauereien und Chemisch-Reinigungsbetrieben / R. Meixlsperger. - Текст: непосредственный. // *Chemie Ingenieur Technik*. - 1980. - V. 52. - № 4. - P. 349-349.
127. **Лукин, В.Д.** Регенерация адсорбентов / В.Д. Лукин, И.С. Анцыпович. - Текст: непосредственный. // Л.: Химия. - 1983. - 216 с.
128. **Kawamura, S.** Design and operation of high-rate filters. Part 2 // *Journal-American Water Works Association* / S. Kawamura. - Текст: непосредственный. - 1975. - V. 67. - № 11. - P. 653-662.
129. **Amirtharajah, A.** Optimum backwashing of sand filters / A. Amirtharajah. - Текст: непосредственный. // *Journal of the Environmental Engineering Division*. - 1978. - V. 104. - № 5. - P. 917-932.
130. СанПиН 1.2.3685-21 Гигиенические нормативы и требования к обеспечению безопасности и (или) безвредности для человека факторов среды обитания. Официальный интернет-портал правовой информации [www.pravo.gov.ru](http://www.pravo.gov.ru), 03.02.2021, N 0001202102030022. - 988 с. - Текст: электронный.
131. **Fuya, W.** A mineralogical study of diatomite in Leizhou Peninsula / W. Fuya, Z. Huifen, F. Huang et al. - Текст: непосредственный. // *Chinese Journal of Geochemistry*. - 1995. - V. 14. - № 2. - P. 140-151.
132. **Патент № 5179062 США, МПК B01D39/00; B01D39/06; B01J20/14; B01J20/30.** Process for the production of highly permeable calcined diatomites with low cristobalite content and resultant calcined diatomaceous filtration agents : US19910712069, заявл. 07.06.91. Оpubл. 12.01.93. / Dufour P. - 6 с. - Текст: непосредственный.
133. **Патент № 2009011240 США, МПК B01J20/14; B02C23/00; B32B5/16.** Crystalline silica-free diatomaceous earth filter aids and methods of manufacturing the same : № 20080167836, заявл. 03.07.2008. Оpubл. 27.12.2011. / Lenz P.E., Nannini M.J., Shui J.S. - 7 с. - Текст: непосредственный.
134. **Calvert, R.** Diatomaceous earth / R. Calvert. - Текст: непосредственный. // *Journal of Chemical Education*. - 1930. - V. 7. - № 12. - P. 2829-2849.
135. **Hoeghind, E.J.** Adsorption by Diatomaceous Filters / E.J. Hoeghind, J.E. Autzler. - Текст: непосредственный. // *Jour. Phys. Chem.* - Vol. 40. - 1936. - P. 415-422.
136. **Sanchis, J.M.** Studies on Diatomaceous Earth Filtration [with Discussion] / J.M. Sanchis, J.C. Merrell, J.E. Kiker. - Текст: непосредственный. // *Journal (American Water Works Association)*. - 1951. - V. 43. - № 7. - P. 475-495.
137. **LaFrenz, R.L.** Optimums in diatomite filtration / R.L. LaFrenz, E.R. Baumann - Текст: непосредственный. // *Journal-American Water Works Association*. - 1962. - V. 54. - № 7. - P. 847-851.

138. **Bell, G.R.** Design criteria for diatomite filters / G.R. Bell. - Текст: непосредственный. // Journal-American Water Works Association. - 1962. - V. 54. - № 10. - P. 1241-1256.
139. **Hunter, J.V.** Coliform organism removals by diatomite filtration / J.V. Hunter, G.R. Bell, C.N. Henderson. - Текст: непосредственный. // Journal-American Water Works Association. - 1966. - V. 58. - № 9. - P. 1160-1169.
140. **Dillingham, J.H.** Hydraulic and particle size characteristics of some diatomite filter aids / Dillingham J.H., Baumann E.R. - Текст: непосредственный. // Journal-American Water Works Association. - 1964. - V. 56. - № 6. - P. 793-808.
141. **Roller, R.S.** Separation and size distribution of microscopic particles: an air analyzer for fine powders. / R.S. Roller - Текст: непосредственный. - Bureau of Mines, Washington, DC (USA). Paper 490, 1931. - 46 p.
142. **Cummins, A.B.** Clarifying efficiency of diatomaceous filter aids / A.B. Cummins. - Текст: непосредственный. // Industrial & Engineering Chemistry. - 1942. - Т. 34. - № 4. - С. 403-411.
143. **Akin, S.** Spontaneous imbibition characteristics of diatomite / S. Akin, J.M. Schembre, S.K. Bhat et al. - Текст: непосредственный. // Journal of Petroleum Science and Engineering. - 2000. - V. 25. - № 3-4. - P. 149-165.
144. **Kouteren, S.V.** Filters and absorbents / S.V. Kouteren. - Текст: непосредственный. In: Carr D.D. (Ed.) Industrial Minerals and Rocks, 6th edition. - SMME: Colorado, USA, 1994. - P. 497-507.
145. **Kraner, H.M.** Effect of heat treatment on diatomaceous earth / H.M. Kraner. - Текст: непосредственный. // Journal of the American Ceramic Society. - 1928. - 11(12). - P. 875-883.
146. **Патент № 8883860 США, МПК C01B 33/12, A61K 47/02, A61K 47/46.** Method for purifying diatomaceous earth : США 13/879099, заявл. 12.10.11. Опубл. 11.11.14. / Mikulasik E. et al. - 6 с. - Текст: непосредственный.
147. **Baláž, P.** Adsorption properties of the diatomite carrier chromaton N-AW modified with inorganic salts / P. Baláž, E. Gemeriová. - Текст: непосредственный. // Chemical Papers. - 1980. - V. 34. - № 4. - P. 473-479.
148. **Sohn, H.Y.** Rate processes of extractive metallurgy. / H.Y. Sohn, M.E. Wadsworth. - Текст: непосредственный. - Plenum Press, New York, 1979. - 472 P.
149. Celpure. Brochure 1 - Pure Process. URL: <http://www.pureprocess.eu/Documents/amc-celpure.pdf>. (дата обращения: 15.12.2018). - Текст: электронный.
150. **Ottenstein, D.M.** The chromatographic support in gas chromatography / Ottenstein D.M. - Текст: непосредственный. // Journal of Chromatographic Science. - 1973. - V. 11. - № 3. - P. 136-144.
151. **Khraisheh, M.A.M.** The effect of pH, temperature, and molecular size on the removal of dyes from textile effluent using manganese oxides-modified diatomite / M.A.M. Khraisheh, M.A. Al-Ghouti,

- S.J. Allen et al. - Текст: непосредственный. //Water environment research. - 2004. - V. 76. - № 7. - P. 2655-2663.
152. **Zhaolun, W.** Decolouring mechanism of Zhejiang diatomite. Application to printing and dyeing wastewater / W. Zhaolun, Y. Yuxiang, Q. Xuping et al. - Текст: непосредственный. //Environmental Chemistry Letters. - 2005. - V. 3. - № 1. - P. 33-37.
153. **Al-Ghouti, M.** Thermodynamic behaviour and the effect of temperature on the removal of dyes from aqueous solution using modified diatomite: a kinetic study / M.A. Al-Ghouti, M.A. M. Khraisheh, M.N.M. Ahmad et al. - Текст: непосредственный. //Journal of Colloid and Interface Science. - 2005. - V. 287. - № 1. - P. 6-13.
154. **Al-Ghouti, M.A.** Mechanisms and chemistry of dye adsorption on manganese oxides-modified diatomite / M.A. Al-Ghouti, Y.S. Al-Degs, M.A. Khraisheh et al. - Текст: непосредственный. //Journal of environmental management. - 2009. - V. 90. - № 11. - P. 3520-3527.
155. **Badii, K.** Adsorption of Acid blue 25 dye on diatomite in aqueous solutions / K. Badii, F.D. Ardejani, M.A. Saberi et al. - Текст: непосредственный. //Indian Journal of Chemical Technology. - 2010. - V. 17. - P. 7-16.
156. **Khraisheh, M.A.M.** Effect of OH and silanol groups in the removal of dyes from aqueous solution using diatomite / M.A.M. Khraisheh, M.A. Al-Ghouti, S.J. Allen et al. - Текст: непосредственный. //Water Research. - 2005. - V. 39. - № 5. - P. 922-932.
157. **Ho, Y.S.** Kinetic models for the sorption of dye from aqueous solution by wood //Process Safety and Environmental Protection / Y.S. Ho, G. McKay. - Текст: непосредственный. - 1998. - V. 76. - № 2. - P. 183-191.
158. **Ho, Y.S.** A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents //Process safety and environmental protection. / Y.S. Ho, G. McKay. - Текст: непосредственный. - 1998. - V. 76. - № 4. - P. 332-340.
159. **Калюкова, Е.Н.** Очистка воды от ионов аммония с использованием природных сорбентов Е.Н. Калюкова, Н.Н. Иванская, Е.А. Корчагина. - Текст: непосредственный. //Международная молодежная научная школа «Экология крупных водоемов и их бассейнов» материалы научной школы, Кемерово, 28 мая - 1 июня 2012 г. / под общ. ред. В.П. Юстратова. - ФГБОУ ВПО «Кемеровский технологический институт пищевой промышленности»: Кемерово, 2012. - С. 243-250.
160. **Gao, B.** Studies on the surface modification of diatomite with polyethyleneimine and trapping effect of the modified diatomite for phenol / B. Gao, P. Jiang, F. An et al. - Текст: непосредственный. //Applied surface science. - 2005. - V. 250. - № 1-4. - P. 273-279.

161. **Морозкина, Е.В.** Структура и свойства опал-кристобалитов Свердловской области / Е.В. Морозкина. - Текст: непосредственный : автореф. дис. .. канд. хим. наук: 02.00.01. - Екатеринбург, 2005. - 28 с.
162. **Şan, O.** Purification of diatomite powder by acid leaching for use in fabrication of porous ceramics / O. Şan, R. Gören, C. Özgür. - Текст: непосредственный//International Journal of Mineral Processing. - 2009. - V. 93. - № 1. - P. 6-10.
163. **Скамницкая, Л.С.** Исследование свойств и разработка технологии обогащения озерных диатомитов Карелии / Л.С. Скамницкая, Т.П. Бубнова //Материалы научно-технической конференции «Научные основы химии и технологии переработки комплексного сырья и синтеза на его основе функциональных материалов», г. Апатиты, 08 - 11 апреля 2008 г. - Апатиты: Изд-во Кольского научного центра РАН. - 2008. - URL: <https://helion-ltd.ru/diatomaceous-earth-occurrences> (дата обращения: 20.12.19). - С. 1-5. - Текст: электронный.
164. **Hebmüller, F.** Einflussfaktoren auf die Kieselgurfiltration von Bier / F. Hebmüller. - Текст: непосредственный. Dissertation. Der Technischen Universität Bergakademie Freiberg, 2003. - 122 s.
165. **Патент № 2470346 США, МПК B01J20/14; B01J21/16; B01J27/16.** Calcined diatomaceous earth product. № US70931646A, заявл. 12.11.46. Оpubл. 17.05.49. / Frankenhoff C.A. - 7 с. - Текст: непосредственный.
166. **Hull, W.O.** Staff-industry collaborative report diatomaceous earth / W.Q. Hull, H. Keel, J. Kenney et al. - Текст: непосредственный. //Industrial & Engineering Chemistry. - 1953. - V. 45. - № 2. - P. 256-269.
167. **Патент № 1390647 Китай, МПК B02C18/00; C01B33/40.** Process for pulverizing and drying diatomite with high water content Заявка CN01121384A, заявл. 11.06.2001. Оpubл. 15.01.2003. /Yin Xingyi - 7 с. - Текст: непосредственный.
168. Diatomite Processing. U.S. Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, NC, November, 1995. - 5 p. - Текст: непосредственный.
169. **Шарафиев, Д.Р.** Способы модификации природных сорбентов для рафинации растительных масел / Д.Р. Шарафиев, Г.И. Касимова, А.И. Хацринов и др. - Текст: непосредственный. //Аллея науки. - 2017. - Т. 4. - № 15. - С. 158-167.
170. Diatomite - no skeletons in the cupboard // Industrial Minerals. - 1987. - № 236. - P. 22-39. - Текст: непосредственный.
171. Лабораторные исследования по обогащению диатомитов Ульяновской области: Отчет о НИР / ВНИИНЕРУД; Руководитель Г.Г. Морозов. - Текст: непосредственный. - Тольятти, 1992. - 75 с.

172. **Крашенинников, В.А.** Стратиграфия миоценовых отложений области Атлантического, Индийского и Тихого океанов по фораминиферам. Труды геологического института. Вып. 233 / В.А. Крашенинников. Под ред. А.В. Пейве, Д.М. Раузер-Черноусовой. - Текст: непосредственный. - М: Наука, 1973. - 228 с.
173. Производство удобрений из диатомитов стран СНГ. URL: <http://sapropex.ru/p196.htm> (дата обращения: 20.12.19). - 9 с. - Текст: электронный.
174. Radiolite® Diatomite Filter aids and Functional Additives. URL: <https://www.showa-chemical.co.jp/english/products/diatomite.html>. (дата обращения: 20.12.19) - 2 с. - Текст: электронный.
175. **Патент № 101397215А Китай, МПК C04B33/13, C04B38/00.** Diatomaceous micropore ceramic filter cartridge and preparation method thereof. № CN200810137884А, заявл. 23.06.2008. Оpubл. 01.04.2009. / Jianyao D. - 7 с. - Текст: непосредственный.
176. **Патент № 2628391 РФ, МПК B01D 39/06, B01J 20/28.** Гранулированный фильтрующий материал: № 2016135263, заявл. 30.08.2016. Оpubл. 16.08.2017. Бюл. № 23 / Косяков А.В., Благов А.В., Ровой В.В. и др. - 5 с. - Текст: непосредственный.
177. **Патент № 3013981 США, МПК B01J20/14.** Calcination of diatomaceous earth. № US69111957А, заявл. 21.10.57. Оpubл. 19.12.61. /Riede R. G. - 7 с. - Текст: непосредственный.
178. **Патент № 2013096578 США, МПК B0W 39/00.** Diatomaceous earth products, processes for preparing them, and methods of their use. № PCT/US20 12/070865, заявл. 20.12.2012. Оpubл. 27.06.2013. / Wang B. - 44 с. - Текст: непосредственный.
179. **Патент № 2141375 РФ, МПК B01J 20/10, B01J 20/16, B01J 20/30.** Способ получения адсорбента. № 98122487/12, заявл. 15.12.1998. Оpubл. 20. 11.1999. /Данилов А.А., Сериков В.В., Сентяков А.В. и др. - 4 с. - Текст: непосредственный.
180. **Патент № 2031705 РФ, МПК B01J 20/30, B01J 20/10.** Способ получения сорбента. № 93031530/26, заявл. 10.06.1993. Оpubл. 27.03.95. /Чеголя Т.Н., Гринев Д.А., Саблуков К.Ю. и др. - 6 с. - Текст: непосредственный.
181. **Патент № 2010126388 США, МПК C09D 5/00, C04B 14/04.** Calcined diatomite products with low cristobalite content. Заявка № US59586408, заявл. 17.04.2008. Оpubл. 27.05.2010. /Wo Wang. - 8 с. - Текст: непосредственный.
182. **Патент № 1021902С Китай, МПК C01B33/113; C01B33/26.** Purifying process of diatomaceous earth through flocculation and magneto separation by specific gravity. Заявка № CN90100257А, заявл. 12.01.90. Оpubл. 25.08.93. /Shi D., Zhang Z. - 10 с. - Текст: непосредственный.
183. **Патент № 1606281 США, МПК B01J20/14.** Method of preparation of diatomaceous earth. № US4387225А, заявл. 15.07.25. Оpubл. 09.11.26. /Williams R. C. - 3 с. - Текст: непосредственный.

184. **Патент № 4325844 США, МПК В01J20/14.** Method of preparing diatomite for rapid calcination. № US15156180A, заявл. 20.05.80. Оpubл.: 20.04.82. /Olmsted Jr. В.С. - 9 p. - Текст: непосредственный.
185. **Патент № 1401567 Китай, МПК C01B33/40.** Method for mud-removing magnetogravity separation and refining diatomite. № CN01127107A, заявл. 14.08.2001. Оpubл. 12.03.2003. / Shi X., Wang F., Yu D. - 8 с. - Текст: непосредственный.
186. **Патент № 822848 СССР, МПК C01B 39/26.** Способ получения фильтрующего порошка. № 2790367, заявл. 30.05.1979. Оpubл. 23.04.1981. /Тер-Оганесян Г.Ш., Бакунц В.В., Багдасарян Г.Г. и др. - 2 с. - Текст: непосредственный.
187. **Патент № 266034A1 ГДР, МПК В01J20/14; В01J20/30.** Verfahren Zum Dispersen, Strukturbewahrenden Korngroessensichernden Kalzinieren Von Kieselgur. Заявка DD30902987A, заявл. 16.11.87. Оpubл. 22.03.87. /Fischer W., Agotz D., Renger H. - 3 с. - Текст: непосредственный.
188. **Патент № 2586588 Франция, МПК В01J20/14; В28С1/00.** Process and plant for a preparation, retaining the structure and sparing the substances, of diatomaceous earth with a view to obtaining predeterminable quantities of fossil flour, especially of fine, medium and coarse quality and fillers for various fields of application. Заявка FR19860012181, заявл. 28.08.86. Оpubл. 06.03.87. /Anschutz D., Dulsen R., Fischer W. et al - 14 с. - Текст: непосредственный.
189. **Sun, Z.** A novel method for purification of low-grade diatomite powders in centrifugal fields /Z. Sun, X. Yang, G. Zhang et al. - Текст: непосредственный. //International Journal of Mineral Processing. - 2013. - V. 125. - P.18-26.
190. **Al-Qodah, Z.** Adsorption of methylene blue by acid and heat treated diatomaceous silica / Al- Z. Qodah, W.K. Lafi, Z. Al-Anbe et al. - Текст: непосредственный. // Desalination. - 2007. - V. 217. - № 1. - P. 212-224.
191. **Goren, R.** Effects of purification and heat treatment on pore structure and composition of diatomite / R. Goren, T. Baykara, M. Marsoglu. - Текст: непосредственный. //British ceramic transactions. - 2002. - V. 101. - № 4. - P. 177-180.
192. **Vasconcelos, P.V.** Permeability of diatomite layers processed by different colloidal techniques /P.V. Vasconcelos, J.A. Labrincha, J.M.F. Ferreira. - Текст: непосредственный. //Journal of the European Ceramic Society. - 2000. - V. 20. - № 2. - P. 201-207.
193. **Hadjar, H.** Elaboration and characterisation of new mesoporous materials from diatomite and charcoal / H. Hadjar, B. Hamdi, M.Jaber et al. - Текст: непосредственный. //Microporous and Mesoporous Materials. - 2008. - V. 107. - № 3. - P. 219-226.

194. **Zhang, X.** Sintering kinetics of porous ceramics from natural diatomite / X. Zhang, X. Liu, G. Meng. - Текст: непосредственный. // Journal of the American Ceramic Society. - 2005. - V. 88. - № 7. - P. 1826-1830.
195. **Vasconcelos, P.V.** Porosity development of diatomite layers processed by tape casting / Vasconcelos P.V., Labrincha J.A., Ferreira J.M.F. - Текст: непосредственный. // Ceramics international. - 1998. - V. 24. - № 6. - P. 447-454.
196. **Meisinger, A.C.** Diatomite / Meisinger A.C. - Текст: непосредственный. // Mineral Facts and Problems. U.S. Bureau of Mines Bulletin. - 1985. - № 675. - P. 249-254.
197. **Abdellaoui, I.** Impurities removal process for high-purity silica production from diatomite / I. Abdellaoui, M.M. Islam, T. Sakurai et al. - Текст: непосредственный // Hydrometallurgy. - 2018. - V. 179. - P. 207-214.
198. **Патент № 2164500 США, МПК C04B14/08.** Siliceous product and method of making the same. № US5218435A, заявл. 29.11.35. Оpubл. 04.07.39. / Cummins A.B., Miller L.B. - 2 p. - Текст: непосредственный.
199. **Патент № 2627606 ЕПВ, МПК A61K47/02; A61K47/46; C01B33/12.** Method for purifying diatomaceous earth suitable for pharmaceutical use. Заявка № EP20110827788, заявл. 12.10.2011. Оpubл. 21.08.2013. / Mikulasik E., Spaits T., Nagy K. et al. - 12 c. - Текст: непосредственный.
200. **Патент № 2599824 РФ, МПК B02C 19/00.** Способ измельчения диатомитовой породы. № 2015112321/13, заявл. 06.04.2015. Оpubл. 20.10.2016. Бюл. № 29. / Ларин Д.В. - 6 с. - Текст: непосредственный.
201. **Патент № 2372970 РФ, МПК B01D 39/06, B01J 20/14.** Способ получения особо чистых фильтрующих материалов из диатомитов. № 2008111299/15, заявл. 24.03.2008. Оpubл. 20.11.2009. Бюл. № 32. / Конюхова Т.П., Дистанов У.Г., Лыгина Т.З. и др. - 9 с. - Текст: непосредственный.
202. **Патент № 2237510 РФ, МПК B01D 39/06, B01J 20/14, B03B 1/00.** Способ получения диатомитовых фильтрующих материалов. № 2003120771/15, заявл. 07.07.2003. Оpubл. 10.10.2004. / Конюхова Т.П., Дистанов У.Г., Михайлова О.А. и др. - 6 с. - Текст: непосредственный.
203. **Патент № 2494814 РФ, МПК B03B 7/00, B01J 20/14.** Способ обогащения и активации диатомита. № 2011129144/03, заявл. 13.07.2011. Оpubл. 10.10.2013. Бюл. № 28. / Абрамов Ф.П., Валиев А.Р., Юмакулов Р.Э. - 7 с. - Текст: непосредственный.
204. **Патент № 102949979 Китая, МПК B01J20/14; B01J20/30.** Process for modifying diatomite. № CN201210457135A, заявл. 14.11.2012. Оpubл. 06.03.2013. / Lin L., Xu Y., Yu P. et al. - 6 с. - Текст: непосредственный.

205. **Патент № 103964515 Китая, МПК C02F1/00.** Preparation method of diatomite water quality purifying agent. № CN201310047342A, заявл. 02.02.2013. Оpubл. 06.08.2014. /Ma Y. - 6 с. - Текст: непосредственный.
206. **Патент № 931714 СССР, МПК C01B 33/26, B01J 20/14.** Способ получения адсорбента на основе диатомита. Заявка № 2018069, заявл. 23.04.74. Оpubл. 30.05.82. / Меликян С.А. - 3 с. - Текст: непосредственный.
207. **Патент № 316461 СССР, МПК B01D 39/02.** Способ получения диатомитового фильтровального порошка. № 1439845, заявл. 12.05.70. Оpubл. 07.10.71. / Лыков М.В., Крюков Г.В., Габескирия О.В. и др. - 2 с. - Текст: непосредственный.
208. **Патент № 234354 СССР, МПК B01D.** Способ получения фильтровального порошка из диатомита. Заявка № 1191308, заявл. 16.10.67. Оpubл. 10.01.69. / Астахов Е.С., Зеликин М.Б., Казначеева В.В. и др. - 2 с. - Текст: непосредственный.
209. **Карташев, А.К.** Получение фильтровальных порошков из диатомита и трепела отечественных месторождений/ А.К. Карташев. - Текст: непосредственный // Труды ВНИИСП - В. 12. - М., 1964. - С. 45-47.
210. **Скриплев, В.Е.** Фильтрующие порошки и их использование в сахарной промышленности / В.Е. Скриплев. - Текст: непосредственный. - М.: ЦИНТИПищепром, 1963. - 127 с.
211. **Сорока, А.С.** Фильтровальные порошки и их применение в сахарной промышленности / А.С. Сорока, В.Е. Скриплев. - Текст: непосредственный. - М.: ЦНИИТЭИПП, 1975. - 40 с.
212. **Патент № 83321 РФ, МПК F27B 7/34.** Установка для производства порошкообразного высушенного диатомита. № 2008141481/22, заявл. 20.10.2008. Оpubл. 27.05.2009. / Дубов В.А., Морозов М.А., Солодков Н.В. - 11 с. - Текст: непосредственный.
213. **Патент № 1784821A1 СССР, МПК F27B 7/34, C04B 38/08.** Способ производства диатомитового порошка и установка для его осуществления. № 4844649, заявл. 10.04.90. Оpubл. 30.12.92. / Тотибадзе Т.Г, Дарчиева Р.Л., Фарбер В.С. - 4 с. - Текст: непосредственный.
214. **Патент № 916482 СССР, МПК C04B 21/08.** Способ производства диатомитового порошка. Заявл. № 2637665, заявл. 04.07.78. Оpubл. 30.05.82. / Шарабидзе М.И. - 3 с. - Текст: непосредственный.
215. **Патент № 103263964 Китая, МПК B02C21/00; B02C23/00; B02C23/14; B02C23/16; B02C4/08; B02C4/30.** Diatomite crushing and drying apparatus and crushing and drying method. № CN201310157385A, заявл. 29.04.2013. Оpubл. 28.08.2013. / Huang D., Huang D. - 11 с. - Текст: непосредственный.

216. **Патент № 2010016792 США, МПК A61L2/04, B01J20/02.** Process for roasting diatomaceous earth ore to reduce organic content. № US43959507A, заявл. 24.08.2007. Оpubл. 01.07.2010. / Menear J., Nyamekye G. A., Smith C., Smith T. R. - 10 с. - Текст: непосредственный.
217. **Zhang, G.** Microstructural modification of diatomite by acid treatment, high-speed shear, and ultrasound/ G. Zhang, D. Cai, M. Wang et al. - Текст: непосредственный // *Microporous and Mesoporous Materials*. - 2013. - V. 165. - P.106-112.
218. **Патент № 885768 СССР, МПК F27B 15/00.** Циклонно-вихревая печь для термохимической переработки мелкоизмельченного минерального сырья. Заявл. № 2589422, заявл. 1978.03.07. Оpubл. 30.11.81. / Шарабидзе М.И., Дарчиева Л.Р. - 4 с. - Текст: непосредственный.
219. **Патент № 80930 РФ, МПК F27B 7/34.** Установка для производства фракционированного диатомита. № 2008134971/22, заявл. 26.08.2008. Оpubл.: 27.02.2009. / Никифоров Е.А., Дубов В.А., Князев А.С. и др. - 2 с. - Текст: непосредственный.
220. **Патент № 2455431 РФ, МПК E04B 1/78, C04B 14/08.** Технологическая линия производства гранулированного теплоизоляционного материала из диатомитового сырья. № 2010152062/13, заявл. 20.12.2010. Оpubл.: 10.07.2012. Бюл. № 19. / Никифоров Е.А., Нестерова С.А., Рябов Г.К. - 7 с. - Текст: непосредственный.
221. **Патент № 9433918 США, МПК B01D15/00, B01J20/14, B01J20/28, B01J20/3, B01D15/12, B01J2/16, C09C1/30.** Method of making diatomaceous earth granulate. № US201214234852A, заявл. 25.07.2012. Оpubл. 06.09.2016. / Riley A. - 20 с. - Текст: непосредственный.
222. Отчет о детальной разведке эксплуатируемого Инзенского месторождения диатомитов в Инзенском районе Ульяновской области, проведенной в 1972, 1977 гг. В 4 томах. Том 1. Текст отчета и таблицы к подсчету запасов /Мирошников И.П., Личман Т.И. - Ульяновск: Ульяновская геологическая партия, 1978. - 726 с. - Текст: непосредственный.
223. **Шишкин, А.С.** Сравнение методов фотоседиментации и лазерной дифракции при определении гранулометрического состава тонкодисперсных порошков / А.С. Шишкин, С.Ф. Шишкин, Т.В. Илюнина. - Текст: непосредственный // *Инновации в материаловедении и металлургии: материалы I междунар. интерактив. науч.-практ. конференции*. Екатеринбург: Изд. Урал. ун-та, 2012. Ч.1. - С. 194-197.
224. **Горбунов, Г.И.** Научные основы формирования структуры и свойств строительных материалов / Г.И. Горбунов, А.Д. Жуков. - Текст: непосредственный. - М.: Московский государственный строительный университет, Ай Пи Эр Медиа, ЭБС АСВ, 2016. - 555 с.
225. **Конончук, П.Ю.** Адаптация метода оптической счётной микроскопии для определения гранулометрического состава почв. / П.Ю Конончук. - Текст: непосредственный: дис... канд. с.-х. наук. СПб., 2009. - 197 с.

226. **Трофимов, В.Т.** К вопросу об определении гранулометрического состава грунтов с использованием лазерных анализаторов / В.Т. Трофимов, В.А. Королев, С.К. Николаева. - Текст: непосредственный // Инженерные изыскания. - 2014. - №5-6. - С. 29-35.
227. **Дятлова, Е.М.** Химическая технология керамики и огнеупоров. В 2 ч. Ч. 1 / Е.М. Дятлова, Ю.А. Климош. - Текст: непосредственный. - Минск: БГТУ, 2014. - 224 с.
228. UNI CEN/TS 15366. Winter and road service area maintenance equipment - solid absorbents intended for road usage. Brussels: European Committee For Standardization, 2009. - 22 p. - Текст: непосредственный.
229. ГОСТ 30036.2-93 Каолин обогащенный. Метод определения показателя адсорбции. - М.: Издательство стандартов, 1994. - 7 с. - Текст: непосредственный.
230. Коллоидная химия. Методические указания. /Сост.: В.Т. Письменко, Е.Н.Калюкова. - Ульяновск: УлГТУ, 2003. - 72 с. - Текст: непосредственный.
231. **Григорьев, П.Н.** Растворимое стекло. /П.Н. Григорьев, М.А. Матвеев. - Текст: непосредственный. - М.: Гос. Изд-во лит-ры по стройматериалам. - 1956. - 443 с.
232. ГОСТ 5480-59. Масла растительные и натуральные жирные кислоты. Метод определения мыла. - М.: ИПК Издательство стандартов, 2001. - 6 с. - Текст: непосредственный.
233. AOCS Official Method Cc 13d-55. Chlorophyll Pigments in Refined and Bleached Oils. 7th Edition. - 2017. - Текст: непосредственный.
234. BS 684-2.20. Methods of analysis of Fats and fatty oils - Part 2: Other methods - Section 2.20: Determination of carotene in vegetable oils. 76th Edition, February 18, 2020. - 8 p. - Текст: непосредственный.
235. ГОСТ Р 51761-2013 Пропанты алюмосиликатные. Технические условия (с Поправкой). - М.: Стандартинформ, 2014. - 28 с. - Текст: непосредственный.
236. **Fisher, R.A.** Statistical Tables for Biological, Agricultural and Medical Research / R.A. Fisher, Y. Frank. - Текст: непосредственный. 6th ed. Edinburgh: Oliver and Boyd, 1963. - 146 p.
237. **Дистанов, У.Г.** Кремнистые породы (диатомиты, опоки, трепелы) верхнего мела и палеогена Урало-Поволжья / Дистанов У.Г., Копейкин В.А., Кузнецова Т.А. и др. - Текст: непосредственный. // Тр. Казан. геол. ин-та. - 1969. - Вып. 23. - 331 с.
238. Россия в цифрах. 2021: Крат. стат. сб. / Отв. за вып. Н.С. Бугакова, Е.А. Селезнева, Т.А. Михайлова. Под ред. П.В. Малкова. - М.: Росстат-М., 2021. - 275 с. - URL: <https://rosstat.gov.ru/folder/210/document/12993> (дата обращения: 04.11.2021). - Текст: электронный.
239. **Скозобов, В.И.** Технологическое опробование Инзенского месторождения диатомита /участок комбината Оргэнерго/ Геологический отчет. / Скозобов В.И. - Текст: непосредственный. - Ленинград: ВСЕГЕИ, 1939. - 68 с.

240. **Moll, W.F.** Baseline studies of the clay minerals society source clays: Geological origin / Moll W.F. - Текст: непосредственный. //Clays and Clay Minerals. - 2001. - V. 49. - № 5. - P. 374-380.
241. **Зубков, Л.Б.** Космический металл. Всё о титане. / Л.Б. Зубков. - Текст: непосредственный. - М. Наука. 1987. - С. 40.
242. **Дистанов, У.Г.** Фанерозойские осадочные палеобассейны России: проблемы эволюции и минерализации неметаллов. / У.Г. Дистанов, Е.М. Аксенов, Н.Н. Ведерников. - Текст: непосредственный. - М.: Геоинформмарк, 2000. - 400 с.
243. **Харченко, М.А.** Корреляционный анализ. / М.А. Харченко - Текст: непосредственный: Учебное пособие для вузов. - Воронеж: ВГУ, 2008. - С.13.
244. **Айлер, Р.** Химия кремнезёма. Растворимость, полимеризация, коллоидные и поверхностные свойства, биохимия. Ч. 1 /Р. Айлер. - Текст: непосредственный : [пер. с англ.]. - М.: Мир, 1982. - 416 с.
245. **Личман, Т.И.** Отчет о поисковых и поисково-оценочных работах на диатомиты как адсорбенты и наполнители в Инзенском, Кузоватовском и Сенгилеевском районах Ульяновской области, выполненных Симбирской ГРЭ в 1991-93 г.г. /Т.И. Личман. - Текст: непосредственный : ГПП «Волгагеология», Симбирская ГРЭ: Ульяновск, 1993. - 418 с.
246. **Jones, J.B.** The nature of opal I. Nomenclature and constituent phases / J.B. Jones, E.R. Segnit. - Текст: непосредственный //Journal of the Geological Society of Australia. - 1971. - V.18. - P. 57-68.
247. **Ильичёва, О.М.** Интерпретация данных рентгенографического исследования опал-кристобалит-тридимитовой фазы /О.М. Ильичёва, Н.И. Наумкина, Т.З. Лыгина. - Текст: непосредственный. //Материалы Международного минералогического семинара «Минералогические перспективы». - Сыктывкар: Геопринт, 2011. - С. 51-52.
248. **Быков, В.Т.** Исследование структуры природных сорбентов. В кн. Методы исследования структуры высокодисперсных и пористых тел. Труды совещания 25-29 июня 1951 г. / В.Т. Быков. Под ред. М.М. Дубинина. - Текст: непосредственный. - М.: Изд-во АН СССР, 1953. - С. 133-143.
249. Рабочий проект разработки карьера диатомитов Инзенского месторождения, расположенного в Ульяновской области. Т. 2 Графические приложения. - Саратов: ООО «ГТМ Сервис», 2007. - Л. 2. - Текст: непосредственный.
250. **Дедков, А.П.** Экзогенное рельефообразование в Казанско-Ульяновском Поволжье. /Дедков, А.П. - Текст: непосредственный. - Казань: Изд-во Казан. ун-та, 1970. - 256 с.
251. **Kröger, N.** Species-specific polyamines from diatoms control silica morphology /Kröger N., Deutzmann R., Bergsdorf C. et al. - Текст: непосредственный. //PNAS. - 2000. - V.97. - P. 14133-14138.

252. **Sumper, M.A.** Phase separation model for the nanopatterning of diatom biosilica / M.A. Sumper - Текст: непосредственный // *Science*. - 2002. - V.295. - P. 2430-2433.
253. **Meldrum, F.C.** Controlling mineral morphologies and structures in biological and synthetic systems / F.C. Meldrum, H. Cölfen - Текст: непосредственный // *Chem. Rev.* - 2008. - V. 108. - P. 4332-4432.
254. **Crawford, S.A.** Nanostructure of the diatom frustule as revealed by atomic force and scanning electron microscopy / S.A. Crawford, M.J. Higgins, P. Mulvaney et al. - Текст: непосредственный // *Journal of Phycology*. - 2001. V.37. - I.4. - P. 543-554.
255. **Desikachary, T.V.** The chemical composition of the diatom frustule / T.V. Desikachary, N.E. Dweltz. - Текст: непосредственный // *Proceedings of the Indian Academy of Sciences, Section B*. 1961. - V.53. I.4. - P. 157-165.
256. **Shi, J.-Y.** Formation of asymmetrical structured silica controlled by a phase separation process and implication for biosilicification. / J.-Y. Shi, Q.-Z. Yao, X.-M. Li et al. URL: <http://www.plosone.org/article/Comments/info:doi/10.1371/journal.pone.0061164> (дата обращения: 20.05.15). - Текст: электронный.
257. **Saw, J.H.** Encapsulated in silica: genome, proteome and physiology of the thermophilic bacterium *Anoxybacillus flavithermus* / J.H. Saw, B.W. Mountain, L. Feng et al. URL: <http://genomebiology.com/2008/9/11/R161> (дата обращения: 20.05.15). - Текст: электронный.
258. **Bliznakov, G.** Physicochemical Properties of Some Bulgarian Kieselguhrs: II. Adsorption Properties of Some Bulgarian Kieselguhrs / G. Bliznakov, E. Gocheva. - Текст: непосредственный. - *Izv. Khim.* - 1978. - V. 11. - № 1. - P. 142-152.
259. **Robertson, R.H.S.** The Role of Thermal Analysis in Mineralogical Studies: Part I. / R.H.S. Robertson. - Текст: непосредственный. - *Mineral. Pol.*-1980. - V. 11. - № 1. - P. 3-18.
260. **Убаськина, Ю.А.** Разработка методов синтеза органических производных кремния на основе биогенного кремнезема / Ю.А. Убаськина. - Текст: непосредственный.: дис... канд. хим. наук - Ульяновск: УлГУ, 2003. - 136 с.
261. **Костов, И.** Минералогия / И. Костов. - Текст: непосредственный. - М.: Мир, 1971. - 584 с.
262. **Elzea, J.M.** TEM and X-ray diffraction evidence for cristobalite and tridymite stacking sequences in opal // *Clays and Clay Minerals* / J.M. Elzea, S.B. Rice. - Текст: непосредственный. - 1996. - V. 44. - P. 492-500.
263. **Elzea, J.M.** Distinguishing well-ordered opal-CT and opal-C from high-temperature cristobalite by X-ray diffraction / J.M. Elzea, I.E. Odom, W.J. Miles. - Текст: непосредственный. // *Analytica Chimica Acta*. - 1994. - V.286. - P. 107-116.
264. **Антошкина, Е.Г.** Электронно-микроскопические исследования огнеупорных глин, применяемых в литейном производстве / Е.Г. Антошкина, В.А. Смолко, Б.Ш. Дыскина. -

- Текст: непосредственный. //Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Metallurgy. - 2007. - №. 13. - С. 43-45.
265. **Грим, Р.Е.** Минералогия глин. /Р.Е. Грим - Текст: непосредственный. - М.: Издательство иностранной литературы, 1956. - 458 с.
266. **Осипов, В.И.** Микроструктура глинистых пород. / В.И. Осипов, В.Н. Соколов, Н.А. Румянцева. - Текст: непосредственный. - М.: Недра, 1989. - С. 42.
267. **Куковский, Е.Г.** Особенности строения и физико-химические свойства глинистых минералов. /Е.Г. Куковский. - Текст: непосредственный. - Киев.: Наукова думка, 1966. -132 с.
268. Порошковая металлургия и напыленные покрытия: учебник для вузов /В.Н. Анциферов, Г.В. Бобров, Л.К. Дружинин и др. - М.: Металлургия, 1987. - 792 с. - Текст: непосредственный.
269. **Хворова, И.В.** Микроструктуры кремнистых пород. /И.В. Хворова, А.Л. Дмитрик. - Текст: непосредственный. //Труды ГИН АН СССР. - Вып. 246. - М.: Наука, 1972. - 82 с.
270. Атлас текстур и структур осадочных горных пород. Часть 3. Кремнистые породы / Под ред. Жамойда А.И., Хабакова А.В. - М.: Недра, 1973. - 340 с. - Текст: непосредственный.
271. **Бурлин, Ю.К.** Литология нефтегазоносных толщ /Бурлин Ю.К., Конюхов А.И., Карнюшина Е.Е. - Текст: непосредственный : учеб. пособие для вузов. М.: Недра, 1991. - 286 с.
272. **Логвиненко, Н.В.** Петрография осадочных пород (с основами методики исследования) /Н.В. Логвиненко. - Текст: непосредственный. 3-е изд., перераб., и доп. - М.: Высшая школа, 1984. - 416 с.
273. **Соколова, Т.А.** Разрушение глинистых минералов в модельных опытах и в почвах: возможные механизмы, скорость, диагностика (анализ литературы) / Т.А. Соколова. - Текст: непосредственный. //Почвоведение. - 2013. - №. 2. - С. 201-201.
274. **Лыгин, В.И.** Модели «жесткой» и «мягкой» поверхности. Конструирование микроструктуры поверхности кремнеземов / В.И. Лыгин. - Текст: непосредственный. //Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). - 2002. - Т. 46. - №. 3. - С. 12-18.
275. **Лыгин В.И.** Квантово-химический расчёт моделей силоксановых структур поверхности дегидроксилированных кремнезёмов / В.И. Лыгин, А.Д. Серазетдинов, О.И. Чертихина. - Текст: непосредственный. // Ж. физ. хим. - 1989. - Т. 63. - № 11. - С. 2948-2954.
276. **Lygin, V.I.** The structure and properties of dehydroxylated silica surface: quantum-chemical studies / V.I. Lygin, O.I. Chertichina. - Текст: непосредственный. // Colloids and Surfaces - 1992. - V. 63. - № 12. - P. 93-95.
277. **Прянишников, В.П.** Система кремнезема. / В.П. Прянишников. - Текст: непосредственный. - Л.: Издательство литературы по строительству, 1971. - 241 с.

278. **Gibbs, G.V.** Molecules as models for bonding in silicates / G.V. Gibbs. - Текст: непосредственный. // *American Mineralogist*. - 1982. - V. 67. - № 5-6. - P. 421-450.
279. **Авгуль, Н.Н.** Адсорбция газов и паров на однородных поверхностях. / Н.Н. Авгуль, А.В. Киселев, Пошкус Д.П. - Текст: непосредственный. - М.: Химия, 1975. - 384 с.
280. **Киселев, А.В.** Инфракрасные спектры поверхностных соединений. А.В. Киселев, В.И. Лыгин. - Текст: непосредственный. - М.: Наука, 1972. - 459 с.
281. **Vansant, E.F.** Characterisation and Chemical Modification of the Silica Surface. / E.F. Vansant, P. Van Der Voort, K.C. Vrancken. - Текст: непосредственный. - Amsterdam: Elsevier, 1995. - 486 p.
282. **Теренин, А.Н.** В сб.: Поверхностные химические соединения и их роль в явлениях адсорбции. / А.Н. Теренин. - Текст: непосредственный. - М.: Изд-во МГУ, 1957. - С. 114.
283. **Zhuravlev, L.T.** Concentration of hydroxyl groups on the surface of amorphous silicas / L.T. Zhuravlev. - Текст: непосредственный. // *Langmuir*. - 1987. - V. 3. - № 3. - P. 316-318.
284. **Киселев, А.В.** К вопросу структуры гелей кремневой кислоты / А.В. Киселев. - Текст: непосредственный. // *Коллоидный журнал*. - 1936. - Т. 2. - № 1. - С. 17-25.
285. **Morrow, B.A.** Infrared studies of reactions on oxide surfaces. Part 1.-Boron trifluoride on silica / B.A. Morrow, A. Devi. - Текст: непосредственный. // *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*. - 1972. - V. 68. - P. 403-422.
286. **Morrow, B.A.** Infrared studies of reactions on oxide surfaces. IV. Structure of chemisorbed ammonia on silica // *The journal of physical chemistry*. / B.A. Morrow, I.A. Cody, L.S.M. Lee. - Текст: непосредственный. - 1975. - V. 79. - № 22. - P. 2405-2408.
287. **Morrow, B.A.** Infrared studies of reactions on oxide surfaces. 5. Lewis acid sites on dehydroxylated silica / B.A. Morrow, I.A. Cody. - Текст: непосредственный // *The Journal of Physical Chemistry*. - 1976. - V. 80. - № 18. - P. 1995-1998.
288. **Morrow, B.A.** Infrared studies of reactions on oxide surfaces. 6. Active sites on dehydroxylated silica for the chemisorption of ammonia and water / B.A. Morrow, I.A. Cody. - Текст: непосредственный // *The Journal of Physical Chemistry*. - 1976. - V. 80. - № 18. - P. 1998-2004.
289. **Morrow, B.A.** Infrared studies of reactions on oxide surfaces. 7. Mechanism of the adsorption of water and ammonia on dehydroxylated silica / B.A. Morrow, I.A. Cody, L.S.M. Lee. - Текст: непосредственный // *The Journal of Physical Chemistry*. - 1976. - V. 80. - № 25. - P. 2761-2767.
290. **Чукин, Г.Д.** Химия поверхности и строение дисперсного кремнезёма / Г.Д. Чукин. - Текст: непосредственный - М.: ООО «Принта», 2008. - 172 с.
291. **Young, G.J.** Interaction of water vapor with silica surfaces / G.J. Young. - Текст: непосредственный // *Journal of colloid science*. - 1958. - V. 13. - № 1. - P. 67-85.

292. **Hockey, J.A.** Surface hydration of silicas / J.A. Hockey, B.A. Pethica. - Текст: непосредственный //Transactions of the Faraday Society. - 1961. - V. 57. - P. 2247-2262.
293. **Kamatani, A.** Studies on the dissolution of diatomaceous silica as a function of heating A. Kamatani. - Текст: непосредственный //Journal of Oceanography. - 1974. - V. 30. - № 4. - P. 157-162.
294. **Бойков, Ю.И.** Исследование дегидроксилирования и спекания силикагелей методом ИКС/ Ю.И. Бойков, А.В. Волков, А.В. Киселев и др. - Текст: непосредственный // Коллоидный журнал. - 1976. - Т. 38. - № 2. - С.240-244.
295. **Folman, M.** Expansion-contraction effects in rigid adsorbents at low coverages / M. Folman, D. J. C. Yates. - Текст: непосредственный //Transactions of the Faraday Society. - 1958. - V. 54. - P. 429-440.
296. **Киселёв, А.В.** Исследование химических свойств дегидроксилированной и регидроксилированной поверхности кремнезёма методом инфракрасной спектроскопии /А.В. Киселёв, В.И. Лыгин, К.Л. Щепалин. - Текст: непосредственный //Ж. физ. хим. - 1986. - Т. 60. - № 7. - С. 1701-1706.
297. **Ярославский, Н.Г.** Применение инфракрасной спектрометрии для исследования структуры поверхности микропористого стекла /Н.Г. Ярославский. - Текст: непосредственный. В кн. Методы исследования структуры высокодисперсных и пористых тел. Труды совещания 25-29 июня 1951 г. /Под ред. М.М. Дубинина. - М.: Изд-во АН СССР, 1953. - С. 153-163.
298. **Киселев, В.Ф.** О границах между физической и химической адсорбцией. В кн. Основные проблемы теории физической адсорбции. Сб. трудов Первой всесоюзной конференции по теоретическим вопросам адсорбции / В.Ф. Киселев. - Текст: непосредственный. Под ред. М.М. Дубинина, В.В. Серпинского. - М.: Наука, 1970. - С. 93-101.
299. **Егоров, М.М.** Адсорбционные свойства алюмосиликатных катализаторов и их зависимость от состава / М.М. Егоров, Ю.А. Зарифьянц, В.Ф. Киселев и др. - Текст: непосредственный. //Докл. АН СССР. - 1958. - Т. 120 - № 2. - С. 326-329.
300. **Бондаренко, А.В.** О термической дегидратации кремнезема и некоторых свойствах его поверхности / А.В. Бондаренко, В.Ф. Киселев, К.Г. Красильников. - Текст: непосредственный. //Докл. АН СССР. - 1961. - Т.136. - № 5. - С.1133-1136.
301. **Ганиченко, Л.Г.** О свойствах поверхности высокодисперсного кварца / Л.Г. Ганиченко, М.М. Егоров, В.Ф. Киселев и др. - Текст: непосредственный. //Докл. АН СССР. - 1960. - Т.131. - № 3. - С.597-600.
302. **Киселев, В.Ф.** Поверхностные явления в полупроводниках и диэлектриках / В.Ф. Киселев. - Текст: непосредственный. - М. : Наука, 1970. - 400 с.

303. **Muster, T.H.** Water adsorption kinetics and contact angles of silica particles / T.H. Muster, C.A. Prestidge, R.A. Hayes. - Текст: непосредственный. // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. - 2001. - V. 176. - № 2-3. - P. 253-266.
304. **Snyder, L.R.** The surface structure of porous silicas / L.R. Snyder, J.W. Ward. - Текст: непосредственный. // *The Journal of Physical Chemistry*. - 1966. - V. 70. - № 12. - P. 3941-3952.
305. **Когановский, А.М.** Адсорбция растворенных веществ. / А.М. Когановский, Т.М. Левченко, В.А. Кириченко. - Текст: непосредственный. - Киев: Наук. думка, 1977. - 223 с.
306. **Комарова, Л.Ф.** Инженерные методы защиты окружающей среды. Техника защиты атмосферы и гидросферы от промышленных загрязнений. / Л.Ф. Комарова, Л.А. Кормина - Текст: непосредственный : учебное пособие. - Барнаул: Изд-во «Алтай», 2000. - 395 с.
307. Итоги науки и техники. Сер.: Строение молекул и химическая связь. Т.9: Кластерное приближение в квантовохимических исследованиях хемосорбции и поверхностных структур / Авт. тома Г.М. Жидомиров, И.Д. Михейкин - М.: ВИНТИ, 1984. - 161 с. - Текст: непосредственный.
308. **Wang, Z.Y.** Structural investigation of some important Chinese diatomites / Z.Y. Wang, L.P. Zhang, Y.X. Yang. - Текст: непосредственный. // *Glass Physics and Chemistry*. - 2009. - V. 35. - № 6. - P. 673-679.
309. Химическая энциклопедия: в 5 т. Т.4: Полимерные-Трипсин/ Редкол.: Зефиоров Н.С. (гл. ред.) и др. - М.: Большая Российская энцикл., 1995. - 639 с. - Текст: непосредственный.
310. **Komathy, S.R.** Effect of Thermal Treatment on Diatomite from China / S.R. Komathy, S.M. Kok, J.M.M.N. Megat, G. Masafumi et al. - Текст: непосредственный. // *FEIC International Journal of Engineering and Technology*. - 2017. - V. 14. - № 1. - P. 35-39.
311. **Ma, S.C.** Detection analysis of surface hydroxyl active sites and simulation calculation of the surface dissociation constants of aqueous diatomite suspensions / S.C. Ma, Z.G. Wang, J.L. Zhang et al. - Текст: непосредственный. // *Applied Surface Science*. - 2015. - V. 327. - P. 453-461.
312. **Meradi, H.** Characterization by thermal analysis of natural kieselguhr and sand for industrial application / H. Meradi, L. Bahloul, K. Boubendira et al. - Текст: непосредственный. // *Energy Procedia*. - 2015. - V. 74. - P. 1282-1288.
313. **Жданов, С.П.** Об явлении необратимого гистерезиса изотерм сорбции воды на пористом стекле / С.П. Жданов. - Текст: непосредственный. // *ДАН СССР*. - 1949. - Т. 68. - № 1. - С. 99-102.
314. **Агзамходжаев, А.А.** Регидроксилирование поверхности аморфных кремнеземов / А.А. Агзамходжаев, Л.Т. Журавлев, А.В. Киселев и др. - Текст: непосредственный. // *Коллоидный журнал*. - 1974. - Т. 36. - №6. - С. 1145-1148.

315. **Young, G.J.** Immersion calorimetry studies of the interaction of water with silica surfaces / G.J. Young, T.P. Bursh. - Текст: непосредственный. // *Journal of Colloid Science*. - 1960. - V. 15. - № 4. - P. 361-369.
316. **Соколова, Т.А.** Сорбционные свойства почв. Адсорбция. Катионный обмен / Т.А. Соколова, С.Я. Трофимов. - Текст: непосредственный. // Тула: Гриф и К. - 2009. - 174 с.
317. **Duc, M.** Sensitivity of the acid-base properties of clays to the methods of preparation and measurement: 1. Literature review M. Duc, F. Gaboriaud, F. Thomas. - Текст: непосредственный. // *Journal of colloid and interface science*. - 2005. - V. 289. - № 1. - P. 139-147.
318. **Bergaya, F.** General introduction: clays, clay minerals, and clay science / F. Bergaya, G. Lagaly. - Текст: непосредственный. In *Handbook of Clay Science*, V.1. - Oxford: Elsevier Science, 2006. - P. 1-18.
319. **Parks, G.A.** The isoelectric points of solid oxides, solid hydroxides, and aqueous hydroxo complex systems / G.A. Parks. - Текст: непосредственный. // *Chemical Reviews*. - 1965. - V. 65. - № 2. - P. 177-198.
320. **Lin, J.X.** Adsorption of dyes using magnesium hydroxide-modified diatomite / J.X. Lin, L. Wang. - Текст: непосредственный. // *Desalination and Water Treatment*. - 2009. - V. 8. - № 1-3. - P. 263-271.
321. **Li, G.** Enhanced adsorptive performance of tetracycline antibiotics on lanthanum modified diatomite / G. Li, Y. Feng, W. Zhu et al. - Текст: непосредственный. // *Korean Journal of Chemical Engineering*. - 2015. - V. 32. - № 10. - P. 2109-2115.
322. **Gupta, V.** Surface charge features of kaolinite particles and their interactions. / V. Gupta. - Текст: непосредственный. PhD dissertation. The University of Utah, 2011. - 227 с.
323. **Abramson, H.A.** Electrophoresis of proteins and the chemistry of cell surfaces / H.A. Abramson, L.S. Moyer, M.H. Gorin. - Текст: непосредственный. // *Electrophoresis of Proteins and the Chemistry of Cell Surfaces*. - 1942. - P. 1-307.
324. **Туторский, И.А.** Введение в коллоидную химию / И.А. Туторский. - Текст: непосредственный. Часть 4. Учебное пособие. - М., МИТХТ им. М. В. Ломоносова, 2004. - 60 с.
325. **Лисин, С.А.** Модифицирование биогенного кремнезема и пути его использования: / С.А. Лисин. - Текст: непосредственный.: автореф. дис. канд. хим. наук. - Казань, 2004. - С.7.
326. **Schindler, P.W.** Acid-base reactions of the TiO<sub>2</sub> (Anatase)-water interface and the point of zero charge of TiO<sub>2</sub> suspensions / P.W. Schindler, H. Gamsjäger. - Текст: непосредственный. // *Kolloid-Zeitschrift und Zeitschrift für Polymere*. - 1972. - V. 250. - № 7. - P. 759-763.

327. **Caliskan, N.** Adsorption of Zinc (II) on diatomite and manganese-oxide-modified diatomite: A kinetic and equilibrium study /N. Caliskan, A.R. Kul, S. Alkan, E.G. Sogut, I. Alacabey. - Текст: непосредственный. //Journal of hazardous materials. - 2011. - V. 193. - P.27-36.
328. **Šljivić, M.** Comparative study of Cu<sup>2+</sup> adsorption on a zeolite, a clay and a diatomite from Serbia. / M. Šljivić, I. Smičiklas, S. Pejanović, I. Plećaš. - Текст: непосредственный. //Applied Clay Science. - 2009. - V. 43. - № 1. - P. 33-40.
329. **Рязанов, М.А.** Кислотно-основные свойства поверхности оксидных материалов / М.А. Рязанов - Текст: непосредственный. //Известия Коми научного центра УРО РАН. - 2011. - № 2 (6). - С.25-29.
330. **Ларионов, М.И.** Исследование кислотно-основных и адсорбционных свойств веществ оксидной природы. / М.И. Ларионов - Текст: непосредственный.: дис...канд. хим. наук. - С.-Пб.: СПбГУ, 2016. - 162 с.
331. **Ngulube, T.** An update on synthetic dyes adsorption onto clay-based minerals: a state-of-art review. / T. Ngulube, J.R. Gumbo, V. Masindi et al. - Текст: непосредственный. //Journal of Environmental Management. - 2017. - V. 191. - P. 35-57.
332. **Tümsek, F.** Investigation of kinetics and isotherm models for the acid orange 95 adsorption from aqueous solution onto natural minerals/ F. Tümsek, O. Avci. - Текст: непосредственный. //Journal of Chemical & Engineering Data. - 2013. - V. 58. - № 3. - P. 551-559.
333. **Shirsath, S.R.** Removal of Brilliant Green from wastewater using conventional and ultrasonically prepared poly (acrylic acid) hydrogel loaded with kaolin clay: a comparative study /S.R. Shirsath, A.P. Patil, R. Patil et al. - Текст: непосредственный. //Ultrasonics Sonochemistry. - 2013. - V. 20. - № 3. - P. 914-923.
334. **Бадмаева, С.В.** Поверхностные электрические свойства монтмориллонита в водной среде /С.В. Бадмаева. - Текст: непосредственный. //Вестник Бурятского государственного университета. Химия. Физика. - 2014. - № 3. - С.29-31.
335. **Юрмазова, Т.А.** Адсорбция нефтепродуктов и неорганических ионов на минеральном сорбенте / Т.А. Юрмазова, Н.Б. Шахова, Ч.Т. Хоанг и др. - Текст: непосредственный. // Известия Томского политехнического университета. - Инжиниринг георесурсов. - 2018. - Т. 329. -№ 5. -С. 125-134.
336. **Yu, H.** A novel adsorbent obtained by inserting carbon nanotubes into cavities of diatomite and applications for organic dye elimination from contaminated water /H. Yu, B. A. Fugetsu. - Текст: непосредственный. // Journal of Hazardous Materials. -2010. -V. 177. -№ 1-3. -P. 138-145.
337. **Меркушина, К.В.** Изучение адсорбции алкилгуанидина на природных и синтетических сорбентах /К.В. Меркушина, А.И. Родионов, И.Н. Каменчук и др. - Текст: непосредственный. // Успехи в химии и химической технологии. -2008. -Т. 22. -№ 13 (93). -С.60-63.

338. **Мчедлов-Петросян, Н.О.** Флуоресцеиновые красители в растворах - хорошо изученные системы? Н.О. Мчедлов-Петросян. - Текст: непосредственный. // Вісник Харківського національного університету. - 2004. - № 626. -Хімія. - Вип. 11 (34). -С. 221-312.
339. **Chatterjee, S.** Adsorption of a model anionic dye, eosin Y, from aqueous solution by chitosan hydrobeads / S. Chatterjee, S. Chatterjee, B.P. Chatterjee et al. - Текст: непосредственный. //Journal of colloid and interface science. - 2005. - V. 288. - № 1. - P. 30-35.
340. **Ugbe, F.A.** The kinetics of eosin yellow removal from aqueous solution using pineaPle peels / F.A. Ugbe, V. A. Ikudayisi. - Текст: непосредственный. //Edorium Journal of Waste Management. - 2017. - V. 2. - P. 5-11.
341. Основы аналитической химии. Кн. 2 /Под ред. Ю.А. Золотова. - Текст: непосредственный. - М.: Высш. шк., 2004. - С. 49.
342. **Avena, M.J.** Proton adsorption and electrokinetics of an Argentinean montmorillonite. /Avena M.J., De Pauli C.P. - Текст: непосредственный. // Journal of Colloid and Interface Science. - 1998. - V. 202. - № 1. - P. 195-204.
343. **Sondi, I.** Electrokinetics of pure clay minerals revisited / I. Sondi, J. Bišćan, V. Pravdić. - Текст: непосредственный. // Journal of Colloid and Interface Science. - 1996. - V. 178. - № 2. - P. 514-522.
344. **Delgado, A.** On the zeta potential and surface charge density of montmorillonite in aqueous electrolyte solutions / A. Delgado, F. Gonzalez-Caballero, J. M. Bruque. - Текст: непосредственный. // Journal of colloid and interface science. - 1986. - V. 113. - № 1. - P. 203-211.
345. **Duran, J.D.G.** Rheological and electrokinetic properties of sodium montmorillonite suspensions: I. Rheological properties and interparticle energy of interaction / J.D.G. Durán, M.M. Ramos-Tejada, F.J. Arroyo et al. - Текст: непосредственный. // Journal of Colloid and Interface Science. - 2000. - V. 229. - № 1. - P. 107-117.
346. **Miller, S.E.** Characterization of the electrical double layer of montmorillonite / S.E. Miller, P.F. Low. - Текст: непосредственный. // Langmuir. - 1990. - V. 6. - № 3. - P. 572-578.
347. **Pashley, R.M.** Electromobility of mica particles dispersed in aqueous solutions /R.M. Pashley. - Текст: непосредственный. // Clays and Clay Minerals. - 1985. - V. 33. - № 3. - P. 193-199.
348. **Хохлова, Т.Д.** Адсорбция красителей на оксиде алюминия, модифицированном олеиновой кислотой /Т.Д. Хохлова. - Текст: непосредственный. // Вестник Московского университета. - Серия 2: Химия. - 2006. - Т.47. - № 5. - С. 337.
349. **Langmuir, I.** The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part I. Solids /I. Langmuir. - Текст: непосредственный. //Journal of the American chemical society. - 1916. - V. 38. - № 11. - P. 2221-2295.

350. **Адамсон, А.** Физическая химия поверхностей / А. Адамсон. - Текст: непосредственный. - М.: Мир, 1979. - 568 с.
351. **Зеленцов, В.И.** Применение адсорбционных моделей для описания равновесия в системе оксигидроксид алюминия-фтор/ В.И. Зеленцов, Т.Я. Дацко. - Текст: непосредственный. //Электронная обработка материалов. - 2012. - Т. 48. - № 6. - С. 65-73.
352. **Грей, Д.Р.** Состав и свойства буровых агентов (промывочных жидкостей) / Д.Р. Грей, Г.С.Г. Дарли. Пер. с англ. - Текст: непосредственный. - М.: Недра, 1985. - 511 с.
353. Физическая химия. Спектрохимия. Лабораторный практикум, ч. II. - Текст: непосредственный.: учебно-методич. пособие / Сост.: А.В. Гребенник. - Текст: непосредственный. - М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2020. - 24 с.
354. **Thomas, S.M.** Crystal violet: a direct-acting frameshift mutagen whose mutagenicity is enhanced by mammalian metabolism / S.M. Thomas, D.G. MacPhee. - Текст: непосредственный. //Mutation Research Letters. - 1984. - V. 140. - № 4. - С. 165-167.
355. **Au, W.** Further study of the genetic toxicity of gentian violet / W.Au, M.A. Butler, S.E. Bloom, T.S. Matney. - Текст: непосредственный //Mutation Research/Genetic Toxicology. - 1979. - V. 66. - № 2. - P. 103-112.
356. **Adams, E.** The color and ionization of crystal violet / E.Q. Adams, L. Rosenstein. - Текст: непосредственный. //Journal of the American Chemical Society. - 1914. - V. 36. - № 7. - P. 1452-1473.
357. **Felix, L.D.** Kinetic study of the discoloration of crystal violet dye in sodium hydroxide medium / L.D. Felix. - Текст: непосредственный. //Journal of Chemistry and Applied Chemical Engineering. - 2018. - V. 2. - № 1. - P. 1000115.
358. **Пахненко, Е. П.** Осадки сточных вод и другие нетрадиционные органические удобрения. / Е.П. Пахненко. - Текст: непосредственный. учебное пособие. - М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2007. - С. 88-92.
359. **Иванцова, Н.А.** Каталитическое окисление красителя метиленового синего кислородом воздуха в присутствии железной стружки и пероксида водорода / Н.А. Иванцова, А.А. Матвеева, Н.А. Тимашева. - Текст: непосредственный. //Экологическая химия. - 2012. - Т. 21. - № 2. - С. 81-85.
360. **Шутов, Д.А.** Деструкция органических красителей в водных растворах под действием низкотемпературной плазменной струи / Д.А. Шутов, П.В. Богданов, П.Л. Плескунов. - Текст: непосредственный. //Химия высоких энергий. - 2016. - Т.50. - № 1. - С.81-81.
361. **Litster, J.D.** The Science and Engineering of Granulation Processes / J.D. Litster, B. Ennis. - Текст: непосредственный. - Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 2004. - 249 p.

362. **Патент № 168903 РФ, МПК В01D 39/06.** Установка для получения гранулированного фильтрующего материала из диатомита: № 2016135260, заявл. 30.08.2016. Оpubл. 27.02.2017. Бюл. № 6 / Косяков А.В., Благов А.В., Кулигин С.В. и др. - 5 с. - Текст: непосредственный.
363. **Патент № 173572 РФ, МПК В01D 39/00.** Фильтрующий и/или сорбирующий материал: № 2017102956, заявл. 30.01.2017. Оpubл. 31.08.2017. Бюл. № 25 / Косяков А.В., Благов А.В., Кулигин С.В. и др. - 4 с. - Текст: непосредственный.
364. **Классен, П.В.** Гранулирование / П.В. Классен, И.Г. Гришаев, И.П. Шомин. - Текст: непосредственный. - М.: Химия, 1991. - 240 с.
365. **Классен, П.В.** Основы техники гранулирования / Классен П.В., Гришаев И.Г. - Текст: непосредственный. - М.: Химия, 1982. - 272 с.
366. **Ennis, В.Ж.** Theory of granulation: An engineering perspective / В.Ж. Ennis. - Текст: непосредственный. - In book: Handbook of pharmaceutical granulation technology. Ch.2. - London: Taylor & Francis Group, Boca Raton, 2005. - P.6-64.
367. **Al Hassn, A.Z.** Multi-Stage Granulation in a High Shear Mixer / A.Z. Al Hassn. - Текст: непосредственный. Dissertation. - University of Sheffield, 2018. - 223 p.
368. **Nold, P.** Granules Production – Easy and Cost-effective / P. Nold, R. Löbe, M. Müller // Refractories Manual 2003. URL: [http://www.eirichusa.com/images/downloads/downloads-page/Technical%20Docs\\_White%20Papers/Granules%20Production%20-%20Easy%20and%20Cost%20Effective.pdf](http://www.eirichusa.com/images/downloads/downloads-page/Technical%20Docs_White%20Papers/Granules%20Production%20-%20Easy%20and%20Cost%20Effective.pdf). (дата обращения: 21.02.2023). - 12 с. - Текст: электронный.
369. **Меламуд, Н.Л.** Кислотно-активированные отбельные земли / Н.Л. Меламуд. - Текст: непосредственный. // Масла и жиры. - 2010. - №3-4. - С.12-13.
370. ТР ТС 029/2012 Технический регламент Таможенного союза «Требования безопасности пищевых добавок, ароматизаторов и технологических вспомогательных средств» (с изменениями на 18 сентября 2014 года). Технический регламент Таможенного союза от 20.07.2012 N ТР ТС 029/2012. Принявший орган: Комиссия Таможенного союза. Утвержден: решением Совета ЕЭК от 20.07.2012 N 58. - Официальный сайт Комиссии таможенного союза [www.tsouz.ru](http://www.tsouz.ru), 20.07.2012. - Текст: непосредственный.
371. **Rhodes, C.N.** Structural characterisation and optimisation of acid-treated montmorillonite and high-porosity silica supports for ZnCl<sub>2</sub> alkylation catalysts / C.N. Rhodes, D.R. Brown. - Текст: непосредственный. // Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions. - 1992. - V. 88. - № 15. - P. 2269-2274.
372. **Бельчинская, Л.И.** Адсорбционно-структурные, ионообменные и каталитические характеристики природного и модифицированного сорбента Сокирницкого месторождения

- /Л.И. Бельчинская, О.Ю. Стрельникова, Н.А. Ходосова и др. - Текст: непосредственный. //Хімія, фізика та технологія поверхні. - 2013. - № 4. - С. 420-426.
373. **Srasra, E.** Surface properties of an activated bentonite-decolorisation of rape-seed oils / E. Srasra, F. Bergaya, H. Van Damme et al. - Текст: непосредственный. //Applied Clay Science. - 1989. - V. 4. - № 5-6. - P. 411-421.
374. **Christidis, G.E.** Decolorization of vegetable oils: a study of the mechanism of adsorption of  $\beta$ -carotene by an acid-activated bentonite from Cyprus / G.E. Christidis, S. Kosiari. - Текст: непосредственный. //Clays and Clay Minerals. - 2003. - V. 51. - № 3. - P. 327-333.
375. **Hymore, F.K.** Effects of some additives on the performance of acid-activated clays in the bleaching of palm oil / F.K. Hymore. - Текст: непосредственный. //Applied clay science. - 1996. - V. 10. - № 5. - P. 379-385.
376. **Mrad, I.** Optimisation of the preparation of an Al-pillared clay: thermal stability and surface acidity / I. Mrad, A. Ghorbel, D. Tichit et al. - Текст: непосредственный. //Applied Clay Science. - 1997. - V. 12. - № 4. - P. 349-364.
377. **Benito, I.** Thermogravimetric analysis for acidity determination in pillared clays / I. Benito, C. Blanco, M. Martínez et al. - Текст: непосредственный. //Journal of thermal analysis and calorimetry. - 1999. - V. 55. - № 2. - P. 461-466.
378. **Бондаренко, А.В.** Регулирование состава поверхностного слоя монтмориллонита кислотной активацией / А.В. Бондаренко, Ю.Я. Филоненко, Л.И. Бельчинская и др. - Текст: непосредственный. //Журнал физической химии. - 2005. - V. 79. - № 7. - P. 1280-1284.
379. **Бельчинская, Л.И.** Изучение структурных и адсорбционных характеристик при активации и модификации природных силикатов / Л.И. Бельчинская, К.А. Козлов, А.В. Бондаренко и др. - Текст: непосредственный. //Сорбционные и хроматографические процессы. - 2007. - Т. 7. - № 4. - С. 571-576.
380. **Komadel, P.** Alteration of smectites by treatments with hydrochloric acid and sodium carbonate solutions / P. Komadel, D. Schmidt, J. Madejová et al. - Текст: непосредственный. //Applied Clay Science. - 1990. - V.5. - № 2. - P. 113-122.
381. **Christidis, G.E.** Acid activation and bleaching capacity of bentonites from the islands of Milos and Chios, Aegean, Greece / G.E. Christidis, P.W. Scott, A.C. Dunham. - Текст: непосредственный. //Applied Clay Science. - 1997. - V. 12. - № 4. - P. 329-347.
382. **Бельчинская, Л.И.** Регулирование сорбционных процессов на природных нанопористых алюмосиликатах. 1. Кислотная и основная модификация / Л.И. Бельчинская, Н.А. Ходосова, О.Ю. Стрельникова и др. - Текст: непосредственный. //Физикохимия поверхности и защита материалов. - 2015. - Т. 51. - № 5. - С. 487-487.

383. **Мдивнишвили, О.М.** Кристаллохимические основы регулирования свойств природных сорбентов / О.М. Мдивнишвили. - Текст: непосредственный. - Тбилиси: Кавказский институт минерального сырья им А.А. Твалчрелидзе, 1983. - 268 с.
384. **Челищев, Н.Ф.** Ионообменные свойства минералов / Н.Ф. Челищев. - Текст: непосредственный. - М.: Наука, 1973. - 204 с.
385. **Наседкин, В.В.** Кристаллохимические исследования нескольких образцов палыгорскита различного генезиса / В.В. Наседкин, Н.М. Боева, И.А. Гарбузова и др. - Текст: непосредственный. // Кристаллография. - 2009. - Т. 54. - № 5. - С. 930-947.
386. **Новикова, Л.А.** Влияние кислотной обработки на поверхностные свойства глинистых минералов / Л.А. Новикова, Л.И. Бельчинская, Ф. Ресснер. - Текст: непосредственный. // Сорбционные и хроматографические процессы. - 2005. - Т. 5. - № 6. - С. 798-805.
387. **Инжинова, Е.Б.** Каталитический крекинг парафина на модифицированном суперкислотой природном цеолите / Е.Б. Инжинова. - Текст: непосредственный. - Алматы: КазНИТУ им. К.И. Сатпаева, 2019. - 28 с.
388. **Матюшенко, Н.Н.** Адсорбционная рафинация растительных масел / Н.Н. Матюшенко. - Текст: непосредственный. // Сборник научных трудов Всероссийского научно-исследовательского института овцеводства и козоводства. - 2016. - Т. 1. - № 9. - С. 123-126.
389. **Котова, Е.М.** Разработка эффективных приемов адсорбционной рафинации растительных масел. / Котова Е.М. - Текст: непосредственный.: автореф. дис. ... канд. техн. наук. - Москва, 2008. - 25 с.
390. **Chapman, D.M.** Benefits and limitations of a novel chlorophyll adsorbent / D.M. Chapman. - Текст: непосредственный. // Journal of the American Oil Chemists' Society. - 1994. - V. 71. - № 4. - P. 397-400.
391. **Карякин, А.В.** Состояние воды в органических и неорганических соединениях (по инфракрасным спектрам поглощения) / А.В. Карякин, Г.А. Кривенцова. - Текст: непосредственный. - М.: Наука, 1973. - 176 с.
392. **Gunstone, F.D.** Lipids in foods: chemistry, biochemistry and technology / F.D. Gunstone, F.A. Norris. - Текст: непосредственный. - Elsevier, 2013. - 170 p.
393. **Dimić, E.** Kontrola kvaliteta u tehnologiji jestivih ulja / E. Dimić, J. Turkulov. - Текст: непосредственный. - Univerzitet u Novom Sadu, Tehnološki fakultet, Novi Sad, 2000. - pp. 17-32.
394. **Нагорнов, С.А.** Техника и технологии производства и переработки растительных масел. / С.А. Нагорнов, Д.С. Дворецкий, С.В. Романцова и др. - Текст: непосредственный.: учебное пособие. - Тамбов: Изд-во ГОУ ВПО ТГТУ, 2010. - С. 34.
395. **Эмануэль, Н.М.** Торможение процессов окисления жиров. / Эмануэль Н.М., Лясковская Ю.Н. - Текст: непосредственный. - М.: Пищепромиздат, 1961. - С. 98.

396. **Millqvist-Fureby, A.** Mesoporous solid carrier particles in controlled delivery and release. / A. Millqvist-Fureby, A. Larsson, M. Järn et al. - Текст: непосредственный. In book: Microencapsulation in the Food Industry. Chapter 25. - Academic Press, 2014. - P.299-319.
397. **Serratos, I.N.** Fluorescence optimization of chlorophyll covalently bonded to mesoporous silica synthesized by the sol-gel method / I.N. Serratos, F. Rojas-González, R. Sosa-Fonseca et al. - Текст: непосредственный. //Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. - 2013. - V. 272. - P.28-40.
398. **Чухно, А.С.** Сорбция ионов  $H^+$  и  $OH^-$  на хлорофилле, влияние рН на устойчивость водных дисперсий хлорофилла / А.С. Чухно, И.Б. Дмитриева, Д.С. Силаева и др. - Текст: непосредственный. //Бутлеровские сообщения. - 2013. - Т. 34. - № 5. - С. 124-130.
399. **Humphrey, A.M.** Chlorophyll / A.M. Humphrey. - Текст: непосредственный. //Food Chemistry. - 1980. - Vol. 5. - № 1. - P.57-67.
400. **Ahn, Y.** Functional mesoporous silica with controlled pore size for selective adsorption of free fatty acid and chlorophyll / Y. Ahn, S.Y. Kwak. - Текст: непосредственный. //Microporous and Mesoporous Materials. - 2020. - Т. 306. - С. 110410.
401. **Хит, О.** Фотосинтез: физиологические аспекты / О.Хит - Текст: непосредственный. - М.: Мир, 1972. - С. 18-21.
402. **Семушин, В.В.** Кислотно-основные свойства поверхности гидрогелей оксигидроксида алюминия / В.В. Семушин, С.И. Печенюк, И.В. Архипов. - Текст: непосредственный // Известия Челябинского научного центра УрО РАН. - 2006. - № 4. - С. 1-5.
403. **Волкова, А.В.** Электрокинетические свойства нанодисперсий оксида алюминия в растворах NaCl / А.В. Волкова, Л.Э. Ермакова, Е.В. Голикова и др. - Текст: непосредственный. // Коллоидный журнал. - 2013. - Т.75. - №1. - С.54-64.
404. **Inanc, A.L.** Chlorophyll: structural properties, health benefits and its occurrence in virgin olive oils / A.L. Inanc. - Текст: непосредственный //Akademik Gıda. - 2011. - № 9. - P.26-32.
405. **Мелентьева, Г.А.** Фармацевтическая химия / Г.А. Мелентьева, Л.А. Антонова. - Текст: непосредственный. - М.: Медицина, 1985. - 479 с.
406. **Финкельштейн, Е.И.** Современные методы анализа каротиноидов (обзор) / Е.И. Финкельштейн. - Текст: непосредственный. //Химико-фармацевтический журнал. - 2016. - Т. 50. - № 2. - С.29-40.
407. **Isaksen, M.** Reversed-phase thin-layer chromatography of carotenoids / M. Isaksen, G.W. Francis. - Текст: непосредственный //Journal of Chromatography A. - 1986. - V. 355. - P.358-362.
408. **Арутюнян, Н.С.** Фосфолипиды растительных масел: Состав, структура, свойства, получение и применение / Арутюнян Н.С., Корнена Е.П. - Текст: непосредственный. - М.: Агропромиздат, 1986. - 256 с.

409. **Chain, E.** The isoelectric points of lecithin and sphingomyelin / E. Chain, I. Kemp. - Текст: непосредственный // *Biochemical Journal*. - 1934. - Vol. 28. - № 6. - P.2052-2055.
410. **Зуев, Э.И.** К вопросу о целесообразности отбеливания соевой мисцеллы перед дистилляцией / Э.И. Зуев, В.В. Ключкин. - Текст: непосредственный // *Труды ВНИИЖ*. - 1970. - Вып. 27. - С.108-116.
411. Использование синтетических сорбентов для выведения из хлопкового масла сопутствующих веществ / А.А. Шмидт, А.И. Аскинази, И.И. Губман и др. - Текст: непосредственный. // *Масложировая промышленность*. - 1977. - № 97. - С. 21-23.
412. **Ключкин, В.В.** Поглощение пигментов и фосфолипидов в зависимости от температуры адсорбционной рафинации соевой мисцеллы / В.В. Ключкин, А.Н. Уманская. - Текст: непосредственный. // *Масложировая промышленность*. - 1973. - № 8. - С.13-15.
413. Подбор и исследование природных сорбентов для процесса адсорбционной рафинации хлопкового масла / А.А. Шмидт, И.И. Губман, А.И. Аскинази и др. - Текст: непосредственный. // *Масложировая промышленность*. - 1975. - № 1. - С.13-16.
414. **Уманская, А.Н.** Изучение кинетики процесса адсорбции пигментов соевого масла / А.Н. Уманская, В.В. Ключкин. - Текст: непосредственный. // *Труды ВНИИЖ*. - 1972. - Вып. 29. - С.101-103.
415. **Шведов, И.В.** Сорбционная очистка хлопкового масла в мисцелле. / И.В. Шведов, Р.В. Казарян, Ву Тхи Дао. - Текст: непосредственный. // *Масложировая промышленность*. - 1983. - № 11. - С.16-18.
416. **Kaufmann, H.P.** Neuzeitlich Technologie der Fette und Fettproducte. XXXIII. Die Trocknung der Bohstoffe. / H.P. Kaufmann. - Текст: непосредственный. - *Fette, Seifen. Anstr.* - 1957. - Hf.1. - Bd.1. - S.47-52.
417. **Lachamp, M.** Sur la decoloration des huiles par les agents' physiques d'adsorption. IV Influence des phosphatides / M. Lachamp, M. Naudet. - Текст: непосредственный. - *Ver. Franc. Corps. Gras*. - 1963. - V.10. - № 6. - P.341-346.
418. **Lezajic, J.** Uticaj fosfatide na process rafinacije ulja / J. Lezajic, J. Mezei, N. Dordevic. - Текст: непосредственный. - *Bilten Bilja i Masti*. - 1973. - № 1. - S. 3-5.
419. ГОСТ 2184-2013. Кислота серная техническая. Технические условия (с поправками). - М.: Стандартинформ, 2014. - 37 с. - Текст: непосредственный.
420. Руководство по охране окружающей среды, здоровья и труда для производства продуктов переработки масел / Международная финансовая корпорация, Группа Всемирного банка. - 23 с. URL: <https://clck.ru/Hu9rW> (дата обращения: 02.09.19). - Текст: электронный.

421. **О'Брайен, Р.** Жиры и масла: производство, состав и свойства, применение / Р. О'Брайен; [пер. В.Д. Широкова и др.]. - Текст: непосредственный. - Пер. с англ. 2-го изд. - Санкт-Петербург: Профессия, 2007. - 751 с.
422. **Патент № 2345129 РФ, МПК С11В 3/00.** Способ ингибирования термоокислительных процессов в отработанной отбелочной глине: № 2007125625/13, заявл. 27.06.2007. Оpubл. 27.01.2009 / Почерников В.И., Мачигин В.С., Дронилова Т.В., Лисицын А.Н. - 6 с. - Текст: непосредственный.
423. **Патент № 2004045905 США, МПК В01D15/00, В01D17/02, В01J20/12, В01J20/22, С02F1/28, С02F1/40, С02F1/68, С09К3/32, E02B15/04.** Reuse of used cooking oil adsorbents: № US 33299003, заявл. 25.09.2003. Оpubл. 11.03.2004 / Churchman G.J., Anderson J.S. - 9 p. - Текст: непосредственный.
424. Положение о технологических регламентах производства продукции на предприятиях химического комплекса. Утвержден: Минэкономики России от 06.05.2000. - 26 с. - Текст: непосредственный.
425. Крупные нормы водопотребления и водоотведения для различных отраслей промышленности / Совет экон. взаимопомощи, Всесоюз. науч.-исслед. ин-т Госстроя СССР; зав. ред. И.В. Соболева; ред. Г.А. Лебедева, С.И. Погудина, Н.А. Хаустова; мл. ред. А. А. Минаева. - Текст: непосредственный. 2-е изд., перераб. - М.: Стройиздат, 1982. - 528 с.
426. **Annagiev, M.K.** Study of phenol and carbon dioxide adsorption by the sorbents based on montmorillonite and diatomite / M.K. Annagiev, R.S. Safarov, S.S. Vairamova et al. - Текст: непосредственный. //Russian Journal of General Chemistry. - 2010. - V. 80. - № 6. - P. 1053-1055.
427. Модифицированные кремнеземы в сорбции, катализе и хроматографии / Под ред. Г.В. Лисичкина. - Текст: непосредственный. - М.: Химия, 1986. - С. 24.
428. **Арипов, Э.А.** Природные минеральные сорбенты, их активирование и модифицирование. / Э.А. Арипов - Текст: непосредственный. - Ташкент: ФАН, 1970. - 252 с.
429. Об утверждении перечня наркотических средств, психотропных веществ и их прекурсоров, подлежащих контролю в Российской Федерации (с изменениями на 13 марта 2020 года). Постановление Правительства РФ //Российская газета. - № 134. - 17.07.98. - 71 с. - Текст: непосредственный.
430. **Саркезьян, В.А.** Исследование влияния химической модификации диатомита на его сорбционные свойства методом тонкослойной хроматографии / В.А. Саркезьян, М.Е. Зурначян, Д.С. Гайбакян. - Текст: непосредственный. //Армянский химический журнал. - 1993. - Т. 46. - № 3-4. - С. 144-152.

431. **Reza, A.P.S.** The effect of acid and thermal treatment on a natural diatomite / A.P.S. Reza, A.M. Hasan, J.J. Ahmad et al. - Текст: непосредственный. //Chemistry Journal. - 2015. - V. 1. - № 4. - P.144-150.
432. **Siddiqui, M.K.H.** Bleaching Earths. / M.K.H. Siddiqui. - Текст: непосредственный. - London, New York, Toronto, Sydney, Paris, Braunschweig: Pergamon Press, 1968. - 86 p.
433. **Tsai, W.T.** Silica adsorbent prepared from spent diatomaceous earth and its application to removal of dye from aqueous solution / W.T. Tsai, K.J. Hsien, J.M. Yang - Текст: непосредственный. //Journal of colloid and interface science. - 2004. - V. 275. - № 2. - P. 428-433.
434. **Gulturk, E.** Thermal and acid treatment of diatom frustules / E. Gulturk, M. Guden. - Текст: непосредственный. //Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering. - 2011. - V. 46. - № 2. - P. 196-203.
435. **Mahmoud, S.** Effect of acid activation on the de-tert-butylation activity of some Jordanian clays /S. Mahmoud, S. Saleh. - Текст: непосредственный. //Clays and Clay Minerals. - 1999. - V. 47. - № 4. - P. 481-486.
436. Экспериментальные исследования по разложению минералов органическими кислотами: [Сборник статей] /АН СССР. Ин-т геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии; [Отв. ред. д-р геол.-минерал. наук Д.Г. Сапожников. - Текст: непосредственный.]. - М.: Наука, 1968. -177 с.
437. Справочник сернокислотчика /Под ред. К.М. Малина. - Текст: непосредственный. Изд. 2-е дополн. и перераб. -М: Химия, 1971. - С. 131.
438. **Корчагина, Е.В.** Подходы к удалению стойких органических красителей из водных растворов / Е.В. Корчагина, М.Ю. Пискунова, А.В. Рыженкова, А.В. Нистратов. - Текст: непосредственный. //Успехи в химии и химической технологии. - 2020. - Т. 34. - № 11. - С. 59-61.
439. **Bello, O.S.** Fly ash: an alternative to powdered activated carbon for the removal of eosin dye from aqueous solutions / O.S. Bello, O.A. Olusegun, V.O. Njoku. - Текст: непосредственный. //Bulletin of the Chemical Society of Ethiopia. - 2013. - V. 27. - № 2. - pp. 191-204.
440. **Дабижа, О.Н.** Наполненные поливиниловым спиртом аниониты как сорбенты красителей / О.Н. Дабижа, Т.С. Номоконова. - Текст: непосредственный. // «Кулагинские чтения: техника и технологии производственных процессов»: сборник трудов XVIII Международной научно-практической конференции (Чита, 28–30 ноября 2018 г.). - Чита: Забайкальский государственный университет, 2018. - С. 172-176.
441. **Игнатенко, С.И.** Обоснование эффективности использования природного фильтрующего материала ОДМ-2Ф в водоподготовке /С.И. Игнатенко, С.А. Бреус, А.Ю. Скрыбин и др. - Текст: непосредственный. //Инженерный вестник Дона. - 2016. - Т. 42. - № 3 - С. 60.

442. Исследования сорбционно-фильтровальных свойств материала ОДМ-2Ф и эффективности его применения в схемах контактного фильтрования на многослойной загрузке с целью повышения технологической надежности и производительности очистных сооружений донских водопроводов: Отчет о НИР/ЮРГТУ (НПИ); Руководитель С.Н. Линевиц - Новочеркасск, 2000. - 100 с. - Текст: непосредственный.
443. **Лозовой, В.Н.** Исследование сорбционной емкости нового фильтрующего материала ОДМ-2Ф в статических и динамических условиях / В.Н. Лозовой, А.П. Васильченко, Е.Н. Штанько и др. - Текст: непосредственный. // Современные проблемы мелиорации земель, пути и методы их решения. - 2003. - С. 150-160.
444. **Balaska, A.** Study of the modification of the diatomite surface by chemical activation for a practical application / A. Balaska, H. Meradi, A. Hamouda et al. - Текст: непосредственный. // Conférence Internationale sur le Soudage, le CND et l'Industrie des Métaux, IC-WNDT-MI'10-Oran. -2010. - P.1-11.
445. Executive summary // «Diatomit» SP CJSC. URL: [http://www.diatomite.am/production\\_en.php](http://www.diatomite.am/production_en.php). (дата обращения: 20.12.19). - 2 с. -Текст: электронный.
446. **Fischer, W.** Die Kieselgur-wichtigstes Filterhilfsmittel der Anschwemmfiltration / Fischer W., Dülsen R., Schnick T. - Текст: непосредственный // Brauwelt. - 1997. - V. 137. - P.544-548.
447. **Петтиджон, Ф.Дж.** Осадочные породы / Ф.Дж. Петтиджон. Пер. с англ. - Текст: непосредственный. - М., Недра, 1981. 751. - Пер. изд.: США, 1975. - 747 с.
448. **Taylor, J.M.** Pore-space reduction in sandstones / J.M. Taylor. - Текст: непосредственный. // AAPG bulletin. - 1950. - V. 34. - № 4. - P.701-716.
449. **Гусев, А.М.** Методика помола исходных материалов / А.М. Гусев, В.А. Трусов. - Текст: непосредственный // Труды Международного симпозиума «Надежность и качество»: междунар. симпозиум «Надежность и качество» (Пенза, 23 мая - 2 июня 2011 г.). - Пенза: Изд-во ПГУ. - 2011. - Т.2. - С.134-136.
450. **Nenadović, S.** Influence of diatomite microstructure on its adsorption capacity for Pb (II) / S.Nenadović, M. Nenadović, R. Kovačević et al. - Текст: непосредственный. // Science of Sintering. - 2009. - V. 41. - № 3. - P. 309-317.
451. Планетарная мономельница Pulverisette 6 classic line / Группа компаний «Гранат». -сайт. - Режим доступа: [http://granat-e.ru/pulverisette\\_6\\_fritsch.html](http://granat-e.ru/pulverisette_6_fritsch.html), свободный. - Загл. с экрана.
452. **Abdellaoui, M.** The physics of mechanical alloying in a planetary ball mill: mathematical treatment / M. Abdellaoui, Gaffet E. - Текст: непосредственный. // Acta metallurgica et materialia. - 1995. - V. 43. - № 3. - P.1087-1098.
453. **Эстеркин, Р.И.** Промышленные парогенерирующие установки / Эстеркин Р.И. - Текст: непосредственный. - Л.: Энергия. Ленингр. отделение, 1980. - 400 с.

454. **Скобеев, И.К.** Фильтрующие материалы /И.К. Скобеев. - Текст: непосредственный. - М.: Недра, 1978. - 200 с.
455. **Патент № РФ 2643963, МПК В01J 20/16, В01J 20/30.** Способ получения природного сорбента для очистки воды в системе хозяйственно-питьевого водоснабжения: № 2016111977, заявл. 20.07.2016. Оpubл. 06.02.2018 / Малькова В.Н. - 7 с. - Текст: непосредственный.
456. **Патент № РФ 2630554, МПК В01D 39/06, В01J 20/14.** Способ получения гранулированного фильтрующего материала. № 2016135259, заявл. 30.08.2016. Оpubл. 11.09.2017. Бюл. № 26. / Косяков А.В., Благоев А.В., Кулигин С.В., Ишков А.Д., Сальников Е.П., Ровой В.В. – 7 с. - Текст: непосредственный.
457. **Патент № РФ 176291, МПК В01D 39/06, В01J 20/28.** Гранулированный фильтрующий и/или сорбирующий материал. № 2017113413, 18.04.2017. Оpubл. 16.01.2018. Бюл. № 2. / Косяков А.В., Благоев А.В., Кулигин С.В., Ишков А.Д., Сальников Е.П., Ровой В.В. – 6 с. - Текст: непосредственный.
458. **Интенсивный смеситель Айрих.** URL: <https://www.eirich.ru> > Eirich\_Bilder > MI1913\_0\_ru (дата обращения: 09.06.2022). -Текст: электронный.

## Таблицы интерпретации ИК-спектров (литературные и экспериментальные данные)

Таблица А.1 – Положение максимумов полос поглощения колебаний в ИК-спектрах минералов и их интерпретация с указанием на источник данных

Положение полосы, см <sup>-1</sup>	Интерпретация	Источник данных
~ 200	Колебания адсорбированных молекул воды относительно кремнезема	[33]
465(6), 532	Деформационные колебания Si-O внутри тетраэдров SiO <sub>4</sub>	[33, 359, 450]
531	Октаэдрически координированный алюминий	[73]
610 сл.	Симметричные валентные колебания Si-O-Al	[74]
714, 786	Вибрация SiO-H	[160]
790 сред.	Симметричные валентные колебания Si-O-Al	[74]
794-800	Деформационные колебания Si-O в кольцевых структурах SiO <sub>4</sub>	[33]
800	Скелетное растяжение Si-O-Si	[451, 452]
800-820	Ассиметричные колебания в кольцевых структурах валентных Si-O	[33]
888-908	Ассиметричные колебания в напряжённых силоксановых мостиках	[33]
870	Терминальные гидроксильные группы (деформационные колебания)	[295]
875, 1480	Деформационные колебания CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> (кальцит)	[73]
910	Растяжение Si-O-Si	[160]
940	Валентные колебания OH <sup>-</sup> , труднодоступные гидроксилы	[295]
950	Ассиметричные колебания в концевых силанольных группах	[33]
950	Либрационные колебания р молекул воды	[295]
950 (плечо)	Растягивающие вибрации Si-O поверхностных Si-OH групп	[451]
1048	Деформационные колебания Si-O кварца	[73]
1080 шир.	Симметричные валентные колебания Si-O-Al	[74]
1080	Скелетное растяжение Si-O	[451]
1026, 1088	Растяжение Si-O-Si	[160]
1093, 1175	Симметричные и ассиметричные колебания внутри тетраэдров SiO <sub>4</sub>	[33]
1100	Деформация SiO <sub>2</sub>	[297]
1150	Деформация изломов SiO <sub>2</sub>	[298]
1462, 1651, 1740, 1870, 1970	Составные и обертоновые колебания Si-O	[33]
1513	Колебания Al-O	[312]
1620	Изгибная вибрация Si-O-Si	[160]
1625	Мономолекулярная адсорбция воды в порах SiO <sub>2</sub>	[295]
1627, 1630, 1640	Деформационные колебания воды	[295, 312]
1640	Акцепторные примеси (атомы акцепторных примесей способны принимать извне один или несколько электронов, превращаясь в отрицательный ион [55])	[295]
1645	Деформационные колебания воды в стадии капиллярной конденсации	[295]
1631, 3394	Колебания OH <sup>-</sup> воды	[73]
1834, 1871	Колебания Si-O	[312]
2938	Органические примеси	[312]
3000 сл., шир.	Ассиметричные колебания OH <sup>-</sup>	[74]

Продолжение таблицы А.1

Положение полосы, см <sup>-1</sup>	Интерпретация	Источник данных
3350-3450	Валентные колебания воды	[295]
3400-3500	Поверхность покрыта слабо адсорбированной водой в порах и водой, связанной с поверхностными гидроксильными водородными связями	[67, 160, 312]
3450-3680	Вицинальные гидроксильные группы	[278]
3520 (±200)	Вицинальные гидроксильные группы, связанные сильными водородными связями	[160]
1620, 3460-3480	Молекулы воды, адсорбированные на поверхности в мономолекулярной или димерной форме	[295]
3520-3560	Адсорбция воды	[295]
3530	Гидроксильные группы, атом которых участвует в образовании водородных связей с кислородом Si-OH Связанные OH-группы микропор	[295]
3550	Гидроксильные группы воды, связанные с водой, адсорбированной на поверхности кремнезема, водородной связью	[295]
3660 (±5)	Внутренние силанольные группы	[160]
3540, 3630, 3650, 3675	Вицинальные гидроксильные группы в микропорах	[312]
3665	Вода, адсорбированная на более активных центрах II рода	[295, 454, 455]
3680	Вода, связанная координационно с поверхностными атомами кремния	[295]
3680	Гидроксильные группы в микропорах кремнезема	[295]
3614, 3690	Терминальные гидроксилы	[160]
3622, 3661, 3694	Колебательная мода OH каолинита	[67]
3515-3720	Вицинальные гидроксильные группы (после хемосорбции воды)	[278]
3715	Слабосвязанные OH-группы, связанные с соседними гидроксильными группами через атом кислорода	[295]
3715 (±5)	Вицинальные, слабые	[160]
3741	Колебания вновь образующихся гидроксильных групп (после регидроксилирования)	[278]
3745 (±10)	Терминальные и вицинальные гидроксильные группы Терминальные и гемаинальные гидроксильные группы Вицинальные гидроксильные группы	[67, 160, 453]
3749, 3750	Терминальные гидроксильные группы	[278, 295]

Таблица А.2 – Положение максимумов полос поглощения колебаний в ИК-спектрах нативного и термообработанного диатомита и их интерпретация с указанием на источник данных

Положение полосы, см <sup>-1</sup>	Интерпретация	Источник данных
<b>Нативный диатомит</b>		
Макс.796 (0,02118 ед.)	Вибрация SiO-H	[160]
	Симметричные валентные колебания Si-O-Al	[74]
	Деформационные колебания Si-O в кольцевых структурах SiO <sub>4</sub>	[33]
	Скелетное растяжение Si-O-Si	[451, 452]

Продолжение таблицы А.2

	Ассиметричные колебания в кольцевых структурах валентных Si-O	[33]
Макс. 1065 (0,10631 ед.)	Деформационные колебания Si-O кварца	[73]
Плато 1620-1641, с макс. 1637; диапазон интенсивности поглощения: 0,00220 – (0,00238 ед.)	Изгибная вибрация Si-O-Si	[160]
	Мономолекулярная адсорбция воды в порах SiO <sub>2</sub>	[295]
	Деформационные колебания воды	[295, 312]
	Акцепторные примеси	[295]
	Молекулы воды, адсорбированные на поверхности в мономолекулярной или димерной форме	[295]
Плато 3103-3661, с макс. 3629; диапазон интенсивности поглощения: (0,00101 - 0,00188 ед.)	Поверхность покрыта слабо адсорбированной водой в порах и водой, связанной с поверхностными гидроксильными водородными связями	[67, 160, 295, 312]
	Видиальные гидроксильные группы, связанные сильными водородными связями	[160, 278,]
	Видиальные гидроксильные группы в микропорах	[295]
	Внутренние силанольные группы	[160, 312]
	Колебательная мода OH <sup>-</sup> каолинита	[67]
	Видиальные гидроксильные группы (после хемосорбции воды)	[278]
<b>Диатомит, термообработанный при 100°C</b>		
729-841 Макс. 796 (0,02244 ед.)	Симметричные валентные колебания Si-O-Al	[74]
	Деформационные колебания Si-O в кольцевых структурах SiO <sub>4</sub>	[33]
	Скелетное растяжение Si-O-Si	[451, 452]
	Ассиметричные колебания в кольцевых структурах валентных Si-O	[33]
1051-1070 Макс. 1059 (0,11409 ед.)	Деформационные колебания Si-O кварца	[73]
1618-1643, Макс. 1630 (0,00245 ед.)	Деформационные колебания воды	[295, 312]
Макс. 2939 (0,00328 ед.)	Органические примеси	[312]
3000 сл., шир. Макс. 3007 (0,00230 ед.) 2951 (0,00326 ед.)	Ассиметричные колебания OH <sup>-</sup>	[74]
3350-3450 Макс. 3372 (0,00177 ед.), 3360 (0,00180 ед.), 3350 (0,00178 ед.)	Валентные колебания воды	[295]
3400-3500 Макс. 3423 (0,00187 ед.), 3408 (0,00180 ед.), 3398 (0,00185 ед.)	Поверхность покрыта слабо адсорбированной водой в порах и водой, связанной с поверхностными гидроксильными водородными связями	[67, 160, 312]
3450-3680 Макс. 3485 (0,00166 ед.), 3472 (0,00167 ед.)	Видиальные гидроксильные группы	[278]

Продолжение таблицы А.2

Положение полосы, см <sup>-1</sup>	Интерпретация	Источник данных
3515-3720 3520 (±200) 3520-3560 Макс. 3516 (0,00157 ед.)	Вицинальные гидроксильные группы (после хемосорбции воды) Вицинальные гидроксильные группы, связанные сильными водородными связями Адсорбция воды	[278] [160] [295]
Макс. 3529 (0,00149 ед.)	Гидроксильные группы, атом которых участвует в образовании водородных связей с кислородом Si-OH Связанные OH-группы микропор	[295]
Макс. 3540 (0,00150 ед.), 3622 (0,00187 ед.), 3653 (0,00178 ед.), 3676 (0,00129 ед.)	Вицинальные гидроксильные группы в микропорах	[312]
Макс. 3610 (0,00164 ед.), 3695 (0,00144 ед.)	Терминальные гидроксилы	[160]
Макс. 3680 (0,00157 ед.)	Вода, связанная координационно с поверхностными атомами кремния Гидроксильные группы в микропорах кремнезема	[295] [295]
Плато 3688-3715 с макс. 3695 (0,00144 ед.)	Слабосвязанные OH-группы, связанные с соседними гидроксильными группами через атом кислорода Вицинальные, слабые	[295] [160]
<b>Диатомит, термообработанный при 200°C</b>		
800	Скелетное растяжение Si-O-Si	[451, 452]
795-802 Макс.800 (0,01719 ед.)	Деформационные колебания Si-O в кольцевых структурах SiO <sub>4</sub>	[33]
Макс. 1068 (0,08160 ед.)	Симметричные валентные колебания Si-O-Al Скелетное растяжение Si-O Растяжение Si-O-Si	[74] [451] [160]
Плато 1630-1637 Макс. 1632 (0,00213 ед.)	Деформационные колебания воды	[295, 312]
Макс. 1871 (0,00116 ед.), 1838 (0,00106 ед.)	Колебания Si-O	[312]
Плато 2939-2943 Макс. 2941 (0,00038 ед.)	Органические примеси	[312]
3350-3450 Макс. 3355 (0,00152 ед.), 3382 (0,00153 ед.)	Валентные колебания воды	[295]
3400-3500 Макс. 3503 (0,00139 ед.), 3493 (0,00131 ед.), 3483 (0,00136 ед.), 3466 (0,00152 ед.), 3429 (0,00151 ед.), 3408 (0,00153 ед.)	Поверхность покрыта слабо адсорбированной водой в порах и водой, связанной с поверхностными гидроксильными водородными связями	[67, 160, 312]

Продолжение таблицы А.2

Положение полосы, см <sup>-1</sup>	Интерпретация	Источник данных
3450-3680 Макс. 3466 (0,00152 ед.), 3493 (0,00131 ед.), 3483 (0,00136 ед.), 3516 (0,00132 ед.), 3529 (0,00130 ед.), 3570 (0,00132 ед.), 3580 (0,00136 ед.)	Вицинальные гидроксильные группы	[278]
Макс. 3549 (0,00145 ед.)	Гидроксильные группы воды, связанные с водой, адсорбированной на поверхности кремнезема, водородной связью	[295]
Макс. 3610 (0,00148 ед.) Макс. 3691 (00,00070 ед.)	Терминальные гидроксилы	[160]
Макс. 3622 (0,00130 ед.), 3691 (0,00070 ед.), 3651 (0,00113 ед.)	Колебательная мода OH <sup>-</sup> каолинита	[67]
Плато 3632-3637 Макс. 3636 (0,00150 ед.)	Вицинальные гидроксильные группы в микропорах	[312]
<b>Диатомит, термообработанный при 300°C</b>		
798 (0,02192 ед.)	Деформационные колебания Si-O в кольцевых структурах SiO <sub>4</sub>	[33]
1065 (0,10941 ед.)	Деформационные колебания Si-O	[73]
Макс. 1512 (0,00171 ед.)	Колебания Al-O	[312]
1458-1460 1459 (0,00196 ед.), 1654 (0,00213 ед.) 1734-1736 Макс. 1735 (0,00153 ед.), 1873-1877 (0,00141 ед.), 1967-1976	Составные и обертоновые колебания Si-O	[33]
Макс. 1627 (0,00242 ед.), 1637 (0,00236 ед.)	Деформационные колебания воды	[295, 312]
1637-1639 Макс. 1637 (0,00236 ед.)	Акцепторные примеси	[295]
1873-1877, 1838-1840 Макс. 1839 (0,00139 ед.)	Колебания Si-O	[312]
2941-2943	Органические примеси	[312]
3408-3508 Макс. 3425 (0,00169 ед.)	Поверхность покрыта слабо адсорбированной водой в порах и водой, связанной с поверхностными гидроксиллами водородными связями	[67, 160, 312]
3394-3396, Макс. 3394 (0,00162 ед.), Макс. 1631 (0,00234 ед.)	Колебания OH <sup>-</sup> воды	[73]

Продолжение таблицы А.2

Положение полосы, см <sup>-1</sup>	Интерпретация	Источник данных
3555-3556 Макс. 3556 (0,00150 ед.)	Гидроксильные группы воды, связанные с водой, адсорбированной на поверхности кремнезема, водородной связью	[295]
3526-3539, Макс. 3529 (0,00159 ед.), 3630 (0,00192 ед.), 3651 (0,00149 ед.), 3676-3678 Макс. 3678 (0,00096 ед.)	Вицинальные гидроксильные группы в микропорах  Гидроксильные группы, атом которых участвует в образовании водородных связей с кислородом Si-OH  Связанные OH-группы микропор	[312]  [295]
3620-3622 Макс. 3622 (0,00199 ед.) 3661 (0,00129 ед.) 3691-3695 Макс. 3693 (0,00092 ед.)	Колебательная мода OH каолинита	[67]
<b>Диатомит, термообработанный при 400°C</b>		
800-802 (0,01950 ед.) Макс. 1063 (0,09430 ед.)	Скелетное растяжение Si-O-Si  Деформационные колебания Si-O	[451, 452] [73]
1628 (0,00255 ед.), 1630 (0,00257 ед.), 1639 (0,00249 ед.) Макс. 1639 (0,00249 ед.)	Деформационные колебания воды	[295, 312]
1630-1632 Макс. 1630 (0,00257 ед.), 3394-3400	Колебания OH <sup>-</sup> воды	[73]
1832 (0,00161 ед.) 1873-1875 Макс. (0,00164 ед.)	Колебания Si-O	[312]
2939 (0,00138 ед.)	Органические примеси	[312]
3003-3005 (0,00127 ед.)	Ассиметричные колебания OH <sup>-</sup>	[74]
3346-3348 (0,00172 ед.)	Валентные колебания воды	[295]
3524 (0,00156 ед.)	Вицинальные гидроксильные группы, связанные сильными водородными связями	[160]
3529-3533 Макс. 3531 (0,00160 ед.)	Гидроксильные группы, атом которых участвует в образовании водородных связей с кислородом Si-OH  Связанные OH-группы микропор	[295]
3555 (0,00154 ед.)	Гидроксильные группы воды, связанные с водой, адсорбированной на поверхности кремнезема, водородной связью	[295]
Макс. 3547 (0,00154 ед.), 3632 (0,00175 ед.), 3651 (0,00163 ед.), 3676 (0,00136 ед.)	Вицинальные гидроксильные группы в микропорах	[312]
3676-3678 (0,00136 ед.)	Вода, связанная координационно с поверхностными атомами кремния  Гидроксильные группы в микропорах кремнезема	[295] [295]

Продолжение таблицы А.2

Положение полосы, см <sup>-1</sup>	Интерпретация	Источник данных
Макс. 3622 (0,00179 ед.), 3651 (0,00163 ед.), 3691 (0,00118 ед.)	Колебательная мода ОН каолинита	[67]
3713 (0,00095 ед.)	Слабосвязанные ОН-группы, связанные с соседними гидроксильными группами через атом кислорода	[295]
3722 (0,00086 ед.)	Вицинальные, слабые	[160]
3734-3736 3736 (0,00079 ед.)	Колебания вновь образующихся гидроксильных групп (после регидроксилирования)	[278]
Макс. 3753 (0,00086 ед.)	Терминальные и вицинальные гидроксильные группы Терминальные и геминальные гидроксильные группы Вицинальные гидроксильные группы	[67, 160, 453]
<b>Диатомит, термообработанный при 500°С</b>		
798 (0,01947 ед.)	Симметричные валентные колебания Si-O-Al Деформационные колебания Si-O в кольцевых структурах SiO <sub>4</sub> Скелетное растяжение Si-O-Si	[74] [33] [451, 452]
1061 (0,09474 ед.)	Деформационные колебания Si-O	[73]
1620 (0,00219 ед.), 3475 (0,00158 ед.)	Молекулы воды, адсорбированные на поверхности в мономолекулярной или димерной форме	[295]
1630 (0,00232 ед.), 1640 (0,00224 ед.), 1628 (0,00229 ед.)	Деформационные колебания воды	[295, 312]
1637 (0,00227 ед.)	Акцепторные примеси	[295]
1630 (0,00232 ед.), 3394 (0,00151 ед.)	Колебания ОН воды	[73]
3448 (0,00158 ед.), 3414 (0,00158 ед.), 3373 (0,00158 ед.), 3362-3364, 3350 (0,00151 ед.)	Валентные колебания воды	[295]
3533-3535 (0,00148 ед.)	Гидроксильные группы, атом которых участвует в образовании водородных связей с кислородом Si-OH Связанные ОН-группы микропор Адсорбция воды	[295] [295]
3659 (0,00130 ед.)	Внутренние силанольные группы	[160]
3678-3680 Макс. 3678 (0,00099 ед.)	Вода, связанная координационно с поверхностными атомами кремния Гидроксильные группы в микропорах кремнезема	[295] [295]

Продолжение таблицы А.2

Положение полосы, см <sup>-1</sup>	Интерпретация	Источник данных
3610-3614, макс. 3612 (0,00142 ед.), 3691 (0,00094 ед.)	Терминальные гидроксилы	[160]
3622 (0,00132 ед.), 3661 (0,00123 ед.), 3693 (0,00092 ед.)	Колебательная мода ОН каолинита	[67]
Макс. 3715 (0,00082 ед.)	Слабосвязанные ОН-группы, связанные с соседними гидроксильными группами через атом кислорода  Вицинальные, слабые	[295]  [160]
3736-3738	Терминальные и вицинальные гидроксильные группы Терминальные и геминальные гидроксильные группы Вицинальные гидроксильные группы	[67, 160, 453]
<b>Диатомит, термообработанный при 600°C</b>		
800 (0,01650 ед.)	Скелетное растяжение Si-O-Si	[451, 452]
1063 (0,08152 ед.)	Деформационные колебания Si-O	[73]
1620-1628, Макс.1630 (0,00126 ед.), 1637-1639 Макс. 1637 (0,00127 ед.)	Деформационные колебания воды Изгибная вибрация Si-O-Si  Мономолекулярная адсорбция воды в порах SiO <sub>2</sub>	[295, 312] [160]  [295]
3350-3450	Валентные колебания воды	[295]
3522-3524	Вицинальные гидроксильные группы, связанные сильными водородными связями	[160]
3531-3533 Макс. 3531 (0,00057 ед.)	Гидроксильные группы, атом которых участвует в образовании водородных связей с кислородом Si-OH, связанные ОН-группы микропор	[295]
3545-3549 Макс. 3547 (0,00053 ед.)	Гидроксильные группы воды, связанные с водой, адсорбированной на поверхности кремнезема, водородной связью	[295]
3651-3653 Макс. 3651 (0,00037 ед.)	Вицинальные гидроксильные группы в микропорах	[312]
Макс. 3678 (0,00022 ед.)	Вода, связанная координационно с поверхностными атомами кремния  Гидроксильные группы в микропорах кремнезема	[295]  [295]
Макс. 3614 (0,00040 ед.) Макс. 3691 (0,00014 ед.)	Терминальные гидроксилы	[160]
3736-3738, Макс.3736 (0,00022 ед.)	Колебания вновь образующихся гидроксильных групп (после регидроксилирования)	[278]
3751-3753 Макс. 3753 (0,00014 ед.)	Терминальные и вицинальные гидроксильные группы Терминальные и геминальные гидроксильные группы Вицинальные гидроксильные группы	[67, 160, 453]

Продолжение таблицы А.2

Положение полосы, см <sup>-1</sup>	Интерпретация	Источник данных
<b>Диатомит, термообработанный при 700°C</b>		
798 (0,01187 ед.)	Деформационные колебания Si-O в кольцевых структурах SiO <sub>4</sub>	[33]
1065-1066, Макс. 1065 (0,05725 ед.)	Деформационные колебания Si-O	[33]
1626-1628, макс. 1626 (0,00099 ед.), 1637-1641, макс. 1639 (0,00095 ед.)	Деформационные колебания воды	[295, 312]
1637-1641, Макс. 1639 (0,00095 ед.)	Акцепторные примеси	[295]
3350-3450, Макс. 3377 (0,00054 ед.)	Валентные колебания воды	[295]
3526-3529	Гидроксильные группы, атом которых участвует в образовании водородных связей с кислородом Si-OH, связанные OH-группы микропор	[295]
3555-3556 3555 (0,00045 ед.)	Гидроксильные группы воды, связанные с водой, адсорбированной на поверхности кремнезема, водородной связью	[295]
3660 (±5)	Внутренние силанольные группы	[160]
3630 (0,00040 ед.), 3650 (0,00028 ед.), 3678 (0,00022 ед.), 3537 (0,00041 ед.)	Вицинальные гидроксильные группы в микропорах	[312]
3678-3680	Вода, связанная координационно с поверхностными атомами кремния	[295]
	Гидроксильные группы в микропорах кремнезема	[295]
3614 (0,00023 ед.), 3690 (0,00010 ед.)	Терминальные гидроксилы	[160]
3616-3622, Макс. 3618 (0,00031 ед.), 3651-3661, Макс. 3651 (0,00028 ед.), 3691-3693	Колебательная мода OH каолинита	[67]
3713-3715 Макс. 3713 (0,00018 ед.)	Слабосвязанные OH-группы, связанные с соседними гидроксильными группами через атом кислорода	[295]
	Вицинальные, слабые	[160]
3736 (0,00034 ед.)	Колебания вновь образующихся гидроксильных групп (после регидроксилирования)	[278]
Макс. 3753 (0,00013 ед.) 3747 (0,00015 ед.)	Терминальные и вицинальные гидроксильные группы Терминальные и геминальные гидроксильные группы Вицинальные гидроксильные группы Терминальные гидроксильные группы	[67, 160, 453] [278, 295]

Продолжение таблицы А.2

Положение полосы, см <sup>-1</sup>	Интерпретация	Источник данных
<b>Диатомит, термообработанный при 800°C</b>		
800 (0,01238 ед.)	Скелетное растяжение Si-O-Si	[451, 452]
1072 (0,05756 ед.)	Скелетное растяжение Si-O	[451]
1460 (0,00111 ед.), 1654 (0,00117 ед.), 1736 (0,00096 ед.), 1869 (0,00094 ед.), 1969 (0,00073 ед.)	Составные и обертоновые колебания Si-O	[33]
1627 (0,00118 ед.), 1630 (0,00113 ед.), 1639 (0,00111 ед.)	Деформационные колебания воды	[295, 312]
1620 (0,00114 ед.)	Изгибная вибрация Si-O-Si	[160]
1625 (0,00118 ед.)	Мономолекулярная адсорбция воды в порах SiO <sub>2</sub>	[295]
1639 (0,00111 ед.)	Акцепторные примеси	[295]
1871 (0,00095 ед.), 1834 (0,00088 ед.)	Колебания Si-O	[312]
3620-3622 Макс. 3622 (0,00050 ед.), 3661 (0,00028 ед.), 3693 (0,00041 ед.)	Колебательная мода OH каолинита	[67]
3676 (0,00040 ед.)	Вода, связанная координационно с поверхностными атомами кремния	[295]
	Гидроксильные группы в микропорах кремнезема	[295]
3691 (0,00046 ед.), 3612 (0,00054 ед.)	Терминальные гидроксилы	[160]
3715-3718 Макс. 3717 (0,00033 ед.)	Вицинальные, слабые	[160]
3736 (0,00039 ед.)	Колебания вновь образующихся гидроксильных групп (после регидроксилирования)	[278]
3751 (0,00042 ед.)	Терминальные и вицинальные гидроксильные группы Терминальные и геминальные гидроксильные группы Вицинальные гидроксильные группы	[67, 160, 453]
	Терминальные гидроксильные группы	[278, 295]
<b>Диатомит, термообработанный при 900°C</b>		
800 (0,01620 ед.)	Скелетное растяжение Si-O-Si	[451, 452]
1080 шир.	Симметричные валентные колебания Si-O-Al	[74]
1074 (0,07233 ед.)	Скелетное растяжение Si-O	[451]
1512 (0,00105 ед.)	Колебания Al-O	[312]
1618-1620 3472 (0,00073 ед.)	Молекулы воды, адсорбированные на поверхности в мономолекулярной или димерной форме	[295]
1620	Изгибная вибрация Si-O-Si	[160]
1628 (0,00121 ед.), 1630 (0,00121 ед.), 1639 (0,00119 ед.)	Деформационные колебания воды	[295, 312]

Продолжение таблицы А.2

Положение полосы, см <sup>-1</sup>	Интерпретация	Источник данных
1641 (0,00122 ед.)	Акцепторные примеси	[295]
1836 (0,00101 ед.) 1873-1880 Макс. 1875 (0,00105 ед.)	Колебания Si-O	[312]
3620-3622 3622 (0,00050 ед.), 3659-3661 3659 (0,00053 ед.), 3693 (0,00022 ед.)	Колебательная мода ОН каолинита	[67]
3659-3661 Макс. 3659 (0,00053 ед.)	Внутренние силанольные группы	[160]
3682-3684	Вода, связанная координационно с поверхностными атомами кремния	[295]
	Гидроксильные группы в микропорах кремнезема	[295]
3715-3718 Макс. 3717 (0,00031 ед.)	Слабосвязанные ОН-группы, связанные с соседними гидроксильными группами через атом кислорода	[295]
	Вицинальные, слабые	[160]
3740 (0,00027 ед.)	Колебания вновь образующихся гидроксильных групп (после регидроксилирования)	[278]
	Терминальные и вицинальные гидроксильные группы Терминальные и геминальные гидроксильные группы Вицинальные гидроксильные группы	[67, 160, 453]
<b>Диатомит, термообработанный при 1000°C</b>		
609 (0,00860 ед.)	Симметричные валентные колебания Si-O-Al	[74]
798-802 Макс. 800 (0,00945 ед.)	Скелетное растяжение Si-O-Si	[451, 452]
1084 (0,04005 ед.)	Симметричные валентные колебания Si-O-Al	[74]
	Скелетное растяжение Si-O	[451]
1510-1514 Макс. 1512 (0,00067 ед.)	Колебания Al-O	[312]
1641 (0,00079 ед.), 1632 (0,00082 ед.), 1626-1628	Деформационные колебания воды	[295, 312]
3529 (0,00041 ед.)	Гидроксильные группы, атом которых участвует в образовании водородных связей с кислородом Si-OH Связанные ОН-группы микропор	[295]
3539 (0,00036 ед.) 3632 (0,00045 ед.) 3651 (0,00023 ед.) 3676 (0,00021 ед.)	Вицинальные гидроксильные группы в микропорах	[312]

Продолжение таблицы А.2

Положение полосы, см <sup>-1</sup>	Интерпретация	Источник данных
3549-3553 3551 (0,00037 ед.)	Гидроксильные группы воды, связанные с водой, адсорбированной на поверхности кремнезема, водородной связью	[295]
3680-3682 3682 (0,00032 ед.)	Гидроксильные группы в микропорах кремнезема Вода, связанная координационно с поверхностными атомами кремния	[295] [295]
3622 (0,00034 ед.), 3661-3663 3693 (0,00027 ед.)	Колебательная мода ОН каолинита	[67]
3717-3718 Макс. 3717 (0,00026 ед.)	Вицинальные, слабые	[160]
3755 (0,00019 ед.)	Терминальные и вицинальные гидроксильные группы Терминальные и геминальные гидроксильные группы Вицинальные гидроксильные группы	[67, 160, 453]

ООО «ДИАМИКС»  
 Юр. адрес: РФ, 105082, г. Москва  
 Переведеновский переулок, д. 13,  
 строение 18, эт. 1, пом. 1, ком. 32  
 ИНН/КПП 5826902139/770101001  
 ОГРН 1135826000936,  
 www.diamix.eu  
 E-mail: post\_ul@diamix.ru  
 +7 495 9092177



GMP+ B1 Production, trade and services



ISO 9001:2015

«УТВЕРЖДАЮ»  
 Генеральный директор ГК "Диамикс"  
 А. Г. Лазарев

03 декабря 2021 г.

Исх. № 111/1

Дата 03 декабря 2021 г.

АКТ № 1

о внедрении результатов  
 докторской диссертационной работы  
 Убаськиной Юлии Александровны

Комиссия в составе:

председатель комиссии менеджер по сертификации и качеству Парагузов П. А.,

члены комиссии: менеджер-экономист Шарова Н. В., ведущий специалист отдела научных разработок Фетюхина Е. Г.

составила настоящий акт о том, что результаты докторской диссертационной работы Убаськиной Юлии Александровны «Физико-химические основы получения адсорбентов из диатомита для очистки различных жидких сред» (в частности, промышленные схемы производства адсорбентов на основе диатомита) использованы при технической модернизации производства на предприятии ГК «Диамикс» 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 A и рукавного фильтра.

В результате проведенной технической модернизации производства было достигнуто существенное улучшение качества получаемого порошка, в частности, его гранулометрического состава, отсутствия «запеченных» частиц, снижения металлоемкости и повышения эргономичности производства, возможности регулировать свойства получаемого порошка (дисперсность, влажность), снижение потребления электроэнергии на 36 % и повышение к. п. д. теплового агрегата на 30 %. Отмечено, что ранее при использовании 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, получался порошок диатомита с преимущественно спекшимися, пересушенными мелкими (менее 10 мкм) либо агрегированными частицами (более 100 мкм), что говорит о долговременном разрушающем структуру диатомита температурном воздействии. В результате проведенной технической модернизации производства полученный порошок диатомитовый тонкодисперсный состоит из частиц, имеющих четкую ровную структуру преимущественно обломочной формы, сохраняющие свою дисперсную структуру, и практически без «запеченных» частиц, что позволяет говорить о мягком температурном и механическом воздействии на карьерный диатомит.

Использование результатов докторской диссертационной работы Убаськиной Юлии Александровны при технической модернизации производства на предприятии ГК «Диамикс» 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 позволило существенно расширить применение получаемого порошка диатомита тонкодисперсного, в частности, в качестве адсорбента для очистки различных жидких сред.

Председатель комиссии

Члены комиссии:


П. А. Парагузов  
Н. В. Шарова  
Е. Г. Фетюхина

ООО «ДИАМИКС»  
 Юр. адрес: РФ, 105082, г. Москва  
 Переведеновский переулок, д. 13,  
 строение 18, эт. 1, пом. 1, ком. 32  
 ИНН/КПП 5826902139/770101001  
 ОГРН 1135826000936,  
 www.diamix.eu  
 E-mail: post\_ul@diamix.ru  
 +7 495 9092177



GMP+ B1 Production, trade and services



ISO 9001:2015

«УТВЕРЖДАЮ»  
 Генеральный директор ГК "Диамикс"  
 А. Г. Лазарев  
 03 декабря 2021 г.

Исх. № 111/2

Дата 03 декабря 2021 г.

АКТ № 2  
 о внедрении результатов  
 докторской диссертационной работы  
 Убаськиной Юлии Александровны

Комиссия в составе:

председатель комиссии менеджер по сертификации и качеству Парагузов П. А.,

члены комиссии: менеджер-экономист Шарова Н. В., ведущий специалист отдела научных разработок Фетюхина Е. Г.,

составила настоящий акт о том, что результаты докторской диссертационной работы Убаськиной Юлии Александровны «Физико-химические основы получения адсорбентов из диатомита для очистки различных жидких сред» (в частности, промышленные схемы производства адсорбентов на основе диатомита) использованы при технической модернизации производства на предприятии ГК «Диамикс» в течение 2011-2016 гг., в частности, участка производства отбеливающих земель. Такая модернизация была из-за небольшой мощности производства (в 2010 г. на предприятии было произведено не более 14 т отбеливающих земель), неравномерного состава получаемого продукта и вследствие этого отказов потребителя от использования товара ненадлежащего качества (активность отбеливающей земли Deco Sorb марки Д50 составляла 49 %, рН продукта вследствие плохого перемешивания колебался в широких пределах – от 1,5 до 5,5 единиц).

В результате технической модернизации производства была произведена замена ранее используемого смесителя на интенсивный смеситель с подогревом Eirich R19, который позволяет быстро, равномерно и интенсивно смешивать компоненты, также были внесены изменения в технологию производства отбеливающих земель – была произведена замена модификатора поверхности порошка диатомита – раствора серной кислоты, на раствор лимонной кислоты,

также для повышения эксплуатационных свойств отбеливающих земель была использована добавка 1 мас. % гидроксида алюминия.

В результате технической модернизации участка производства отбеливающих земель было достигнуто существенное увеличение объемов производства продукта надлежащего качества с повышенной активностью (до 90 %) и высокой скоростью фильтрации. Отмечено, что благодаря технической модернизации производства было произведено и продано Казанскому масложировому комбинату: в 2018 г. – 180 т, в 2019 г. – 210 т отбеливающих земель.

Использование результатов докторской диссертационной работы Убаськиной Юлии Александровны при технической модернизации производства на предприятии ГК «Диамикс» в течение 2011-2016 гг., в частности, участка производства отбеливающих земель, позволило значительно увеличить мощность производства и качество получаемой продукции.

Председатель комиссии

Члены комиссии:


П. А. Парагузов  
Н. В. Шарова  
Е. Г. Фетюхина

ООО «ДИАМИКС»  
 Юр. адрес: РФ, 105082, Г. МОСКВА,  
 ВН. ТЕР. Г. МУНИЦИПАЛЬНЫЙ ОКРУГ  
 БАСМАННЫЙ, УЛ БОЛЬШАЯ ПОЧТОВАЯ,  
 Д. 26, СТР. 1  
 ИНН/КПП 5826902139/770101001  
 ОГРН 1135826000936,  
 E-mail: post\_ul@diamix.ru  
 +7 495 9092177



GMP+ B1 Production, trade and services



ISO 9001:2015

Исх. № 57

Дата 20 апреля 2023 г.



## АКТ № 3

о внедрении результатов  
 докторской диссертационной работы  
 Убаськиной Юлии Александровны

Комиссия в составе:

председатель комиссии менеджер по сертификации и качеству Парагузов П.А.,

члены комиссии: менеджер-экономист Шарова Н.В., ведущий специалист отдела научных разработок Фетюхина Е.Г.,

составила настоящий акт об использовании результатов докторской диссертационной работы Убаськиной Юлии Александровны «Физико-химические основы получения адсорбентов из диатомита для очистки различных жидких сред» (специальность 2.6.7. Технология неорганических веществ).

Комиссией отмечено, что результаты докторской диссертационной работы Убаськиной Юлии Александровны были использованы при технической модернизации производства на предприятии ГК «Диамикс» в течение 2011-2016 гг.

В частности:

а) Комплект технологической документации на технологический процесс производства порошка адсорбента на основе диатомита для очистки воды (проект) был использован в качестве проектной документации при технической модернизации производства на предприятии ГК «Диамикс» 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.

В результате проведенной технической модернизации производства было достигнуто существенное улучшение качества получаемого порошка, в частности, его гранулометрического состава, отсутствия «запеченных» частиц, снижения металлоемкости и повышения эргономичности производства, возможности регулировать свойства получаемого порошка (дисперсность, влажность), снижение потребления электроэнергии на 36 % и повышение к. п. д. теплового агрегата на 30 %. Отмечено, что ранее при использовании 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, получался порошок диатомита преимущественно спекшимися, пересушенными мелкими (менее 10 мкм) либо агрегированными частицами (более 100 мкм), что говорит о долговременном разрушающем структуру диатомита температурном воздействии. В результате проведенной технической модернизации производства полученный порошок диатомитовый тонкодисперсный состоит из частиц, имеющих четкую ровную структуру преимущественно обломочной формы, в котором сохраняется дисперсная структура и практически отсутствуют «запеченные» частицы, что позволяет говорить о мягком температурном и механическом воздействии на карьерный диатомит.

Использование результатов докторской диссертационной работы Убаськиной Юлии Александровны при технической модернизации производства на предприятии ГК «Диамикс» 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 A и рукавного фильтра, позволило существенно расширить применение получаемого порошка диатомита тонкодисперсного, в частности, в качестве адсорбента для очистки различных жидких сред.

б) Комплект технологической документации на технологический процесс производства адсорбента на основе диатомита для отбеливания подсолнечного масла (проект) был использован в качестве проектной документации при технической модернизации производства на предприятии ГК «Диамикс» в течение 2011-2016 гг. на участке производства отбеливающих земель. Такая модернизация была произведена из-за небольшой мощности производства (в 2010 г. на предприятии было произведено не более 14 т отбеливающих земель), неравномерного состава получаемого продукта и вследствие этого отказов потребителя от использования товара ненадлежащего качества (активность отбеливающей земли Deco Sorb марки Д50 составляла 49 %, рН продукта вследствие плохого перемешивания колебался в широких пределах – от 1,5 до 5,5 единиц).

В целях технической модернизации производства была произведена замена ранее используемого смесителя на интенсивный смеситель с подогревом Eirich

R19, который позволяет быстро, равномерно и интенсивно смешивать компоненты отбеливающих земель, также были внесены изменения в технологию производства отбеливающих земель – была произведена замена модификатора поверхности порошка диатомита – раствора серной кислоты, на раствор лимонной кислоты, также для повышения эксплуатационных свойств отбеливающих земель была использована добавка 1 мас. % гидроксида алюминия.

В результате технической модернизации участка производства отбеливающих земель было достигнуто существенное увеличение объемов производства продукта надлежащего качества с повышенной активностью (до 90 %) и высокой скоростью фильтрации. Отмечено, что благодаря технической модернизации производства было произведено и продано Казанскому масложировому комбинату: в 2018 г. – 180 т, в 2019 г. – 210 т отбеливающих земель.

Использование результатов докторской диссертационной работы Убаськиной Юлии Александровны при технической модернизации производства на предприятии ГК «Диамикс» в течение 2011-2016 гг., в частности, технической модернизации участка производства отбеливающих земель, позволило значительно увеличить мощность производства и качество получаемой продукции.

Комиссией были также рассмотрен разработанный в процессе выполнения докторской диссертационной работы Убаськиной Юлии Александровны Комплект технологической документации на технологический процесс производства гранулированного адсорбента на основе диатомита для очистки воды, а также была рассмотрена возможность внедрения технологической линии производства адсорбентов на основе диатомита, объединяющей воедино производство разработанных в диссертационной работе адсорбентов на основе диатомита (порошка адсорбента на основе диатомита для очистки воды; порошка адсорбента на основе диатомита для очистки воды от катионных органических соединений; порошка адсорбента на основе диатомита для очистки воды от анионных органических соединений; адсорбента на основе диатомита для отбеливания подсолнечного масла; гранулированного адсорбента на основе диатомита для очистки воды), согласно разработанному в работе Комплекту конструкторской документации для технологической линии производства адсорбентов на основе диатомита 2164141 КД.

После рассмотрения разработанные проекты – Комплект технологической документации на технологический процесс производства гранулированного адсорбента на основе диатомита для очистки воды, Комплект конструкторской документации для технологической линии производства адсорбентов на основе диатомита 2164141 КД, были переданы в проектно-конструкторский отдел ГК «Диамикс» для внесения предложений по внедрению разработанных проектов в производство.

Председатель комиссии  
Члены комиссии:

 П. А. Парагузов  
Н. В. Шарова  
Е. Г. Фетюхина