

Л. Н. Нажарова, Т. С. Гнусина, А. М. Губайдуллина,
Е. Н. Филиппович

ИРБИТСКИЕ ДИАТОМИТЫ КАК ПОТЕНЦИАЛЬНОЕ СЫРЬЕ ДЛЯ СИНТЕЗА РАСТВОРИМЫХ СИЛИКАТОВ

Ключевые слова: диатомит, рентгенографический фазовый анализ, комплексный дифференциальный термический анализ, растворы силиката натрия.

Представлены результаты рентгенографического фазового и дифференциального термического анализов диатомита Ирбитского месторождения Свердловской области. Показана возможность получения одномолекулярного силикатного раствора низкотемпературной щелочной обработкой Ирбитского диатомита.

Key words: diatomite, X-ray diffraction analysis, integrated differential thermal analysis results, sodium silicate solutions.

Irbitsky field diatomite of Sverdlovsk Region X-ray diffraction analysis and differential thermal analysis results are introduced. Possibility of sodium silicate solutions low-temperature obtaining by alkali treatment of Irbitsky field diatomite was shown.

Введение

В современных условиях в связи с расширением областей и масштабов их применения наращиваются объемы производства растворимых силикатов. Актуальным становится проведение исследований связанных с разработкой новых низкотемпературных технологий их получения, основанных на использовании нетрадиционных источников кремнистого сырья. Особый интерес представляют кремнистые породы осадочного происхождения. Характерной особенностью таких пород (диатомитов, трепелов и опок) является, с одной стороны, наличие аморфного активного кремнезема, а с другой - тонко пористая структура. Совокупность этих свойств, а также широкое распространение, позволяет рассматривать эти породы как потенциальное сырье для производства растворимых силикатов [1].

Целью работы является оценка возможности применения Ирбитского диатомита Свердловской области для низкотемпературного получения водорастворимых силикатов.

Ирбитский район, благодаря особенностями геологического строения, имеет значительные запасы строительного материала и сырья – песка, гравия, глин, трепела и диатомита, опок, а так же пресных подземных вод, в том числе минеральных. Ирбитское месторождение диатомитов оценивается приблизительно в 1,5 тыс. м³. В данное время находится в государственном резерве.

Экспериментальная часть

В работе с целью выявления особенностей элементного и фазового состава Ирбитского диатомита были проведены рентгенографический фазовый и химический анализы, изучено его термическое поведение, а также проводились эксперименты по гидротермальному синтезу растворов силиката натрия.

Результаты методов термического анализа (термогравиметрического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии) представлены на рисунке 1.

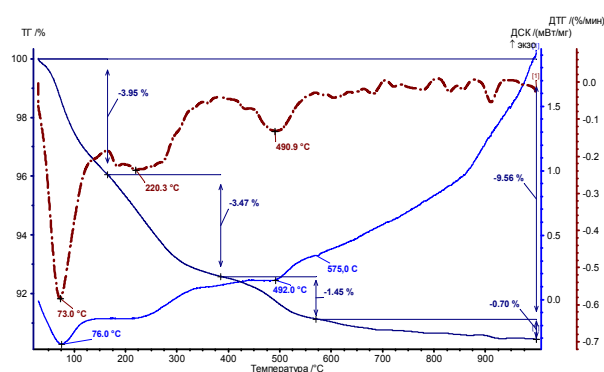


Рис. 1 - Термические кривые диатомита Ирбитского месторождения

Согласно совмещенному термическому анализу удаление адсорбционной воды и части межслоевой воды из минерала происходит в низкотемпературной области в два этапа при 30-165°C (с максимумом 73°C) и 165-385°C (с максимумом 220°C). Удаление поровой воды характеризуется эндоэффектом при 385-570°C, в этом же температурном интервале происходит частичная перестройка кристаллической решетки глинистого минерала. Эффект при температурах 570-1000°C связан с фазовым переходом β-кварца в α-кварц (при T=574°C), и потерями остаточной кристаллизационной воды алюмосиликатными минералами. Потери при прокаливании навески диатомита в интервале температур 30-1000°C составляют 9,56%.

По данным рентгенографических исследований, проведенных в ФГУП ЦНИИГЕолнеруд, Ирбитский диатомит представлен рентгеноаморфной фазой, глинистыми минералами (смектитом, каолинитом), кварцем, ярозитом и минералом из группы полевых шпатов. Рентгенограмма рассматриваемого диатомита представлена на рисунке 2. Содержание аморфного кремнезема составляет по данным РФА 54%. Общее содержание SiO₂ по данным химического анализа составило 78,5%. Можно отметить, что состав

исследуемого образца диатомита схож с составом диатомита Инзенского месторождения Ульяновской области, рассмотренного в предыдущих работах [2,3,4].

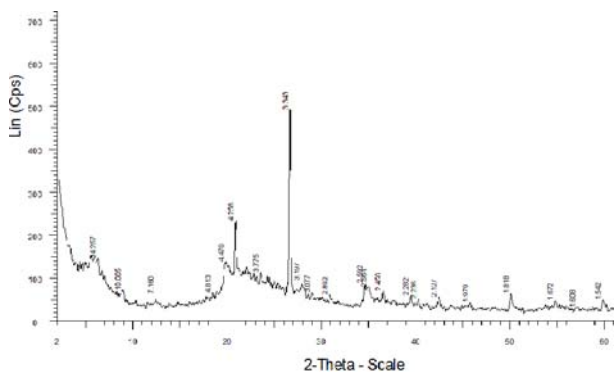


Рис. 2 - Рентгенограммы Ирбитского диатомита

Отмечено [5], что в природных аморфных разновидностях кремнезема различных месторождений может содержаться некоторое количество органических веществ, которые при взаимодействии кремнезема с растворами щелочей окрашивают продукты реакции в темно-бурый цвет, не исчезающий при последующей их переработке. Поэтому аморфный природный кремнезем рекомендуется подвергать предварительной термической обработке.

Результаты экспериментов обжига Ирбитского диатомита на воздухе при температурах 450, 650 и 850°C с последующей выдержкой в течение 60 минут представлены в таблице 1.

Таблица 1 - Результаты определения потерь массы при прокаливании Ирбитского диатомита

T, °C	450	650	850
ППП, %	4,021	5,711	6,633

На первом этапе исследований с целью получения прозрачных неокрашенных растворов силиката натрия в работе диатомит предварительно обжигали при температурах 450 и 650°C. В процессе термической обработки диатомита наблюдалось изменение окраски образцов: при 450°C окраска становилась светло-желтой, при T=650°C – светло-оранжевой. Изменение окраски может быть обусловлено наличием в диатомитах соединений железа в составе смектита и в виде минерала ярозита (основного сульфата калия и железа). При термической обработке свыше 450°C минерал видимо, начинает интенсивно разлагаться с образованием гидроксидов и оксидов железа. Образовавшиеся соединения трехвалентного железа придают окраску термически обработанному диатомиту и синтезируемому из него силикатным растворам.

На втором этапе исследований термообработанный Ирбитский диатомит использовали для получения растворов силиката натрия гидротермальным «мокрым» способом. Несмотря на кажущуюся простоту этот метод до

сих пор не нашел промышленного применения, что связано, видимо, с большим количеством факторов, оказывающих влияние на скорость гетерогенного процесса.

Размер частиц один из основных факторов, влияющих на скорость процессов, идущих на границе раздела фаз. Для увеличения скорости химической реакции предпочтительней использовать частицы с минимальным размером, однако разделение получаемых суспензий в этом случае становится затруднительным. В работе для проведения экспериментов была выбрана фракция (-0,63+0,14) мм, которая позволяет иметь относительно высокую скорость нашего гетерогенного процесса при приемлемой скорости разделения суспензии.

Кристаллизация метасиликатов осуществляется преимущественно из низкомолекулярных растворов, в частности согласно [5] пятиводный метасиликат натрия кристаллизуется при T=63-70°C из растворов с концентрацией Na₂SiO₃ 53-58% и модулем близким к 1. С целью получения одномолекулярных силикатных растворов щелочную обработку диатомита раствором гидроксида натрия проводили при температуре 60°C продолжительностью 90 минут, варьируя температуру предварительного обжига и концентрацию гидроксида натрия. Результаты анализов по содержанию оксидов SiO₂ и Na₂O и силикатного модуля, являющегося косвенной характеристикой растворимости кремнезема представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Результаты щелочной обработки Ирбитского диатомита

Условия эксперимента		Результаты эксперимента		
T обжига, °C	C NaOH, %	Na ₂ O, %	SiO ₂ , %	M
450	20	18,95	14,36	0,76
	15	11,42	6,7	0,58
	10	8,07	3,09	0,39
650	20	11,60	10,31	0,89
	15	10,2	5,10	0,50
	10	7,42	3,39	0,46

Значение силикатного модуля увеличивается с повышением концентрации щелочи, максимальное значение модуля по результатам эксперимента составляет 0,89, при использовании 20% раствора гидроксида натрия. Дальнейшее повышение концентрации NaOH нецелесообразно, т.к. в ходе разложения образуются густые, вязкие суспензии, разделение которых становится затруднительным. Фильтраты после щелочного разложения диатомита были прозрачными, но имели окраску, в случае предварительного обжига диатомита при 450°C растворы были окрашены в темно-коричневый цвет, что может быть обусловлено наличием железа и не полным выгоранием органических веществ. Фильтрата после щелочного разложения диатомита

обожженного при 650°C был светло-желтым, что, вероятно, обусловлено наличием примесей соединений железа.

На основании проведенных исследований можно сделать вывод, что Ирбитские диатомиты имеют типичный для аморфных кремнеземистых пород минералогический состав и не отличаются особым термическим поведением. Следовательно, их поведение в процессах гидротермального синтеза растворимых силикатов может быть предсказано.

Растворы полученные щелочной обработкой предварительно обожженного при T=650°C Ирбитского диатомита 20%-ым раствором гидроксида натрия при T=60°C в течении 1 часа имеют модуль близкий к 1 и могут быть использованы для кристаллизации метасиликатов натрия после дополнительного концентрирования.

Литература

1. Кремнистые породы СССР (диатомиты, опоки, трепелы, спонголиты, радиоляриты). Казань: Татарское книжное издательство, 1976. 412 с.
2. Е.Н. Филиппович, А.И. Хацринов, А.В. Скворцов, А.З. Сулейманова, Вестник Казанского технологического университета, 5, 83-86 (2010)
3. Е.Н. Филиппович, А.И. Хацринов, Л.Н. Нажарова, Техника и технология силикатов, 3, 27-30, (2011)
4. Е.Н. Филиппович, А.И. Хацринов, Т.В. Егорова, Вестник Казанского технологического университета, 8, 272-276 (2010)
5. П.Н. Григорьев, М.А. Матвеев. Растворимое стекло: получение, свойства и применение. М.: Государственное издательство литературы по строительным материалам, 1956. 443 с.

© Л. Н. Нажарова - к.т.н., доц. каф. технологии неорганических веществ и материалов ККНИТУ, linajar@mail.ru;
Т. С. Гнусина - магистр той же кафедры, tatka.100@mail.ru; А. М. Губайдуллина - к.т.н., доцент той же кафедры;
Е. Н. Филиппович - к.т.н., ассистент той же кафедры.