

УДК 666.951:622.362.5

БОРИС ЗАЛМАНОВИЧ БЕЛАШЕВ

доктор технических наук, старший научный сотрудник
Института геологии КарНЦ РАН
belashev@krc.karelia.ru

ВЕРА ПЕТРОВНА ИЛЬИНА

кандидат технических наук, старший научный сотрудник
лаборатории геологии, технологии и экономики мине-
рального сырья Института геологии КарНЦ РАН
ivp@krc.karelia.ru

АНАТОЛИЙ НИКОЛАЕВИЧ ТЕРНОВОЙ

ведущий физик аналитической лаборатории Института
геологии КарНЦ РАН
ternovoy@krc.karelia.ru

ТЕХНОЛОГИИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ДИАТОМИТОВ КАРЕЛИИ

Изучены генезис, состав, свойства, способы обогащения, возможные применения диатомитов Карелии. Определен гранулометрический состав проб диатомитов, оценено распределение пор по площади и размерам. Опробованы применения диатомитов в качестве фильтров, пигментов, керамики. Как природные наноматериалы диатомиты могут использоваться в нанотехнологиях.

Ключевые слова: диатомит, состав, свойства, обогащение, применение, фильтр, наполнитель, керамика, пигмент

Состоящая из створок диатомовых водорослей, осадочная порода диатомит представляет собой студенистую массу коричневого, белого, кремового, оранжевого цветов [3]. Многочисленные отверстия в створках размерами порядка 100 нм дают основание считать эти породы природными биогенными наноматериалами. Начавшие формирование в постледниковых озерах около 9 тыс. лет назад, месторождения диатомитов в Карелии имеют среднюю мощность толщи 2–3 м, максимальную мощность 6–8 м [2]. Благодаря строению и физико-химическим свойствам диатомиты могли бы быть перспективным сырьем сразу для нескольких областей хозяйственной деятельности. Однако, несмотря на высокое качество, из-за трудностей добычи и необходимости проводить сушку диатомиты Карелии практически не используются.

Изучение свойств и лабораторные испытания способов обогащения и технологий с участием диатомитов, предпринятые в работе, имеют целью привлечение интереса к этим материалам, в частности в сфере нанотехнологий.

Исследуемые образцы представлены пробами диатомитов озера Тедрилампи Муезерского района (Д-00-50) и безымянной ламбы у озера Тунгозеро Лоухского района (Д-01-23). В этих водоемах, находящихся в пределах мощных песчано-гравийных толщ кварц-полевошпатового состава, сложились благоприятные условия для формирования месторождений диатомитов. С грунтовыми водами в непроточные озера поступает значительное количество растворенной кремниевой кислоты, а приток тормозящих развитие диатомей органических кислот мал из-за бедных органикой поверхностно-подзолистых почв.

Для исследования свойств диатомитов применяли оптическую, электронно-рентгеновскую микроскопию, хроматографию, ИК-спектроскопию, химический, рентгенофазовый, дифференциально-термический анализы.

Разнообразие составляющих диатомиты форм представлено электронными изображениями частиц (рис. 1). Пороодообразующими видами пробы Д-01-23 являются донные пеннаты *Anomoeoneis serians*, *A. serians* var. *brachysira*, *A.*

follis, *Frustulia rhomboides*, *Pinnularia gibba* и планктонные центрические виды *Aulacoseira distans*, *A. italica* var. *valida* цилиндрической формы. Для пробы Д-00-50 характерны мелкие пеннатные формы *Fragilaria construens* et var. *var.*, *F. brevistriata*, *Navicula* sp., *Pinnularia* sp. (II тип).

Кроме створок диатомиты содержат органические и минеральные примеси. Минеральные примеси представлены зернами кварца и полевого шпата размерами 0,015–0,2 мм. Часть их окрашена оксидами железа в бурый цвет. Присутствие органических примесей установлено по экзотермическим пикам дериватограмм диатомита вблизи 285 °С, приписываемым разложению примесей и окислению Fe^{+2} . Аморфное строение кремнезема створок подтверждают электронограмма, размытые ИК-спектры и рентгеновские дифрактограммы проб диатомитов, не имеющие упорядоченных угловых особенностей. Сдвиг максимума рентгенограмм и изменение формы ИК-спектра свидетельствуют о чувствительности кремнезема диатомитов к условиям обработки материала.

Примеси удаляли, обжигая пробы диатомита в муфельной печи при 700 °С в течение 1,5 часа, применяя магнитную сепарацию, выщелачивание

кипячением в 5 % соляной кислоте в течение часа. В результате такой обработки содержание двуоксида кремния повышено на 25–30 %, а содержание оксидов железа снижено до 0,07–0,09 %.

Гранулометрический состав диатомитов определен с помощью лазерного дифрактометра частиц LS-1322. Максимумы дифрактограмм соответствовали размерам 15, 45, 150, 450, 550 мкм (рис. 2).

Пик с максимумом 15 мкм относили к среднему размеру частиц пробы. Обработкой пробы интенсивность этого пика увеличена почти в два раза. Размеры 100–1000 мкм свидетельствуют об агломерации частиц, а размеры вблизи 100 нм соответствуют размерам пор створок диатомитов. Подсчет числа отверстий створок соответствующих размеров проведен по электронным изображениям отдельных частиц диатомитов. Отверстие аппроксимировали эллипсом, оси которого *a* и *b* соответствовали наибольшему и наименьшему размерам. Площадь отверстия оценивали как $S = \pi ab$, а средний размер как $r = \sqrt{ab}$. Вычисленные по 287 горизонтальным отверстиям плотности распределения числа пор по площади и размеру приведены на рис. 3.

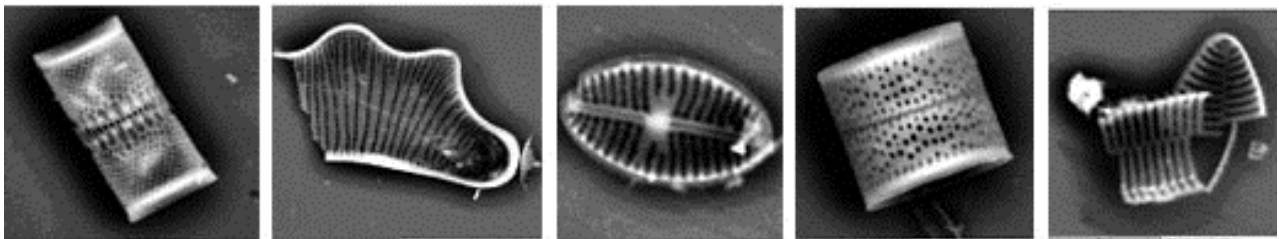


Рис. 1. Формы створок диатомовых водорослей. Изображения получены на электронно-зондовом микроанализаторе INCA-350 на базе электронного микроскопа Vega-LSH

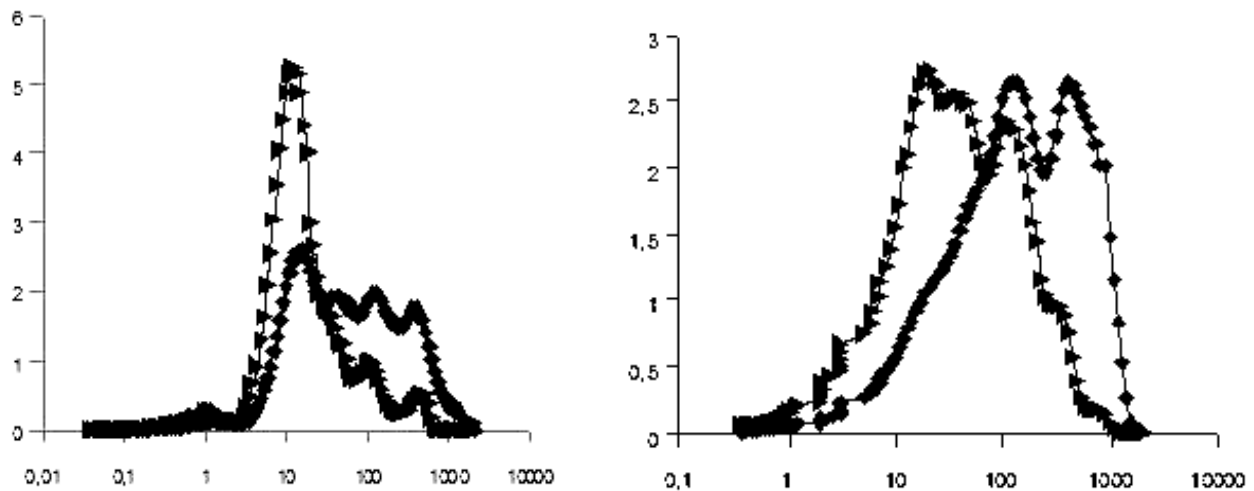


Рис. 2. Распределение частиц диатомита по размерам для проб Д-01-23 и Д-00-50 в исходном состоянии (♦) и после обработки (▴)

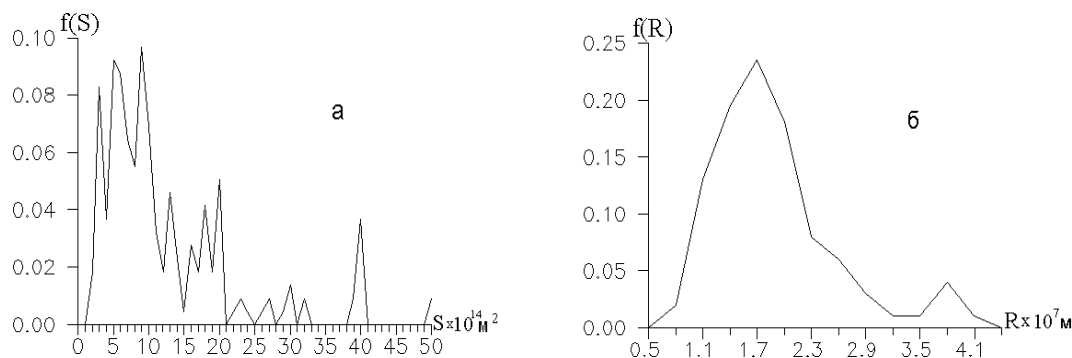


Рис. 3. Плотность распределения отверстий диатомита по площади (а) и радиусу (б)

Таблица 1

Химический состав диатомитов

Проба диатомита	Условия обработки	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	П. п. п., %
Д-01-23	исходный	76,20	0,1	3,82	0,22	0,25	0,28	0,33	0,27	18,53
	700 °С	88,86	0,08	4,32	0,13	0,41	0,37	0,29	0,19	5,35
	HCl	91,20	0,05	4,43	0,07	0,92	0,43	0,08	0,03	2,79
Д-00-50	исходный	70,46	0,05	1,96	2,27	0,62	0,43	0,19	0,14	23,88
	700 °С	86,02	0,06	2,29	2,05	1,38	0,51	0,24	0,18	7,27
	HCl	88,28	0,05	2,38	0,09	1,62	0,58	0,76	0,33	5,0

Таблица 2

Физико-химические свойства диатомитов после выщелачивания

Проба диатомита	Объемный вес, кг/м ³	Удельная поверхность, м ² /г	Теплопроводность, Вт/(м · К)	Fe (общее), %	П. п. п., %	Цвет
Д-01-23	190	123	0,07	0,07	3,22	белый
Д-00-50	450	14,8	0,10	0,09	8,5	желтый



Рис. 4. Применения диатомитов в качестве фильтров (а), керамики (б), пигмента (в)

Химический состав проб диатомита до и после обработки дан в табл. 1, а физико-химические свойства – в табл. 2.

Различие в порообразующих видах диатомитов влияет на дисперсность и плотность проб. У пробы Д-01-23 плотность оказалась почти в два раза меньше, чем у пробы Д-00-50. Рентгеновская плотность кремнезема створок близка к плотности аморфного кварца (2300 кг/м³). От размеров, формы и пористости частиц диатомита зависит удельная поверхность – характеристика, определяющая поведение порошков в технологических процессах. Удельная поверх-

ность пробы Д-01-23 примерно на порядок больше удельной поверхности пробы Д-00-50.

Известные применения диатомитов основаны на высоком содержании активной, растворимой, аморфной кремнекислоты: тонкодисперсном пористом строении, большой удельной поверхности, малом объемном весе, низкой теплопроводности.

Одно из первых применений диатомита связано с изобретением динамита А. Нобелем. Наладив производство нитроглицерина, Нобель искал способ сделать его безопасным, недетонирующим при хранении. Однажды сосуд с нитроглицерином лопнул, но взрыва не последовало,

потому что нитроглицерин образовал с разделяющей сосуда прокладкой из диатомита (кизелькура) вязкую массу. Взрывчатая сила нового соединения упала примерно в шесть раз, но оно оказалось безопасным в использовании и было широко востребовано.

Исследованные пробы диатомитов с предварительной сушкой, дроблением и термообработкой были опробованы в качестве адсорбента многоцелевого назначения. Фильтрующая способность материала продемонстрирована на примере чернил (рис. 4а).

Как заменитель кварцевого песка диатомит пробы Д-01-23 применялся в производстве листового и хрустального стекла. За счет высокой реакционной способности аморфного кремнезема интенсифицировалось стеклообразование, а температура варки стекла была снижена на 200–250 °С [4].

Диатомиты без обогащения использовали для получения керамики. На основе пробы Д-00-50 и кембрийской глины Чкаловского месторождения получены облицовочные теплоизоляционные плитки (рис. 4б). Оптимизация состава смеси с содержанием диатомита от 10 до 40 масс. % позволила получить материалы с низким коэффициентом теплопроводности (0,3–0,6 Вт/м · К) [1]. Перспективно использование диатомитов для производства глазурей, эмалей, стекол высокой прочности.

Часто диатомит используют в качестве наполнителя для снижения веса, улучшения теплоизоляционных и звукоизоляционных свойств материалов. Если изделиям на его основе необходимо придать окраску, его применяют вместе с пигментами.

Диатомиты Карелии могут выступать в роли пигментов для создания строительных красок (рис. 4в). В отличие от красок на основе органических пигментов, такие краски, реализованные на латексной основе, являются долговечными, устойчивыми к атмосферным воздействиям. Процесс их производства упрощается из-за отсутствия операций дробления минерального компонента, а совместное использование с другими пигментами расширяет цветовую палитру красок.

Широкие перспективы связаны с использованием частиц диатомитов в области нанотехнологий. Малые размеры, разнообразие форм, многочисленные поры диатомитов могут оказывать свойствами, которые будут востребованы для производства контейнеров лекарств, средств их доставки, микрокатализаторов, масок для роста углеродных нанотрубок. Предварительно необходимо решить задачи разделения частиц породы по форме, размерам, научиться оперировать отдельными частицами диатомитов.

Таким образом, тонкодисперсное строение и широкий диапазон свойств делают диатомиты привлекательным материалом для различных технологий.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Демидов И. Н., Ильина В. П., Шелехова Т. С., Белашев Б. З., Инина И. С. Перспективы использования диатомитов Карелии // Материалы Второй междунар. науч. конф. «Проблемы рационального использования природного и техногенного сырья Баренцева региона в технологии строительных и технических материалов». Петрозаводск: КарНЦ РАН, 2005. С. 55–57.
2. Демидов И. Н., Шелехова Т. С. Диатомиты Карелии. Петрозаводск: КарНЦ РАН, 2006. 87 с.
3. Иванов С. Э., Беяков А. В. Диатомит и области его применения // Стекло и керамика. 2008. № 2. С. 18–21.
4. Мелконян Р. Г. Аморфные горные породы и стекловарение. М.: НИИ-ПРИРОДА, 2002. 262 с.