

М. Г. Иванов, О. Б. Лихарева, А. И. Матери,
Х. М. Ярошевская

МОДИФИЦИРОВАНИЕ ОПАЛ-КРИСТОБАЛИТА – ОПОКИ КРАСНОГВАРДЕЙСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ СВЕРДЛОВСКОЙ ОБЛАСТИ

Ключевые слова: опал-кристобалитовая порода – опока, физико-химические свойства, модифицирование.

Изучены физико-химические свойства опал-кристобалитовой породы – опоки в результате чего установлено, что изучаемая порода является перспективным сорбционным материалом. Проведены термическая, химическая (кислотная, щелочная) модификации, а также модификация кремний-органическими соединениями. В результате сравнительного анализа физико-химических свойств природной и модифицированных опок установлено, что в результате модифицирования создаётся возможность для повышения сорбционных характеристик материала.

Keywords: opal-cristobalite rock, physical and chemical profile, modification.

The physical and chemical profile of opal-cristobalite rock - gaize was researched. The analysis results show that the investigated rock is long-range sorption product. The thermal, chemical (acidic-type, alkaline) modification the same as the organosilicon compound modification were carried out. the results of benchmarking study of physical and chemical profile of natural and modified gaizes show that in process of modification the opportunity for sorption characteristics enlargement is produced.

Введение

Качественные показатели минеральных материалов могут быть значительно повышены в результате модифицирования их поверхности [1]. Классическими методами модифицирования поверхности являются термическая, щелочная, кислотная обработки [2]. В последнее время большое внимание уделяется модифицированию поверхности минеральных материалов кремний-органическими соединениями. Неорганический каркас придает такие свойства, как ненабухаемость, термическая и радиационная устойчивость, механическая прочность, а органический модификатор обеспечивает прививку новых активных центров. Таким образом, модифицирование кремний-органическими соединениями позволяет получать относительно новый класс материалов обладающих комплексом уникальных свойств и используемых в самых различных областях промышленности в том числе и в сорбционной очистке [3].

Одним из дешёвых и доступных минеральных материалов для модифицирования поверхности являются опал-кристобалитовые породы. Отличительной чертой опал-кристобалитов, позволяющей осуществлять модифицирование поверхности является наличие силанольного покрова. Поверхностные силанольные группы носят кислотный характер и способны к катионному обмену. Что в свою очередь делает возможным направленное изменение физико-химических свойств и технологических показателей опал-кристобалитов, а следовательно и получение новых перспективных материалов для решения конкретных задач.

В Свердловской области крупным и перспективным ресурсом опал-кристобалитов является Красногвардейское месторождение. Из всех представителей опал-кристобалитов уникальным материалом для модифицирования

поверхности является опока, что обусловлено развитой поверхностью, высокой пористостью этого минерала.

В связи с вышесказанным, целью настоящей работы является изучение влияния химического модифицирования на физико-химические свойства минерального сорбента – опал-кристобалита опоки Красногвардейского месторождения Свердловской области.

Экспериментальная часть

Первоначально был определён минеральный и химический составы исследуемой природной опоки. Содержание основных компонентов в исследуемой опоке определялось атомно-абсорбционной спектрометрией.

Также были определены следующие физико-механические свойства.

Гранулометрический состав образцов определяли методом сухого отсева. Результаты ситового анализа изображались в виде графика, на котором по оси абсцисс откладывался размер отверстий сит в мм, а по оси ординат – вес образца прошедшего через данное сито в процентах от веса исходной навески. По данным графика определялись: средний диаметр зёрен материала d_{cp} (условный размер отверстий сита, через которое могло бы пройти 50% от исходной навески материала) и коэффициент неоднородности материала.

Коэффициент неоднородности материала рассчитывался по формуле:

$$K_n = \frac{d_{80}}{d_{10}},$$

где d_{80} и d_{10} – расчётные размеры отверстий сит, через которые могло бы пройти 10 и 80 % образца от общей навески [4].

При оценке качества минерального материала необходимо иметь данные некоторых физических и физико-химических свойств.

Для определения насыпной массы и насыпного объёма природной опоки 50 г. воздушно-сухого образца засыпали порциями по 20 см³ в мерный цилиндр объёмом 100 мл и цилиндр встряхивали. Насыпной вес опоки определяли по формуле:

$$P_n = \frac{P}{V} \text{ г / мл,}$$

где P -вес, г.; V -объём ионита, мл.

Насыпной объём по формуле:

$$V_n = \frac{1}{P_n} \text{ мг / л}$$

Водородный показатель (рН) водной вытяжки определяли при кипячении в течение трёх минут 5г. предварительно тонко размолотой опоки в 50 см³ дистиллированной воды с обратным холодильником, с последующим быстрым фильтрованием суспензии через бумажный фильтр и охлаждением её перед измерением рН [5].

Механическая прочность характеризуется истираемостью и измельчаемостью. Истираемость и измельчаемость определяли следующим образом. 300 г. опоки высушивали при 60 °С и отсеивали на ситах с отверстиями 1 и 0,5 мм. Опоку, прошедшую через сито 1мм и оставшуюся на сите диаметром 0,5 мм, в количестве 100 г. помещали в колбу, заливали 150 мл дистиллированной воды. Колбу встряхивали в течение 24 часов. Содержимое колбы выпаривали и просушивали при 60 °С. После просушивания материал просеивали на ситах 0,5 и 0,25 мм, взвешивали. Масса опоки прошедшей через сито с отверстиями диаметром 0,5 мм, но оставшейся на сите с диаметром 0,25 мм (m_1), показывает измельчаемость опоки (%). Масса пыли, прошедшей через сито с отверстиями диаметром 0,25 мм (m_2) показывает истираемость опоки (%) [4].

Для *определения химической стойкости* материала в три колбы помещали по 100 г. опоки, предварительно отмытой и просушенной при 60 °С. Затем в первую колбу наливали 500 мл 0,02 % раствора гидроксида натрия, во вторую – 500 мл. 7 % раствора соляной кислоты, в третью – 500 мл. 0,05 % раствора хлорида натрия. Содержимое колб встряхивали каждые 4 часа и после 24 часов контакта материала со средой отфильтровывали. В полученном фильтрате определяли сухой остаток, окисляемость, концентрацию кремнекислоты и оксидов железа и алюминия. Эти же определения проводили в аналогичных средах, но без анализируемого материала и определяли прирост выше перечисленных показателей [4].

Как говорилось в обосновании актуальности исследования модифицирование поверхности опоки, создаёт возможность изменения её физико-химических свойств, что в свою очередь позволяет расширить диапазон применения минеральных материалов, а так же повысить их

конкурентоспособность по сравнению с синтетическими сорбционными материалами.

В работе были проведены термическая и химическая (кислотная, щелочная и обработка кремний-органическими соединениями) модификации.

Термическая активация проводилась нагреванием опоки в течение 3-х часов при температурах 200, 400, 800 °С.

Химическая активация заключается во взаимодействии модифицирующего реагента с поверхностными группами минерального материала. В работе были осуществлены кислотная, щелочная обработки, а так же обработка кремний-органическими модификаторами.

Кислотная обработка осуществлялась следующим образом. В круглодонную колбу с обратным холодильником загружалась природная опока и растворы кислот HCl и HNO₃ (соотношение 1:3) до полного смачивания опоки, при этом варьировались концентрации кислот. Кипячение опоки осуществлялось в течение 3-х часов.

Щелочная обработка осуществлялась согласно следующей методике. В кристаллизатор загружалась природная опока и раствор NaOH до полного смачивания опоки. Концентрация NaOH 5 %, время контакта 3 часа.

Обработка кремний-органическими модификаторами. В качестве модифицирующих реагентов использовались кремний органические модификаторы: γ-аминопропилтриэтоксисилан, фенилэтоксисилан, полиэтилгидридсилоксан.

Обработка природной опоки γ-аминопропилтриэтоксисиланом (γ-АПТЭС) осуществлялась 5 % водным раствором γ-АПТЭС в течение 30 минут под вакуумом [6]. Полученные образцы сушили в течение 3-х часов, отмывались с целью удаления остатков γ-АПТЭС и затем снова сушили в течение 3-х часов.

Обработка природной опоки фенилэтоксисиланом (ФЭС-50) осуществлялась пропиткой опоки 2-10 % раствором фенилэтоксисилана в растворителе нефрас С-2-80/120. Образцы выдерживались на воздухе до полного высыхания. Для более полной прививки образцы высушивались в течение 3-х часов в сушильном шкафу при T=105 °С.

Обработка природной опоки полиэтилгидридсилоксаном (гидрофобизирующая жидкость 136-41 (ГКЖ-94)) осуществлялась пропиткой опоки 2-10 % раствором полиэтилгидридсилоксана в растворителе нефрас С-2-80/120. Образцы заливались раствором гидрофобизатора до полного смачивания опоки и выдерживались на воздухе до сухого состояния. Для более полной прививки образцы высушивались в течение 3-х часов в сушильном шкафу при T=105 °С.

С целью определения влияния термической и химической модификаций на физико-химические свойства проведены следующие исследования природных и модифицированных опок.

Для термически модифицированных опок с целью изучения влияния термической обработки на поведение силанольного покрова проведено ИК-спектроскопическое исследование. ИК-спектры исследуемых образцов регистрировались на ИК-Фурье спектрометре «SpectrumOne» фирмы Perkin – Elmer с помощью приставки диффузного отражения, так как эта методика наиболее чувствительна к исследованию состояния поверхности и сорбированных на ней молекул.

С целью изучения влияния кислотной и щелочной обработок на химический и минеральный состав определён химический и минеральный составы модифицированных опок.

Исследования термического поведения природной и химически модифицированных опок в динамических условиях проводилось методом термогравиметрического анализа (ТГА) на термоанализаторе TGA/SDTA851e/SF/1100Mettler Toledo.

Как термическая, так и химическая модификации приводят к изменению удельной поверхности. Удельная поверхность модифицированной опоки определялась на адсорбционном приборе «Sorptomatic-1900» по адсорбции стандартного газа-азота при 77,4 К. Погрешность измерения на этом приборе составляет $\Delta = \pm 2,8 \%$.

Результаты и их обсуждение

Для правильной и полной оценки областей промышленного использования минеральных материалов определены следующие физико-механические свойства природной опоки: фракционный состав – 1,5 мм, измельчаемость 0,26 %, истираемость – 0,078 %, насыпной вес – 0,65 г/мл, насыпной объём – 1,53 мл/г, pH водной вытяжки – 4,45. Таким образом, установлено, что физико-химические свойства исследуемой опоки позволяют её использовать в качестве сорбционного материала.

Одним из показателей, определяющих области промышленного использования минеральных материалов, а также возможность проведения термической и химической активаций, является термическая стабильность материала. В связи с чем, проведено термогравиметрическое исследование опоки Красногвардейского месторождения. На термической кривой зафиксировано два эндотермических эффекта связанных с удалением влаги. Первый эндотермический эффект связан с удалением физически сорбированной воды и сопровождается потерей массы в 1,4 %. Второй эндотермический эффект связан с удалением конституционной воды и сопровождается потерей массы в 1,0 %.

На поверхности опал-кристобалитов в разных соотношениях находятся силанольные и силоксановые группы, а также физически связанная вода. Основное значение для модифицирования поверхности имеют реакционноспособные силанольные группы. Они более активны и легче вступают в химические реакции, чем силоксановые

группы, так как протон силанольной группы имеет слабокислый характер и способен вступать в реакции обмена, а следовательно именно за счёт него возможно осуществлять модифицирование поверхности. В связи с выше сказанным представило интерес изучить влияние термического модифицирования на характер силанольного покрова методом ИК-спектроскопии.

Исследовались природная опока и опока термически обработанная при 200, 400 и 800 °C (рис. 1).

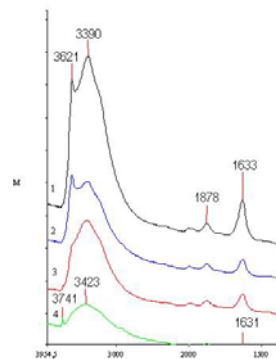


Рис. 1 - ИК-спектры природной и термически модифицированных опок: 1 – природная опока; 2 – опока термически обработанная при 200 °C; 3 – опока термически обработанная при 400 °C; 4 – опока термически обработанная при 800 °C

На ИК - спектрах наблюдается уменьшение полосы поглощения, принадлежащей деформационным колебаниям ОН-групп 3621 см⁻¹. На природной и обработанной при 200 °C опоке эта полоса слабо выражена, а на опоке обработанной при 400 °C и 800 °C она уменьшается. Полученные результаты согласуются с данными термического анализа. На термической кривой наблюдается эндотермический эффект в диапазоне температур 360-800 °C, который свидетельствует об удалении гидроксильных групп с поверхности опоки. На образцах прокалённых при 400 °C и 800 °C полоса поглощения 3621 см⁻¹ полностью не исчезает т.к. попадает в область скелетных колебаний связи Si-O.

На ИК-спектрах всех образцов регистрируется полоса поглощения, принадлежащая деформационным колебаниям молекул воды 1633 см⁻¹, по мере увеличения температуры обработки интенсивность этой полосы уменьшается, что также согласуется с данными термического анализа. На термических кривых наблюдается эндотермический эффект в диапазоне 45-148 °C, свидетельствующий об удалении физически сорбированной воды.

Так же регистрируется широкая асимметричная полоса поглощения с центром 3390 см⁻¹ обусловленная валентными колебаниями гидроксильных групп поверхности и адсорбированной воды. По своему положению она близка к соответствующей полосе поглощения жидкой воды 3450 см⁻¹ и, следовательно, может также принадлежать капиллярно-конденсированной воде. По мере увеличения температуры обработки интенсивность этих полос уменьшается. Это

объясняется чувствительностью указанной полосы поглощения к нагреванию, в результате сравнительно слабой водородной связи капиллярно-конденсированной фазы с поверхностью. Полоса поглощения с центром 3390 см^{-1} сопоставима со вторым эффектом, на термограмме проявляющимся между $360-800\text{ }^{\circ}\text{C}$, который связан с потерей кристаллизационной воды

На ИК-спектрах природной и термически модифицированной опок регистрируются полосы поглощения обусловленные колебаниями связи Si-O-Si ($440-500\text{ см}^{-1}$, $780-790\text{ см}^{-1}$, $980-1220\text{ см}^{-1}$). На всех образцах эти полосы идентичны т.к. при этих температурах, каких либо изменений не происходит.

В результате термического модифицирования создаётся возможность изменять не только характер силанольного покрова, но регулировать текстурные характеристики, а именно удельную поверхность. В связи с чем, изучено влияние термического модифицирования на удельную поверхность опок. Термическая модификация опоки при $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ приводит к увеличению удельной поверхности с $130\text{ м}^2/\text{г}$ (природная опока) до $142\text{ м}^2/\text{г}$ за счёт удаления физически сорбированной воды. Обработка опоки при 400 и $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ приводит к уменьшению удельной поверхности до 136 и $114\text{ м}^2/\text{г}$ соответственно.

Для промышленного использования природных материалов разработаны определённые требования к их химическому и минеральному составу. Наиболее жёсткие требования по содержанию глинистой составляющей, оксидам Fe и Al и др. примесям выдвинуты к адсорбционным, каталитическим и фильтровальным материалам [7]. Удалять из минеральных материалов оксиды Fe и Al и др. примеси возможно в результате химического модифицирования, а именно кислотной и щелочной активациями. В связи с чем изучено влияние кислотной и щелочной обработок на минеральный и химический составы опоки.

Результаты изучения влияния кислотной и щелочной активаций на химический состав опоки представлены в таблице 1.

Таблица 1 - Химический состав природной и модифицированной опок

Химический состав	Содержание в % к весу сухого образца опоки		
	Природная	Модифицированная	
		Щелочная обработка	Кислотная обработка
SiO ₂	87,8	86,2	95,3
TiO ₂	0,2	0,2	0,2
Al ₂ O ₃	5,0	5,6	1,4
Fe ₂ O ₃	2,4	2,1	0,3
CaO	0,8	0,5	0,2
MgO	0,9	0,5	0,1
SO ₃	0,2	0,1	0,1
Na ₂ O	0,7	4,5	0,3
K ₂ O	2,0	1,5	0,5

В результате щелочной активации в силанольных группах опоки, находящихся в водородной форме, место водородного протона

занимает ион Na⁺. Согласно данным представленным в таблице 1 обработка щелочью приводит к уменьшению содержания SiO₂ с 87,8 % до 86,2 %, что вероятно связано с увеличением содержания Na₂O с 0,7 % до 1,5 %, а также уменьшением содержания аморфного кремнезёма, который в отличие от кристаллического кремнезёма растворим в растворах щелочей. Таким образом, в результате щелочной активации происходит увеличение катионообменной способности.

В результате обработки кислотой содержание SiO₂ увеличилось до 95,3 %, что связано со значительным уменьшением содержания катионов металлов. Отмечается уменьшение содержания Al₂O₃ с 5,0 % до 2,4 %, Fe₂O₃ с 2,4 % до 0,3 %. Уменьшение содержания катионов металлов в результате кислотной обработки связано с растворением и вымыванием катионов щелочных и щелочноземельных металлов в раствор, что приводит к уменьшению общего количества катионных обменных центров и заменой части катионов обменного комплекса на водородные ионы. Таким образом, кислотная активация приводит к понижению катионообменной способности опоки.

Изучено влияние кислотной и щелочной активаций на минеральный состав опоки. Установлено, что кислотная активация приводит к уменьшению глинистой составляющей представленной метагаллузитом с 12,4 % (природный образец) до 2,7 % и гуетитом с 1,7 % (природный образец) до 0,2 % при одновременном увеличении содержания кристобаллита с 77, 2 % (природный образец) до 87,8 %. В результате же обработки опоки щелочью происходит увеличение содержания в гуетита с 1,7 % (природный образец) до 3,8 % и метагаллузита с 12,4 % (природный образец) до 10,4 % и незначительное уменьшение содержания кристобаллита с 77,2 % (природный образец) до 72,5 %.

Изменения в химическом и минеральном составах в результате кислотной и щелочной активаций приводят и к изменениям удельной поверхности опок. Кислотная активация приводит к незначительному увеличению S_{уд} до $138\text{ м}^2/\text{г}$ в результате вымывания из образца катионов металлов, что подтверждается результатами химического анализа опоки обработанной кислотой. Щелочная активация опоки приводит к уменьшению S_{уд} до $81\text{ м}^2/\text{г}$, что объясняется прививкой функциональных групп.

Проведено исследование термической стабильности обменных центров опок полученных в результате активации кислотой и щелочью, а также обработанных кремний-органическими модификаторами. В результате обработки опоки кремний-органическими модификаторами создаётся возможность прививать на поверхность опоки новые функциональные группы, что в свою очередь позволяет получить новые материалы с комплексом ценных свойств.

В результате термогравиметрического исследования химически активированных опок

установлено, что химическая активация приводит к увеличению потери массы опоки (табл. 2).

В случае опок обработанных как кислотой, так и щелочью нагревание до 265 °С приводит к удалению физически сорбированной и капиллярно сконденсированной воды, количественно зависящей от размера частиц и площади поверхности образцов. При более высоких температурах происходит удаление конституционной воды в результате конденсации силанольных групп. В случае опоки обработанной фенилэтоксисилоаном, полиэтилгидридсилоксаном более значительные потери массы связаны с разрушением органических лигандов привитых на поверхность опоки.

Таблица 2 - Результаты термогравиметрического исследования

Модификация	Интервал температур, °С	Потеря массы, %
Нативная опока	45-148	1,4
	360-800	1,0
Обработка щелочью	42-265	2,9
	265-800	1,8
Обработка кислотой	42-265	2,5
	310-800	1,7
Обработка ФЭС-50	40-200	3,0
	200-730	5,0
Обработка ГКЖ-94	50-270	11,0
	505-740	2,2

ИК-спектры опок модифицированных кремний-органическими соединениями представлены на рисунке 2,3,4.

На ИК-спектре опоки обработанной γ -аминопропилтриэтоксисилоаном о прививке кремний органического модификатора свидетельствует полоса поглощения 2926 см^{-1} характерная для валентных колебаний CH_2 групп входящих в состав модификатора.

На ИК-спектре опоки обработанной фенилэтоксисилоаном появляются новые полосы поглощения 1631 см^{-1} характерные для валентных колебаний связи $\text{C}=\text{C}$ в ароматическом кольце, 792 и 697 см^{-1} характерные для деформационных колебаний связи $\text{C}-\text{H}$.

На ИК-спектре опоки обработанной полиэтилгидридсилоксаном о прививке свидетельствуют полосы поглощения 2938, 2917, 2879 см^{-1} характерные для валентных колебаний связи $\text{C}-\text{H}$.

Закключение

В результате проделанной работы можно сделать следующие выводы:

1. Данные полученные в результате изучения физико-механических свойств опоки Красногвардейского месторождения свидетельствуют о возможности её использования в качестве сорбционного, фильтровального материалов.

2. В результате термогравиметрического исследования установлено, что опока является термически стабильным минералом, а следовательно возможно осуществление термического модифицирования. Термическая стабильность также свидетельствует о возможности использования опоки в качестве сорбционного, фильтровального материалов. Термические эффекты связаны с удалением физически и химически сорбированной воды.

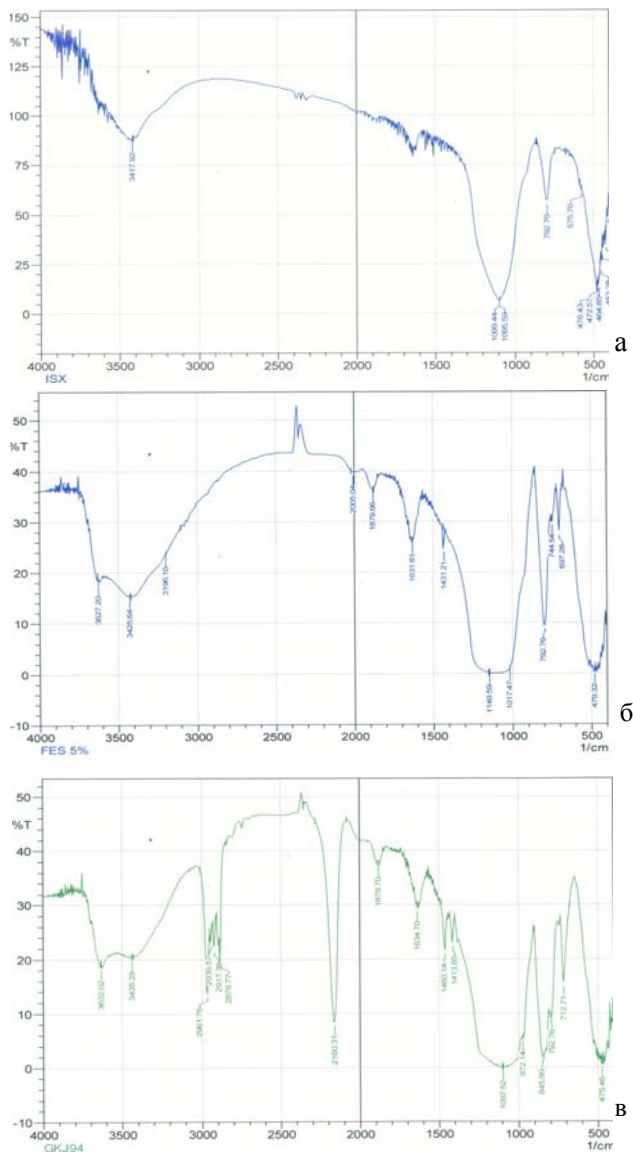


Рис. 2 - ИК-спектры опок модифицированных кремний органическими соединениями: а – γ -аминопропилтриэтоксисилоан, б – фенилэтоксисилоан, в – полиэтилгидрид силоксан

3. Ик-спектроскопическое исследование показало, что в результате термической обработки происходит уменьшение интенсивности полос поглощения характерных для $-\text{OH}$ групп, которые являются реакционными центрами для дальнейшего модифицирования. Оптимальная температура обработки при которой происходит удаление только физически сорбированной воды 200 °С. Помимо изменения характера силанольного покрова в

результате термического модифицирования возможно изменения и удельной поверхности. Максимальные значения удельной поверхности получены для опоки термически обработанной при 200 °С.

4. Как кислотная так и щелочная активации приводят к изменению химического и минерального составов. В результате кислотной активации происходит уменьшение катионообменной способности вследствие вымывания из опоки катионов металлов, что сопровождается изменениями в минеральном составе, а именно уменьшением глинистой составляющей представленной метагаллуазитом и гуетитом при одновременном увеличении содержания кристобаллита. В результате щелочной активации происходит увеличение катионообменной способности, при одновременном увеличении глинистой составляющей. Изменения химического и минерального составов приводят к изменениям удельной поверхности.

5. В результате обработки опоки кремний-органическими модификаторами создаётся возможность получения новых материалов, с новыми ценными свойствами. Прививка на поверхность опоки новых функциональных групп

подтверждена
исследованием.

ИК-спектроскопическим

Литература

1. М. Л. Левченко, А. М. Губайдуллина, Т. З. Лыгина, *Вестник Казанского технологического университета*, 4, С. 48-5 (2009).
2. У.Г. Дистанов, Т.П. Конюхова, *Минеральное сырьё. Сорбенты природные*, ЗАО «Геоинформак», Москва, 1999. С. 32-33.
3. Г.В. Лисичкин, А.Ю. Фадеев, А.А. Сердан, П.Н. Нестеренко, П.Г. Мингалев, Д.Б. Фурман, *Химия привитых поверхностных соединений*, Физматлит, Москва, 2003. С. 379-390.
4. Е.И. Казанцев, В.С. Пахолков, З.Ю. Кокошко, О.Н. Чупахин, *Ионообменные материалы, их синтез и свойства*, Изд-во УПИ, Свердловск, 1969. С. 53-57.
5. Ф.А. Каменишников, Е.И. Богомольный, *Нефтяные сорбенты*, Институт компьютерных исследований, Москва-Ижевск, 2003. С. 79, 80.
6. О.И. Ворошилова, А.В. Кисилёв, Ю.С. Никитин, *Коллоидный журнал*, XLII, 2, С. 134-141.
7. У.Г. Дистанов, А.С. Михайлов, Т.П. Конюхова, А.И. Буров, А.А. Сабитов, И.И. Зайнулин, В.В. Наседкин, *Природные сорбенты СССР*, Недра, Москва, 1990. С. 56-57.

© **М. Г. Иванов** - д.х.н, доц., зав. каф. общей химии Уральского федер. ун-та имени первого Президента России Б.Н.Ельцина, m.g.ivanov@ustu.ru; **О. Б. Лихарева** - асп., Нижнетагильская социально-педагогическая академия, lihareva.olga@mail.ru; **А. И. Матерн** - д.х.н, проф., первый проректор федер. ун-та имени первого Президента России Б.Н.Ельцина, a.i.matern@urfu.ru; **Х. М. Ярошевская** – канд. хим. наук, проф. каф. физической и коллоидной химии КНИТУ.