

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 рассева. 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 $d_{ср}$ (условный размер отверстий сита, через которое могло бы пройти 50% от исходной навески материала) и коэффициент неоднородности материала. Коэффициент неоднородности материала рассчитывался по формуле:
$$K = \frac{d_{80}}{d_{10}}$$
 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: где Р-вес, г.; v-объём ионита, мл. Насыпной объём по формуле: 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 0С 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 0С. 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 (m₁), показывает измельчаемость опоки (%). Масса пыли, прошедшей через сито с отверстиями диаметром 0,25 мм (m₂) показывает истираемость опоки (%) [4]. Для определения химической стойкости материала в три колбы помещали по 100 г. опоки, предварительно отмытой и просушенной при 60 0С. 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 0С. 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 сушились в течение 3-х часов, отмывались с целью удаления остатков γ-АПТЭС и затем снова сушились 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 пропитки образцы высушивались в течение 3-х часов в сушильном шкафу при T=105 °C. 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 пропитки образцы высушивались в течение 3-х часов в сушильном шкафу при T=105 °C. 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/1100MettlerToledo. 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 °С (рис. 1). Рис. 1 - ИК-спектры природной и термически модифицированных опок: 1 - природная опока; 2 - опока термически обработанная при 200 °С; 3 - опока термически обработанная при 400 °С; 4 - опока термически обработанная при 800 °С. На ИК - спектрах наблюдается уменьшение полосы поглощения, принадлежащей деформационным колебаниям ОН-групп 3621 см⁻¹. На природной и обработанной при 200 °С опоке эта полоса слабо выражена, а на опоке обработанной при 400 °С и 800 °С она уменьшается. Полученные результаты согласуются с данными термического анализа. На термической кривой наблюдается эндотермический эффект в диапазоне температур 360-800 °С, который свидетельствует об удалении гидроксильных групп с поверхности опоки. На образцах прокалённых при 4000 °С и 8000 °С 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 0С, 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 0С, который связан с потерей кристаллизационной воды. На ИК-спектрах природной и термически модифицированной опоки регистрируются полосы поглощения обусловленные колебаниями связи Si-O-Si (440-500 см⁻¹ 780-790 см⁻¹, 980-1220 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 опоки. Термическая модификация опоки при 200 0С приводит к увеличению удельной поверхности с 130 м²/г (природная опока) до 142 м²/г за счёт удаления физически сорбированной воды. Обработка опоки при 400 и 800 0С приводит к уменьшению удельной поверхности до 136 и 114 м²/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 опоки

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
TiO ₂	0,2	0,2	0,2	Al ₂ O ₃ 5,0	5,6
Al ₂ O ₃	5,0	5,6	1,4	Fe ₂ O ₃ 2,4	2,1
Fe ₂ O ₃	2,4	2,1	0,3	CaO 0,8	0,5
CaO	0,8	0,5	0,2	MgO 0,9	0,5
MgO	0,9	0,5			

0,1 SO₃ 0,2 0,1 0,1 Na₂O 0,7 4,5 0,3 K₂O 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 метагаллуазитом 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 метагаллуазита 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 Суд до 138 м²/г в результате вымывания из образца катионов металлов, что подтверждается результатами химического анализа опоки обработанной кислотой. Щелочная активация опоки приводит к уменьшению Суд до 81 м²/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 0С 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 фенилэтоксисиланом, полиэтилгидридсилоксаном более значительные потери массы связаны с разрушением органических лигандов привитых на поверхность опоки. Таблица 2

- Результаты термогравиметрического исследования Модификация Интервал температур, 0С 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 -аминопропилтриэтоксисиланом о прививке кремний органического модификатора свидетельствует полоса поглощения 2926 см⁻¹ характерная для валентных колебаний CH₂ групп входящих в состав модификатора. На ИК-спектре опоки обработанной фенилэтоксисиланом появляются новые полосы поглощения 1631 см⁻¹ характерные для валентных колебаний связи C=C в ароматическом кольце, 792 и 697 см⁻¹ характерные для деформационных колебаний связи C-H. На ИК-спектре опоки обработанной полиэтилгидридсилоксаном о прививке свидетельствуют полосы поглощения 2938, 2917, 2879 см⁻¹ характерные для валентных колебаний связи C-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 -аминотриэтоксисилан, б - фенилэтоксисилан, в - полиэтилгидрид силоксан 3. Ик-спектроскопическое исследование показало, что в результате термической обработки происходит уменьшение интенсивности полос поглощения характерных для -ОН групп, которые являются реакционными центрами для дальнейшего модифицирования. Оптимальная температура обработки при которой происходит удаление только физически сорбированной воды 200 0С. 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 ИК-спектроскопическим исследованием.