

На правах рукописи

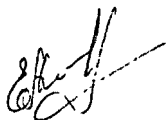
МОРОЗКИНА Екатерина Владимировна

**СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ОПАЛ-КРИСТОБАЛИТОВ
СВЕРДЛОВСКОЙ ОБЛАСТИ**

Специальность 02.00.01 - Неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой
степени кандидата химических наук



Екатеринбург - 2005

Работа выполнена в Уральском государственном техническом университете -УПИ

Научные руководители:

доктор химических наук, профессор Владимир Николаевич Рычков

кандидат химических наук, профессор Анатолий Иванович Матерн

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор Иван Иванович Калиниченко

доктор химических наук Владимир Николаевич Красильников

Ведущая организация: Уральский государственный лесотехнический университет

Защита состоится 18 января 2005 г. в 14⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 004.004.01 при Институте химии твердого тела Уральского отделения РАН по адресу: 620219, г. Екатеринбург, ГСП-145, ул. Первомайская, 91, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Уральского отделения Российской Академии наук.

Автореферат разослан 18 декабря 2004 г.

Ученый секретарь диссертационного совета

 А.П. Штин

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

АКТУАЛЬНОСТЬ ПРОБЛЕМЫ. Синтетические материалы на основе кремнезема (силикагели, силохромы, аэросилы и т.п.), несмотря на их достаточно высокую стоимость, находят все более широкое применение в различных областях современной техники и технологии. В то же время существует целый ряд природных кремнеземов (опал-кristобалитов), которые благодаря таким свойствам, как развитая поверхность, низкая набухаемость, термическая и радиационная устойчивости даже в естественном виде являются конкурентоспособными искусственным кремнеземам. Опал-кristобалиты Ирбитского горизонта Свердловской области являются одним из крупнейших в России месторождений. До настоящего времени не было детальных исследований свойств и структуры этих доступных природных материалов, весьма перспективных в качестве сорбентов, носителей катализаторов, а не только как наполнителей в производстве стройматериалов.

ЦЕЛЬ РАБОТЫ - комплексное изучение структуры и свойств природных и модифицированных кремнеземных материалов опал-кristобалитового ряда.

НАУЧНАЯ НОВИЗНА

1. Впервые изучены свойства и структура природных кремнеземных пород опал-кristобалитового ряда месторождений Свердловской области. Дана оценка перспективы использования природных материалов в качестве потенциальных сорбентов, сорбционных матриц, носителей катализаторов.
2. Методом высокотемпературной ИК-спектроскопии описан процесс де- и регидратации силанольного покрова поверхности природного кремнезема.
3. Обоснованы и разработаны термические и химические методы модификации разновидности опал-кristобалита данного месторождения с наиболее развитой поверхностью - желтой опоки. Установлен механизм замещения протона и гидроксогруппы природного кремнезема; впервые реализована иммобилизация на поверхности желтой опоки триметилхлорсилана и ряда алифатических и циклических аминов.

4. Изучены кислотно-основные свойства желтой опоки. Определены константы диссоциации силанольных групп, установлено, что изучаемый образец опал-кristобалита является слабокислотным катионообменником. Определена сорбционная активность желтой опоки по отношению к ряду органических и неорганических веществ.

ПРАКТИЧЕСКАЯ ЦЕННОСТЬ И РЕАЛИЗАЦИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ РАБОТЫ. На основании проведенных исследований предложена разновидность опал-кristобалита - желтая опока для сорбционной очистки газовых и жидких сред, осушителей. На термоактивированных образцах желтой опоки проведены испытания по извлечению нефтепродуктов из маслосодержащей эмульсии (предприятие ОАО "Михалюм" г. Михайловск), которые показали высокую эффективность. Приведенные в работе сведения о структуре, физико-химических и сорбционных свойствах опок и диатомита являются полезным справочным материалом для поиска областей их наиболее эффективного применения. Результаты, полученные при изучении реакционной способности силанольного покрова поверхности опоки, являются основой для создания новых материалов на базе природного кремнезема с заданными физико-химическими свойствами.

НА ЗАЩИТУ ВЫНОСЯТСЯ

1. Результаты комплексного изучения физико-химических и текстурных свойств опал-кristобалитовых пород Свердловской области.
2. Данные по влиянию температуры прокаливанию на изменение текстуры образцов кремнезема, на поведение силанольного покрова поверхности.
3. Результаты исследования реакционной способности силанольных групп поверхности опал-кristобалитов
4. Данные изучения сорбционных свойств кремнезема по отношению к ряду неорганических и органических веществ.

АПРОБАЦИЯ РАБОТЫ. Основные положения диссертации доложены и обсуждены на: научно-практической конференции "Уралэкология-Техноген 2000" (Екатеринбург, 2000); научно-практической конференции "Химия и

химическая технология на рубеже тысячелетия" (Томск, 2000); VI Международном симпозиуме "Чистая вода России-2001" (Екатеринбург 2001); 15 Уральской конференции по спектроскопии. (Заречный 2001); 3 межотраслевой научно-технической конференции «Автоматизация и прогрессивные технологии» (Новоуральск 2002); научно-практической конференции «Экологические проблемы промышленных регионов» (Екатеринбург 2003); VI Всероссийской конференции «Экологические проблемы промышленных регионов» (Екатеринбург 2004); Всероссийской конференции IV семинара СО РАН - УрО РАН «Химия твердого тела и функциональные материалы» (Екатеринбург 2004); VII Всероссийской конференции «Аналитика Сибири и Дальнего Востока» (Новосибирск 2004).

ПУБЛИКАЦИИ. По материалам диссертационной работы опубликовано 5 статей и 9 тезисов докладов на Всероссийских и Международных конференциях.

СТРУКТУРА И ОБЪЕМ РАБОТЫ. Диссертационная работа общим объемом 118 страниц состоит из введения, пяти глав, выводов и списка наименований библиографических источников, содержащего 116 ссылок. Диссертация содержит 21 таблицу и 32 рисунка.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

ВВЕДЕНИЕ

Обоснована актуальность проведенных исследований, сформулированы цель и задачи работы.

Глава 1. ПРИРОДНЫЕ КРЕМНЕЗЕМЫ, ИХ СВОЙСТВА И ИСПОЛЬЗОВАНИЕ

Проведен анализ литературных данных о текстурных особенностях и физико-химических свойствах природных кремнеземов, рассмотрена их классификация. Сделан краткий обзор современных представлений о свойствах поверхности синтетических кремнеземов и способах улучшения их сорбционной активности путем термической и химической модификации. Сделан вывод о недостаточной изученности природных кремнеземов

конкретных месторождений (в частности, отсутствуют полные данные о влиянии температуры на изменение фазового состава, текстуры и гидроксильного покрова опал-кристобалитов; не выявлены -основные закономерности ионообменных реакций с участием $\equiv\text{Si-OH}$ групп). Эта информация имеет большое значение для целенаправленного использования природных кремнезёмов в современных различных технологиях. На базе изложенного материала сформулирована цель работы и основные задачи исследования.

Глава 2. ИСХОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ, МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И МЕТОДЫ АНАЛИЗА

При выполнении работы использовался комплекс современных физико-химических методов анализа (спектрофотометрия, атомно-абсорбционный анализ, рентгенофазовый анализ, ИК-спектроскопия, дифференциально-термический анализ). Изучение текстурных особенностей образцов кремнезёмов проводили с использованием методов адсорбционно-структурного анализа и ртутной порометрии. Сорбционные свойства изучены в статическом и динамическом режимах. Поведение гидроксильного покрова поверхности образцов желтой опоки при нагревании и его способность к восстановлению изучали с помощью метода ИК-спектроскопии при высоких температурах и в вакууме; исследование кислотно-основных свойств осуществляли посредством потенциометрического титрования. Для расчета констант кислотной диссоциации силанольных групп было использовали уравнение Гендерсона-Гассельбаха. Изучение реакционной способности силанольного покрова поверхности желтой опоки контролировали элементным анализом и ИК-спектроскопией.

Глава 3. ИЗУЧЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ И ТЕКСТУРНЫХ СВОЙСТВ ОПАЛ-КРИСТОБАЛИТОВЫХ ПОРОД (ОПОК И ДИАТОМИТА)

В результате изучения химического состава (табл. 1) опал-кристобалитов (желтой и серой опоки и диатомита) установлено, что изучаемые образцы являются высококремнистыми породами, содержащими до 85% SiO_2 . По

данным рентгенофазового анализа, кремнезем в опал-кристобалитовых породах Свердловской области имеет аморфное строение с примесями тридимита в желтой опоке (межплоскостное расстояние $d \approx 4,11 \text{ \AA}$), α -кварцем в серой опоке ($d \approx 3,34 \text{ \AA}$). В диатомите он представлен в основном рентгеноаморфным опалом (уширенный пик с $d \approx 3,5-4,5 \text{ \AA}$). Из минералов глинистой фракции на рентгенограммах диатомита наблюдали единичные линии галлузита ($d \approx 4,33$ и $d \approx 2,51 \text{ \AA}$). Прокаливание до 800°C практически не влияет на формирование кристаллической структуры исследуемых объектов (за исключением диатомита, у которого появляются несколько новых линий, принадлежащих α -кварцу). Процесс совершенствования кристаллической структуры становится более заметным в диатомите при повышении температуры прокаливания до 1000°C , при которой весь аморфный кремнезем переходит в тридимит и α -кварц. Формирование кристаллической структуры серой и желтой опок требует более высоких температур или присутствие специальных добавок - кристаллизаторов.

Таблица 1

Содержание основных компонентов в исследуемых образцах

Образцы	Основные компоненты, %						
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	H ₂ O SO ₂ , CO ₂	Примеси
Диатомит	76,45	6,17	2,94	0,52	1,09	12,07	0,76
Опока желтая	83,32	3,73	1,61	0,59	0,78	9,44	0,53
Опока серая	85,14	2,76	1,22	0,29	0,49	9,97	0,13

Термографические исследования показали, что основная потеря массы образца, связанная с удалением капиллярно сконденсированной и физически адсорбированной воды происходит при нагревании серой опоки до 110°C (потеря веса составила 2.05%) и желтой опоки до 225°C (1.47%). При нагревании выше этой температуры происходит удаление связанной воды путем конденсации гидроксильных групп. Значительная потеря массы (8.2%) при нагревании диатомита до температуры $250-275^\circ\text{C}$ связана с удалением физически адсорбированной и структурной воды из аморфной фазы

кремнезема и так же с разрушением (выгоранием) органического вещества, являющегося неотъемлемой составляющей диатомита. Потеря массы (1.4%) при нагревании диатомита в температурном интервале до 450-540°C может быть обусловлена потерей конституционной воды из глинистых минералов, присутствующих в этих породах.

Поскольку возможность применения сорбента в той или иной области промышленности связана с характером пористости, величиной пор и их распределением по размерам, величинами объема сорбционного пространства и удельной поверхности, нами была изучена структура кремнеземов данных месторождений. Приведенная на рис.1 А изотерма адсорбции-десорбции азота на исходном образце желтой опоки соответствует 4 типу изотерм с петлей

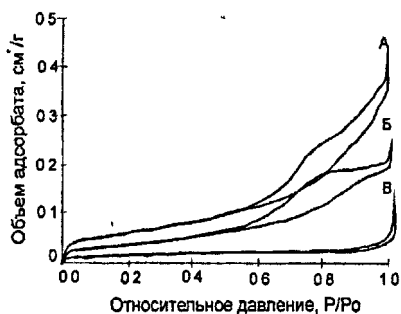


Рис. 1. Изотерма адсорбции десорбции азота на образцах:

А - желтой опоки;

Б - серой опоки;

В - диатомита

гистерезиса сложной формы, промежуточной между типом H2 и H3, по классификации IUPAC, отражающей наличие мезопор различного размера, формы и степени связанности. Исходный образец серой опоки (рис.1 Б) имеет форму изотермы адсорбции-десорбции совсем другую, чем на желтой и она близка к изотерме на силикагеле. Образец диатомита (рис.1 В) дает изотерму, характерную

для малопористого образца. В табл. 2 представлены основные текстурные характеристики трех образцов опал-кристобалитов. Рассчитанные из изотерм адсорбции азота значения удельной поверхности по методу Брунауэра, Эммета и Теллера (БЭТ) свидетельствуют о том, что желтая опока по сравнению с другими образцами обладает большей удельной поверхностью и адсорбционным объемом. Поэтому в дальнейших исследованиях были использованы образцы только этой разновидности кремнезема.

Таблица 2

Сравнение удельной поверхности и адсорбционного объема порошки (желтой и серой) и диатомита

Название породы	Удельная поверхность, вычисленная по методу БЭТ, $\text{м}^2/\text{г}$	Адсорбционный объем (при $P/P_0=0.99$), $\text{см}^3/\text{г}$
Желтая опока	148	0,426
Серая опока	104	0,254
Диатомит	32	0,118

Образец желтой опоки кроме мезопор ($c D_{\text{мезо}}=11$ нм, $V_{\text{ад}}=0.43$ $\text{см}^3/\text{г}$ при $p/p_0=0.99$ и $S_{\text{БЭТ}}=148$ $\text{м}^2/\text{г}$) имеет область и макропор с $D_{\text{мак}}=148$ нм, $V_{\text{ад}}=0.33$ $\text{см}^3/\text{г}$ и $S_{\text{нг}}=8.92$ $\text{м}^2/\text{г}$. Суммарная удельная поверхность данного образца составила 157 $\text{м}^2/\text{г}$; суммарный удельный объем пор - 0.65 $\text{см}^3/\text{г}$.

Изучено влияние температуры прокаливания на текстуру образца желтой опоки. Для всех образцов, как исходных, так и прокаленных при температурах 400, 600, 800 и 1000°C адсорбционная ветвь не имеет насыщения, а петля гистерезиса сохраняет сложную форму (рис. 2).

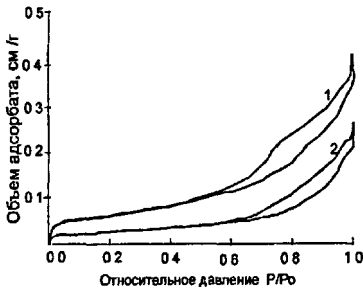


Рис.2.Изотермы адсорбции-десорбции азота образцов желтой опоки 1 - исходный; 2 - прокаленный при 1000 С.

Как следует из рассчитанных по адсорбционной и десорбционной ветвям изотермы значений $S_{\text{БЭТ}}$, $V_{\text{ад}}$ и $D_{\text{пор}}$ (табл. 3, 4), нагревание до температуры 400°C практически не влияет на текстуру кремнезема. Незначительное увеличение удельной поверхности, вычисленной по методу БЭТ, может быть связано с освобождением сорбционного пространства за счет выгорания органических примесей и удаления физически адсорбированной воды.

Текстура образцов мало меняется при прокаливании до 800°C. Спекание (резкое снижение пористости и удельной поверхности) протекает в области

температур более 800°C, что значительно выше, чем в приведенных литературных данных по температуре спекания опок других месторождений (500-600°C). Этот факт может быть связан с низким содержанием в изучаемых образцах оксидов щелочных металлов, которые обуславливают протекание этого процесса при более низких температурах, т.е. являются кристаллизаторами.

Таблица 3

Характеристики мезопор образцов желтой опоки

Т _{прок.} °С	Характеристики мезопор, рассчитанные из					
	адсорбционной ветви изотермы			десорбционной ветви изотермы		
	Адсорбц. объем пор, см ³ /г	Удельная поверхн., м ² /г	Средний размер пор, нм	Адсорбц. объем пор, см ³ /г	Удельная поверхн., м ² /г	Средний размер пор, нм
25	0,20	66.55	13.85	0.27	120.53	9.40
400	0.20	78.92	12.37	0.27	134.63	9.19
600	0,20	69.79	12.65	0.27	127.13	8.86
800	0.19	74.01	12.03	0.24	127.49	8.46
1000	0.13	32.86	19.77	0.16	58.60	12.69

Таблица 4

Влияние температуры прокаливании на характеристики мезопор желтой опоки

Температура прокаливания образцов, °С	Характеристики мезопор		
	Удельная поверхность, вычисленная по методу БЭТ, м ² /г	Средний размер пор, нм	Адсорбционный объем (при Р/Р ₀ =0.99), см ³ /г
25	148	11.1	0.41
400	158	11.5	0.45
600	156	10.7	0.42
800	138	10.9	0.38
1000	60	17.0	0.25

На основании электронно-микроскопического изучения поверхности кремнезема установлено, что опаловый материал желтой опоки имеет глобулярное строение (рис 2а, б) с размером самых мелких глобул от 0,6 до 1,5 мкм



Рис 3 Микрофотографии поверхности природного образца желтой опоки а) x 8000, б) x 4000

Нагревание образцов до 800°C практически не влияет на микроструктуру поверхности. Для диатомита характерно наличие на снимке сотобразных ячеек (рис 3а, б). При увеличении в 8 000 раз отчетливо видно, что крупные «соты» имеют сложное строение, диаметр самых крупных составляет 1,25-1,5 мкм.

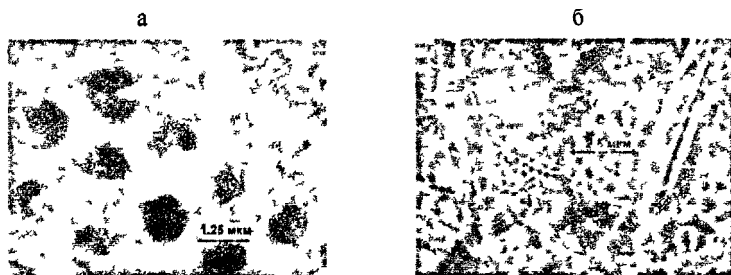


Рис 4 Микрофотографии поверхности диатомита а) x 8000, б) x 4000

Глава 4. ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ СИЛАНЛЬНОГО ПОКРОВА ПРИРОДНОГО КРЕМНЕЗЕМА (ЖЕЛТОЙ ОПОКИ)

При исследовании влияния температуры на поведение силанольного покрова опоки при нагревании в атмосфере и в вакууме установлено, что в ИК-спектрах исходного образца валентные колебания связанных между собой водородными связями поверхностных групп $\equiv\text{Si-OH}$ или внутриглобульных силанольных групп проявляются в виде полосы поглощения с центром 3640 см^{-1} (рис. 4). При нагревании до 300°C в вакууме интенсивность ПП 3640 см^{-1}

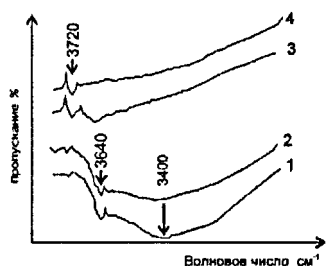
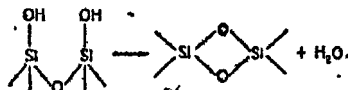


Рис. 5. ИК-спектры опоки, снятые при температурах $^\circ\text{C}$: 25 (1,2), 300 (3), 600 (4); среда: воздух (1), вакуум (2-4)

постепенно уменьшается и одновременно проявляется полоса поглощения 3720 см^{-1} , которую можно отнести к валентным колебаниям свободных (изолированных) $\equiv\text{Si-OH}$ -групп. Это является доказательством протекания процесса дегидратации по схеме:



В спектрах также регистрируются полосы поглощения 1630 см^{-1} (деформационные колебания OH -групп) и 3400 см^{-1} , принадлежащая физически адсорбированной воде. Исчезновение последней из спектра наблюдается либо при вакуумировании образцов при комнатной температуре, либо при их нагревании в воздушной среде в интервале температур $80\text{--}150^\circ\text{C}$, что согласуется с ранее проведенными термогравиметрическими исследованиями. Полоса поглощения 3720 см^{-1} сохраняется в ИК-спектрах при дальнейшем нагревании (до 600°C).

Адсорбция воды на образцах прокаленных до 500°C (рис. 5) приводит к почти полному восстановлению силанольного покрова поверхности желтой опоки, о чем свидетельствуют отсутствие явных изменений в спектрах, снятых после прокаливания и повторной адсорбции воды. Прокаливание образца

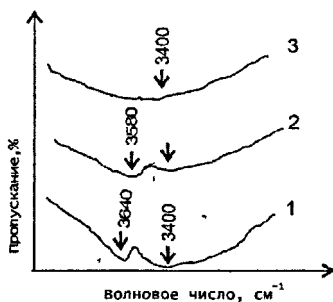
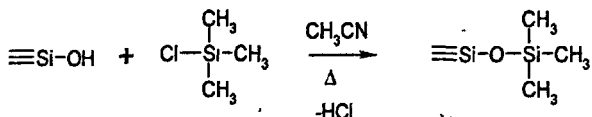


Рис. 6. ИК-спектры образца опоки снятые в вакууме при 20°С до регидратации (1); после регидратации образца, предварительно прокаленного при 500°С в вакууме (2); при 600°С в вакууме (3).

сорбента при температурах более чем 500°С с повторной адсорбцией воды не приводит к полному восстановлению указанных полос, что свидетельствует о необратимых изменениях гидроксильного покрова поверхности. Таким образом, опоки способны к регенерации при обработке 150-500°С.

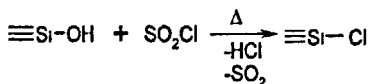
Также в работе изучено взаимодействие силанольных групп опоки с различными органическими реагентами. В первом случае использовали монофункциональный кремнийорганический агент триметилхлорсилан (ТМХС).

Взаимодействие его с $\equiv\text{Si-OH}$ -группами протекало согласно приведенной схеме:

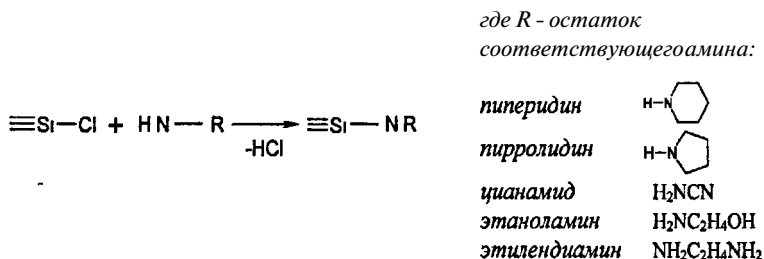


Замещение протона $\equiv\text{Si-OH}$ -группы на кремнийорганический радикал подтверждается данными ИК-спектроскопии: появление полос поглощения 2960 и 1450 cm^{-1} характерно для валентных и деформационных колебаний C-H-связей метильных радикалов. Кроме того, увеличивается содержания углерода с 0.65% в исходном образце до 0.87% в привитом. Образовавшийся на поверхности слой привитых триметильных групп обусловил гидрофобные свойства полученного образца кремнезема.

Нуклеофильное замещение гидроксогруппы реализовано посредством взаимодействия $\equiv\text{Si-OH}$ -групп с хлорирующим агентом (хлористым тионил) согласно схеме:



Хлорирование поверхности желтой опоки сопровождалось замещением гидроксогрупп атомами хлора с образованием реакционноспособных $\equiv\text{Si}-\text{Cl}$ -групп, что подтверждается исчезновением в ИК-спектрах полосы поглощения 3640 см^{-1} . Полосу поглощения валентных колебаний связи $\equiv\text{Si}-\text{Cl}$ трудно идентифицировать, поскольку она перекрывается областью поглощения кремнийкислородной матрицы. Изучено взаимодействие хлорированных образцов желтой опоки с рядом алифатических и циклических аминов. Общую схему взаимодействий можно проиллюстрировать следующим образом:



Иммобилизацию на поверхности функциональных групп аминов контролировали с помощью ИК-спектроскопии. Во всех ИК-спектрах образцов наблюдали полосы поглощения при 2940 и 1450 см^{-1} , характерные для валентных колебаний C-H- и C-C-связей и широкую полосу поглощения в области валентных колебаний связей N-H (3350 см^{-1}), что указывает на протекание реакции. Это подтверждается также данными элементного анализа.

Глава 5. ИЗУЧЕНИЕ КИСЛОТНО-ОСНОВНЫХ И СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ ЖЕЛТОЙ ОПОКИ

Методом потенциометрического титрования изучены кислотно-основные свойства желтой опоки. Для получения кривой потенциометрического титрования серия образцов приводилась в равновесие с известным различным количеством гидроксида калия при постоянном значении ионной силы равновесного раствора в пределах данной серии. Построенная таким образом кривая титрования приведена на рис.6.

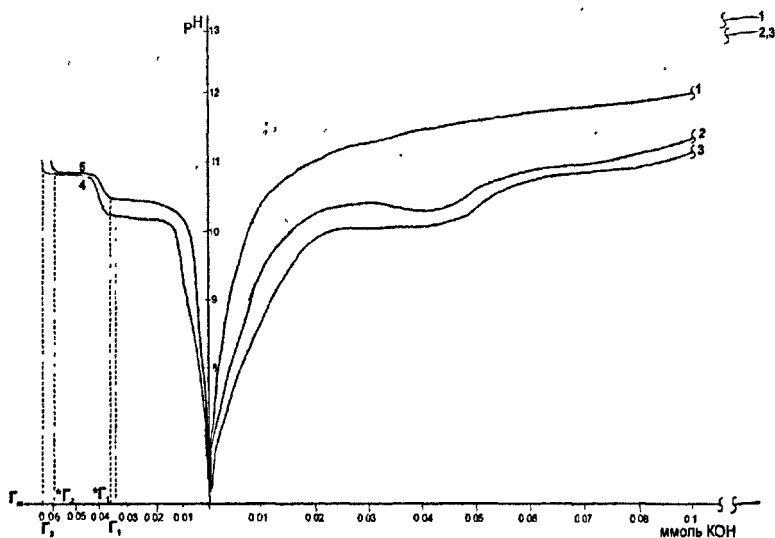


Рис. 7. Кривые потенциметрического титрования исходной (2) и прокаленной (3) опоки; кривая (1) относится к титрованию растворов без навески сорбентов; результирующие кривые исходной (4) и прокаленной (5) опоки.

На кривых титрования образцов прокаленной и сырой опоки отмечаются два перегиба: первый хорошо выраженный при pH 7.0-10.25 и второй небольшой при pH 10.25-10.75. Этот факт свидетельствует что, по всей видимости, в структуре образцов содержатся два типа ОН-групп, способных к обмену иона водорода при различных pH: поверхностных и внутриглобульных. Очевидно, первый перегиб соответствует диссоциации поверхностных силанольных групп, второй обусловлен диссоциацией внутриглобульных групп ОН (как прокаленного, так и сырого образцов). По результирующим кривым титрования (кривые 4 и 5 на рис. 6) определена полная обменная

емкость, которая составила 0,064 ммоль/г для прокаленной и 0,06 ммоль/г для сырой опоки.

На основании полученных данных потенциометрического титрования построен график зависимости pH от $\lg \frac{1-\alpha}{\alpha}$, где α - степень диссоциации, равная Γ_m/Γ_0 (рис. 7). Константы диссоциации групп $\equiv\text{Si-OH}$ определены графически с использованием уравнения Гендерсона-Гассельбаха

$$\text{pH} = \text{p}K_a - n \lg \frac{1-\alpha}{\alpha}$$

где $\text{p}K_a$ - кажущееся значение константы ионизации ионогенных групп; n - некоторая постоянная, вычисленная по тангенсу угла наклона прямых 1-4 на рисунке 7.

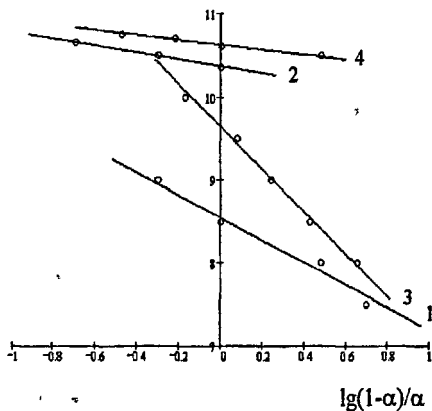


Рис. 8. Потенциометрическое титрование прокаленной (1, 2) и сырой (3, 4) опоки.

Результаты расчетов констант диссоциации силанольных групп желтой опоки (исходной и прокаленной) приведены в таблице 5.

Таблица 5.

Константы диссоциации желтой опоки

Опока	Константа диссоциации силанольных групп	
	поверхностных	внутриглобульных
исходная	3.39×10^{-10}	1.82×10^{-11}
прокаленная	1.05×10^{-9}	2.29×10^{-11}

Приведенные в таблице данные указывают на то, что протогенными центрами кремнеземистых пород (желтой опоки), ответственными за обмен катионов в нейтральных и щелочных средах, являются группы $\equiv\text{Si-OH}$. Следует отметить, что константы ионизации групп $\equiv\text{Si-OH}$ опоки ниже, чем у силикагеля и других разновидностей синтетического дисперсного кремнезема (10^{-6} - 10^{-8}). Таким образом, изучение кислотно-основных свойств желтой опоки показало, что оба исследуемых образца (природный и прокаленный при 300°C) являются слабокислотными катионообменниками, содержащими в структуре два типа OH-групп, способных к обмену иона водорода при различных pH: поверхностных и внутримолекулярных.

Исследована сорбционная способность образца желтой опоки, прокаленного при 300°C по отношению к ионам лантана, меди и цинка из растворов их солей (хлоридов) в статическом режиме при pH=4 (табл. 6).

Таблица 6.

Сорбируемость, мг/г	La^{+3}	Cu^{+2}	Zn^{+2}
	$10,0 \pm 1,3$	$2,9 \pm 0,1$	$2,4 \pm 1,4$

Наибольшей сорбируемостью в данных условиях обладает лантан, поэтому дальнейшее изучение закономерностей сорбции, как в статическом, так и динамическом режимах проводили с использованием лантана. Представленные данные по сорбируемости исходных и прокаленных при 300°C образцов опоки при pH=4,5 показали, что предварительная термообработка образца незначительно увеличила сорбируемость с $6,7 \pm 0,5$ мг/г до $8,0 \pm 1,0$.

Изучена зависимость сорбируемости от кислотности среды и от концентрации лантана. На рисунках 8 и 9 представлены кривые зависимости сорбируемости от pH и концентрации ионов лантана в равновесном растворе при pH=4,5.

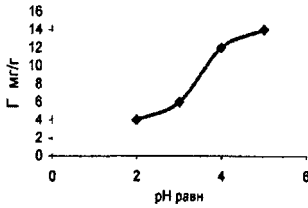


Рис 9 Зависимость сорбируемости ионов La^{3+} на желтой опоке от pH равновесного раствора

Уменьшение сорбируемости на желтой опоке ионов лантана с ростом кислотности объясняется конкурентной сорбцией ионов H_3O^+ .

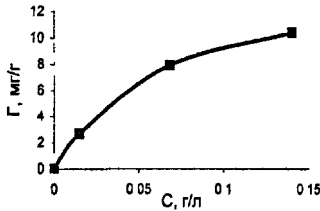


Рис 10 Изотерма сорбции La^{3+} желтой опокой

При совместной сорбции ионов меди, цинка и лантана образцами желтой опоки в статическом режиме наибольшая сорбируемость наблюдалась для лантана. Характер выходных кривых сорбции свидетельствует, что выраженной селективностью в динамическом режиме к какому-либо из ионов выбранный сорбент (желтая опока) не обладает.

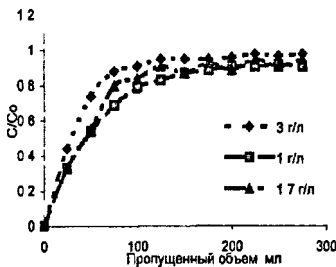


Рис 11 Выходные кривые сорбции лантана природным образцом опоки

Изучена сорбция ионов лантана на образце опоки, прокаленном при $300^\circ C$ в динамическом режиме. Выходные кривые сорбции La^{3+} при концентрациях 1; 1,7 и 3 г/л (рис. 10) показывают закономерное увеличение сорбируемости при увеличении концентрации лантана.

Из приведенных данных видно, что желтая опока имеет в нейтральной среде невысокую ионообменную емкость. Это объясняется сравнительно слабой степенью диссоциации силанольных групп $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{OH}$, так как в данном случае атом кремния с силанольной группой окружен через кислородные атомы еще с тремя кремнекислородными тетраэдрами и поэтому степень делокализации электронной плотности в связи $\text{O}-\text{H}$ незначительна.

Исследована возможность применения опал-кristобалитовых пород в качестве адсорбентов для газообразного аммиака и паров воды. Сорбционные характеристики природных образцов опок, диатомита и силикагеля по отношению к парам воды и аммиака при 20°C представлены в таблице 7.

Таблица 7

Сорбционная емкость кремнеземистых сорбентов по парам воды и аммиака

Образцы	Емкость мг/г, по	
	воде	аммиаку
1. Желтая опока	121.7	6.3
2. Серая опока	71.9	6.8
3. Диатомит	40.2	4.9
4. Силикагель	117.8	-

Ближкие значения сорбционной емкости по парам воды у желтой опоки и силикагеля делают возможным замену последнего в процессах осушки воздуха природным кремнеземом.

Определена масло- и нефтеемкость (таблица 8) различных образцов кремнеземов. Установлена способность образца опоки, модифицированного триметилхлорсиланом поглощать нефтяную пленку с поверхности воды.

Таблица 8

Определение масло- и нефтеемкости образцов желтой опоки

Образцы	Маслоемкость, г/100 г	Нефтеемкость, г/100 г
Природный	330	105.6
Прокаленный при 600°C	300	116.6
Модифицированный ТМХС	180	66.5

Высокая сорбционная активность желтой опоки по отношению к масло- и нефтесодержащим эмульсиям объясняется наличием мезопор в образце.

С образцами желтой опоки, прокаленными при 600 и 1200°C, проведены лабораторные испытания на предприятии ОАО "Михалюм" (г. Михайловск). Была изучена сорбционная способность опоки по отношению к нефтепродуктам в растворах маслосодержащих эмульсий (с pH=7,6-8,5) на основе смазки ЭСП-3. Проведено сравнение их с традиционно используемыми в процессах очистки кварцевым песком и Тюльганским бурым углем «Атюль». Остаточная концентрация нефтепродуктов представлена в табл. 9. Результаты исследований показали, что при локализованной очистке наибольшей эффективностью обладает образец желтой опоки, прокаленный при 600°C. Степень извлечения составляет 85,6%.

Таблица 9.

Сорбционная очистка от нефтепродуктов маслосодержащих эмульсий

Фильтрующий материал	Показатели очистки	
	Остаточная концентрация нефтепродуктов, мг/л	Извлечение, %
1. Опока, $T_{обж} = 1200^{\circ}\text{C}$	1188.6	21.6
2. Опока, $T_{обж} = 600^{\circ}\text{C}$	218.1	85.6
3. Тюльганский бурый уголь "Атюль"	721.4	52.4
4. Кварцевый песок	362.8	76.1

*Исходная концентрация нефтепродуктов: $C_{исх} = 1515.6$ мг/л

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Изучена реакционная способность силанольных групп кремнезема (желтой опоки) по отношению к ряду органических соединений. Реализована иммобилизация на поверхности опал-кристобалита триметилхлорсилана и ряда аминов с получением химически модифицированного кремнезема. Показана перспективность исследования в этом направлении с целью создания новых материалов с заданными свойствами: селективных сорбентов, носителей катализаторов, фильтровальных материалов.
2. На основании изучения кислотно-основных свойств и сорбционной активности образцов желтой опоки в статическом и динамическом режимах по отношению к ряду ионов металлов, показано, что исследуемый образец кремнезема является слабокислотным катеонитом и может быть использован для извлечения редких и цветных металлов из растворов различного состава.
3. Установлена высокая сорбционная активность прокаленных при температуре 600°C образцов желтой опоки к растворам маслосодержащих эмульсий (pH=7,6-8,5).
4. Методом ИК-спектроскопии при высоких температурах и в вакууме описан процесс изменения силанольного покрова поверхности природного кремнезема. Определен температурный интервал оптимального режима термообработки желтой опоки (как одного из методов активации), который составил 80-150°C. Показано, что исследуемый сорбент способен к регенерации, оптимальная температура которой составляет 150-300°C. Установленное сходство процессов сорбции воды у природных кремнезёмов (желтой опоки) и искусственных (силикагелей) делает возможным замену последних в некоторых технологических процессах (сушка воздуха, нефтяных и природных газов).

5. Исследование структуры опал-кристобалитов методами адсорбционной и ртутной порометрии показало, что все исследованные образцы опок относятся к высокодисперсным телам с развитой поверхностью, достигающей у ряда образцов $154 \text{ м}^2/\text{г}$ и обладают значительным количеством пор переходных размеров, важных при использовании в промышленности. Изучено влияние температуры прокаливания на изменение текстуры природного кремнезема (желтой опоки), установлено, что процесс спекания данного образца начинается при температурах выше 800°C .

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ ИЗЛОЖЕНО В
СЛЕДУЮЩИХ ПУБЛИКАЦИЯХ

1. Методы и проблемы пробоотбора при анализе воздуха / Е.В. Морозкина, Ю.М. Полежаев // Аналитика и контроль. 1999. №3. С. 67-69.
2. Исследование возможности извлечения газообразного аммиака кремнеземистыми породами / Е.В. Морозкина, Ю.М. Полежаев // Уралэкология-техноген 2000: Матер. Междунар. науч.-практ. конф. Екатеринбург, 2000. С. 90.
3. Адсорбционная очистка воздуха от аммиака на кремнеземистых породах / Е.В. Морозкина, Ю.М. Полежаев, А.И. Матерн // Химия и химическая технология на рубеже тысячелетия: Матер, науч.-практ. конф. Томск, 2000. Т. 1. С. 219-221.
4. Исследование сорбции паров воды кремнеземистыми породами / Е.В. Морозкина, А.И. Матерн, О.А. Реутова, А.И. Чупин // Чистая вода России-2001: Тез. докл. У1 Междунар. симп. Екатеринбург, 2001. С. 124.
5. Исследование состояния воды методом ИК-спектроскопии при высоких температурах / Е.В. Морозкина, Ю.М. Полежаев, О.А. Реутова, Е.Ю. Яковлев // Матер. XV Урал. конф. по спектроскопии. Заречный, 2001. С. 181-182.
6. Изучение процессов де- и регидратации поверхности кремнеземистых пород методом ИК-спектроскопии при высоких температурах / Е.В. Морозкина, Ю.М. Полежаев, О.А. Реутова, Е.Ю. Яковлев // Деп. ВИНТИ. 2001. №2169-B2001.
7. Исследование текстурных характеристик образцов кремнеземистых пород / Е.В. Морозкина, А.И. Матерн, О.А. Реутова // Деп. ВИНТИ. 2002. №19-B2002.
8. Химическое модифицирование природных минеральных сорбентов (опал-кристобалитовых пород) / Е.В. Морозкина, А.И. Матерн, В.Н.

- Рычков, Е.Н. Уломский // Автоматизация и прогрессивные технологии: Тез. докл. III Междотр. науч.-техн. конф. Новоуральск, 2002. С. 459-450.
9. Химическое модифицирование кремнеземистых пород аминами / Е.В. Морозкина, А.И. Матерн, В.Н. Рычков., Е.Н. Уломский // Вестник УГТУ-УПИ. Екатеринбург, 2003. №3 (23). С. 64-65.
 10. Исследование процессов де- и регидратации поверхности опал-кристаллитовых пород методом ИК-спектроскопии при высоких температурах / Е.В. Морозкина, А.И. Матерн, В.Н. Рычков // Аналитика и контроль. 2003. Т.7. №1. С. 67-69.
 11. Физико-химическое исследование природных кремнеземов / Е.В. Морозкина, А.И. Матерн, В.Н. Рычков // Экологические проблемы промышленных регионов: Матер., науч.-практ. конференции Екатеринбург, 2003. С. 297.
 12. Морозкина Е.В., Матерн А.И., Рычков В.Н., Шишов М.Г. О возможности использования кремнеземов Свердловской области // Экологические проблемы промышленных регионов: Тез. докл. VI Всероссийской конференции. Екатеринбург, 2004. С. 227.
 13. Морозкина Е.В., Матерн А.И., Рычков В.Н. Исследование сорбционных свойств кремнеземов Свердловской области // Аналитика Сибири и Дальнего Востока: Тез. докл. Новосибирск, 2004. Т. 1. С. 244
 14. Морозкина Е.В., В.А. Кочедыков, Рычков В.Н., Матерн А.И. Исследование реакционной способности силанольного покров поверхности опал-кристаллита // Химия твердого тела и функциональные материалы: Тез. докл. Всероссийской конференции IV семинара СО РАН - УрО РАН. Екатеринбург, 2004. С. 273.

02.00

22 MAR 2005