

УДК 544.021:544.032.76:544.228

**ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ИОННОГО ОБМЕНА НА СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА
ЦЕОЛИТА РОДА ГЕЙЛАНДИТА—КЛИНОПТИЛОЛИТА****А.М. Спиридонов², М.Д. Соколова^{1,2}, А.А. Охлопкова², В.В. Корякина¹,
Е.Ю. Шиц¹, А.Г. Аргунова¹, Л.А. Никифоров²**¹Институт проблем нефти и газа СО РАН, Якутск, Россия²Северо-Восточный федеральный университет им. М.К. Аммосова, Якутск, Россия

E-mail: spalmik@mail.ru

Статья поступила 29 января 2014 г.

С доработки — 22 сентября 2014 г.

Путем катионного обмена на клиноптилолитовом туфе месторождения Хонгуруу (Якутия) получены Mg-, Ca-, Sr-, Ba-модифицированные цеолиты рода гейландита—клиноптилолита. На основе данных рентгенофазового и термического анализов охарактеризованы свойства полученных модификаций. Методом криосорбции азота определены значения удельной поверхности. Выявлен рост значений удельной поверхности полученных катионных модификаций с ростом заряда иона.

Ключевые слова: цеолит, клиноптилолит, гейландит, ионный обмен, сорбционная емкость, удельная поверхность, рентгеноструктурный анализ, термический анализ.

ВВЕДЕНИЕ

Природные цеолиты применяются главным образом в качестве доступных сорбентов в промышленности, сельском хозяйстве, при решении экологических проблем [1—4]. Исследования цеолитов [5—7] показывают высокую чувствительность их структуры к изменению химического состава, вызванного химическими и механохимическими воздействиями. Один из химических способов воздействия — ионный обмен — является достаточно распространенным способом регулирования свойств цеолитов. В практическом плане детальная информация о структурных характеристиках ионообменных форм цеолитов необходима для получения как представлений о механизмах этого процесса, так и достижения оптимальных результатов использования модифицированных цеолитов в различных областях науки и техники.

Практическое применение цеолитов обусловлено в значительной мере особенностью их сорбционных свойств, поэтому актуально их изучение в ионообменных формах.

Для осуществления поставленной цели решались следующие задачи:

- получение образцов катиономодифицированных цеолитов;
- рентгеноструктурный анализ натурального и модифицированных образцов;
- изучение влияния природы замещающего катиона на термические и сорбционные свойства.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объект исследования — цеолит (гейландит—клиноптилолитовый туф) месторождения Хонгуруу (Республика Саха, Якутия), основным компонентом которого является клиноптилолит, по классификации Брека относящийся к VII группе [8]. Месторождение было открыто

геологами Якутского института геологических наук СО РАН в 1978 г. Запасы цеолитового сырья по нему оцениваются в $51 \cdot 10^6$ т. Горно-геологические условия залегания пластов продуктивных зон благоприятны для дешевой открытой разработки. Таким образом, в настоящее время эта сырьевая база способна надолго обеспечить нужды северо-восточных регионов РФ [9].

Образцы клиноптилолита подвергали измельчению в планетарной мельнице PULVERISETTE 5 фирмы FRITZSCH с агатовыми шарами, затем просеивали на вибрационном сите. В опытах использовали фракцию $d = 6,0 \cdot 10^{-5} - 1,2 \cdot 10^{-4}$ м. Выбор зерен таких размеров обусловлен удобством проведения сопутствующих модифицированию операций (промывание, декантация, фильтрование); зерна меньшего размера были склонны к суспендированию, забивали фильтр. Пробы на испытания отбирали методом квартования.

По данным рентгенофазового анализа (полуколичественный анализ) содержание клиноптилолита в исходном образце составило 87 %, кварца — 13 %; иные минералы отсутствуют, что, по-видимому, указывает на их довольно низкое содержание (менее 5 %). Средние значения отношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ для натурального и модифицированных образцов, полученные по данным PCA (4,89) и элементного анализа (4,87), хорошо согласуются друг с другом.

Таким образом, использование туфа в исследовании оправдано высокой долей клиноптилолита и весьма низким содержанием примесных минералов, которые будут вносить незначительную погрешность в результаты экспериментов, не играющую принципиальной роли.

Ионный обмен проводили путем выдерживания образцов в растворах следующих солей (марка ХЧ): MgCl_2 , CaCl_2 , SrCl_2 , BaCl_2 . Концентрация растворов — 1 моль/л, массовое отношение фаз цеолит—раствор составляло 1:25, время контакта с растворами — 72 ч. Выбор условий ионного обмена осуществляли на основе результатов авторов [10].

По истечению указанного времени цеолиты отделяли от растворов декантацией и промывали дистиллированной водой на бумажном фильтре до отрицательной качественной химической реакции смыва на соответствующий катион, затем сушили на воздухе при комнатной температуре до прекращения изменения массы.

Для силикатного анализа получали кислотные вытяжки образцов: высушенные на воздухе при 105 °С натуральный цеолит и его модификации сплавляли в платиновых тиглях при 900 °С со смесью буры и соды, расплав выщелачивали раствором соляной кислоты. Для оценки содержания щелочных металлов образцы разлагали плавиковой кислотой. Содержание калия и натрия определяли методом пламенной фотометрии на приборе ФАП-0101; кальция и магния — комплексометрическим титрованием; элементный анализ бария и стронция выполняли на атомно-абсорбционном спектрофотометре PGS-2; железо, кремний и алюминий определяли колориметрически на приборе СФ-56.

Термический анализ осуществляли на приборе синхронного термического анализа фирмы NETZSCH—STA 449C Jupiter. Навески образцов нагревали в среде аргона в интервале температур 25—800 °С в платино-родиевых тиглях с подложкой из оксида алюминия со скоростью нагрева 10 град./мин.

Оценку удельной поверхности осуществляли на приборе Сорбтометр-М по сравнительному пятиточечному методу Брунауэра—Эммета—Тейлера (БЭТ) путем измерения объема адсорбируемого газа-адсорбата (азота) на поверхности образцов при температуре кипения азота. Образцы предварительно прокаливали в муфельной печи при температуре 400 °С в течение 2 ч для дегидратации и удаления сорбированных компонентов.

Рентгеноструктурные исследования проводили на рентгеновском порошковом дифрактометре ARLX'Tra фирмы ThermoFisher Scientific с медным анодом. Длина волны рентгеновского излучения, используемого в дифрактометре, составляет 1,540562 Å. Съемка образцов проходила с шагом угла $\theta = 0,02^\circ$ и временем сбора данных в каждой точке, равным 1 с, в диапазоне от 5 до 60°. Качественный анализ проводили полуавтоматически на программном обеспечении Crystallographica Search-Match с использованием международных баз данных ICDDPDF-2. Полуколичественный анализ осуществляли методом Ритвельда на программном обеспечении Siroquant.

Т а б л и ц а 1

Параметры элементарной ячейки, качественный и количественный состав натурального цеолита и его модификаций по данным порошковой дифрактометрии

Цеолит	ω (цеолит), %	ω (кварц), %	a , Å	b , Å	c , Å	β , град.	$V_{э.я.}$, Å ³
Натуральный	87	13	17,590	17,782	7,398	116,60	2068,70
Mg-модиф.	88	12	17,664	17,950	7,406	116,31	2104,00
Ca-модиф.	88	12	17,658	17,943	7,405	116,34	2102,18
Sr-модиф.	89	11	17,664	17,947	7,406	116,37	2103,65
Ba-модиф.	89	11	17,646	17,926	7,397	116,31	2096,49

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Рентгеноструктурный анализ. Параметры элементарных ячеек натурального цеолита и его катиономодифицированных форм, а также их минерально-фазовый состав приведены в табл. 1.

На рис. 1 представлены дифрактограммы, а в табл. 2 — рентгенографические характеристики натурального и модифицированных образцов цеолита.

Основные рефлексы отвечают межплоскостным расстояниям ($d = 9,00, 7,90, 6,78, 5,26, 5,11, 4,67, 3,97, 3,92, 3,12, 2,99, 2,80$ Å), близким к основным рефлексам цеолитов группы гейландита [8].

Дифрактометрические измерения указывают на присутствие примесей кварца (характеристическая линия $d = 3,34$ Å). Самая интенсивная линия на дифрактограммах модифицированных образцов ($d = 9,00—9,03$ Å) относится к основному рефлексу цеолитов гейландит—клиноптилолитового рода. Лишь на дифрактограмме натурального цеолита интенсивность рефлекса, отвечающего межплоскостному расстоянию $d = 3,34$ Å, составляет 80 %.

Элементный и химический анализ. В табл. 3 приведены значения содержания компонентов в исходном туфе и модифицированных образцах в пересчете на высушенную при 105 °С навеску.

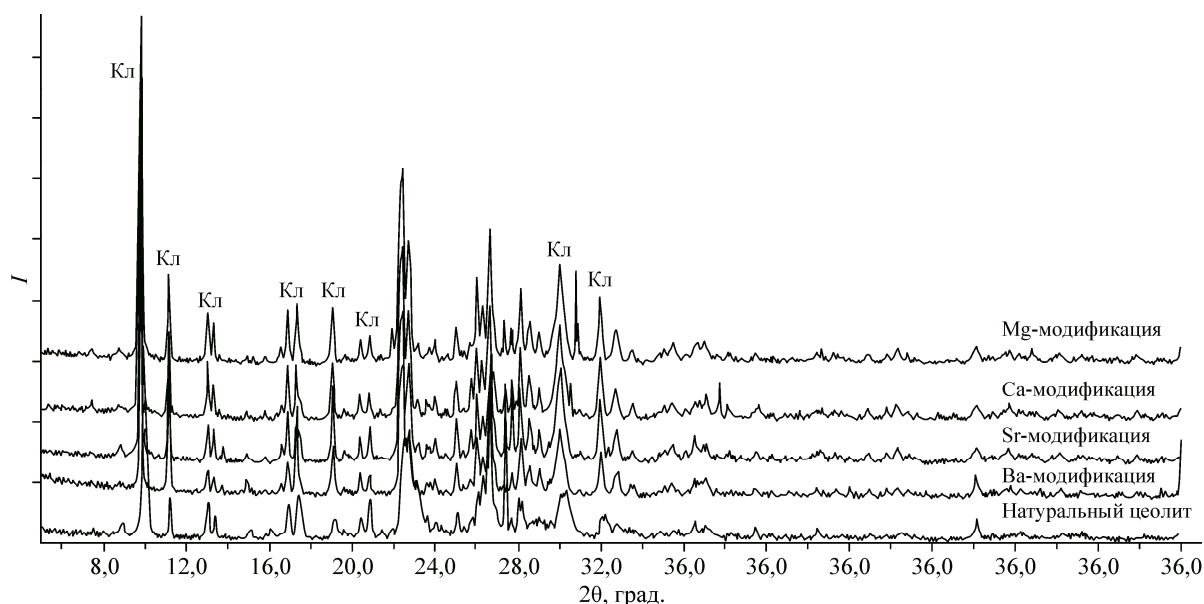


Рис. 1. Дифрактограммы катиономодифицированных форм гейландита—клиноптилолита

Т а б л и ц а 2

Относительные интенсивности I (%) рефлексов гейландита—клиноптилолита в дифрактограммах натурального и катиономодифицированных форм цеолита

$d, \text{Å}$	Натуральный цеолит		Mg-модифиц.		Ca-модифиц.		Sr-модифиц.		Ba-модифиц.	
	$d, \text{Å}$	$I, \%$	$d, \text{Å}$	$I, \%$	$d, \text{Å}$	$I, \%$	$d, \text{Å}$	$I, \%$	$d, \text{Å}$	$I, \%$
9,00	9,01	80	9,03	100	9,03	100	9,03	100	9,01	100
7,90	7,95	28	7,96	27	7,97	34	7,96	31	7,97	69
6,78	6,83	26	6,82	16	6,84	24	6,83	15	6,83	21
5,26	5,29	25	5,30	17	5,31	23	5,34	19	5,31	25
5,11	5,14	30	5,13	7	5,14	11	5,12	12	5,12	15
4,67	4,68	16	4,71	17	4,72	23	4,72	24	4,72	35
3,97	3,98	60	4,03	56	4,04	67	3,99	36	3,99	47
3,92	3,93	38	3,99	36	4,00	44	3,91	9	3,93	12
3,12	3,12	15	3,12	8	3,13	8	3,12	9	3,12	15
2,99	2,99	10	3,01	28	3,00	6	2,99	5	2,99	9
2,80	2,80	11	2,79	8	2,79	8	2,79	6	2,80	9

Т а б л и ц а 3

Количественный химический состав цеолитового туфа и полученных модификаций

Образец	Химический состав, %									
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	MgO	CaO	SrO	BaO	П.п.п.*
Натуральный	66,38	13,54	0,99	3,48	1,40	0,68	2,97	0,05	0,10	10,41
Mg-модиф.	67,30	14,00	0,95	2,84	1,43	1,24	3,09	0,06	0,10	8,99
Ca-модиф.	68,74	14,13	1,01	2,85	1,39	0,69	3,88	0,05	0,10	7,16
Sr-модиф.	66,07	13,73	0,88	2,80	1,38	0,67	2,27	2,79	0,10	9,31
Ba-модиф.	66,99	13,64	0,98	2,81	1,38	0,67	2,25	0,04	4,00	7,24

* П.п.п. — потеря массы при прокаливании до 900 °С.

По представленным данным выведены формулы (в пересчете на элементарную ячейку) модификаций:

$\text{Na}_{2,92}\text{Ca}_{1,38}\text{K}_{0,77}\text{Mg}_{0,44}\text{Ba}_{0,02}\text{Sr}_{0,01}(\text{Fe}_{0,32}\text{Al}_{6,91}\text{Si}_{28,73}\text{O}_{72}) \cdot 15,0 \text{ H}_2\text{O}$ — исходный образец;

$\text{Na}_{2,34}\text{Ca}_{1,41}\text{Mg}_{0,79}\text{K}_{0,78}\text{Ba}_{0,02}\text{Sr}_{0,01}(\text{Fe}_{0,30}\text{Al}_{7,01}\text{Si}_{28,62}\text{O}_{72}) \cdot 10,1 \text{ H}_2\text{O}$ — Mg-форма;

$\text{Na}_{2,30}\text{Ca}_{1,74}\text{K}_{0,74}\text{Mg}_{0,43}\text{Ba}_{0,02}\text{Sr}_{0,01}(\text{Fe}_{0,32}\text{Al}_{6,94}\text{Si}_{28,70}\text{O}_{72}) \cdot 12,8 \text{ H}_2\text{O}$ — Ca-форма;

$\text{Na}_{2,35}\text{Ca}_{1,05}\text{K}_{0,76}\text{Sr}_{0,70}\text{Mg}_{0,44}\text{Ba}_{0,02}(\text{Fe}_{0,29}\text{Al}_{7,00}\text{Si}_{28,65}\text{O}_{72}) \cdot 13,5 \text{ H}_2\text{O}$ — Sr-форма;

$\text{Na}_{2,33}\text{Ca}_{1,03}\text{K}_{0,76}\text{Ba}_{0,67}\text{Mg}_{0,43}\text{Sr}_{0,01}(\text{Fe}_{0,32}\text{Al}_{6,89}\text{Si}_{28,75}\text{O}_{72}) \cdot 10,2 \text{ H}_2\text{O}$ — Ba-форма.

Установлено, что ионный обмен позволил получить формы, степень замещения в которых составляет (от теоретически возможной): для Mg и Ca — 21 и 47 % соответственно; для Sr и Ba — 19 и 18 % соответственно.

Стоит отметить, что ионный обмен на содержание калия практически не оказывает никакого влияния. Невозможно не заметить и факт того, что содержание магния также практически не меняется, и лишь в Mg-модификации его прирост сопровождается выводом натрия из каркаса.

Термический анализ. Кривые ДТА и ТГ натурального образца клиноптилолита и его катионных модификаций приведены на рис. 2.

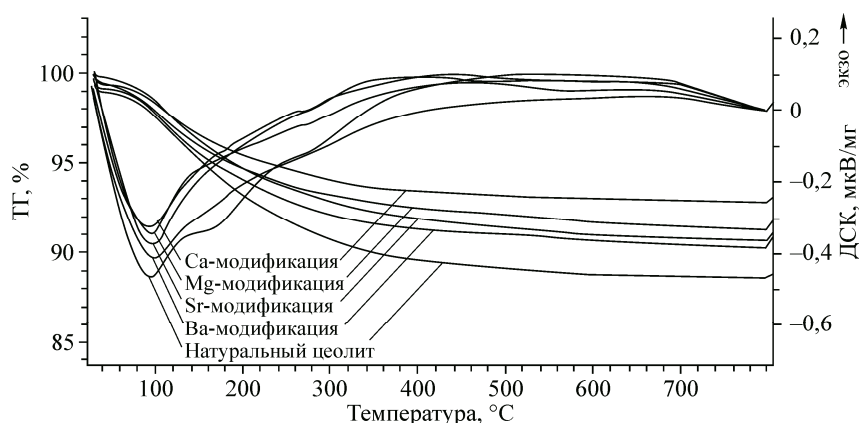


Рис. 2. Кривые ДТА, ТГ природного клиноптилолита и его катионных модификаций

Т а б л и ц а 4

Температура максимумов эндотермических пиков для натурального и модифицированных цеолитов

Образец		Цеолит туф.	Mg-модиф.	Ca-модиф.	Sr-модиф.	Ba-модиф.
Температура, °С	T_1	96,8	97,9	95	101	96,3
	T_2	270	270,2	269,6	272	271,3

Как видно из рис. 2 и табл. 4, все исследованные образцы цеолитов характеризуются наличием на кривой ДТА широкого эндотермического пика в интервале 25—400 °С. Кроме того, выделяется плохо разрешающийся эндотермический пик, максимум которого колеблется в интервале 269—272 °С в зависимости от модификации. Данный эффект обусловлен, по данным [10], переходом гейландит → гейландит В. Разрушение натурального цеолита и его модификаций наблюдается при температуре выше 700 °С.

Решение проблемы отнесения цеолитов гейландитового ряда к гейландиту либо клиноптилолиту является затрудненным по причине наличия широких вариаций их химического состава и физико-химических свойств.

Согласно рекомендации Подкомиссии по цеолитам Международной минералогической ассоциации, к гейландиту относятся цеолиты, имеющие топологию каркаса HEU и отношение $Si/Al < 4$, а к клиноптилолиту — цеолиты, имеющие топологию каркаса HEU и $Si/Al \geq 4$ [11].

Ранее существовала классификация, согласно которой минералы рода гейландита—клиноптилолита подразделялись на три группы (гейландит, гейландит 2, клиноптилолит). Однако в работе [12] эта классификация была показана некорректной и предложено разделить их на гейландит, имеющий термическое превращение в фазу В, и клиноптилолит, его не имеющий. Таким образом, вышеперечисленные доводы позволяют отнести изученные образцы к сосуществующим цеолитам рода гейландита—клиноптилолита.

Известно, что изменение катионного состава цеолитов приводит к изменению характера их дегидратации. В нашем случае наблюдается увеличение эндотермического эффекта процесса дегидратации (см. рис. 1) в температурном интервале 25—400 °С в ряду модификаций $Ca < Mg < Sr < Ba$, который обусловлен уходом сорбированной влаги и структурной воды.

Оценка сорбционных свойств. Известно [5, 7, 13], что катионный обмен влияет на адсорбционные свойства цеолитов по различным веществам.

Значительную роль играет природа замещенного катиона, место его локализации в структуре цеолита. Подобные исследования применительно к клиноптилолиту пока что остаются немногочисленными [14—16]. Согласно им катионы поливалентных металлов при ионном об-

Т а б л и ц а 5

Удельная поверхность по азоту модификаций

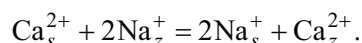
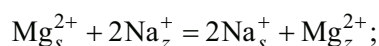
Катионная форма	Натур. цеолит	0,21 Mg	0,47 Ca	0,19 Sr	0,18 Ba
Удельная поверхность, м ² /г	4,2±0,3	9,0±0,5	11,9±0,7	17,4±1,0	19,2±1,1

мене ввиду размеров их аквакомплексов бóльших, чем диаметр входных окон в малую полость, не проникают туда, а входят в большие и свободно "перемещаются" там, а при дегидратации локализируются в восьми- или десятичленных "окнах".

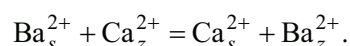
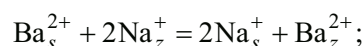
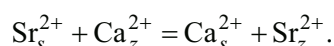
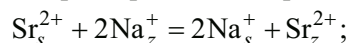
Для оценки влияния ионного обмена на сорбционные свойства была проведена оценка удельной поверхности, измеренная методом многоточечного БЭТ, натурального цеолита и его модификаций. По результатам, представленным в табл. 2, при увеличении радиуса катиона значения удельной поверхности возрастают.

Модифицированные образцы обладают более высоким по отношению к натуральному значением удельной поверхности (табл. 5). По-видимому, это обусловлено уменьшением количества ионов в цеолитном каркасе за счет замещения однозарядного натрия на двухзарядные катионы магния и щелочноземельных металлов. Наблюдаемый для модификаций характер увеличения удельной поверхности по азоту наравне с данными по химическому составу может быть объяснен следующим образом.

Магний и кальций в процессе обмена замещают только натрий, а барий и стронций — эквивалентное количество натрия и кальция. Процесс обмена на магний и кальций схематически выражается следующими уравнениями:



В случае обмена на стронций и барий протекают параллельные процессы:



Были выведены уравнения зависимости удельной поверхности от величины ионного радиуса для пары Mg—Ca (1) и Sr—Ba (2):

$$S_{\text{уд}} = 100,79R_{\text{иона}} + 1,78, \quad (1)$$

$$S_{\text{уд}} = 104,06R_{\text{иона}} + 5,15. \quad (2)$$

Обращает на себя внимание тот факт, что более высокая степень замещения у Ca-модификации не оказывает значительного влияния на рост значения удельной поверхности образца. В целом подобный характер изменения этой величины в рассмотренном ряду образцов позволяет сделать предположение о сложном характере влияния природы катиона и степени его замещения на свойства поверхности цеолита.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты данной работы дают представление о влиянии модифицирования катионами в цеолите рода гейландита—клиноптилолита на его сорбционные, термические свойства, а также рентгеноструктурные характеристики. Установлено, что удельная поверхность, оцененная методом криосорбции азота, увеличивается у модифицированных образцов с ростом радиуса замещающего катиона. Поскольку значения степени замещения катионами Mg, Sr, Ba у модификаций близки, а значения удельной поверхности значительно различаются, можно говорить

о ее росте с увеличением радиуса иона, декларируемого в цеолитном каркасе. Это может быть связано с искажением каркаса при введении в него катиона с большим радиусом и появлением новых дефектов в структуре, которые обуславливают рост микропористости.

Искажение цеолитного каркаса также отмечается по данным РСА. Катионный обмен оказывает незначительное влияние на параметры элементарной ячейки модификаций по сравнению с натуральным цеолитом, однако интенсивности отражений при различных межплоскостных расстояниях изменяются, причем увеличение интенсивности отражения наблюдается в рядах Mg—Ca- и Sr—Ba-модификаций и, по-видимому, характеризует степень замещения и расположение катионов в цеолитном каркасе.

Таким образом, путем введения в цеолитный каркас катионов металлов можно регулировать термические, структурные и сорбционные свойства природных цеолитов, применение которых может быть привлекательно в промышленности и других областях деятельности.

Работа выполнена при финансовой поддержке Госзадания Минобрнауки РФ 11.512.2014/К от 18.07.14 г.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Яскина В.А., Яскин А.С. // Труды Братского государственного университета: естественные и инженерные науки. – 2006. – № 1. – С. 23 – 25.
2. Сычев С.М., Орлов А.В. // Вестник Брянской государственной сельскохозяйственной академии. – 2009. – № 4. – С. 18 – 20.
3. Акимбаева А.М., Ергожин Е.Е., Акимбаева С.М. // Успехи современного естествознания. – 2005. – № 7. – С. 70.
4. Новгородов П.Г., Лифшиц С.Х., Ерофеевская Л.А., Чалая О.Н., Александров А.Р. // Наука и образование. – 2010. – № 4. – С. 66 – 69.
5. Sakicioglu-Ozkan Fehime, Ulku Semra // Adsorpt. Sci. Technol. – 2003. – **21**, N 4. – P. 309 – 317.
6. Yorukoglu Abdulkerim // Physicochem. Probl. Miner. Process. – 2012. – **48**(2). – P. 591 – 598.
7. Li L.Y., Chen M., Grace J.R., Tazaki K., Shiraki K., Asada R., Watanabe H. // Water Air Soil Polut. – 2007. – **180**. – P. 11 – 27.
8. Brek D. Zeolite molecular sieves: structure, chemistry, and use. – N. Y.: Wiley, 1974.
9. Колодезников К.Е. Цеолитоносные провинции востока Сибирской платформы. – Новосибирск: Наука, 2003.
10. Pabalan R.T. // Geochim. Cosmochim. Acta. – 1994. – **58**. – P. 4573 – 4590.
11. Drebuschak V.A. // Thermochim. Acta. – 1990. – **159**. – P. 377.
12. Дементьев С.Н., Дребущак В.А., Сереткин Ю.В. Новые подходы к изучению физико-химических свойств цеолитов. – Новосибирск: Изд-во ИГиГ СО АН СССР, 1989.
13. Колесникова Л.Г., Ланкин С.В., Юрков В.В. Ионный перенос в клиноптилолите. – Благовещенск: Изд-во БГПУ, 2007.
14. Kayama K., Takeushi Y. // Z. Kristallogr. – 1977. – **145**. – P. 216 – 239.
15. Armbruster Th. // American Mineralogist. – 1993. – N 78. – P. 260 – 264.
16. Johnson M., O'Connor D., Barnes P. et al. // J. Phys. Chem. – 2003. – N 107. – P. 942 – 951.