

УДК 541.18

Ж. А. Кормош – кандидат химических наук, профессор, заведующий кафедрой аналитической химии и экотехнологий Волинского национального университета имени Лесы Украинки;

В. М. Дзямко – кандидат химических наук, доцент кафедры физической и коллоидной химии Ужгородского национального университета;

П. М. Милян – кандидат химических наук, старший научный сотрудник, заведующий лабораторией НИИ физики и химии твердого тела Ужгородского национального университета;

Ж. И. Тишковец – лаборант кафедры физики твердого тела Волинского национального университета имени Лесы Украинки

Влияние степени деалюминирования природного клиноптилолита на его физико-химические свойства

Работа выполнена на кафедре физической и коллоидной химии и лаборатории НИИ физики и химии твердого тела УжНУ и кафедры аналитической химии и экотехнологий ВНУ им. Лесы Украинки

Исследовано состав растворов, полученных в результате обработки клиноптилолита раствором HCl разной концентрации. Показано, как процесс деалюминирования влияет на физико-химические свойства природного клиноптилолита.

Ключевые слова: клиноптилолит, исследование, свойства.

Кормош Ж. О., Дзямко В. М., Милян П. М., Тишковец Ж. І. Вплив ступеня деалюмінівання природного клиноптилоліту на його фізико-хімічні властивості. Досліджено склад розчинів, отриманих у результаті обробки клиноптилоліту розчином HCl різної концентрації. Показано, як процес деалюмінівання впливає на фізико-хімічні властивості природного клиноптилоліту.

Ключові слова: клиноптилоліт, дослідження, властивості.

Kormosh Zh. O., Dzyamko V. M., Milyan P. M., Tyshkovets Zh. I. The Dependence of Physico-Chemical Properties of Natural Klinoptilolite from Degree of its Dealumination. In the present work the samples of modified natural klinoptilolite have been obtained using treatment with HCl. Some physico-chemical properties have been determined.

Key words: klinoptilolite, investigation, properties.

Постановка научной проблемы и ее значение. Когда речь идет об отношении цеолитов к действию кислот, мы чаще всего обращаем внимание на стойкость их к кислотам и характер образованных продуктов (полная растворимость, образование геля или аморфного осадка). При этом первые стадии обработки кристаллов растворами кислот разной концентрации, при которых еще не наблюдается разрушение их структуры, а также изменения их формы и размеров, оставались мало исследованными. Но на этих стадиях обработки могут иметь место глубокие изменения химического состава кристаллов (что дальше будет подтверждено результатами химического и рентгенофазового анализов модифицированных образцов). Зачастую эти изменения сводятся к декатионированию кристаллов, которое проходит вследствие замены катионной группы на протон кислоты. Но, кроме декатионирования, обработка клиноптилолита кислотой сопровождается также изменением каркаса цеолита [1]. Эти изменения, проявляющиеся в значительном переходе Al^{3+} из решетки в раствор, не сопровождаются разрушением структуры каркаса даже при обработке исходного материала концентрированными растворами кислот. Вследствие этого деалюминированные цеолиты могут оставаться кристаллическими, хотя по составу эти продукты уже нельзя отнести к типичным цеолитам. Для того, чтобы иметь более полную картину о химических изменениях кристаллов

цеолитов, которые проходят при обработке их растворами кислот, мы исследовали состав растворов, полученных в результате обработки клиноптилолита раствором HCl разной концентрации.

Цель работы – получить модифицированные образцы природного клиноптилолита и изучить их физико-химические свойства, которые в дальнейшем могут быть использованы в адсорбционных и каталитических процессах.

Материалы и методы. Для приготовления образцов как исходный материал был взят клиноптилолит из месторождения села Сокирница (Закарпатская область, Украина). Материал тщательно измельчили и отобрали четыре фракции с размерами частиц: 1) 0,5–1 мм; 2) 1–2 мм; 3) 2–3 мм; 4) 3–4,5 мм.

Из каждой фракции была получена серия образцов путем обработки клиноптилолита соляной кислотой разной концентрации (0,5 N, 1 N, 2 N, 3 N, 5 N, 8 N). Для этого в колбы объемом 250 мл засыпали определенную навеску природного клиноптилолита [2] размерами зерен 0,5–1, 1–2, 2–3, 3–4,5 мм, после чего его заливали 125 мл раствора, соответственно, 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 5 N соляной кислоты. На протяжении 4 часов проводили обработку на кипящей водяной бане. После охлаждения маточные растворы сливали и после отстаивания фильтровали. Полученные образцы тщательно промывали водой до полного отсутствия ионов хлора и просушивали на воздухе при комнатной температуре. Маточные растворы использовали для проведения анализа на содержащееся Аллюминия и Ферума.

Принимая общее содержимое Al_2O_3 в исходном клиноптилолите 12,02 на 100 г сорбента за 100 %, рассчитывали степень деалюминирования (α) по формуле:

$$\alpha = \frac{q_{Al}}{X},$$

где q_{Al} – содержимое Аллюминия в маточном растворе, г; X – содержимое Аллюминия в исходном сорбенте, г.

В общем, было приготовлено 13 модифицированных образцов.

Изложение основного материала и обоснование полученных результатов исследования. Влияние концентрации соляной кислоты на степень деалюминирования природного клиноптилолита показано в таблице 1.

В наших исследованиях максимальная степень деалюминирования – 73 % – достигается при использовании 5 N HCl. Полученные нами данные хорошо согласуются с литературными [3]. Отличие состоит в том, что в работе [3] образцы получали в две стадии (1 – получение водородной формы клиноптилолита; 2 – обработка раствором HCl водородной формы), максимальная степень деалюминирования при обработке клиноптилолита 5 N HCl составила лишь 20 %.

Деалюминирование клиноптилолита приводит к изменению размеров входных его каналов, а это, как показывают литературные данные, сопровождается изменением его адсорбционных и каталитических свойств.

Таблица 1

Степень деалюминирования и устранение Ферума из клиноптилолитовой породы, модифицированной соляной кислотой

№ п/п	Фракция	Концентрация кислоты, N	α , Fe	α , Al	Кислотность, мэкв/г
1	0,5–1	0,5	10,00	18,55	44,6
2		1	12,94	32,97	44,3
3		2	47,33	32,54	44,2
4		3	77,32	32,43	44,1
5		5	79,82	35,31	44,3
6		8	85,72	35,13	45,2
7		не обработан	–	–	–
1	3–4,5	0,5	3	4	44,6
2		1	7	10	44,3
3		2	27	28	44,2
4		3	36	35	44,1
5		5	50	73	44,3
6		не обработан	–	–	45,2

Модифицировать образец клиноптилолита растворами HCl больше 5 N нецелесообразно, так как при этом степень dealюминирования почти не изменяется.

Для быстрого прохождения кислотно-основных гетерогенных каталитических реакций важна соответствующая кислотность поверхности (бренстедовская или льюисовская) в зависимости от того, на каких активных центрах проходит катализ. Закономерная связь между кислотностью поверхности и каталитической активностью установлена для реакций окисления и крекинга углеводородов, дегидратации спиртов и других процессов, которые катализуются алюмосиликатами. К ним принадлежат цеолиты.

Еще в середине 60-х годов прошлого века стали известны отдельные экспериментальные факты, которые свидетельствовали о том, что кислотность поверхности может влиять на активность катализаторов окисления. Поэтому возникла необходимость определить кислотность поверхности полученных образцов. Для определения кислотности твердых веществ используются методы, которые базируются на определении кислотности хемосорбной основы [4]. Основной их недостаток состоит в том, что измерение кислотности проходит не в тех условиях, в каких протекают каталитические реакции. Результаты исследований представлены в таблице 2 и на рисунке 1.

Таблица 2

Общая кислотность образцов клиноптилолита

№ п/п	Образец, N	Фракция	Кислотность п', мэв/г
1	Природный	0,5–1	0,24758
2	0,5		0,25488
3	1		0,3239
4	2		0,3662
5	3		0,8674
6	5		0,3254
7	8		0,2536

Окончание табл. 2

№ п/п	Образец, N	Фракция	Кислотность п', мэв/г
1	Природный	3–4,5	0,2327
2	0,5		0,3558
3	1		0,3714
4	2		0,3708
5	3		0,3710
6	5		0,3551

Как видно из данных таблицы 2 и рисунка 1, кислотность клиноптилолита существенно зависит от величины частиц исходного материала, то есть от фракции зерен. Для клиноптилолита максимальное значение кислотности (0,87 мэв/г) достигается для образца, который обработан 3 N раствором HCl (рис. 1, кривая 1). Кривая зависимости кислотности клиноптилолита от концентрации кислоты, взятой для его обработки, имеет четко выраженный максимум. Увеличение размера фракции зерен до 3–4,5 мм приводит к существенному уменьшению кислотности. Максимальное значение кислотности для этой фракции составляет 0,37 мэв/г. Объяснением такой зависимости может быть то, что увеличение степени дисперсности частиц клиноптилолита приводит к возрастанию удельной поверхности образца, вследствие чего кислотность увеличивается. Кривая 2 на рисунке 1 уже не имеет максимума и для фракции 3–4,5 мм концентрация кислоты, взятая для обработки образцов, почти не влияет на величину кислотности.

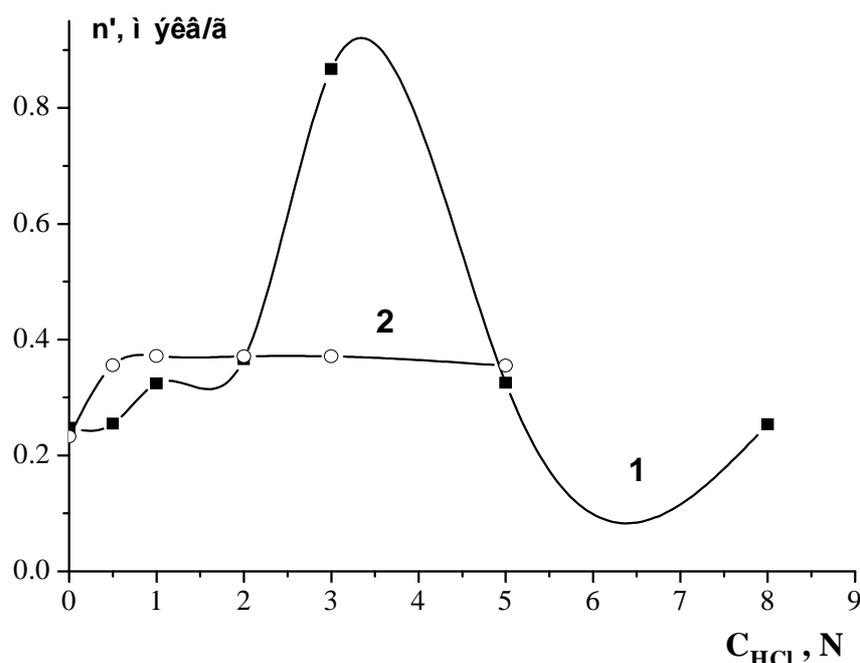


Рис. 1. Зависимость кислотности образцов клиноптилолита от концентрации HCl , взятой для их обработки: 1 – фракция 0,5–1 мм; 2 – фракция 3–4,5 мм

Среди физико-химических характеристик цеолитов особое значение имеют такие параметры сорбентов, как истинная и кажущаяся плотность, пористость, суммарный объем пор, насыпной вес. Для изучения структуры пористых тел наиболее часто используют сорбционные методы, которые, в основном, базируются на результатах капиллярной конденсации паров в переходных порах. Однако, в этих процессах макропоры, как правило, не заполняются объемно и, кроме того, эти методы имеют ряд недостатков (значительная продолжительность исследований, неудобство в работе с высоким вакуумом, значительная погрешность при исследовании адсорбентов с незначительным объемом микропор). Поэтому, чтобы исключить указанные недостатки и повысить точность и надежность полученных результатов, а также сократить время на исследования, можно использовать метод, базирующийся на определении истинной плотности исследованного вещества в жидкостях с разным размером молекул [5–7].

Мы определили истинную и кажущуюся плотность модифицированных образцов клиноптилолита фракции с размерами зерен 0,5–1 мм. Данные исследований представлены в таблице 3.

Таблица 3

Физико-химические свойства клиноптилолита (фракция 0,5–1 мм)

№ п/п	Образец	Истинная плотность (d_n), г/см ³	Кажущаяся плотность (d_m), г/см ³	Пористость (P), %	Суммарный объем пор ($V_{сум.}$), г/см ³
1	Природный	2,0794	1,80	13,41	0,074
2	Обработанный 0,5 N HCl	2,166	1,807	14,72	0,091
3	Обработанный 1 N HCl	2,182	1,795	17,73	0,098
4	Обработанный 3 N HCl	2,25	1,76	21,77	0,123

Как видно из данных таблицы 3, обработка исходного образца клиноптилолита растворами HCl разной концентрации, хотя и не в значительной мере, но все же влияет на физико-химические свойства клиноптилолита. Возрастание концентрации HCl , взятой для обработки исходных образцов,

приводит к увеличению пористости материала от 13 до 21 %. При этом, соответственно, также увеличивается суммарный объем пор. Величина пористости является важной характеристикой сорбентов и катализаторов, так как она может быть фактором, который определяет сорбционные и каталитические свойства, плотность, тепло- и электропроводность, а также отношение пористых тел к температуре и химическому действию.

Следующей важной характеристикой сорбентов является их насыпной вес (Δ). Результаты по определению Δ представлены на рисунке 2.

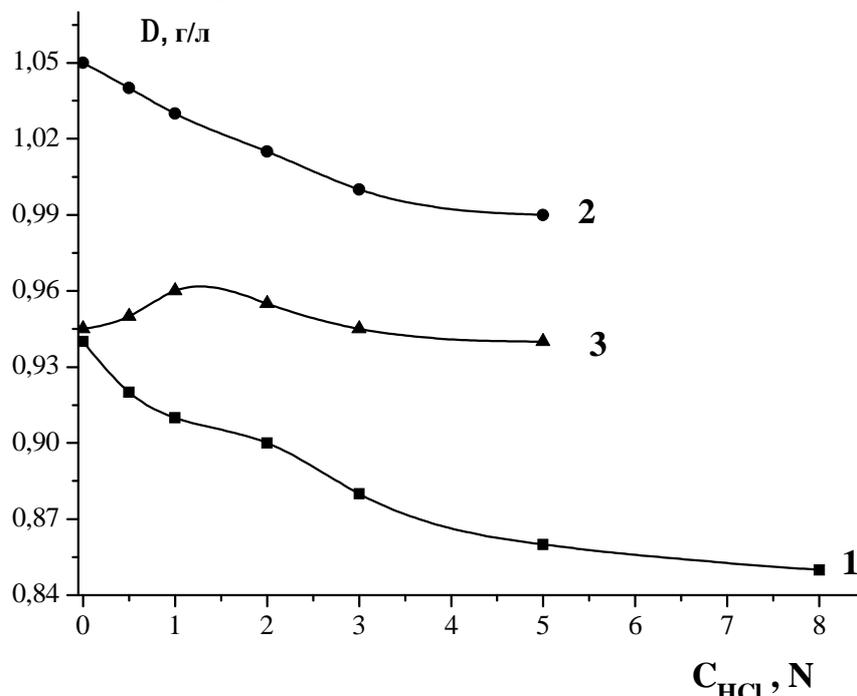


Рис. 2. Зависимость насыпного веса сорбента от концентрации HCl, взятой для его обработки:
 1 – фракция 0,5–1 мм; 2 – 1–2 мм; 3 – фракция 3–4,5 мм

Как видно из рисунка 2, концентрация кислоты, взятая для обработки сорбента, наиболее влияет на величину его насыпного веса для материала с маленьким размером зерен (кривая 1): Δ при увеличении концентрации HCl уменьшается.

При увеличении размера фракции сорбента (кривая 2) влияние концентрации HCl уменьшается, и для сорбента с размерами частиц 3–4,5 мм (кривая 3) это влияние становится почти незаметным.

Важным методом диагностики цеолитовых пород на данное время является рентгеновский фазовый анализ (РФА). Дифрактограммы образцов клиноптилолита представлены на рисунке 3.

В результате исследования было установлено, что для клиноптилолита после обработки HCl на дифрактограмме наблюдаем дополнительные рефлексы данного материала и SiO₂, что характеризуется интенсивным взаимодействием образца с соляной кислотой.

Кроме этого, были проведены расчеты степени заполнения пространства элементарной ячейки. Для клиноптилолита эта величина составила 35 %.

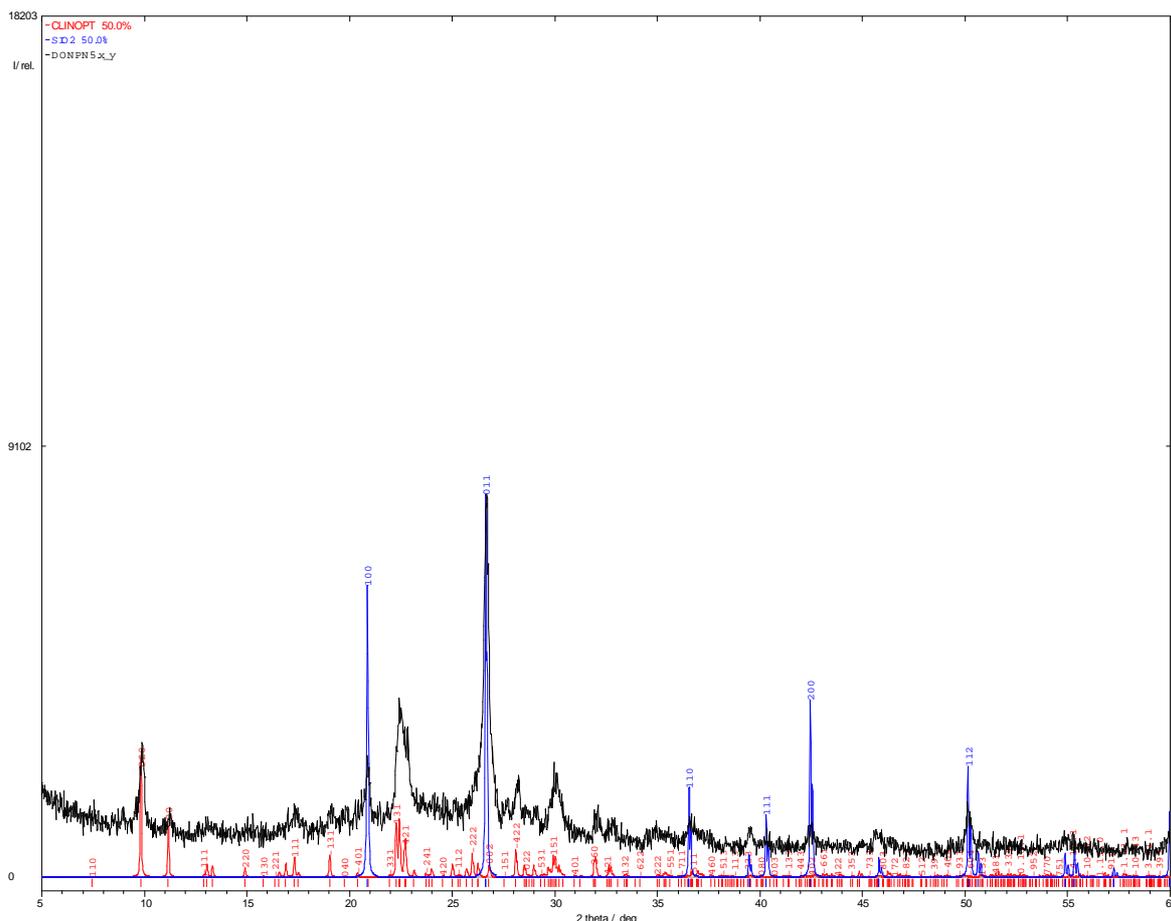


Рис. 3. Дифрактограма клиноптилоліта (цвет линий рефлексов): красный – природного; черный – после обработки 3 N раствором HCl; синий – SiO₂

Дифрактограма природного клиноптилоліта с Сокирница подтверждает почти полную аналогию с эталонными рентгенограммами цеолитовых пород Калифорнии (США) и Грузии [8].

Выводы.

1. Методом кислотной обработки природного клиноптилоліта получено 13 его модифицированных форм.
2. Исследованы физико-химические свойства полученных образцов: действительная и кажущаяся плотность, пористость, суммарный объем пор, насыпной вес, кислотность, степени деалюминирования и удаления Ферума.
3. Проанализированы дифрактограммы природного и модифицированного соляной кислотой клиноптилоліта, и установлено, что в результате взаимодействия HCl с клиноптилолітом образуются новые соединения.
4. Показано, что образец, полученный путем модификации природного клиноптилоліта раствором 3N HCl, обладает максимальной поверхностной кислотностью (0,87 мэкв/г), что делает его перспективным в качестве катализатора парциального окисления углеводородов.

Литература

1. Жданов С. П. Синтетические цеолиты / С. П. Жданов, С. С. Хвощев, Н. Н. Самулевич. – М. : Химия, 1981. – 268 с.
2. Бобонич Ф. М. Зависимость физико-химических свойств морденитовой породы Закарпатья от условий кислотной активации / Ф. М. Бобонич, З. Л. Буцько, Б. М. Ершов // Дисперсные минералы Закарпатья и научно-технический прогресс : сборник. – Ужгород, 1988. – С. 43–52.
3. Беликова Л. А. Изучение сорбции некоторых ионов на декатионированных и деалюминированных образцах клиноптилоліта / Л. А. Беликова, В. Г. Ильин // Адсорбция и адсорбенты. – 1980. – № 8. – С. 77–80.
4. Танабе К. Твердые кислоты и основания / К. Танабе. – М. : Мир, 1983. – 58 с.

5. Дзямко В. М. Некоторые физико-химические и каталитические свойства морденита / В. М. Дзямко, П. М. Милян // Наука і освіта'2005 : VIII Міжнар. наук.-практ. конф. 7–21 лют. 2005 р. : тези доп. Т. 70 : Хімія. – Д., 2005 – С. 59–60.
6. Дзямко В. М. Деякі фізичні та фізико-хімічні властивості природного цеоліту – клиноптилоліту / В. М. Дзямко, П. М. Милян, В. І. Староста // Наук. вісн. ВДУ ім. Лесі Українки. Хім. науки. – 2007. – № 15. – С.19–22.
7. Дзямко В. М. Дослідження деяких фізико-хімічних властивостей морденіту / В. М. Дзямко, П. М. Милян // Фізика і технологія тонких плівок та наносистем : XII Міжнар. конф. 18–23 травня 2009 р. : тези доп. – Івано-Франківськ, 2009. – Т. 2. – С. 163–164.
8. Юрк Ю. Ю. Цеолітові породи Закарпаття / Ю. Ю. Юрк, В. А. Супричов // Доповіді АН УРСР. – 1987. – № 11. – С. 1004–1009.

Статтю подано до редколегії
12.10.2010 р.