

УДК 549.67+661.634

Г. Ш. СУЛТАНБАЕВА, Г. Б. ДЖУНУСБЕКОВА, Р. М. ЧЕРНЯКОВА, У. Ж. ДЖУСИПБЕКОВ

## ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ЦЕОЛИТА, АКТИВИРОВАННОГО СОЛЯНОЙ КИСЛОТОЙ

Проведено ИК-спектроскопическое и рентгенофазовое изучение модифицированного цеолита Шанканайского месторождения. Определены оптимальные условия активации цеолита соляной кислотой при 25 °C и показано, что в процессе кислотной обработки цеолита появляются дополнительные активные кислотные центры.

Уникальные кристаллохимические особенности цеолитов обуславливают их сорбционные и молекулярно-ситовые свойства и позволяют широко использовать цеолиты в различных технологических областях: ионном обмене, контроле загрязнения окружающей среды, сельском хозяйстве, в сорбционных процессах и т.д.

Анализ научной литературы [1–3] показал, что ионообменная способность природных цеолитов повышается за счет их модификации. К наиболее эффективному методу модификации относится химическая активация, осуществляемая кислотами, щелочами и другими реагентами. С учетом состава и свойств природных цеолитов, на наш взгляд, к наиболее применяемому и распространенному модификатору относится соляная кислота. Предыдущие исследования, в которых использовали цеолит месторождения Шанканай, показали, что предварительная солянокислотная обработка позволяет сорбировать из фосфорнокислых сред как железо, так и катионы  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  в отличие от природного цеолита, который поглощает в основном только катионы железа. В данной статье физико-химическими методами изучено влияние концентрации соляной кислоты на структурные изменения цеолита в целях обоснования его эффективности по отношению к крупным катионам двух- и трехвалентных металлов.

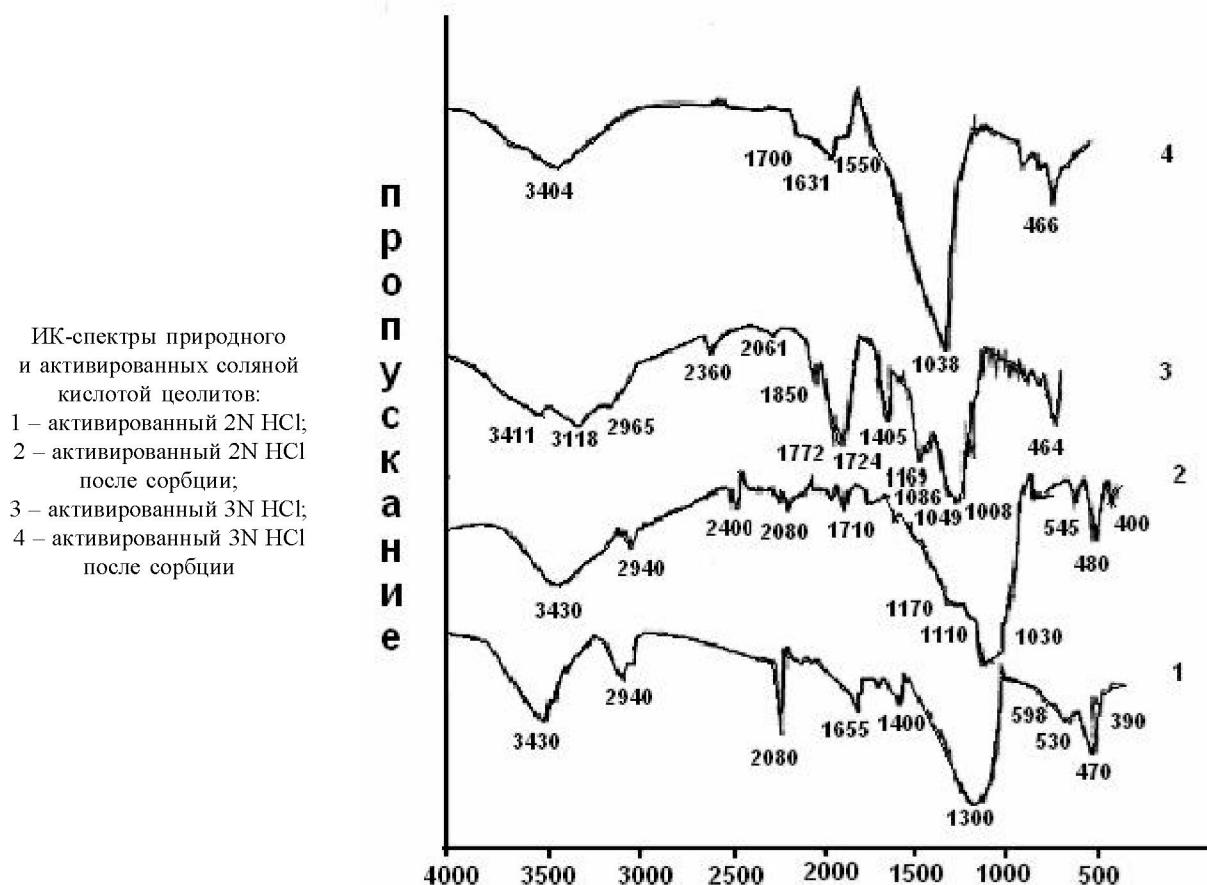
Шанканайский цеолит с содержанием, мас.%:  $\text{K}_2\text{O}$  – 1,38;  $\text{Na}_2\text{O}$  – 0,95;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – 0,46;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 10,81;  $\text{CaO}$  – 2,32;  $\text{MgO}$  – 0,93 – обрабатывали 1N, 2N, 3N и 5N соляной кислотой при 20 °C в динамических условиях в течение 1 ч. Полученные образцы подвергали ИК-спектроскопическому и рентгенофазовому анализу.

Сравнение ИК-спектров природного цеолита с кислотообработанными образцами показало присутствие всех характеристических полос

поглощения алюмокремнекислородного каркаса цеолита в области 400–1200  $\text{cm}^{-1}$  (см. рисунок). Известно, что частоты в области 300–500  $\text{cm}^{-1}$  соответствуют деформационным, а в области 800–1200  $\text{cm}^{-1}$  – валентным колебаниям тетраэдротов ( $\text{TO}_4$ ), образующих отверстия в полости цеолита [4]. При этом частоты в области 700–800  $\text{cm}^{-1}$  относятся к валентным колебаниям мостиков  $\text{Si}=\text{O}=\text{Si}$ , а в области 1020–1200  $\text{cm}^{-1}$  принадлежат внутритетраэдрическим валентным колебаниям связей  $\text{Si}(\text{Al})=\text{O}$  [5].

Обработка цеолита в соляной кислоте приводит к изменению ИК-спектров. В ИК-спектрах цеолитов, обработанных 1N–5N HCl, исчезают полосы в области 300–400  $\text{cm}^{-1}$ , что, по-видимому, связано с разрывом связей  $\text{Si}(\text{Al})=\text{O}$  и частичным удалением алюминия из алюмокремнекислородного тетраэдра. На ИК-спектрах отмечено смещение ряда частот и появление новых полос поглощения.

Так, при обработке цеолита 2N соляной кислотой полоса 545  $\text{cm}^{-1}$  природного цеолита смещается в область 530  $\text{cm}^{-1}$  и появляется новая частота 598  $\text{cm}^{-1}$ , а при активации цеолита 3N соляной кислотой на ИК-спектре дополнительно к этим частотам прописывается новая линия с максимумом 682  $\text{cm}^{-1}$ . Согласно [6] частоты поглощения в области 540–600  $\text{cm}^{-1}$  соответствуют колебаниям сдвоенных 6-членных колец. Из анализа спектров следует, что смещение полосы 370  $\text{cm}^{-1}$ , прописывающейся на ИК-спектре природного цеолита, в область 390  $\text{cm}^{-1}$  после его обработки 2N и 3N соляной кислотой, а также появление дополнительной частоты в области 595–598  $\text{cm}^{-1}$  отвечают миграции катионов и приводят к изменению 6-членного кольца. Причем указанные изменения обратимы и протекают в циклах гидратация – дегидратация. Возможно, именно этими процессами объясняется одинаково



вый характер спектров в области 800–1200  $\text{cm}^{-1}$  природного и обработанного 5N соляной кислотой цеолита. По-видимому, концентрированная соляная кислота, в данном случае 5 N HCl, обезвоживает цеолит. На процесс обезвоживания цеолита в концентрированной соляной кислоте указывает значительное уменьшение интенсивности полос поглощения в области 1550–1700  $\text{cm}^{-1}$ , соответствующей деформационным колебаниям воды, и 3400–3450  $\text{cm}^{-1}$ , характеризующей валентные колебания воды, а также отсутствие частот в области 1400–1455, 2080–2400 и 2800–2940  $\text{cm}^{-1}$ , соответственно описывающих колебания гидроксильных групп и валентных колебаний воды. Дегидратация вызывает миграцию ионов из мест, расположенных в содалитовых ячейках, в места  $S_1$ , находящиеся в сдвоенных 6-членных кольцах. Следовательно, структура цеолита подвергается в 5N соляной кислоте заметному разрушению (кривая 5) и, вероятно, сопровождается уменьшением числа активных и способных к ионообмену центров, вследствие чего ИК-спектр упрощается.

Активация цеолита соляной кислотой низкой концентрации (1N HCl) приводит к появлению в

спектре новой полосы поглощения 800  $\text{cm}^{-1}$  (см. рисунок, кривая 2), описывающей симметричные валентные колебания Si–O–Si-связи, образующиеся, видимо, за счет разрыва Al–O–Si-связей [7]. Особенно заметные изменения претерпевает в процессе активации частота с максимумом 1025  $\text{cm}^{-1}$ , отвечающая внутритетраэдрическим, валентным колебаниям связей Si (Al)–O. В процессе солянокислотной обработки цеолита она смещается в область 1030–1045  $\text{cm}^{-1}$ , что обусловлено образованием новых Si–O–Si-связей за счет выхода алюминия из тетракоординированного положения в обменные позиции. Кроме того, при использовании 1N, 2N и 3N соляной кислоты отмечается ее расщепление на три компонента и появление со стороны низких и высоких частот дополнительных пиков 1030, 1086–1170  $\text{cm}^{-1}$ , а также уширение самой полосы (см. рисунок, кривые 2, 3 и 4). Указанные изменения в спектре, обусловлены разрушением трехмерного каркаса клиноптилолита, основного входящего в цеолит минерала, уменьшением средней длины цепи Si–O–Al и симметричными и антисимметричными колебаниями «концевых» групп Si–O-[5].

Значительные изменения в ИК-спектрах происходят в области, относящейся к гидроксильной группе  $1455\text{ cm}^{-1}$ , связанной с льюисовским апротонным центром [8]. С увеличением концентрации активирующей кислоты с 1 до 3 N значений происходит смещение максимума с  $1455$  до  $1400\text{ cm}^{-1}$  и заметное увеличение интенсивности самой полосы. Использование соляной кислоты сильной концентрации ( $5\text{N HCl}$ ), как отмечалось выше, приводит к исчезновению данной полосы. Это мы связываем с тем, что гидроксильные группы, образовавшиеся внутри тетраэдра цеолита, удаляются (дегидратация) и возникают новые  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ -связи.

Область деформационных колебаний воды также подвергается заметному изменению. При солянокислотной активации цеолита частота  $1630\text{ cm}^{-1}$  смещается в область  $1630\text{--}1655\text{ cm}^{-1}$  и появляются дополнительные линии в области  $1710\text{--}1850\text{ cm}^{-1}$ . Причем с ростом концентрации соляной кислоты интенсивность полос возрастает и при обработке цеолита  $3\text{N HCl}$  полоса превращается в интенсивный дуплет с максимумами  $1724$  и  $1772\text{ cm}^{-1}$  с ярко выраженным дополнительным пиком со стороны высоких частот  $1850\text{ cm}^{-1}$ . В более жестких условиях модификации (использование  $5\text{N HCl}$ ) интенсивность полосы деформационных колебаний молекулы адсорбированной воды резко снижается, что подтверждает ранее высказанное предположение по обезвоживанию цеолита в концентрированной соляной кислоте.

Существенные изменения претерпевает область валентных колебаний воды  $2080\text{--}3450\text{ cm}^{-1}$  в процессе модификации цеолита. С увеличением нормальности кислоты интенсивность частот  $2080$ ,  $2940$  и  $3430\text{ cm}^{-1}$  возрастает, достигая максимума в ИК-спектре образца, выделенного после обработки в  $2\text{N}$  соляной кислоте. При более высокой концентрации кислоты ( $3\text{N HCl}$ ) интенсивность полос в области  $2080\text{--}2960\text{ cm}^{-1}$  снижается, но при этом значительно уширяется полоса в области  $2960\text{--}3420\text{ cm}^{-1}$  с расщеплением на четко выраженные три полосы с максимумами у  $2965$ ,  $3118$  и  $3411\text{ cm}^{-1}$ . При обработке цеолита  $5\text{ N}$  соляной кислотой, как отмечено выше, на ИК-спектре линии в области  $2060\text{--}2980\text{ cm}^{-1}$  исчезают, а основная полоса валентных колебаний воды уширяется со значительным уменьшением интенсивности и с образованием одного максимума у  $3404\text{ cm}^{-1}$ . Это указывает на

уменьшение разнообразия состояний воды в активированном концентрированной соляной кислотой цеолите.

Рентгенофазовый анализ подтверждает полученные ИК-спектроскопическим методом данные, которые представлены в таблице. Сравнение рентгенограмм природного и активированных цеолитов также показало изменение структуры основного минерала в цеолите (см. таблицу). Обработка природного цеолита соляной кислотой приводит к значительным структурным изменениям, что отражается в исчезновении ряда рефлексов в наиболее характерной для минерала области  $9,0\text{--}7,0\text{ \AA}^{\circ}$ . Это указывает на вероятное изменение катионного состава цеолита и его частичную амморфизацию. С ростом концентрации соляной кислоты в цеолите повышается содержание аморфной фазы, о чем свидетельствует увеличение интенсивности рефлексов  $3,3516\text{ \AA}^{\circ}$  и сохранение высокоинтенсивного дифракционного максимума в области  $3,2\text{--}3,18\text{ \AA}^{\circ}$  во всех кислотообработанных цеолитах.

Образование аморфной фазы в модифицированных цеолитах также подтверждается возрастанием фона на дифрактограммах в области  $2,9981\text{--}2,8053\text{ \AA}^{\circ}$ . Обращает на себя внимание появление на рентгенограммах активированных цеолитов новых рефлексов в области  $2,1318\text{--}1,6923\text{ \AA}^{\circ}$ . Причем для цеолита, модифицированного  $3\text{N}$  соляной кислотой и отличающегося от остальных образцов наибольшим разнообразием состояния воды, дополнительно проявляются дифракционные максимумы с  $d_a = 1,4507$  и  $1,4116\text{ \AA}^{\circ}$ .

По-видимому, эта область характеризует образование активных центров за счет удаления из каркаса клиноптилолита катионов, прежде всего таких, как алюминий. Рентгенофазовый анализ активированных цеолитов показал, что при обработке природного цеолита даже  $5\text{N}$  соляной кислотой в обычных условиях существенного разрушения структуры клиноптилолита не происходит, но, по-видимому, при этом образуется менее аморфизированный образец по сравнению с другими, так как в нем отсутствуют

## Данные рентгенофазового анализа

Природный цеолит		Обработанный 1N HCl		Обработанный 2N HCl		Обработанный 3N HCl		Обработанный 5N HCl	
d <sub>a</sub>	I/I <sub>0</sub>	d <sub>a</sub>	I/I <sub>0</sub>	d <sub>a</sub>	I/I <sub>0</sub>	d <sub>a</sub>	I/I <sub>0</sub>	d <sub>a</sub>	I/I <sub>0</sub>
7,6284	9	—	—	7,8999	7	—	—	7,3143	9
6,9158	13	6,8909	21	6,6075	5	6,3256	7	—	—
—	—	5,2771	13	5,2771	7	—	—	5,2461	13
5,0965	13	5,1257	19	—	—	5,0965	8	5,0965	13
4,6708	10	4,6708	24	4,6708	9	4,6226	9	4,6465	15
4,2705	13	4,2705	17	4,2705	10	4,2342	14	4,2705	22
4,1521	10	—	—	—	—	—	—	—	—
4,0042	43	3,9689	95	3,9515	33	3,9689	40	3,9865	57
3,7698	10	—	—	—	—	3,7541	12	—	—
3,6776	19	3,6333	20	3,6776	7	3,6627	17	3,6776	16
3,5065	10	3,5617	21	—	—	3,5617	7	—	—
3,4270	20	3,4270	12	3,4270	11	—	—	3,4270	22
3,3510	83	3,3265	30	3,3510	100	3,3510	82	3,3387	85
3,1866	100	3,2318	94	3,1866	39	3,1866	100	3,1955	100
3,0379	12	3,0998	100	—	—	—	—	—	—
—	—	2,9981	73	2,9785	26	2,9785	32	2,9785	49
—	—	2,9497	72	—	—	—	—	2,9402	39
—	—	2,8053	37	2,8053	13	2,7883	12	2,7968	21
—	—	2,7467	17	—	—	—	—	—	—
2,6672	14	2,6984	20	2,7063	8	2,6984	13	2,6984	14
2,5218	20	2,5218	23	2,5218	10	2,5082	13	—	—
2,4552	19	2,4617	22	2,4617	8	2,4423	8	2,5218	18
—	—	2,4295	15	—	—	—	—	2,4552	11
2,2869	10	—	—	2,2867	4	—	—	—	—
—	—	2,1318	17	2,1318	6	2,1222	14	—	—
—	—	1,9649	17	—	—	1,9770	7	2,1270	9
—	—	1,8207	17	1,8207	7	1,8173	12	1,9811	11
—	—	1,6923	17	1,6952	5	1,6923	6	1,8173	13
—	—	—	—	—	—	1,4507	7	1,6923	11
—	—	—	—	—	—	1,4116	10	—	—

рефлексы в области 4,0042–3,4270  $\text{\AA}^\circ$ , а дифракционные максимумы в области 2,9981–2,8053  $\text{\AA}^\circ$  по интенсивности уступают образцам, обработанным 1N и 2N соляной кислотой. В сорбентах, полученных в более мягких условиях (2N и 3N), вероятно, образуется больше силикатной фазы и, как следствие, повышается силикатный модуль, обуславливая появление дополнительных активных в процессах сорбции кислотных центров. Это отражается увеличением разнообразия состояния воды, так как при воздействии на цеолит кислоты указанной концентрации, по всей вероятности, протекает обменная реакция между катионами цеолита и протонами кислоты. С повышением концентрации соляной кислоты (5N HCl) происходят обезвоживание (дегидратация) цеолита, катионная внутрисферная перестройка и

частичное разрушение его структуры, что должно отражаться снижением сорбционной активности цеолита.

Таким образом, физико-химические исследования показали, что активация шанканайского цеолита 2N и 3N соляной кислотой способствует образованию дополнительных активных центров, что, вероятно, повышает его сорбционную способность.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Цицишвили Г.В., Шуакришвили М.С., Барнабишвили Д.Н. Адсорбционные свойства химически модифицированных глин // Природные сорбенты. М., 1967. С. 45-55.

2. Александрова В.С., Зыкова О.П., Маркив Э.Я. Ионообменные свойства и ИК-спектры природного клиноптиолита, модифицированного гидроксофосфатами титана // ЖПХ. 2004. Вып. 1. С. 32-35.

3. Акимбаева А.М., Ергожин Е.Е., Каппар Б.К., Базилбаев С.М. Сорбция стрептомицина природным цеолитом и его модифицированной формой // Изв. НАН РК. Сер. хим. 2004. №1. С. 71-75.
4. Flanigen E.M., Khatami H., Szymanski H.A. Molecular sieve zeolites. Advances in Chemistry series Washington. D.C., American chemical Society, 1979. P. 201-229.
5. Benesi H.A., Jones A.C. // J. Phys. Chem. 1959. V. 63, N2. С. 179.
6. Лазарев А.Н., Миргородский А.П., Игнатьев И.С. Колебательные спектры сложных окислов. Силикаты и их аналоги. Л.: Наука, 1975. С. 213-214.
7. Дубинин М.М., Плавник Г.М., Федорова Г.М., Пигузова Л.И., Прокофьева Е.Н., Витухина А.С. // Адсорбенты, их получение, свойства и применение. Л.: Наука, 1971. С. 115.
8. Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита. М.: Мир, 1979. С. 435.

### **Резюме**

Шанқанай кенінің түрлендірілген цеолиттің ИК-спектроскопиялық және рентгенофазалық зерттеулері жүргізілген. Цеолиттің тұз қышқылымен активендірудің тиімді жағдайлары анықталған, сонымен қатар цеолитты қышқылдың өндеу үрдісінде жаңа активті қышқылдық орталықтар пайда болуы көрсетілген.

*Институт химических наук  
им. А. Б. Бектурова, МОН РК,  
г. Алматы*

*Поступила 02.04.06г.*