

ӘОЖ 661.632.549.753 1

Б.Д. БАЛҒЫШЕВА

АЛЮМИНИЙ СИЛИКАТЫН (ЦЕОЛИТ) ҚЫШҚЫЛДЫҚ ТҮЗБЕН ($\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) МЕХАНОХИМИЯЛЫҚ ТҮРЛЕНДІРУ

Натрий дигидрофосфатымен механохимиялық активтелген алюминий силикатының ($M_{2n} \cdot Al_2O_3 \cdot xSiO_2 \cdot yH_2O$) сорбциялық қасиеті мен түрлену процестері қарастырылды.

Табиғи силикаттардың ионалмастырғыштық қасиеттерін механохимиялық активтеу арқылы жоғарылатуға болады.

Механохимиялық өңдеудің нәтижесінде шикі заттардың беттік қабатының құрылымы өзгеріп, кристалдарының меншікті беттері өседі, сөйтіп химиялық активтілігі жоғарылайтыны әдебиеттен белгілі [1].

Алюминий силикатын (цеолитті) натрий дигидрофосфатымен механохимиялық активтеу процесі планетарлы диірмен арқылы жүргізіліп активті өнімдер алынды. Механохимиялық активтеу кезінде орын алатын құрылымдық өзгеріс-тердің кең тараған түрі аморфты күйге көшу болатыны әдебиеттен белгілі [2].

Түрлендірілмеген, натрий дигидрофосфатымен (NaH_2PO_4) механохимиялық активтелген цеолиттің марганец (II) иондарын статикалық жағдайда сіңіру дәрежелері бөлме температурасында, қатты және сұйық фазалардың 1:100, 1:200, 1:300 көлемдік

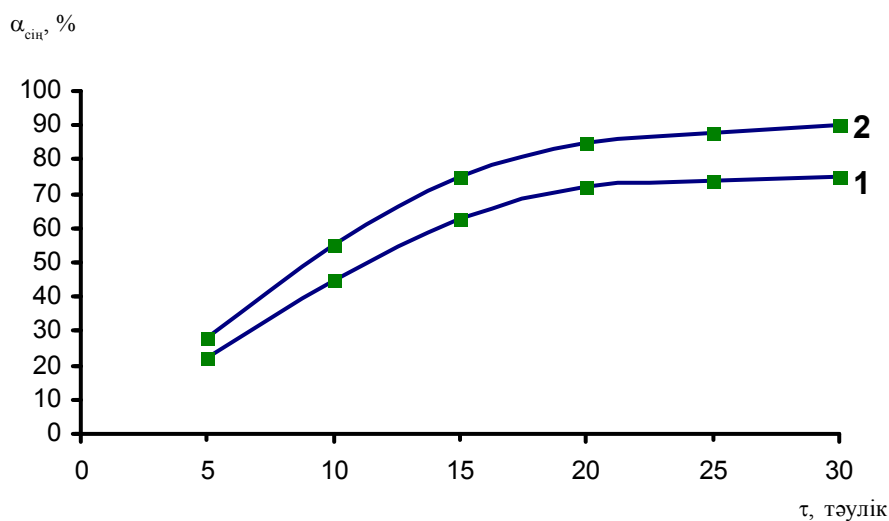
қатынастарында, концентрациясы 60, 500, 1000 мкг/дм³ марганец (II) сульфаты ерітінділерімен зерттелген [3].

Цеолиттің Mn^{2+} иондарын статикалық жағдайда сіңіру дәрежесі қатты-сұйық фазаларында сұйықтың көлемі өскен сайын жоғарылап отырады. Фазалардың 1:300 қатынасында түрлен-дірілмеген цеолиттің сіңіру дәрежесі 33%, түрлен-дірілген цеолиттікі 45%, ал механохимиялық активтелген цеолиттікі 65%-ға тең болатыны анықталды.

Сөйтіп, статикалық жағдайда анықталған сорбциялық қасиеттері бойынша активтелмеген цеолитке қарағанда қышқылдық тұзбен (NaH_2PO_4) механохимиялық активтелген цеолиттің сорбция-лығы жоғары болатыны табылды.

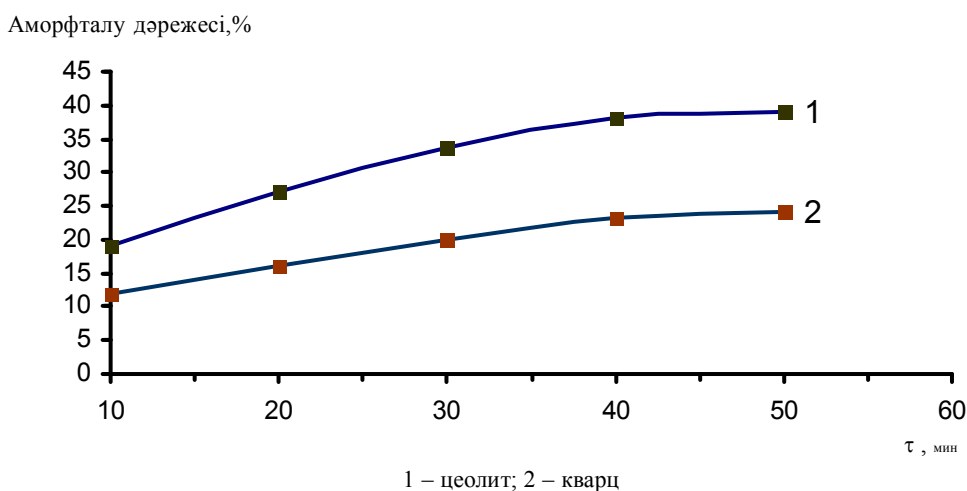
Активтелмеген және натрий дигидрофосфатымен активтелген цеолиттің ионалмастырғыштық қабілеттігі динамикалық жағдайда да анықталды.

Цеолиттің ионит ретінде біркелкі бөлшектерін дайындау үшін елеуіштік (елеуіш көзінің мөлшері



1 – активтелмеген цеолит; 2 – активтелген цеолит.

1-сурет. Активтелмеген және активтелген цеолиттің ірі фракциясының (1,0 мм) динамикалық жағдайда сіңірілу дәрежесінің уақытқа тәуелділігі



2-сурет. Механохимиялық активтелген цеолит – NaH_2PO_4 жүйесі мен кварц фазасының аморфталу дәрежелерінің уақытқа тәуелділігі

1,00 және 0,25 мм) анализ жүргізілді. Содан соң марганец (II) сульфаты (MnSO_4) ерітіндісінде цеолиттің сорбциясы зерттелді.

Активтелмеген және активтелген цеолиттің Mn^{2+} иондарын сіңіру дәрежесін және динамикалық ауысу сыйымдылығын (ТДАС) анықтау-дың нәтижелері 1-суретте және кестеде берілді.

Активтелмеген цеолиттің ұсақ фракциясының динамикалық жағдайда сіңіру дәрежесі Mn^{2+} ионының 60, 500 және 1000 $\text{мкг}/\text{дм}^3$ концентрацияларында анықталды. Цеолиттің сіңіру дәрежесінің максимал мәні $C=60 \text{ мкг}/\text{дм}^3$ концентрацияда 68%, 500 $\text{мкг}/\text{дм}^3$ концентрацияда 72%, ал 1000 $\text{мкг}/\text{дм}^3$ концентрацияда 80% болады. Активтелмеген және активтелген цеолитті бір-бірімен салыстыру мақсатында 1-суретте олардың сіңіру дәрежесінің уақытқа тәуелділігі көрсетілді. Бұл мәліметтен 20 тәулік өткенде, марганец (II) иондарының, 60 $\text{мкг}/\text{дм}^3$ концентрациясында активтелмеген цеолиттің максимал сіңірімділігі 72%, ал NaH_2PO_4 -пен активтелген цеолиттің максимал сіңірімділігі 90% болатыны анықталды.

Сонымен қатар, цеолиттің толық динамикалық ауысу сыйымдылықтары (ТДАС) есепте-лініп, алынған мәліметтер кестеде берілді. Бұдан активтелме-

ген цеолитке қарағанда қышқылдық тұзбен активтелген цеолит фракцияларының ТДАС мәндері жоғары болатынын көреміз.

Механохимиялық активтеу кезінде фазалық өзгерістер аморфталу дәрежесі (A_m) бойынша сипатталатыны белгілі, ол Т.С. Юсупов ұсынған формуламен есептелді [5]: $A_m = 100 - K$, $K = \frac{I_{\text{МХА}}}{I_{\text{БЗ}}} \cdot 100$;

мұндағы K – үлгінің кристалдығы; $I_{\text{МХА}}$ – механохимиялық активтелген үлгінің интенсивтілігі (қарқындылығы); $I_{\text{БЗ}}$ – бастапқы заттың қарқындылығы.

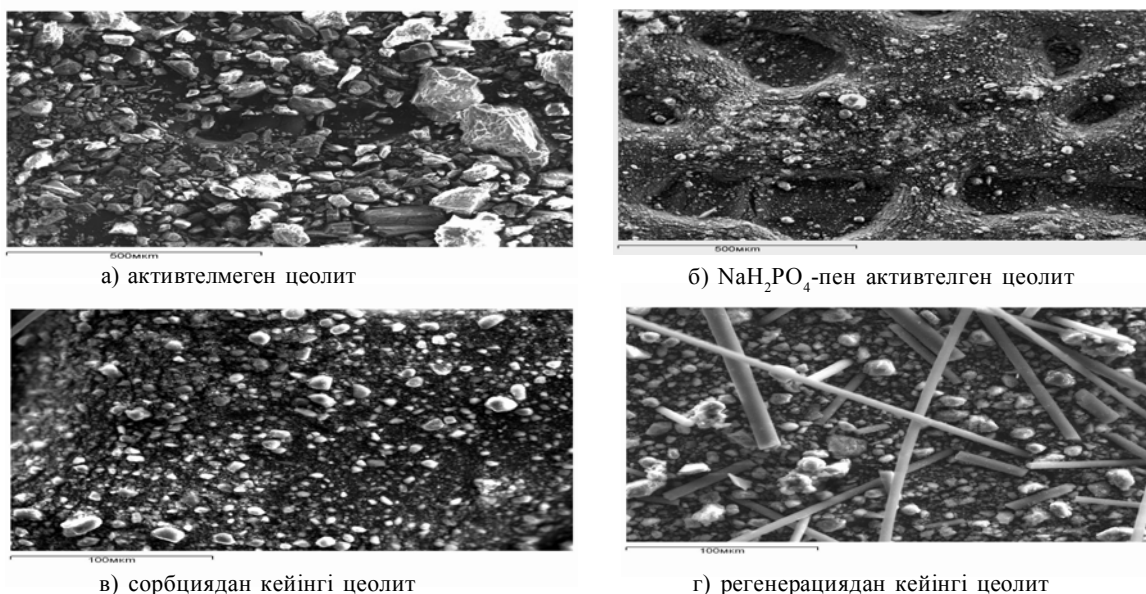
Үлгі мен бастапқы заттың қарқындылықтары дифрактограммалардың негізгі шыңдары бойынша бірдей жағдайда алынды.

Механохимиялық активтелген цеолит- NaH_2PO_4 жүйесінің және кварц фазасының аморфталу дәрежелерінің уақытқа тәуелділігі 2-суретте берілді. Бұдан кварц фазасының өзі баяу аморфталғанымен, ол агрегацияға аз түсетіндіктен цеолиттің аморфталуын жоғарылататынын көреміз; 40 мин ішінде кварцтың максималды аморфталу дәрежесі $A_m=23\%$, ал активтелген цеолиттікі $A_m=38\%$, болатыны анықталды.

Цеолит натрий дигидрофосфатпен әрекеттескен кезде мынадай химиялық түрлену жүреді:

Кесте. Цеолиттің толық динамикалық ауысу сыйымдылықтары (ТДАС, ммоль · экв/л · г)

NaH ₂ PO ₄ -пен активтелген цеолит		Активтелмеген цеолит	
ұсақ (0,25 мм)	ірі (1,00 мм)	ұсақ (0,25 мм)	ірі (1,00 мм)
3,69	5,64	3,49	3,80
3,90	5,71	3,62	3,93
4,0	5,91	4,09	4,14



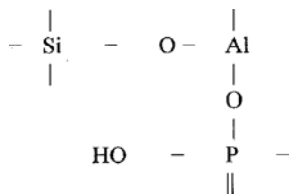
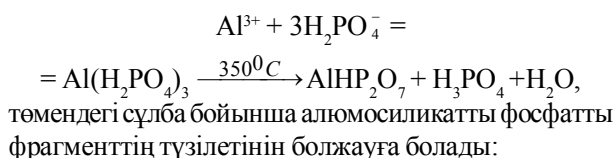
а) активтелмеген цеолит

б) NaH_2PO_4 -пен активтелген цеолит

в) сорбциядан кейінгі цеолит

г) регенерациядан кейінгі цеолит

3-сурет. Натрий дигидрофосфатымен механохимиялық активтелген цеолиттің электронды-микроскопиялық фототүсірілімдері



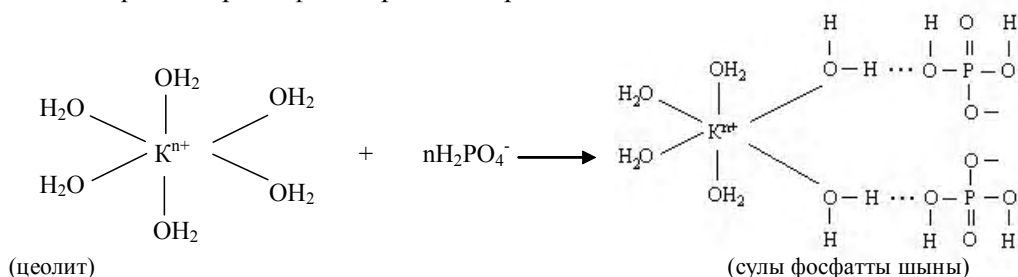
Сонымен бірге, екіншілік электронды Superprobe 733 электронды-зондты микроанализатордың көмегімен активтелмеген және натрий дигидрофосфатымен активтелген цеолиттің фототүсірілімдері түсірілді, РФА, ИҚС нәтижелеріне сәйкес механохимиялық өңделмеген цеолит клиноптилолиттің ірі кристалды дәнде-рімен көрсетілген (3а сурет), онда цеолит түйір-шіктері анизотропты бөлшектер түрінде анық көрінеді. Активтелген цеолит 3(б) – сурет активтелмегенге мүлде ұқсамайды, себебі онда ұсақ бөлшектермен қоса, біртекті изотропты сұйық фазаға ұқсайтын үлкен

бөліктер байқалады.

Цеолит механохимиялық өңдеу кезінде Al-O-Si құрылымын сақтай отырып ұсақталады, бұл кезде силикаттың беттік қабаты өзгеруімен байланысты біртекті изотропты аймақтар түзіледі. Ал, сорбция және регенерация процестерінен кейін алынған үлгілердің суреттерінен (в және г-суреттер) кристалдардың процесс кезінде өзгеріске түсетінін көреміз. Суреттегі ұзын таяқша сызықтар электронды микроскоптың ақауларының әсерінен байқалатын сызықтар.

С.Р. Қонысбаев және әріптестерінің зерттеулері бойынша [5] цеолитті түрлендіру кезінде клиноптилолиттің кристалдық торының бұзылуы катионсыздандыруға (декаатионирование) немесе алюминийсіздендіруге (деалюминирование) алып келетіні айтылған және магнийдің, алюминийдің силикаттарын қышқылдық активтеу нәтижесінде Al-Si құрылысының ешқандай өзгеріссіз сақталатындығы анықталынған [6].

Осы әдеби деректерге сүйене отырып, механохимиялық активтеу кезінде цеолит пен NaH_2PO_4 -тің әрекеттесу механизмін болжауға болады. Атап айтқанла. түз молекуласынлағы фосфор қышқылының



қалдығы (H_2PO_4^-) цеолиттегі су молекулаларымен сутекті байланыс түзе отырып полимерлі сулы фосфатты шыны түзілуі мүмкін.

Сөйтіп, табиғи фосфориттердің құрамында кездесетін силикаттарды фосфор қышқылының қышқылдық тұздарымен (мысалы, NaH_2PO_4) механохимиялық активтеп қайта өңдеу арқылы ионалмастырғыштық қасиеті жоғары сорбенттер алуға болатыны анықталды. Сорбция процесінде қышқылдардың протондары сияқты, қышқылдық тұздардың протондары да ион алмасу реакциясын тудырып, тасымалдағыштық қасиет көрсетеді.

ӘДЕБИЕТ

1. Chaikina M. Mechanochemical synthesis of phosphates and apatites – new way of preparation of complex materials // Phosphorous Res.Bull. 1997. Vol.7. P. 35-38.
2. Boldyrev V.V. Mechanochemical activation its application on technology // Mater. Sci.Forum. 1998. Vol. 269-273. P. 227-234.
3. Далабаева Н.С., Куанышева Г.С., Балғышева Б.Д. Механохимическое модифицирование цеолитов и их сорбционные свойства // Материалы международной научной-практической конференции, посвящен. 70-летию Ж. Абишева. Караганда, 2006. С. 248-251.
4. Юсупов Т.С., Кривопутская Л.И., Кириллова Е.А. О взаимосвязи структурных изменений и растворимости механически активированных минералов на примере касситерита // Физико-химические исследования механически активированных минеральных веществ. Новосибирск:

ИГиГ СО АН СССР, 1975. -С. 337-345.

5. Курбангалиева Г.В., Кудереева Л., Сарсекова А., Нурбаева Р.К., Утельбаева А.Б., Конуспаев С.Р. Кислотное модифицирование природного цеолита // Химия и технология удобрений и материалов. Алматы, 2004. С. 144-149.

6. Кириленко М.А., Иванов А.А., Кузнецов И.Б., Елисеева В.И. Воднофосфатные стекла // Докл. АН СССР. 1989. Т.305. №1. С. 154-157.

Резюме

Были изучены процессы фазовых превращений и сорбционные свойства механохимически- активированного силиката алюминия ($M_{2/n} \cdot Al_2O_3 \cdot xSiO_2 \cdot yH_2O$ с дигидрофосфатом натрия.

Summary

Ion-exchange property and physical transformations due to mechanochemical activation of aluminium silicates ($M_{2/n} \cdot Al_2O_3 \cdot xSiO_2 \cdot yH_2O$) in the presence of $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ has been studied.

әл-Фараби атындағы
Қазақ ұлттық университеті,
Алматы қ.

24.02.2008 ж. түсті.