

ИОНООБМЕННЫЕ СВОЙСТВА ПРИРОДНОГО ЦЕОЛИТА МОРДЕНИТА

Г.А. Мамедова[@], зав. лабораторией

Нахчыванское отделение Национальной Академии Наук Азербайджана
Институт Природных Ресурсов, г. Нахчыван, AZ 7000 Азербайджанская Республика
[@]Автор для переписки, e-mail: chinashka89@yahoo.com

Исследованы катионообменные свойства природного цеолита Нахчывана – мордени-та. Ионный обмен исходных катионов – натрия, калия и кальция проводили на катионы магния, стронция, кадмия, цинка и никеля. Было установлено, что значения степеней обмена катионов K^+ (a_K), содержащихся в исходном цеолите, на катионы Mg , Ni , Sr , Zn , Cd значительно ниже, чем значения степени обмена катионов Na^+ (a_{Na}) на те же самые катионы.

Ключевые слова: природный цеолит, ионообменные свойства, катион, морденит, степень обмена, ИК-спектр, валентное колебание.

THE ION-EXCHANGE PROPERTIES OF NATURAL ZEOLITE MORDENITE

G.A. Mamedova[@]

Nakhchivan Branch of the National Academy of Sciences of Azerbaijan
Institute of Natural Resources, Nakhchivan, AZ 7000 Azerbaijan Republic
[@]Corresponding author e-mail: chinashka89@yahoo.com

The cation exchange properties of mordenite (a Nakhchivan natural zeolite) were studied. Ion exchange of the original cations – sodium, potassium and calcium – by magnesium, strontium, cadmium, zinc and nickel cations was carried out. It was found that in the case of Zn cations cation exchange occurs readily at a high speed and the maximum value of the degree of exchange. A low value of the degree of cation exchange is observed for Mg. This is due to the large hydration shell of magnesium, which adversely affects the cation exchange. High values of the exchange rate of Na^+ cations have already been explained at the first exchange of low content of sodium cations and their location mostly in exchange for positions available. The lesser ability to exchange K^+ , Na^+ cations than contained in the natural zeolite is due to several reasons. With an increasing number of degrees of ionic exchange value exchangeable cations K^+ vary to a greater degree than the degree of exchange of the cations Na^+ . Firstly, the content and size of the K^+ cation are greater than those of the Na^+ cations. Furthermore, a part of the K^+ cations is in exchange for hard cancrinites cells. It has been found that the degree of cation exchange of K^+ (a_K), contained in the original zeolite, with Mg^{2+} , Ni^{2+} , Sr^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} cations is considerably lower than the values of the degree of cation exchange of Na^+ (a_{Na}) at the same cations.

Keywords: natural zeolite, ion-exchange properties, cation, mordenite, degree of exchange, IR-spectrum, stretching vibration.

Введение

Ионообменная емкость цеолитов – один из основных параметров, характеризующих их сорбционные и технологические свойства. Максимальная ионообменная емкость соответствует полному замещению одного иона другим во всех кристаллических позициях. Ионообменные свойства цеолитов определяются особенностями химического сродства ионов с кристаллической структурой цеолита. При этом, как и при адсорбции молекул, необходимо соответствие размеров замещающих ионов и входных отверстий

в цеолитовый каркас. Ионным обменом на цеолитах удается выделять ионы, извлечение которых другим методом часто представляет большую сложность.

Катионообменные формы цеолитов получают введением ионов металлов в виде ионов в кристаллическую решетку цеолитов с помощью ионного обмена [1–5] либо пропиткой цеолита растворами солей металлов [6–9]. Изменяя катионный состав цеолитов, можно существенно повлиять на их физико-химические свойства, в том числе кислотостойкость и термическую устойчивость.

Информация о катионообменных формах морде-

нита в литературе весьма ограничена и касается, в основном, условий их приготовления. В то же время отсутствуют сведения о влиянии химической природы и содержания катионов металлов M^{2+} и M^{3+} на физико-химические характеристики морденита [10, 11]. Термостойкость, специфические адсорбционные и каталитические свойства, которые можно изменять катионным обменом, делает морденит перспективным минералом для практического применения в качестве компонента высокоэффективных гетерогенных катализаторов нефтепереработки и нефтехимии, а также адсорбентов в процессах осушки кислых газовых сред [12].

Цель настоящей работы – получение различных катионных форм цеолита морденита и установление их физико-химических свойств.

Экспериментальная часть

Исследуемый нами образец природного цеолита

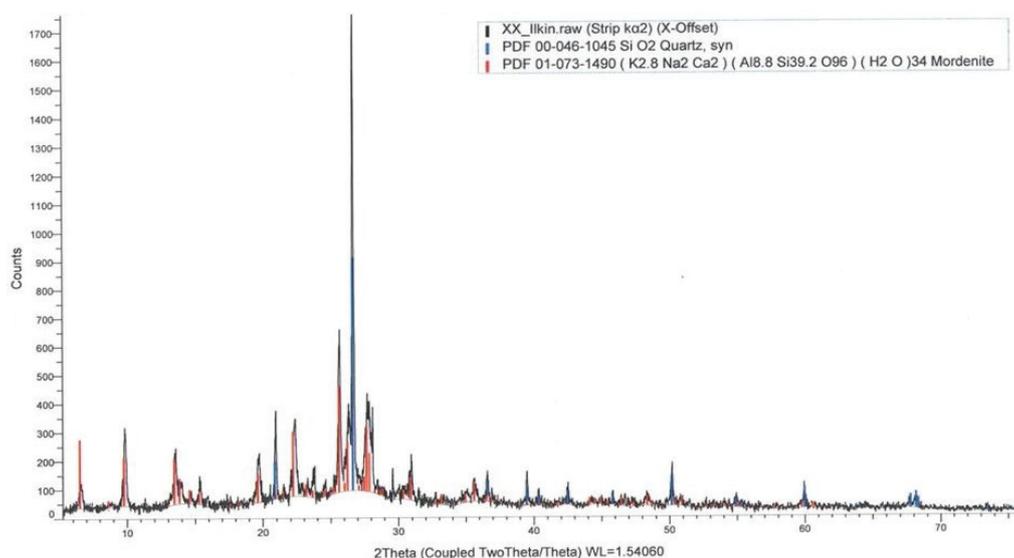


Рис. 1. Дифрактограмма природного цеолита.

Наиболее интенсивная полоса поглощения в ИК-спектре природного образца наблюдается при 1058 см^{-1} и отвечает колебанию связи $\text{Si} - \text{O} - \text{Si}$. Полоса поглощения в области $550\text{--}560\text{ см}^{-1}$ относится к колебаниям тетраэдров $[\text{SiO}_4]$ и $[\text{AlO}_4]$ каркаса, 798 см^{-1} связана с валентными колебаниями $\text{Al} - \text{O}$, а 463 см^{-1} – с деформационными колебаниями $\text{Al} - \text{O}_4$. Полосы поглощения в диапазоне $3100\text{--}3700\text{ см}^{-1}$ обусловлены валентными колебаниями молекул цеолитной воды, полосы поглощения в интервале $2100\text{--}2500\text{ см}^{-1}$ объясняют присутствием карбонатов кальция и натрия.

Катионзамещенные формы природного цеолита получали многократным ионным обменом из 0.1 М растворов соответствующих нитратов при pH среды ≈ 6 , комнатной температуре и механическом перемешивании. Исходная масса навески цеолита во всех экспериментах составляла 10 г. Массовое соотноше-

Нахчывана характеризуется следующим химическим составом, %: $\text{SiO}_2 - 65.7$, $\text{Al}_2\text{O}_3 - 15.9$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 - 1.30$, $\text{CaO} - 5.08$, $\text{MgO} - 0.50$, $\text{TiO}_2 - 0.05$, $\text{MnO} - 0.07$, $\text{K}_2\text{O} - 3.80$, $\text{Na}_2\text{O} - 1.10$, $\text{P}_2\text{O}_5 - 0.08$, $\text{H}_2\text{O} - 7.5$.

Установлена эмпирическая формула минерала: $\text{Ca}_2\text{Na}_2\text{K}_{2.8}\text{Al}_{8.8}\text{Si}_{39.2}\text{O}_{96} \cdot 34\text{H}_2\text{O}$. Мольное соотношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ – силикатный модуль природного цеолита Нахчывана равен 7. Его рассчитывали следующим образом:

$$M = \frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3} = \frac{C_{\text{SiO}_2} \cdot M_{\text{Al}_2\text{O}_3}}{C_{\text{Al}_2\text{O}_3} \cdot M_{\text{SiO}_2}}, \quad (1)$$

где $C(\text{Al}_2\text{O}_3)$ – массовая доля оксида алюминия, %;

$C(\text{SiO}_2)$ – массовая доля оксида кремния, % ;

$M(\text{Al}_2\text{O}_3)$, $M(\text{SiO}_2)$ – молярные массы оксидов алюминия и кремния.

Дифрактограмма природного цеолита представлена на рис. 1.

ние цеолит : раствор соли равно 1:10. По окончании ионного обмена цеолиты промывали дистиллированной водой до отрицательной реакции на анион соли и высушивали на воздухе при $100\text{--}120^\circ\text{C}$. Полученные экспериментальные результаты обрабатывали по нижеприведенному уравнению:

$$(\alpha)_i = 1 - (M^T)_i / (M^T)_0, \quad (2)$$

где α_i – степень обмена катиона M^{n+} , в долях единицы, $(M^m)_0$ – исходная масса катиона, содержащегося в навеске цеолита, взятого для обмена, г; $(M^m)_i$ – текущая масса катиона в навеске цеолита, г.

После каждого эксперимента по ИК-спектрам рассчитывали степень кристалличности образцов по формуле:

$$D = \ln \frac{I_0}{I} = \ln \frac{1}{T}, \quad (3)$$

где T – пропускание, I_0 и I – соответственно, интенсивности излучения до и после прохождения пучка через слой пробы, толщиной d .

Идентификацию цеолитовых фаз проводили методами рентгенофазового анализа, ИК-спектроскопии и электронной микроскопии. Фазовый состав, силикатный модуль и степень кристалличности природного цеолита устанавливали с помощью рентгеновского анализатора 2D PHASER «Bruker» (Cu , K_α , 2θ , 20-80 град). Снимки цеолитовых фаз получали на сканирующем микроскопе Hitachi TM-3000. ИК-спектры регистрировали на ИК-спектрометре «Nicolette IS-10» в диапазоне частот 400–5000 см^{-1} . Образцы исследуемых цеолитов готовили в виде таблеток с KBr толщиной 1 мм в воздушной среде в соотношении 1 мг цеолита/400 мг KBr, используя ручной пресс «Spectroscopic Creativity Pike Technologies». Съемку проводили в автоматическом режиме.

Результаты и их обсуждение

В зависимости от типа катиона меняется скорость обмена, то есть скорость вхождения «гостевого» катиона в полость цеолита и константы равновесия обмена начального катиона на «гостевой» катион. Среди последних есть легко и трудно поддающиеся обмену.

На рис. 2 представлены зависимости степени обмена катионов $\text{Na}^+(\alpha_{\text{Na}})$, $\text{K}^+(\alpha_{\text{K}})$ и $\text{Ca}^{2+}(\alpha_{\text{Ca}})$ на катионы Mg^{2+} , Ni^{2+} , Sr^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} от продолжительности обработки. Как видно из рис. 2, основное количество исходных катионов металлов обменивается в первые 15 мин. Для достижения максимальных величин степени обмена исходных катионов на катионы Mg^{2+} , Ni^{2+} , Sr^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} достаточно 50 мин. Дальнейшее

увеличение продолжительности обработки не оказывает заметного влияния на степень обмена.

Самое низкое значение степени обмена наблюдается для катионов Mg^{2+} , вероятно, вследствие наличия у них большой гидратной оболочки. Для катионов Zn^{2+} обмен протекает легко и с большой скоростью, и значение степени обмена максимально.

Значения степени обмена катионов $\text{K}^+(\alpha_{\text{K}})$, содержащихся в исходном цеолите, на катионы Mg^{2+} , Ni^{2+} , Sr^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} значительно ниже, чем значения степени обмена катионов $\text{Na}^+(\alpha_{\text{Na}})$ на те же самые катионы. При этом наибольшая величина α_{K} достигается при обмене катионов K^+ на ионы Zn^{2+} , наименьшая – при обмене на ионы Mg^{2+} . Значения степени обмена катионов $\text{K}^+(\alpha_{\text{K}})$ на катионы Ni^{2+} и Sr^{2+} практически одинаковы.

Высокие значения степеней обмена катионов Na^+ в первые минуты процесса, по нашему мнению, связано с малым содержанием ионов натрия в мордените и расположением их преимущественно в доступных для обмена положениях. Меньшая способность к обмену катионов K^+ , чем катионов Na^+ , содержащихся в природном цеолите, представляется нам следствием нескольких причин: во-первых, содержание и размеры катионов K^+ больше, чем катионов Na^+ ; во-вторых, часть катионов K^+ находится в труднодоступных для обмена канкринитовых ячейках. С увеличением количества ионных обменов значения степеней обмена катионов K^+ изменяются в большей степени, чем степени обмена катионов Na^+ . Максимальные значения степени обмена катионов K^+ на катионы Mg^{2+} , Ni^{2+} , Sr^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} располагаются в следующий ряд:

$$\alpha_{\text{K} \rightarrow \text{Mg}} < \alpha_{\text{K} \rightarrow \text{Ni}} > \alpha_{\text{K} \rightarrow \text{Sr}} < \alpha_{\text{K} \rightarrow \text{Zn}} > \alpha_{\text{K} \rightarrow \text{Cd}}.$$

Такая же последовательность наблюдается также для катионов натрия и кальция.

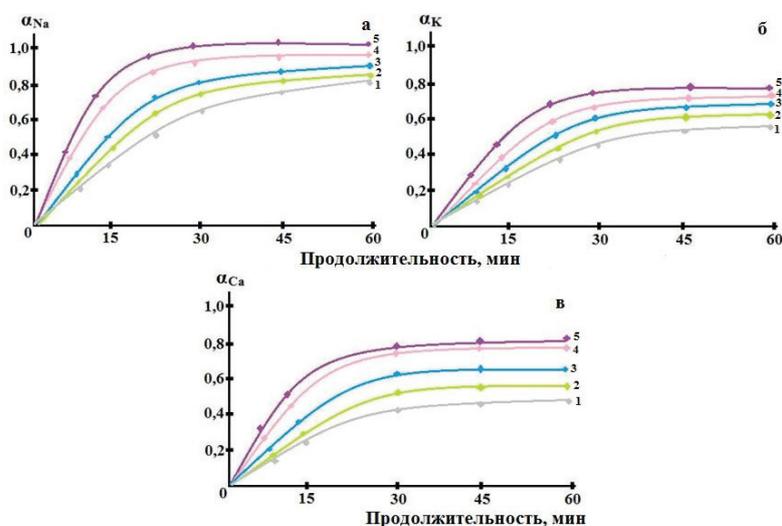


Рис. 2. Зависимость степени обмена исходных катионов Na^+ (а), K^+ (б), Ca^{2+} (в) на катионы Mg^{2+} , Ni^{2+} , Sr^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} от продолжительности обработки: 1 – Mg^{2+} ; 2 – Cd^{2+} ; 3 – Sr^{2+} ; 4 – Ni^{2+} ; 5 – Zn^{2+} .

Полученные результаты можно объяснить тем, что в выбранных условиях указанные катионы присутствуют в растворе в виде аквакомплексов, размеры и устойчивость которых, в основном, и определяют значения степеней обмена.

Нашими исследованиями установлено, что преобладание катионов кальция и магния в составе цеолитов преимущественно влияют на характер и температуру дегидратации, термостабильность, содержание цеолитной воды.

Для подтверждения сохранения структуры цеолита при замене катионов следует учесть, что при регистрации спектра в таблетках с KBr, применяемой в большинстве исследований, обменные катионы находятся в больших полостях цеолитов в гидратированном состоянии [13].

Как видно из рис. 3, в ИК-спектрах катионзамещенных цеолитов существенных изменений не наблюдается.

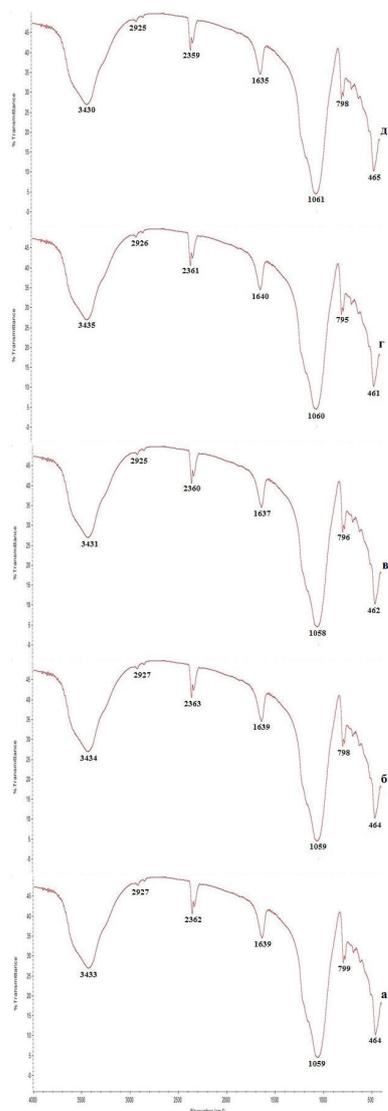


Рис. 3. ИК-спектры катионзамещенного цеолита: а – Mg^{2+} , б – Ni^{2+} , в – Sr^{2+} , г – Zn^{2+} , д – Cd^{2+} .

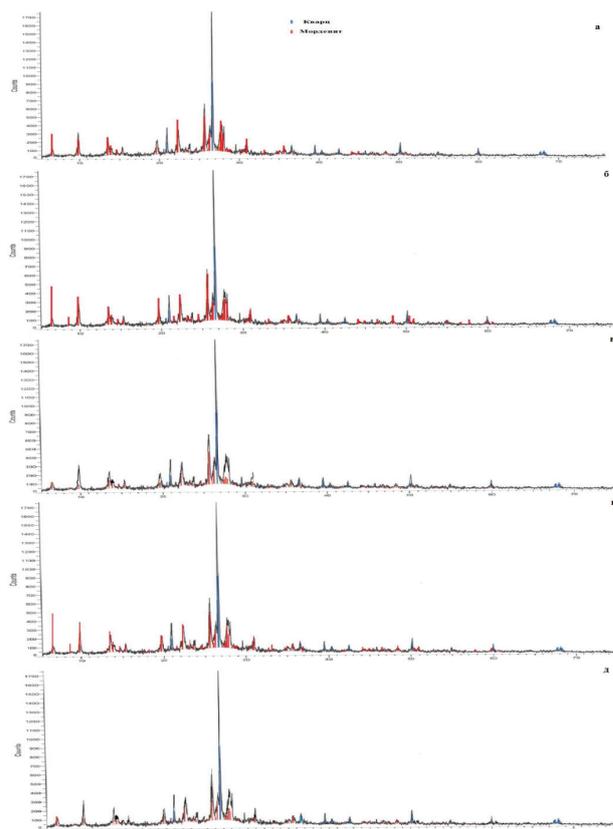


Рис. 4. Дифрактограммы катионзамещенного цеолита: а – Mg^{2+} , б – Ni^{2+} , в – Sr^{2+} , г – Zn^{2+} , д – Cd^{2+} .

Согласно данным рентгенофазового анализа (рис. 4), природный цеолит и его катионзамещенные формы характеризуются почти одинаковыми межплоскостными расстояниями, но отличаются друг от друга относительными интенсивностями дифракционных линий.

По данным рентгенофазового анализа, а также нашими расчетами установлено, что при ионном обмене природного цеолита Нахчывана степень кристалличности для каждого катиона изменяется и колеблется в пределах 75–80%.

Таким образом, нами впервые изучены структура и свойства природного цеолита Нахчывана – морденита и оценена его ионообменная емкость.

Список литературы:

1. Альшгулер Г. Н., Шкуренок Г. Ю. // Известия АН СССР. Сер. хим. наук. 1985. Вып. 2. № 5. С. 121–23.
2. Альшгулер Г.Н., Шкуренок Г.Ю. // Известия АН СССР. Сер. хим. наук. 1990. № 7. С. 1474–1477.
3. Коваль Л.М. Коробицина Л.Л., Восмериков А.В. Синтез, физико-химические и каталитические свойства высококремнеземных цеолитов. Томск: ТГУ, 2001. 50 с.
4. Колесникова Л.Г., Конфедератов В.А. Иссле-

дование ионообменных свойств природных цеолитов Амурской области // Проблемы экологии Верхне-го Приамурья. Изд-во БГПУ. 2002. Вып. 6, С. 13–31.

5. Альтшулер Г.Н. // Журн. физ. хим. 1997. Т. 71. № 2. С. 334–336.

6. Кулиева Т.З., Чырагов М.И., Ахундов Ч.Г. // Вестник Бакинского университета. 2014. № 2. С. 147–152.

7. Челищев Н.Ф., Володин В.Ф., Крюков В.Л. Ионообменные свойства природных высококремнистых цеолитов. М.: Наука, 1988. 128 с.

8. Султанбаева Г.Ш., Джунусбекова Г.Б., Чернякова Р.М., Джусипбеков У.Ж. // Известия Национальной Академии Наук Республики Казахстан. 2006. № 5. С. 68–72.

9. Земсков В.И., Харченко Г.М. // Вестник Алтайского государственного аграрного университета. 2007. № 6 (32). С. 53–55.

10. Гривкова А.И., Зайцев Б.А. // Журн. физ. хим. 1973. Т.47. № 4. С. 952–955.

11. Ковзун И.Г., Тарасевич Ю.И., Маслякевич Я.В., Жукова А.И. // Укр. хим. журн. 1977. Т. 43. № 3. С. 247–250.

12. Беляев Р.А. Цеолиты – «Минерал XXI века» // Экология и промышленность России. 1996. № 7. С. 34–35.

13. Толмачев А.М., Никашина В.А., Челищев Н.Ф. Ионный обмен. М.: Наука, 1981. С. 45–63.

References:

1. Al'tshuler G.N., Shkurenko G. Yu. // Izvestiya Akademii Nauk SSSR. Seriya khimicheskikh nauk [Proceedings of the Academy of Sciences of the USSR. Ser. chemical. sciences]. 1985. Is. 2. № 5. P. 121–123. (in Russ.).

2. Al'tshuler G.N., Shkurenko G. Yu. // Izvestiya Akademii Nauk SSSR. Seriya khimicheskikh nauk [Proceedings of the Academy of Sciences of the USSR. Ser. chemical. sciences]. 1990. № 7. P. 1474–1477. (in Russ.).

3. Koval' L.M., Korobitsina L.L., Vosmerikov A.V. Sintez, fiziko-khimicheskie i kataliticheskie svoystva

vysokokremnezemnykh tseolitov [Synthesis, physico-chemical and catalytic properties of high-silica zeolites]. Tomsk: TGU, 2001. 50 p. (in Russ.).

4. Kolesnikova L.G., Confoederatov V.A. Issledovanie ionoobmennyykh svoystv prirodnykh tseolitov Amurskoy oblasti // Problemy ekologii Verkhnego Priamurya [Investigation of ion-exchange properties of natural zeolites Amur region // Problems of ecology of the Upper Amur region]. Belarusian Pedagogical State University. 2002. Vol. VI. P. 13-31. (in Russ.).

5. Al'tshuler G.N. // Zh. fiz. khim. [Journal of physical chemistry]. 1997. V. 71. № 2. P. 334 – 336. (in Russ.).

6. Kulieva T.Z., Chyragov M.I., Akhundov Ch.G. // Novosti BU [News BU]. 2014. № 2. P. 147–152. (in Russ.).

7. Chelishchev N.F., Volodin V.F., Kryukov V.L. Ionoobmennye svoystva prirodnykh vysokokremnistykh tseolitov [The ion exchange properties of natural high silica zeolite]. М.: Nauka, 1988. 128 p. (in Russ.).

8. Sultanbaeva G.Sh., Dzhunusbekova G.B., Chernyakova R.M., Dzhusipbekov U.Zh. // Izvestiya Natsional'noy Akademii Nauk Respubliki Kazakhstan [Proceedings of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan]. 2006. № 5. P. 68–72. (in Russ.).

9. Zemskov V.I., Kharchenko G.M. // Vestnik Altayskogo gosudarstvennogo agrarnogo universiteta [Bulletin of the Altai State Agrarian University]. 2007. № 6 (32). P. 53–55. (in Russ.).

10. Grivkova A.I., Zaytsev B.A. // Zh. fiz. khim. [Journal of physical chemistry]. 1973. V.47. № 4. P. 952–955. (in Russ.).

11. Kovzun I.G., Tarasevich Yu.I., Maslyakevich Ya.V., Zhukova A.I. // Ukr. khim. zh. [Ukrainian chemical journal]. 1977. V. 43. № 3. P. 247 – 250. (in Russ.).

12. Belyaev R.A. Tseolity – «Mineral XXI veka» // Ekologiya i promyshlennost' Rossii [Zeolites - "Mineral XXI century" // Ecology and Industry of Russia]. 1996. № 7. P. 34–35. (in Russ.).

13. Tolmachev A.M., Nikashina V.A., Chelishchev N.F. Ionnyy obmen [Ion exchange]. М.: Nauka. 1981. P. 45–63. (in Russ.).