

## Физико-химические свойства кислотноактивированного клиноптилолитового туфа

До Тхи Лонг, Котова Д.Л., Крысанова Т.А., Болотова М.С.,  
Соколов Ю.В., Долгополова Э.А.

*ГОУ ВПО «Воронежский государственный университет», Воронеж*

Бекетов Б.Н.

*Тюменская государственная медицинская академия, Тюмень*

Поступила в редакцию 1.11.2010 г.

### Аннотация

Исследованы физико-химические характеристики нативного и активированного соляной кислотой клиноптилолитового туфа. Проанализирован характер изменения состава, структуры и свойств сорбента при кислотной активации. Отмечено изменение в порядке извлечения катионов с ростом концентрации кислоты. Установлено, что обработка соляной кислотой концентрацией  $\geq 4,0$  М сопровождается значительным увеличением соотношения Si/Al. Показано, что извлечение алюминия 5,0 М кислотой приводит к частичной аморфизации цеолитовой фазы и незначительному изменению кристалличности. В процессе активации происходит перераспределение воды в структуре сорбента и увеличение его сорбционной способности.

**Ключевые слова:** клиноптилолитовый туф, кислотная активация, деалюминирование.

The paper presents results of investigation of physicochemical characteristics of clinoptilolite tuff before and after treated by hydrochloric acid. Nature of the change in the composition, structure and properties of the sorbent in the process activation was analyzed. It was noted the change in the order of extraction of cations with increasing acid concentration. Established that treatment with hydrochloric acid concentration of  $\geq 4,0$  M accompanied by a significant increase in the ratio of Si/Al. During acid activation, occurs the redistribution of water in the structure of the sorbent and its increase in sorption capacity. It was shown that the extraction of aluminum 5,0 M acid leads to partial amorphization of the zeolite phase and the insignificant change in crystallinity.

**Keywords:** clinoptilolite tuff, acid activation, dealumination

### Введение

Клиноптилолитовый туф – особо ценный представитель цеолитовых туфов, обладающий пористой микроструктурой, высокими адсорбционными, ионообменными, молекулярно-ситовыми и каталитическими характеристиками [1,2]. Важным свойством неорганических сорбентов является возможность улучшения их качества, используя различные способы активации и модифицирования. Одним из химических методов активации цеолитовых туфов является обработка их кислотами, что приводит к растворению тетраэдрического алюминия в решетке и способствует повышению сорбционной емкости [3]. В процессе деалюминирования увеличивается эффективный размер пор, изменяется отношение Si/Al, что проявляется в уменьшении гидрофильности сорбента [4,3]. В данной работе представлены результаты исследования физико-химических свойств

клиноптилолитового туфа Люльинского месторождения, активированного соляной кислотой.

### Эксперимент

По данным рентгенофазового анализа исследуемый цеолитовый туф Люльинского месторождения (Приполярный Урал Югра) представляет собой многофазовую смесь, основной фазой которой является клиноптилолит (68%) [5]. Отношение  $Si/Al = 3,9$ , что позволяет отнести его к высококремнистым и достаточно устойчивым к действию температур и кислот природным сорбентам.

Кислотную активацию клиноптилолитового туфа проводили обработкой растворами 0,5, 1,0, 2,0, 3,0, 4,0 и 5,0 М соляной кислоты при  $295 \pm 2$  К. Предварительно определив влажность сорбента, 1,0 г ( $\pm 0,0002$  г) воздушно-сухого цеолитового туфа (фракция 0,02 – 0,06 мм) приводили в контакт с 100,0 мл раствора соляной кислоты и выдерживали при непрерывном перемешивании в течение 4 часов при заданной температуре. Согласно кинетическим экспериментальным данным, для всех концентраций соляной кислоты равновесие в системе достигается в течение 4 часов. Сорбент отделяли от раствора фильтрованием и отмывали дистиллированной водой до отсутствия в фильтрате хлорид ионов. В растворе определяли количество вытесненных ионов  $Na^+$ ,  $K^+$  (методом пламенной фотометрии,  $S_r = 0,07$ ),  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Al^{3+}$  и  $Fe^{3+}$  (методом комплексонометрии с ошибкой  $\leq 0,2\%$ ).

Изучение закономерности взаимодействия воды с образцами клиноптилолитового туфа проводили в широком интервале относительных давлений водяного пара (активности воды  $a_w$ ) от 0,110 до 0,990 при температуре  $295 \pm 2$  К ( $S_r = 5,0 \cdot 10^{-3}$ ). Рентгенофазовый анализ клиноптилолитового туфа осуществляли на дифрактометре ДРОН 4-07 в автоматическом режиме с шаговым перемещением  $0,1^\circ$  со временем экспозиции в каждой точке 1 секунда на  $CoK \alpha$ -излучении. ИК-спектры регистрировали на спектрометре "Vertex 70" в интервале частот 400 - 4000  $cm^{-1}$ . Ошибка метода составляла 3%. Интерпретацию спектров осуществляли, используя данные литературы [6,7]. Элементный анализ проводили на энергодисперсионной приставке INCA Energy – 250 к сканирующему электронному микроскопу JSM-6380LV (ошибка 0,1 %).

### Обсуждение результатов

Кислотная активация цеолитовых туфов включает три этапа: вынос обменных катионов, dealюминирование каркаса сорбента и образование кремнекислородной фазы. Последовательность и интенсивность этапов определяется концентрацией кислоты [8,2].

В процессе кислотной активации исследуемого сорбента наблюдается декатионирование, т.е. вынос в раствор обменных катионов калия, натрия, кальция и магния (рис.1, таблица 1). Катионный состав в процессе обработки кислотой концентрацией менее 1,0 М имеет следующий ряд:  $Ca^{2+} > Mg^{2+} > Na^+ > K^+$ . С ростом концентрации кислоты порядок вытеснения катионов изменяется  $Mg^{2+} > Ca^{2+} > Na^+ > K^+$ , что позволяет предположить различие в доступности обменных мест для катионов в структурной матрице сорбента [9]. Согласно данным элементного анализа полного удаления катионов при обработке цеолитового туфа кислотой не происходит. Кислотная активация приводит к вымыванию железа,

которое, как предполагают авторы работ [10,11], может располагаться как в структуре цеолитового туфа, так и входить в состав вторичной фазы.

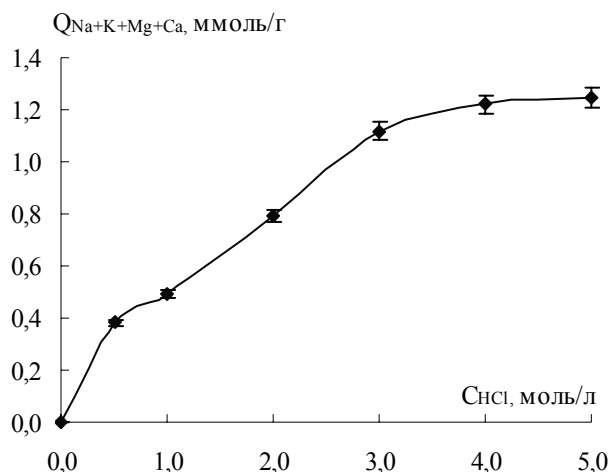


Рис. 1. Зависимость количества вытесненных из сорбента катионов  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Mg^{2+}$  и  $Ca^{2+}$  от концентрации соляной кислоты

Таблица 1. Количество катионов, вытесненных из 1,0 г сорбента

$C_{HCl}$ , моль/л	$Q_{Ca}$ , ммоль/г	$Q_{Mg}$ , ммоль/г	$Q_{Na}$ , ммоль/г	$Q_K$ , ммоль/г	$Q_{Fe}$ , ммоль/г	$Q_{Al}$ , ммоль/г	Si/Al
0.5	0.23	0.14	0.01	0.01	0.06	0.51	5.2
1.0	0.26	0.20	0.02	0.01	0.10	0.75	7.0
2.0	0.30	0.44	0.03	0.03	0.18	0.87	8.4
3.0	0.33	0.62	0.06	0.04	0.23	0.95	9.4
4.0	0.36	0.69	0.10	0.07	0.30	1.01	10.5
5.0	0.37	0.70	0.10	0.08	0.32	1.01	10.5

При контакте клиноптилолитового туфа с раствором HCl происходит dealюминирование каркаса, сопровождающееся увеличением соотношения Si/Al (таблица 1). Возрастание концентрации соляной кислоты проявляется в изменении показателя Si/Al от 3,9 до 10,5. Согласно данным рентгенофазового анализа, извлечение алюминия кислотой с концентрацией 5,0 М приводит к частичной аморфизации цеолитовой фазы и незначительному изменению кристалличности.

Анализ ИК спектров показал изменения в структуре клиноптилолитового туфа после активации кислотой (рис.2). Для исходного сорбента характерны полосы поглощения при 1041, 782, 564  $cm^{-1}$ , отвечающие колебаниям связей Si – O(Al) и Al – O(Si) в тетраэдрах, объединенных в алюмокремнекислородный каркас [1,2]. Основные изменения в спектре наблюдаются для максимума при 1041  $cm^{-1}$ , характеризующего асимметрические валентные внутритетраэдрические колебания связи Si–O(Al). Положение его зависит от соотношения Si/Al [12]. Dealюминирование сопровождается разрывом связей Si–O–Al и отмечается на ИК спектре образцов, обработанных 4,0 и 5,0 М кислотой, смещением максимума соответственно до 1072 и 1080  $cm^{-1}$ . Частичная аморфизация клиноптилолитового туфа в результате обработки его 5,0 М раствором кислоты на ИК спектре образца отражается также в более отчетливом проявлении характеристических частот.

Незначительные сдвиги пика при  $564\text{ см}^{-1}$ , отвечающего колебаниям цепочек алюмокремнекислородных тетраэдров, без изменения интенсивности полос, указывают на сохранении степени кристалличности образцов при активации. Аналогичный результат получен авторами работы [10] при исследовании влияния условий обработки соляной кислотой клиноптилолитового туфа месторождения Bigadic (Турция, содержание клиноптилолита – 84%). Наличие полос поглощения при  $931\text{ см}^{-1}$  и  $928\text{ см}^{-1}$ , соответственно на спектре образцов, обработанных 4,0 и 5,0 М кислотой, характеризует колебания связи Si – O, принадлежащей Si – OH группам, связанными между собой водородными связями. Проявляется интенсивная полоса поглощения при  $3754\text{ см}^{-1}$ , отвечающая колебаниям O–H связи в изолированных силанольных группах Si – OH. Колебания этой связи в водородно-связанных силанольных группах отмечаются при  $3440\text{ см}^{-1}$  [13].

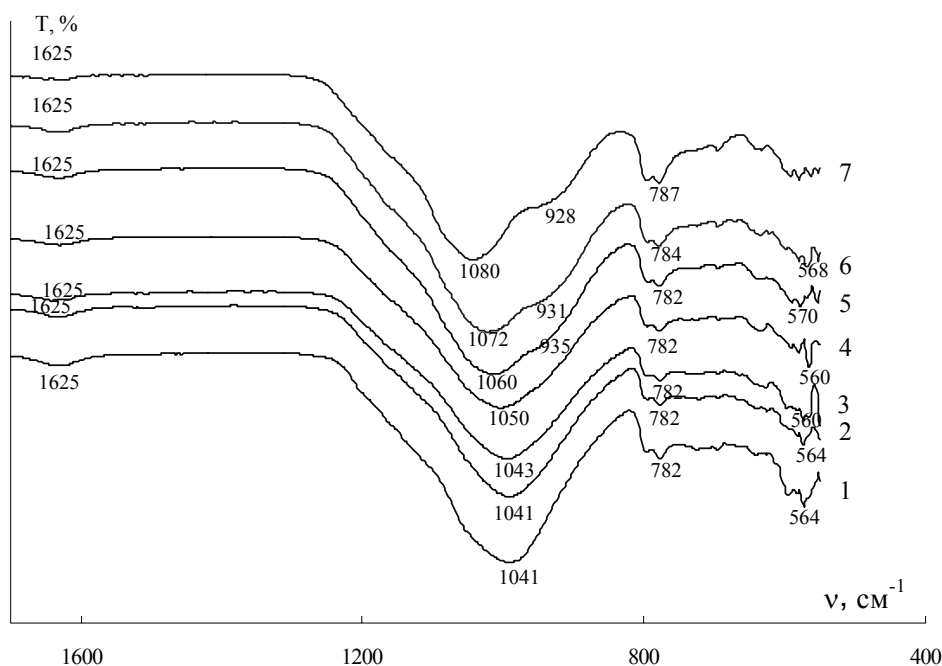


Рис.2. ИК-спектры клиноптилолитового туфа: 1 – исходный; 2 – кислотноактивированный 0,5 М HCl; 3 – кислотноактивированный 1,0 М HCl; 4 – кислотноактивированный 2,0 М HCl; 5 – кислотноактивированный 3,0 М HCl; 6 – кислотноактивированный 4,0 М HCl; 7 – кислотноактивированный 5,0 М HCl

Обработка цеолитового туфа кислотой приводит к разработке микрополостей и сообщающихся между собой внутри каркаса сорбента каналов, свободных от обменных катионов. Для сорбента, активированного 5,0 М HCl, характерно увеличение сорбционной способности и удельной поверхности, рассчитанных по метиленовому голубому, соответственно в 2,5 и 1,3 раза.

На рис.3 представлены результаты изопиестического исследования взаимодействия молекул воды с исходным и кислотноактивированным 5,0 М HCl сорбентом. Экспериментально установлено, что для клиноптилолитового туфа, активированного 5,0 М HCl, в интервале  $a_w$  от 0,110 до 0,330 наблюдается дегидратация. При этом количество выделившейся воды составляет 2,54 ммоль/г. При  $a_w = 0,990$  количество поглощенной воды возрастает в 1,5 раза. Перераспределение воды в процессе активации сорбента является результатом увеличения размера пор и каналов, а также изменения химической природы

адсорбционных центров в структуре в процессе деалюминирования [10]. Согласно данным термогравиметрического анализа, представленным в работе [10], в деалюминированных образцах клиноптилолитового туфа наблюдается уменьшение прочно связанной воды и увеличение молекул воды слабо связанных с цеолитовой структурой.

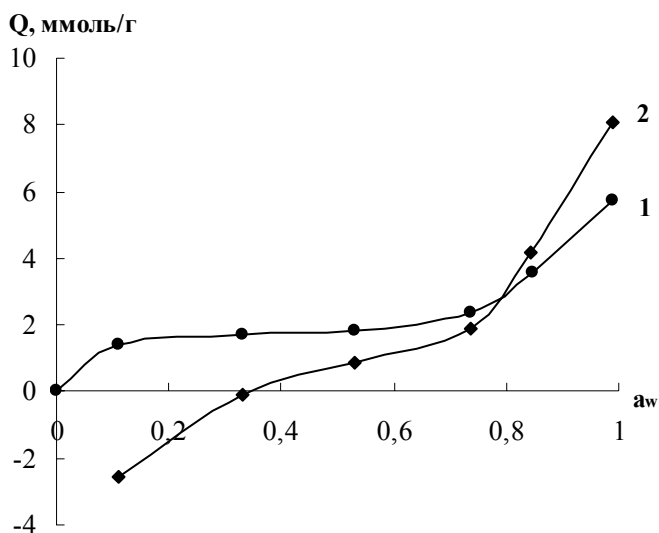


Рис.3. Изотермы поглощения паров воды клиноптилолитовым туфом:  
1- исходный образец; 2 - образец после кислотной обработки ( $C_{HCl}=5,0$  М)

Валентные и деформационные колебания молекул воды, входящих в состав исходного образца, проявляются при  $3740$ ,  $3615$  и  $1625$   $cm^{-1}$ . В процессе декатионирования и деалюминирования уменьшается интенсивность пика при  $3615$   $cm^{-1}$ , что обусловлено изменением природы активных центров в структуре сорбента. Наблюдается увеличение интенсивности максимума при  $3740$   $cm^{-1}$ , характеризующего колебания свободной воды. На снижение связанной воды в активированном образце указывает уменьшение интенсивности пика при  $1625$   $cm^{-1}$  [10].

### Заключение

В данной работе представлены результаты исследования влияния кислотной активации на физико-химические свойства природного клиноптилолитового туфа. Установлено, что в процессе кислотной активации происходит вынос обменных катионов и деалюминирование, в результате чего увеличивается отношение Si/Al от 3,9 до 10,5. При этом не наблюдается полного удаления обменных катионов и сохраняется кристалличность сорбента. Показано, что кислотная активация клиноптилолитового туфа проявляется в увеличении его сорбционной способности и перераспределении молекул воды в структуре сорбента.

### Список литературы

1. Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита М.: Изд-во "Мир", 1976. 760 с.

2. Клиноптилолит – труды симпозиума по вопросам исследования и применения клиноптилолита / Тбилиси, 2-4 ноября 1974 / под. ред. Г.В. Цивишвили, Т.Г. Андроникашвили, А.Ю. Крупенникова / Изд-во “Мецниереба”, 1977. 244 с.
3. Beyer H.K. Dealumination Techniques for Zeolites // *Molecular Sieves - Science and Technology*. 2002. V. 3. P. 203-255.
4. Krohn J.E., Tsapatsis M. / Amino acid adsorption on Zeolit  $\beta$  // *Langmuir*. 2005. V.21. P. 8743-8750.
5. Черенкова Ю.А. и др. Сорбционные и физико-химические свойства цеолита приполярного Урала Югры // *Сорбц. и хроматограф. процессы*. 2006. Т.6. вып. 6. Ч.4. С.1455 – 1459.
6. Казицына Л.А. Куплетская Н.Б. Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии. М. : Высш. школа, 1971. 264 с.
7. Наканиси К. Инфракрасная спектроскопия и строение органических соединений. Москва: Мир, 1987. 188 с.
8. Акимова М.К. Влияние кислотной и щелочной активации на сорбционно-структурные свойства глин: дис. канд. хим. наук: 020001: защищена 22.04. 1973: утверждена 01.08.1973. М., 1973. 340 с.
9. Rozic M. et al. Decationization and dealumination of clinoptilolite tuff and ammonium exchange on acid-modified tuff // *Journal of Colloid and Interface Science*. 2005. V.284. P. 48-56.
10. Garcia-Basabe Y. et al. Step-wise dealumination of natural clinoptilolite: Structural and physicochemical characterization // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2010. V.135. P. 187-196.
11. Rodriguez-Fuentes G. et al. Solid state multinuclear NMR study of iron species in natural and modified clinoptilolite from Tasajera deposit (Cuba) // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2008. V. 111. P.577-590.
12. Комаров В.С. и др. Исследование физико-химических свойств и механизма образования фероцианид-алюмосиликатных сорбентов // *Журнал неорганической химии*. 1994. Т.39. № 3. С. 378–380.
13. Roberge D. M. et al. Dealumination of zeolite beta by acid leaching: a new insight with two-dimensional multi-quantum and cross polarization  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2002. V.4. P.3128-3135

---

**До Тхи Лонг** – аспирант химического факультета, Воронежский государственный университет, Воронеж

**Котова Диана Липатьевна** – д.х.н., профессор кафедры аналитической химии, Воронежский государственный университет, Воронеж

**Крысанова Татьяна Анатольевна** - к.х.н., доцент кафедры аналитической химии, Воронежский государственный университет, Воронеж

**Болотова Марина Сергеевна** – студентка химического факультета, Воронежский государственный университет, Воронеж

**Соколов Юрий Витальевич** – к.ф.н., доцент кафедры физики полупроводников и микроэлектроники, Воронежский государственный университет, Воронеж

**Do Thi Long** – The postgraduate student of chemical faculty, The Voronezh State University, Voronezh, e-mail: [longdt83@mail.ru](mailto:longdt83@mail.ru)

**Kotova Diana L.** – Dr. Sci. (Chemistry), professor, of Department of analytical chemistry, The Voronezh State University, Voronezh

**Krisanova Tatyana A.** – Cand. Sci., (Chemistry), associate professor, Department of Analytic Chemistry, Voronezh State University, e-mail: [kris\\_SL\\_TN@mail.ru](mailto:kris_SL_TN@mail.ru)

**Bolotova Marina S.** – the student of chemical faculty, The Voronezh State University, Voronezh

**Sokolov Yuri V.** – Cand. Sci., (Physical) PhD, associate professor of Physics of Semiconductors and Microelectronics

**Бекетов Борис Никандрович** - д.ф.н., профессор, Тюменская государственная академия

**Долгополова Эмма Александровна** - к.х.н., старший научный сотрудник Ц.К.П.Н.О., Воронежский государственный университет, Воронеж

**Beketov Boris N.** - Dr.Sci (Pharmacy). professor, Tyumen State Medical Academy

**Dolgopolova Emma A.** - senior researcher Center of Collective Use of Scientific Equipment, The Voronezh State University, Voronezh

УДК 541.182.023

## Роль свойств полимерной матрицы в химическом осаждении металла в полимерном геле

Вдовина С.Н., Ферапонтов Н.Б.

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва*

Поступила в редакцию 12.05.2010 г.

### Аннотация

Исследован процесс восстановления меди в сшитом поливинилово-спиртовом и полиакриламиде. В качестве восстановителей использованы растворы гидразина и тетрагидробората натрия. Установлено, что в сшитом поливинилово-спиртовом геле восстановление меди протекает во всем объеме геля, а в сшитом полиакриламиде только на его поверхности. Проведенные исследования показали, что эти полимеры могут быть успешно использованы в качестве микрореакторов для химического осаждения меди.

**Ключевые слова:** композиты, степень набухания, гели полимеров

hol and polyacrilamide has been investigated. Solutions of hydrazine and sodium tetrahydroborate are used as reducers. It is established that copper is reduced in cross-linked polyvinyl alcohol in all volume of gel, and in case of cross-linked polyacrilamide only on its surface. The carried out researches have shown that these polymers can be successfully used as microreactors for chemical deposition of copper.

**Keywords:** composites, degree of swelling, gels of polymers

### Введение

Предлагаемая работа является экспериментальным исследованием в области синтеза полимерных композитов. Изучено влияние свойств исходных растворов и природы полимеров на процесс химического осаждения меди в полимерных гелях.

Изменение размера получаемых частиц металла и их количества происходит в результате варьирования условий проведения эксперимента, например, концентрации исходных реагентов, редокс-потенциала восстановителя, а также параметров структуры полимера, т.е. его гидрофильности и природы функциональных групп. Кроме того, в тех случаях, когда ионы металла взаимодействуют с полярными группами полимера, образуя комплексы, появляются дополнительные возможности регулирования размера металлических частиц при последующем восстановлении ионов из таких комплексов [1].

В данной работе в качестве среды для восстановления меди использованы гели двух типов сшитых гидрофильных полимеров с недиссоциирующими