

УДК 549.67:54-145.1 (571.54/55)
ББК 24.23

О. Н. Дабижга

*кандидат химических наук, доцент, Забайкальский государственный университет
(Чита, Россия), e-mail: radannata@mail.ru*

А. Н. Хатькова

*доктор технических наук, профессор, Забайкальский государственный университет
(Чита, Россия), e-mail: alisa1965.65@mail.ru*

Т. В. Дербенева

*аспирант, Забайкальский государственный университет
(Чита, Россия), e-mail: derbeneva23@mail.ru*

Влияние механоактивации на кислотно-основные свойства цеолитсодержащих пород Забайкальского края

Исследованы кислотно-основные свойства цеолитсодержащих пород Холинского и Шивыртуйского месторождений. Изучено влияние механической активации на число активных центров поверхности минералов методами кондуктометрического и потенциометрического титрования их водных суспензий. Оптимальное время и среда механохимической обработки установлены ранее по данным инфракрасной спектроскопии. Обнаружена зависимость характера кондуктометрических кривых от массового содержания в породах оксидов алюминия, магния и кальция. Определены актуальная и потенциальная кислотность исходных и механоактивированных образцов. Обнаружено, что механоактивация на воздухе в течение тридцати минут повышает основность и актуальную кислотность исследованных материалов. Показано, что использование механохимического метода позволяет изменять физико-химические свойства цеолитов. Установлена возможность применения механической активации для увеличения поглотительной способности природных цеолитов и их эксплуатационных характеристик.

Ключевые слова: механическая активация, дефекты, цеолиты, кислотность, кислотно-основные центры, кондуктометрия, потенциометрия.

O. N. Dabizha

*Candidate of Chemistry, associate professor,
Transbaikal State University (Chita, Russia), e-mail: dabiga75@mail.ru*

A. N. Khatkova

*Doctor of Technical Sciences, professor, Transbaikal State University
(Chita, Russia), e-mail: alisa1965.65@mail.ru*

T. V. Derbeneva

*graduate student, Transbaikal State University
(Chita, Russia), e-mail: derbeneva23@mail.ru*

The Influence of Mechanical Activation on the Acid-base Properties of Zeolite-containing Rocks in the Trans-Baikal Region

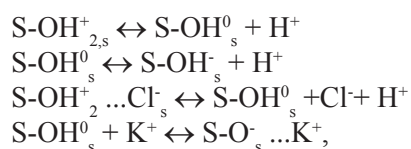
The study focuses on the acid-base properties of zeolite-containing rocks of Kholinsk and Shivyrtuy deposits. The effect of mechanical activation on the number of active centers of mineral surfaces is studied with the help of the methods of conductometric and potentiometric titration of their aqueous suspensions. The optimal time and environment for the mechanochemical treatment have been established earlier by means of infrared spectroscopy. The study shows the dependence of the nature of conductivity curves on the mass content of oxides of aluminum, magnesium and calcium in the rocks. It determines the relevance and potential acidity of the initial and mechanically activated samples and reveals that the mechanical activation in the air for thirty minutes increases the basicity and the actual acidity of the studied materials. The use of the mechanochemical method allows modifying the physicochemical properties of zeolites. The study establishes a possibility to use mechanical activation in order to increase the absorption capacity of natural zeolites and their operational characteristics.

Keywords: mechanical activation, defects, zeolites, acidity, acid-base centers, conductometry, potentiometry.

Изучение и регулирование физико-химических свойств поверхности различных твёрдых материалов является главной задачей технологии сорбентов [2]. Ключевую роль в сорбционных процессах играют поверхностные дефекты, которые являются кислотно-основными центрами. Согласно литературным данным, активными центрами являются атомы и группы, способные к образованию водородной связи с молекулами воды, а также адсорбированные ионы [4].

Интерес исследователей к изучению природных цеолитов обусловлен их уникальностью, доступностью и экономической целесообразностью использования в разных областях народного хозяйства [1; 7–10]. Информация о количестве поверхностных активных центров цеолитсодержащих пород, предопределяющих их кислотно-основные свойства, позволяет дать прогнозную оценку поглотительной способности цеолитов. Известно, что на поверхности цеолитов имеются три основных типа кислотных гидроксильных групп (рис. 1) с разной степенью деалюминирования [8].

Согласно широкораспространенной модели Джеймса-Паркса [10], на поверхности оксид-водного раствора электролита (KCl) устанавливаются следующие виды равновесий:



где S – поверхность оксидной фазы, s – адсорбированный ион.

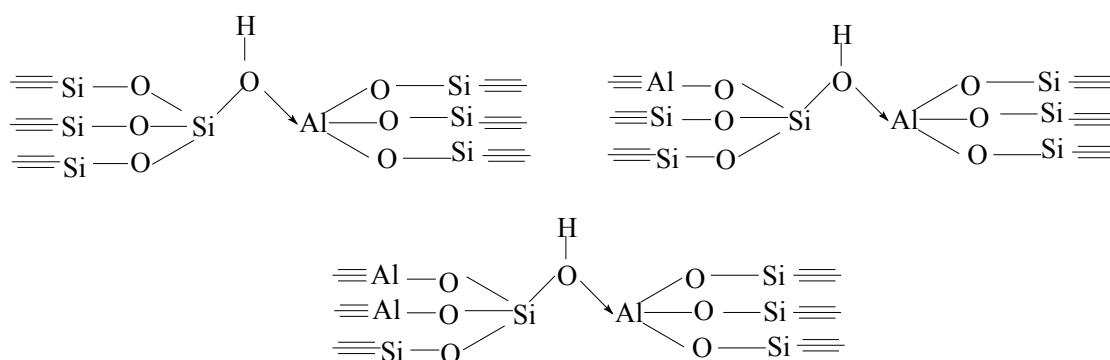
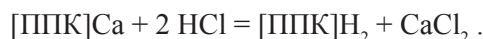


Рис. 1. Три основных типа кислотных гидроксильных групп в кристаллической решетке цеолитов

При взаимодействии функциональных групп оксидных минералов с протонами и молекулами растворённых веществ образуются поверхностные комплексы, вследствие чего возникают и изменяются электрический заряд и потенциал поверхности. Значимую роль играет почвенный поглощающий комплекс [6], содержащий основания:



Механохимический синтез является одним из методов направленного изменения структурно-чувствительных свойств поверхности минералов и получения кристаллических структур различной степени дефектности [5]. Установлено, что механохимическая обработка синтетических высококремнистых цеолитов в планетарной мельнице в течение 5 минут приводит к резкому снижению кислотности образца [1]. Однако влияние механоактивации на кислотно-основные центры природных цеолитов изучено недостаточно, что и определило направление данного исследования. Цель работы заключается в изучении влияния механоактивации на кислотно-основные свойства цеолитсодержащих пород Восточного Забайкалья.

Материалы и методы. Объектами настоящего исследования являются природные высококремнистые цеолитсодержащие породы Холинского (образец I) и Шивыртуйского (образец II) месторождений. С целью изучения вещественных свойств образцов, использовали комплекс рациональных физико-химических методов исследования: рентгенофазовый и термический анализ, ИК-спектроскопия [12]. Полученные экспериментальные характеристики цеолитсодержащих пород соответствуют литературным данным [11]. Экспериментально исследовали кислотно-основные свойства исходных и механически активированных в течение 30 мин в агатовой ступке воздушно-сухих образцов цеолитов. Оптимальные среда и время механоактивации установлены в соответствии с данными ИК-спектроскопии [3]. Изучение сорбции соляной кислоты на цеолитсодержащих породах проводили методом кондуктометрического титрования. Для этого суспензию 0,1 г сорбента в 25 см³ дистиллированной воды титровали 0,05 М HCl. **Сопротивление суспензии измеряли с помощью кондуктометра К1-4 УПК УПИ при рабочей частоте 1 кГц.** Концентрацию основных центров определяли графически по результатам титрования. В качестве титранта при потенциометрическом титровании суспензий цеолитов (25 см³, 10 г/л) на фоне 0,01, 0,05 и 0,1 М NaCl, **предварительно выдержанных в течение 48 часов для установления равновесия, использовали 0,01 М NaOH.** Значения pH суспензий измеряли на иономере ЭВ-74 (измерительный стеклянный электрод ЭСЛ-63-07, электрод сравнения – хлорсеребряный). Актуальную кислотность p(H₂O) оценивали по величине водных вытяжек, а потенциальную p(KCl) – по величине pH солевых вытяжек.

Результаты и их обсуждение. Кривые кондуктометрического титрования соляной кислотой водных суспензий природных высококремнистых цеолитов образцов I и II представлены на рис. 2 и 3. Добавление соляной кислоты приводит к немонотонному возрастанию электропроводности суспензии. Увеличение электропроводности после достижения точки эквивалентности обусловлено увеличением подвижности ионов водорода, находящихся в избытке.

$\kappa \times 10^6, \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$

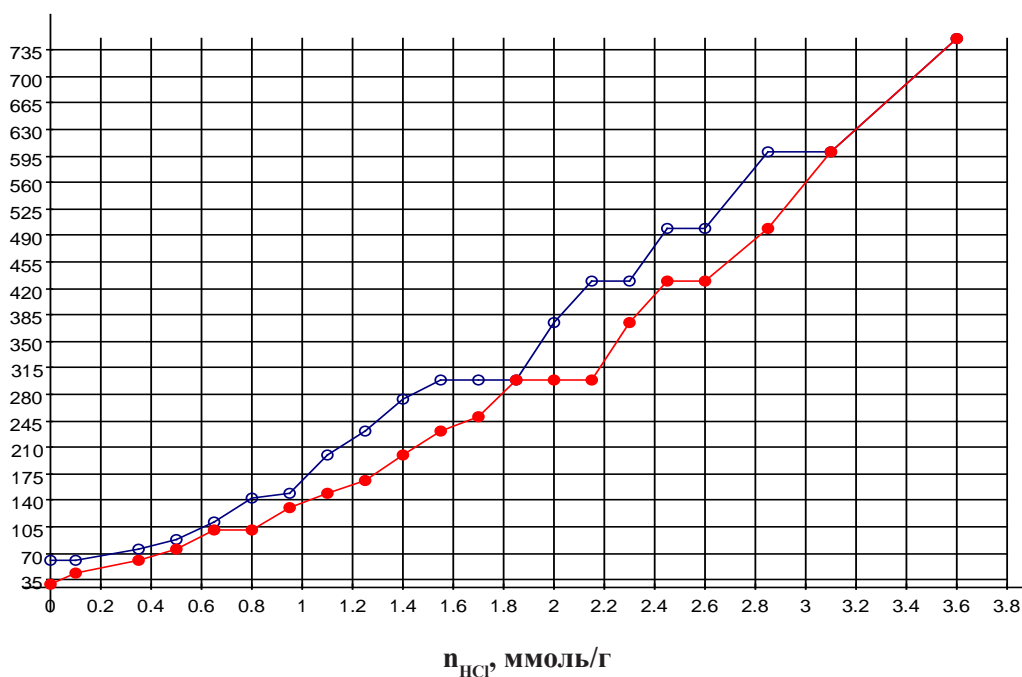


Рис. 2. Кривые кондуктометрического титрования водных суспензий цеолитсодержащей породы Холинского месторождения 0,05 М HCl при t=26°C: -°- исходный образец, -●- механоактивированный образец

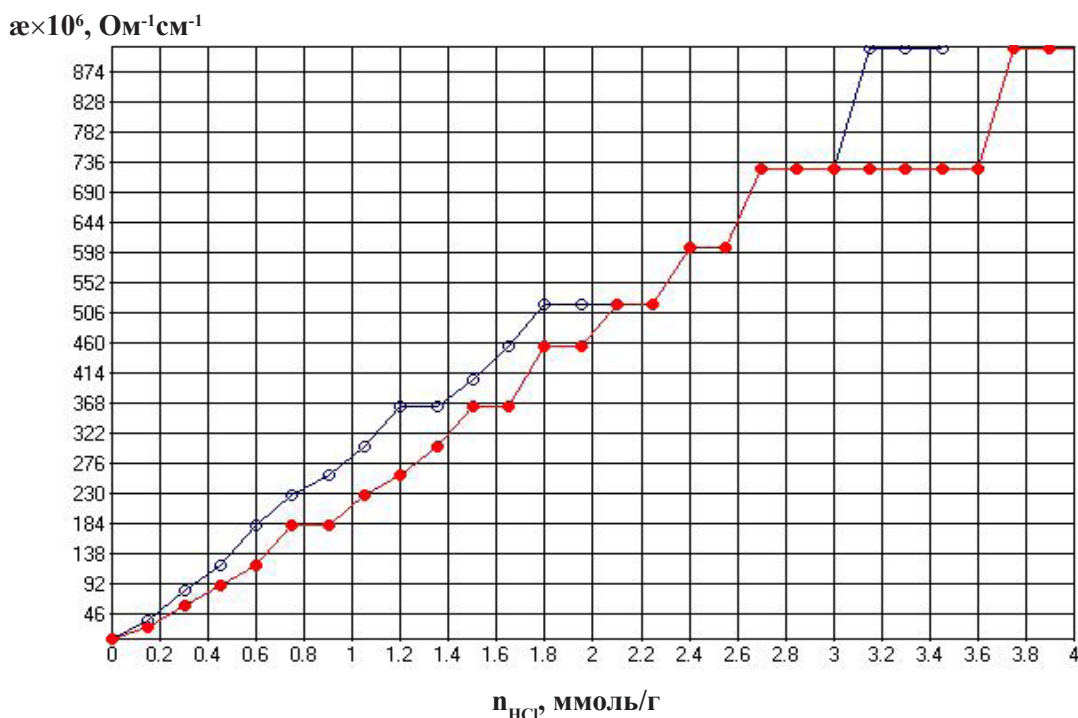


Рис. 3. Кривые кондуктометрического титрования водных суспензий цеолитсодержащей породы Шивыртуйского месторождения 0,05 М HCl при 25°C: -°- исходный образец, -●- механоактивированный образец

Анализ кривых кондуктометрического титрования водных суспензий образцов **I** и **II** приводит к заключению о разном балансе кислотно-основных центров поверхности исследуемых цеолитсодержащих пород. Концентрация основных центров из данных кондуктометрического титрования: для **образца I** $C_{OH} = n_2 - n_1 = 0,39 - 0,09 = 0,30$ ммоль/г и для **образца II** $C_{OH} = n_2 - n_1 = 0,357 - 0,105 = 0,252$ ммоль/г. В результате механоактивации происходит перераспределение поверхностных дефектов, являющихся основными центрами, и концентрация основных центров составляет для **образца I** $C_{OH} = n_2 - n_1 = 0,52 - 0,16 = 0,36$ ммоль/г и для **образца II** $C_{OH} = n_2 - n_1 = 0,567 - 0,147 = 0,42$ ммоль/г. Данные расчётов концентрации основных центров исходных и механоактивированных (МА) образцов приведены в табл. 1, они хорошо согласуются с актуальной кислотностью. Суспензия цеолита в воде имеет щелочную реакцию ($pH = 9,30$) и нейтральную реакцию ($pH = 6,75$) для цеолитсодержащих пород Холинского и Шивыртуйского месторождений, соответственно.

Таблица 1

Сравнение концентрации основных центров исходных и механоактивированных цеолитсодержащих пород и их актуальной кислотности

Месторождение образца	C_{OH} , ммоль/г		ΔC_{OH} , ммоль/г	$pH(H_2O)$		ΔpH (H_2O)
	–	МА		–	МА	
Холинское	0,300	0,360	0,060	9,30	9,40	0,10
Шивыртуйское	0,252	0,420	0,168	6,75	6,95	0,20

По мнению авторов настоящей статьи, характер кондуктометрических кривых при титровании суспензий цеолитсодержащих пород Шивыртуйского и Холинского месторождений объясняется разным массовым содержанием (ω , %) в них оксидов алюминия, кальция, магния.

Данные атомно-эмиссионного анализа исследуемых образцов показаны в табл. 2. В табл. 3 приведена оценка потенциальной кислотности исследуемых образцов цеолитов.

Таблица 2

Сравнение химического состава цеолитсодержащих пород

Месторождение	ω, %					
	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O
Холинское	13.20	63.00	2.84	0.98	1.49	3.31
Шивыртуйское	12.50	66.60	2.05	0.37	1.91	3.91

Таблица 3

Оценка потенциальной кислотности цеолитсодержащих пород

Месторождение / t механоактивации	pH (KCl)			
	C(KCl), моль/л			
	0,01	0,05	0,10	
Холинское	–	7,55	7,70	7,65
	30 мин	7,50	7,80	7,70
Шивыртуйское	–	7,60	7,15	7,40
	30 мин	6,30	6,20	6,20

Следовательно, по степени кислотности исследуемые цеолитсодержащие породы являются нейтральными. Механоактивация практически не влияет на степень кислотности цеолитсодержащей породы Холинского месторождения и понижает степень кислотности образца Шивыртуйского месторождения на единицу. На рис. 4–7 представлены кривые рН-метрического титрования исходных и механоактивированных цеолитсодержащих пород. Обращает внимание их сходимость и отсутствие точки нулевого заряда. Согласно полученным результатам, точка эквивалентности появляется практически сразу, при добавлении к водной суспензии всего 0,1 см³ 0.01 М NaOH, что соответствует концентрации кислотных центров C_{H+}=10 мкмоль/г.

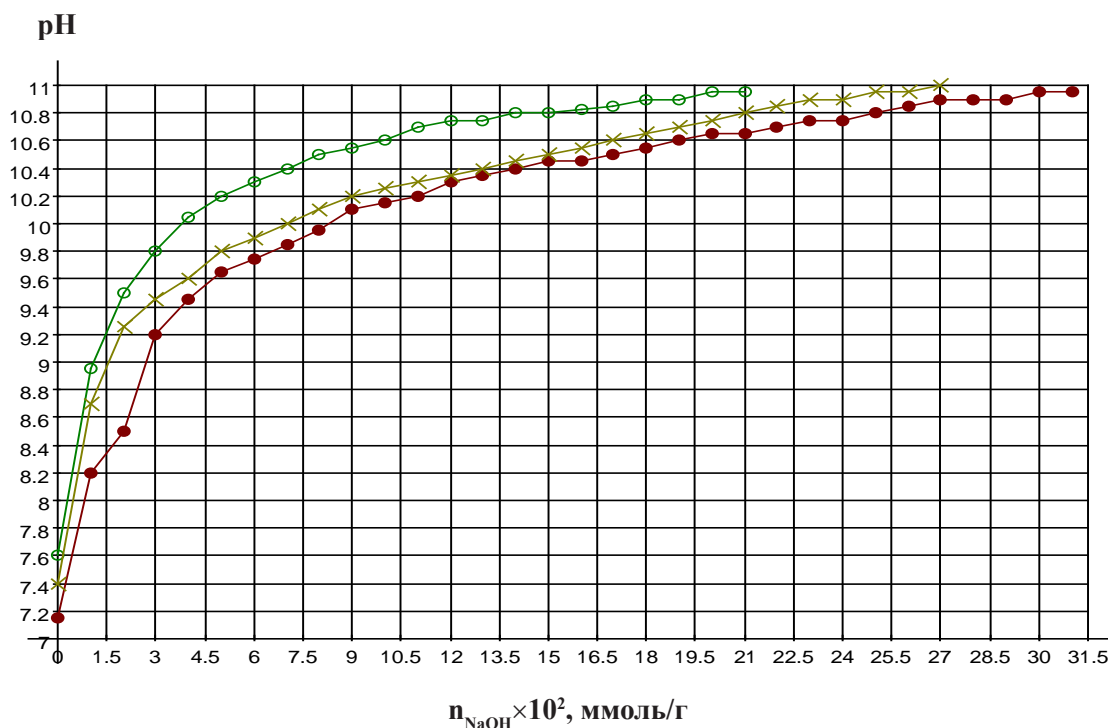


Рис. 4. Зависимость pH водной суспензии цеолитсодержащей породы Шивыртуйского месторождения от количества титранта: -○- 0,01 М KCl; -●- 0,05 М KCl; -×- 0,10 М KCl

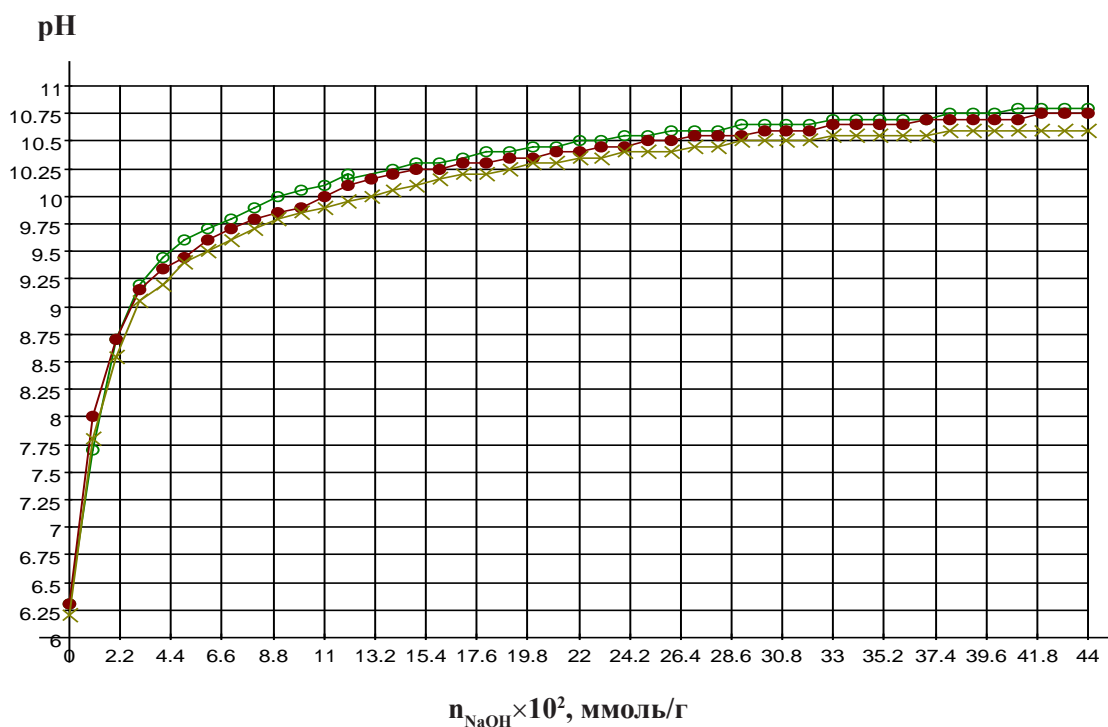


Рис. 5. Зависимость pH водной суспензии механоактивированной цеолитсодержащей породы Шивыргуйского месторождения от количества титранта:
 - \circ - 0,01 М КСl; - \bullet - 0,05 М КСl; - \times - 0,10 М КСl

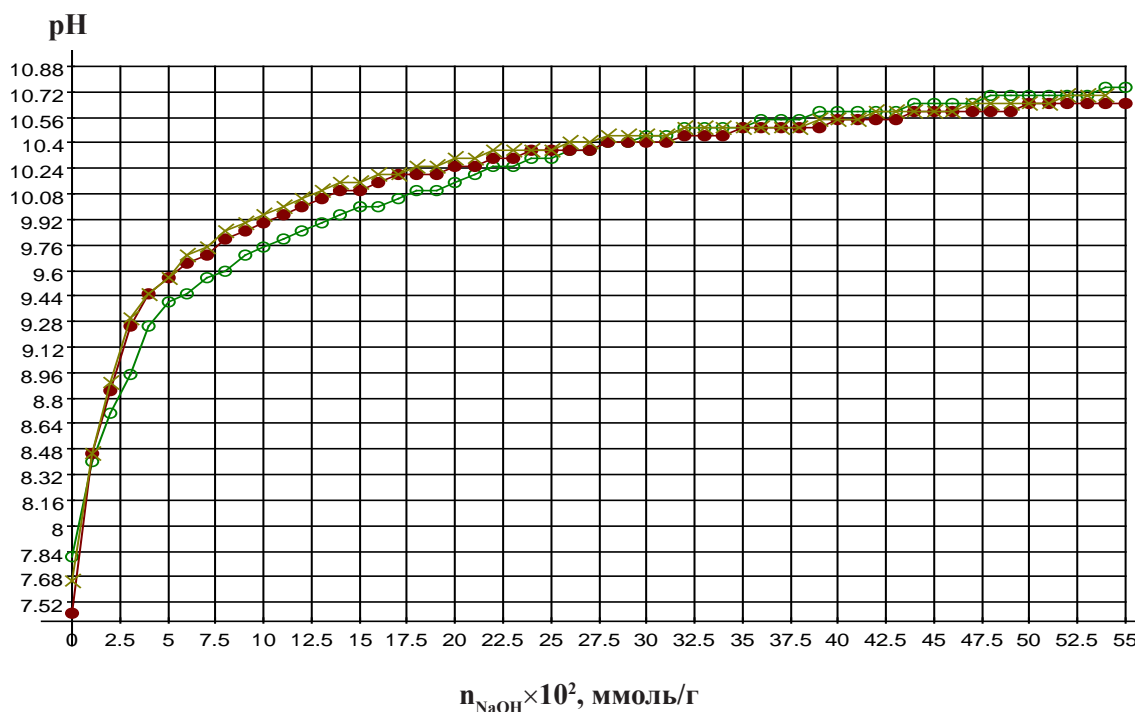


Рис. 6. Зависимость pH водной суспензии цеолитсодержащей породы Холинского месторождения от количества титранта:
 - \circ - 0,01 М КСl; - \bullet - 0,05 М КСl; - \times - 0,10 М КСl

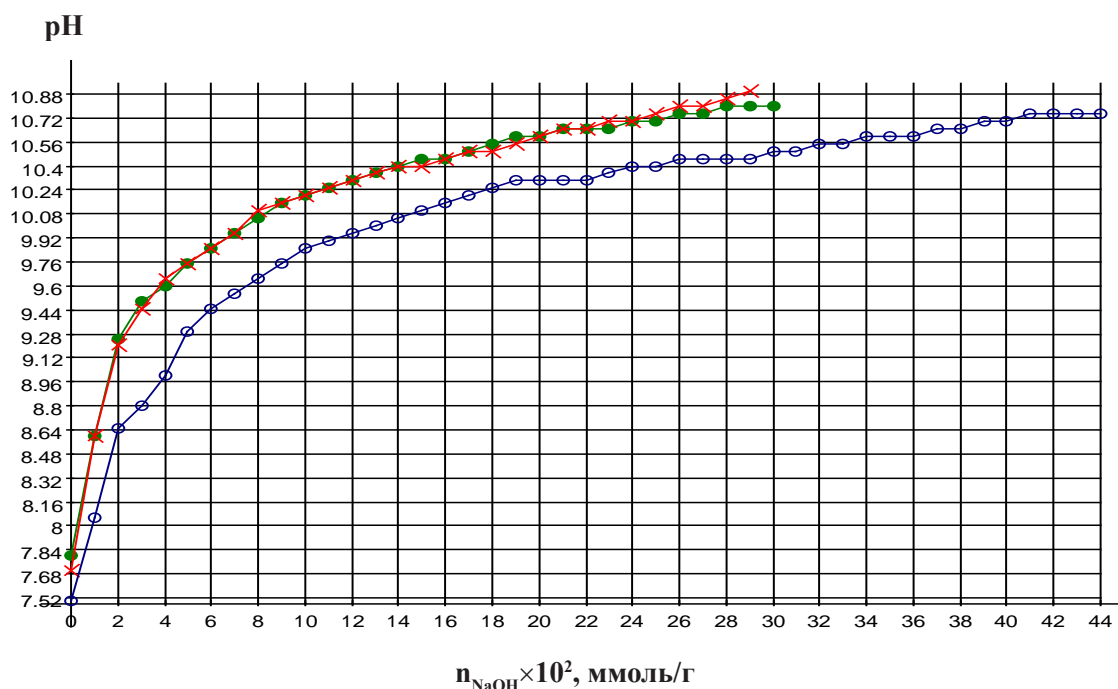


Рис. 7. Зависимость pH водной суспензии механоактивированной цеолитсодержащей породы Холинского месторождения от количества титранта:
 -○- 0,01 М КСl; -■- 0,05 М КСl; -×- 0,10 М КСl

Из проделанной работы можно сделать следующие **выводы**:

Методом кондуктометрического титрования рассчитана концентрация основных центров природных высококремнистых цеолитсодержащих пород Холинского и Шивыртуйского месторождений, равная 0,300 и 0,252 ммоль/г, соответственно. Полученные результаты объясняются отличием данных элементного анализа на алюминий, кальций и магний.

Установлено, что механоактивация на воздухе в течение 30 минут повышает основность образцов Холинского и Шивыртуйского месторождений на 20 % (0,06 ммоль/г) и 67 % (0,168 ммоль/г), соответственно.

Обнаружено увеличение актуальной кислотности исследуемых образцов природных цеолитов на 0,1 и 0,2 для Холинского и Шивыртуйского месторождений, что согласуется с возрастанием основности в результате механоактивации.

Исследуемые цеолитсодержащие породы имеют примерно одинаковую потенциальную кислотность $\text{pH}(\text{KCl}) = 7,15 \div 7,70$. Выявлено, что механоактивация понижает потенциальную кислотность цеолитного образца Шивыртуйского месторождения $\text{pH}(\text{KCl}) = 6,20 \div 6,30$ и не оказывает существенного влияния на потенциальную кислотность цеолитного образца Холинского месторождения.

Согласно результатам потенциметрического титрования, механоактивация не оказывает заметного влияния на число кислотных центров исследуемых цеолитсодержащих пород, которое составляет величину 10 мкмоль/г для всех исследуемых образцов.

Список литературы

1. Восьмериков А. В. Применение механохимических технологий в цеолитном катализе / А. В. Восьмериков, Л. М. Величина, Л. Н. Восьмерикова, Л. Л. Коробицына, Г. В. Иванов // Химия в интересах устойчивого развития. 2002. № 10. С. 45.
2. Герасимова Л. Г. Разработка технологии получения и применения сорбентов радионуклидов на основе техногенных отходов обогащения апатито-нефелиновых руд / Л. Г. Герасимова,

Д. В. Майоров, М. В. Маслова, В. А. Матвеев, В. М. Щербаков // Альтернативная энергетика и экология. 2005. № 2 (22). С. 40.

3. Дербенева Т. В. Влияние среды механоактивации на физико-химические изменения цеолитсодержащей породы Забайкальского края. Владивосток, 2011. С. 357–359.

4. Дерягин Б. В., Чураев Н. В., Муллер В. М. Поверхностные силы. М. : Наука, 1985. 398 с.

5. Ильин А. П. Механохимический синтез наноразмерных материалов для производства катализаторов и сорбентов / А. П. Ильин, Н. Е. Гордина, Н. Н. Смирнов, А. А. Ильин, Ю. М. Комаров // Исследования и разработки в области нанотехнологий. Иваново, 2009. С. 50.

6. Латыпова В. З. Факторы формирования кислотно-основных свойств природной среды // Соросовский образовательный журнал. 2000. № 7 (6). С. 47.

7. Локтев М. И., Слинкин А. А. Исследование спектров ЭПР адсорбированных ион-радикалов как метод изучения окислительно-восстановительных свойств цеолитов // Успехи химии. 1976. Т. XLV (9). С. 1597.

8. Миначев Х. М., Дергачев А. А. Ароматизация низкомолекулярных парафинов на цеолитах семейства пентасила // Успехи химии. 1990. Вып. 9 (59). С. 1524.

9. Паукштис Е. А., Юрченко Э. Н. Применение ИК-спектроскопии для исследования кислотно-основных свойств гетерогенных катализаторов // Успехи химии. 1983. Т. LII (3). С. 449.

10. Рязанов М. А. Применение рК-спектроскопии при изучении кислотно-основных характеристик поверхностей сорбентов / М. А. Рязанов, Н. А. Ненев, О. И. Савина, Б. Н. Дудкин // Физико-химические проблемы создания новых конструкционных керамических материалов: сырьё, синтез, свойства : материалы IV Всерос. конф. Сыктывкар, УрО РАН. 2002. С. 196.

11. Хатькова А. Н. Минералого-технологическая оценка цеолитсодержащих пород Восточного Забайкалья: монография. Чита : ЧитГУ, 2006. 243 с.

12. Хатькова А. Н. Разработка прогрессивных технологий получения гибридных органо-силикатных композиционных материалов на базе использования природного цеолитсодержащего сырья Восточного Забайкалья / А. Н. Хатькова, О. Н. Дабижа, Т. В. Дербенева, Н. Н. Бурнашова // ГИАБ. 2011. № 10. С. 278.

Рукопись поступила в редакцию 25.10.2011