

УДК 549.674.3:543.422.3-74:549.02

СТРУКТУРНЫЕ МЕТАМОРФОЗЫ ЦЕОЛИТА КЛИНОПТИЛОЛИТА ПРИ ЕГО ПОШАГОВОМ КИСЛОТНОМ ДЕАЛЮМИНИРОВАНИИ

Спиридонов А. М.¹, Соколова М. Д.², Охлопкова А. А.¹

¹*Северо-Восточный федеральный университет им. М.К. Аммосова, Якутск, Россия*

²*Институт проблем нефти и газа СО РАН, Якутск, Россия*

E-mail: spalmik@mail.ru

Получены Н⁺-формы клиноптилолита цеолитоносного месторождения Хонгуруу (Республика Саха, Россия) путем обработки растворами соляной кислоты с различными концентрациями. Согласно данным рентгеноспектрального и термогравиметрического методов анализа в сопоставлении с данными рентгенофазового анализа доказано получение и выделение форм со степенью замещения б3; 77; 84; 90; 97%. Рост концентрации соляной кислоты в растворе вызывает закономерное уменьшение количества каркасных катионов и алюминия вплоть до их почти полного удаления. Анализ инфракрасных спектров колебаний алюмосиликатного каркаса и порошковых дифрактограмм выявил, что в интервале деалюминирования 77–97% существуют две устойчивые формы деградирующего клиноптилолита, различающиеся составом алюмосиликатного каркаса, но обладающие примерно одинаковой величиной удельной поверхности.

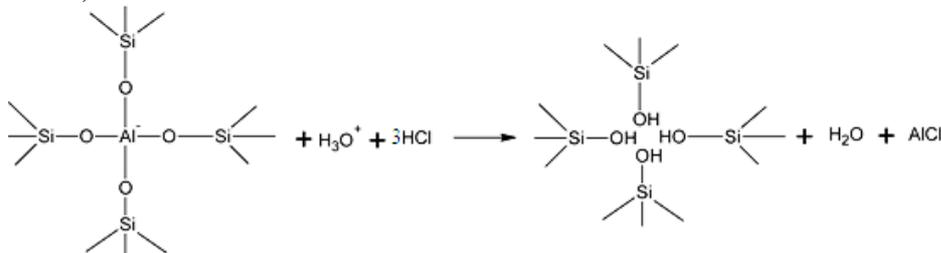
Ключевые слова: цеолит, клиноптилолит, деалюминирование, декатионирование, кислотное модифицирование, Н⁺-форма цеолита.

ВВЕДЕНИЕ

Химическое модифицирование природных цеолитов позволяет получить их новые формы (модификации), обладающие улучшенными сорбционными, каталитическими и другими важными свойствами [1–5]. Ряд исследователей использует в качестве химического агента для обработки нативных образцов клиноптилолита (Кл) водный раствор соляной кислоты [6–11] с целью увеличения их сорбционной емкости по отношению к соединениям различной природы, однако применение указанного метода ограничено в силу химической нестойкости алюмосиликатного каркаса большинства цеолитов (в основном, с низким силикатным модулем) в кислой водной среде. Цеолитный каркас же Кл за счет относительно высокого значения силикатного модуля устойчив к воздействию кислотами, поэтому этот метод позволяет получить водородные (Н⁺-формы) этого минерала [12]. В работе [13] также сравнивается эффективность обработки Кл растворами различных неорганических кислот – соляной, азотной, серной и ортофосфорной, выраженная в величине сорбционной емкости полученных таким путем модификаций. Авторы вышеуказанной работы приходят к выводу о предпочтении использования для модифицирования Кл раствора соляной кислоты.

В целом же, давно установлено, что взаимодействие соляной кислоты с Кл обусловлено параллельно протекающими процессами декатионирования и

деалюминирования [7, 8]. Выход алюминия по представлениям Баррера [2] в водный раствор из алюмосиликатного каркаса Кл происходит с замещением его эквивалентным количеством H_3O^+ , компенсирующего в обрабатываемых кислотой цеолитах отрицательные заряды, возникающие на месте удаленного из каркаса алюминия, по схеме:



Несмотря на то, что механизм деалюминирования цеолитов кислотами не до конца выяснен и известны работы [14, 15], указывающие на несколько иные пути удаления алюминия, авторы подавляющего большинства работ опираются на указанную выше стехиометрию деалюминирования, которая подтверждается и уточняется в одной [16] из немногочисленных поздних работ, посвященных изучению химизма взаимодействия соляной кислоты с природным Кл и его Na^+ -формой.

Клиноптилолитовые туфы являются недорогими в связи с большой распространенностью в природе и часто применяются в качестве исходного материала для различных нужд промышленности и науки. В связи с этим является необходимым установление возможности оценки влияния кислотной обработки на свойства клиноптилолита относительно доступными и дешевыми экспресс-методами исследования – ИК-спектроскопией, рентгенофазовым анализом, термогравиметрией и методом БЭТ для анализа удельной поверхности.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Исходный материал – цеолитовый туф российского месторождения Хонгуруу (Республика Саха /Якутия/). Перед обработкой образцы исходного молотого туфа подвергали дополнительному измельчению в планетарной мельнице с агатовыми шарами, затем просеивали на вибрационных ситах, отбирая фракцию с размерами зерен $6 \cdot 10^{-5} - 9 \cdot 10^{-5}$ м (60–90 мкм). Полученный материал промыли тремя порциями бидистиллированной воды и высушили при комнатной температуре до прекращения изменения массы (около 7 дней).

Согласно результатам полуколичественного анализа фазового состава по данным рентгенофазового анализа (РФА) с применением метода Ритвельда значение содержания Кл в природном образце составило $(85 \pm 5)\%$; кварца (Кв) – $(9 \pm 5)\%$; санидина – $(6 \pm 5)\%$; иные минералы по этим данным отсутствуют, что указывает на их довольно низкое содержание (менее 5%).

Соответственно, использование выбранного объекта для получения H^+ -форм Кл оправдано его высокой долей в туфе и весьма низким содержанием примесных

минералов, которые будут вносить незначительную погрешность в результаты экспериментов, не играющую принципиальной роли.

Обработку проводили путем выдерживания образцов в 0,1; 0,5; 1,0; 2,0; 5,0 моль/л растворах соляной кислоты (марка «ос.ч.») при постоянном интенсивном перемешивании. Массовое отношение «туф – раствор» составляло 1:25; время контакта с растворами – 24 часа; температура 353 К.

По истечению указанного времени цеолиты отделяли от растворов декантацией и промывали бидистиллированной водой на вакуум-фильтре до отрицательной качественной реакции на Cl^- -ионы с раствором AgNO_3 , затем сушили на воздухе при комнатной температуре до воздушно-сухого состояния.

В соответствии с описанной методикой получили H-формы 0,1Кл; 0,2Кл; 0,5Кл; 1,0Кл; 2,0Кл; 5,0Кл (здесь и далее по тексту приняты обозначения модификаций Кл, где коэффициент соответствует начальной молярной концентрации раствора соляной кислоты, с использованием которого проводилось их получение).

Для удаления гигроскопической воды Кл и его модификации нагревали в течение двух часов при 383 К, затем выдерживали до охлаждения в эксикаторе. В виду весьма возможной естественной неоднородности фазового состава исходного туфа и его модификаций для получения представительной пробы отбор материала на все испытания проводили методом квартования.

Для определения химического состава образцов Кл использовали метод рентгеноспектрального микрозондового анализа. Образцы Кл наносили на токопроводящий углеродный скотч, прикрепленный к латунной подложке, продували N_2 для удаления ненадежно зафиксированных на скотче частиц, помещали в камеру растрового электронного микроскопа JSM-7800F фирмы JEOL и вакуумировали до остаточного давления $9,6 \cdot 10^{-5}$ Па. Элементный анализ проводили с помощью рентгеноспектральной приставки X-MAX-20 фирмы OXFORD на площади $2 \cdot 10^6$ μm^2 (ускоряющее напряжение 20 кВ, эмиссионный ток поглощенных электронов – 70 мкА). Стандартами служили природные и синтетические образцы, используемые при анализе минералов, проверенные на однородность: альбит (определение Na), MgO (определение Mg), Al_2O_3 (определение Al), SiO_2 (определение Si), полевой шпат (определение K), волластонит (определение Ca), Fe_2O_3 (определение Fe). Количественный анализ выполняли в программном обеспечении «Energy» путем расчета интенсивности пиков, полученных вычислением наилучшего совпадения эталонных пиков по методу наименьших квадратов с подавлением фона. Численные значения содержания каждого элемента рассчитывали путем усреднения данных, полученных анализом пяти независимых проб.

Потерю при прокаливании в исследуемых образцах оценивали термогравиметрически на приборе STA 449C Jupiter синхронного термического анализа фирмы NETZSCH. Навески образцов нагревали со скоростью 10 град./мин в среде аргона при стандартном давлении от 298–1173 К в Pt/Rh-тиглях с подложкой из Al_2O_3 . Потерю массы образцов в интервале 383–1173 К рассчитывали по полученным термогравиграммам на автоматизированном программном обеспечении Proteus Analysis фирмы Netzsch.

Рентгеноструктурные исследования проводили на рентгеновском порошковом дифрактометре ARLX'Tra фирмы ThermoFisher Scientific с медным анодом. Длина волны рентгеновского излучения, используемого в дифрактометре, составила 1,540562 Å. Съёмку образцов проводили в диапазоне от 5–60° с шагом угла $\theta = 0,02^\circ$; время сбора данных в каждой точке – 1 с. Качественный анализ проводили полуавтоматически на программном обеспечении Crystallographica Search-Match с использованием международных баз данных ICDDPDF-2. Полуколичественный анализ производили методом Ритвельда на программном обеспечении Siroquant.

Для ИК-спектроскопии готовили таблетки путем прессования под давлением 20 МПа аккуратно перетертой в агатовой ступке в течение 10 мин смеси исследуемого образца Кл и бромида калия KBr (марка «ос.ч.» для спектроскопии), взятых в соотношении 1:500, соответственно. ИК-спектры регистрировали при комнатной температуре на ИК-спектрометре Varian 7000 FT-IR в области частот 4000–300 см⁻¹ с разрешением 8 см⁻¹. Число сканирований для каждого образца – 16. Обработку спектров, заключающуюся в выделении интересующей области 1400–400 см⁻¹ с последующим вычислением значений и интенсивностей пиков, производили с использованием встроенных функций программного обеспечения Varian Resolutions Pro™.

Анализ удельной поверхности осуществляли на приборе Сорбтометр-М по сравнительному пятиточечному методу Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ) путем измерения объема адсорбируемого газа-адсорбата (азота) на поверхности образцов при температуре кипения азота. Образцы предварительно нагревали в муфельной печи при температуре 400°C в течение 2 ч для дегидратации и удаления сорбированных компонентов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 представлен количественный химический состав по данным элементного и термического анализов природного Кл и его модификаций в пересчете на высушенные при 105 °С образцы.

По этим данным выведены формулы (в пересчете на элементарную ячейку) модификаций:

$\text{Na}_{3,26}\text{K}_{1,60}\text{Mg}_{0,71}\text{Ca}_{0,20}(\text{Fe}_{0,33}\text{Al}_{7,68}\text{Si}_{28,32}\text{O}_{72}) \cdot 12,24\text{H}_2\text{O}$ – для природной формы;

$\text{Na}_{0,46}\text{K}_{0,64}\text{Mg}_{0,49}\text{Ca}_{0,16}(\text{Fe}_{0,22}\text{Al}_{4,99}\text{Si}_{31,49}\text{O}_{72}) \cdot 14,10\text{H}_2\text{O}$ – для 0,1Кл-формы;

$\text{Na}_{0,13}\text{K}_{0,53}\text{Mg}_{0,30}\text{Ca}_{0,12}(\text{Fe}_{0,17}\text{Al}_{1,62}\text{Si}_{34,29}\text{O}_{72}) \cdot 10,81\text{H}_2\text{O}$ – для 0,5Кл-формы;

$\text{Na}_{0,04}\text{K}_{0,48}\text{Mg}_{0,17}\text{Ca}_{0,09}(\text{Al}_{1,21}\text{Si}_{34,84}\text{O}_{72}) \cdot 9,63\text{H}_2\text{O}$ – для 1,0Кл-формы;

$\text{K}_{0,33}\text{Mg}_{0,09}\text{Ca}_{0,06}(\text{Al}_{1,07}\text{Si}_{35,04}\text{O}_{72}) \cdot 8,46\text{H}_2\text{O}$ – для 2,0Кл-формы;

$\text{K}_{0,04}\text{Mg}_{0,04}\text{Ca}_{0,03}(\text{Al}_{0,41}\text{Si}_{35,65}\text{O}_{72}) \cdot 7,02\text{H}_2\text{O}$ – для 5,0Кл-формы.

В случае получения 0,1Кл туф был взят в избытке, поэтому соляная кислота полностью израсходовалась. На это указывает убыль количества Al_2O_3 при получении 0,1Кл из природного Кл, эквимолярного количеству соляной кислоты в ее исходном 0,1 моль/л растворе. При приготовлении остальных H⁺-форм Кл соляная кислота была взята в избытке.

Таблица 1

Химический состав природного Кл и его модификаций

Формы	Массовая доля компонентов, %								SiO ₂ / Al ₂ O ₃ +Fe ₂ O ₃
	Na ₂ O	K ₂ O	MgO	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	H ₂ O *	
Исходная	4,03	3,00	1,13	0,45	67,72	15,61	1,07	6,99	4,06
0,1Кл	0,59	1,24	0,80	0,37	76,89	10,36	0,70	9,05	6,95
0,5Кл	0,16	1,05	0,50	0,27	86,27	3,46	0,56	7,73	21,46
1,0Кл	0,05	0,95	0,28	0,22	88,79	2,61	0	7,10	34,02
2,0Кл	0	0,68	0,15	0,14	90,35	2,34	0	6,34	38,61
5,0Кл	0	0,07	0,07	0,07	93,42	0,91	0	5,46	102,66

Примечание: * – указано содержание кристаллизационной воды (потеря при прокаливании образцов в интервале 383–1173 К).

Обработка Кл соляной кислотой по данным анализа приводит к декатионированию и деалюминированию. При использовании 5 моль/л раствора кислоты полностью вымываются Na⁺ и Fe³⁺, почти полностью – Al (удаляется до 94 %), ионы K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺ остаются в незначительных количествах (0,07 % по массе).

Допустив, что в каркасе природного Кл, исследованного нами, все теоретически возможные положения катионов заняты, выразим катионный состав его и модификаций через условные формулы, в которой индексы указывают на эквимолярную долю соответствующего катиона в элементарной ячейке, предполагая при этом, что полное удаление катионов позволило бы получить чистую H⁺-форму Кл, условная формула которой была бы выражена как 1,00 Н–Кл. В таком случае условные формулы полученных модификаций Кл выразим как: 0,63Н-Кл (для 0,1Кл); 0,73Н-Кл (для 0,5Кл); 0,77Н-Кл (для 1,0Кл); 0,84Н-Кл (для 2,0Кл); 0,90Н-Кл (для 3,0Кл); 0,97Н-Кл (для 5,0Кл)

Подобные условные формулы часто используются в специальной литературе и, по нашему мнению, наилучшим образом выражают степень замещения катионов Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺ на H₃O⁺ (H⁺) в минералах, способных к ионному обмену.

На рис. 1 представлены дифрактограммы модификаций. Основные рефлексы отвечают межплоскостным расстояниям (d = 8.97; 7.90; 6.77; 5.24; 5.11; 4.65; 3.98; 3.92; 3.12; 2.98; 2.79 Å), близким к основным рефлексам цеолитов группы гейландита, зарегистрированных на рентгенограммах образцов Кл других месторождений [12, 17, 18].

Дифрактометрические измерения указывают на присутствие примесей Кв (характеристическая линия d=3,34 Å). Самая интенсивная линия на дифрактограммах модифицированных образцов (d=9,00–9,03 Å) относится к основному рефлексу Кл.

Параметры элементарных ячеек, соотношение фаз клиноптилолита и кварца в нативной и H⁺-формах Кл по данным РФА приведены в табл. 2.

Таблица 2
 Параметры элементарной ячейки, качественный и количественный состав
 нативной формы и ее модификаций

Образец	$\omega(\text{Кл}), \%$	$\omega(\text{Кв}), \%$	Параметры элементарной ячейки Кл-фазы			$\beta, \text{град.}$	$V_{\text{Э.я.}}, \text{\AA}^3$
			$a, \text{\AA}$	$b, \text{\AA}$	$c, \text{\AA}$		
Кл	87	13	17,59	17,78	7,40	116,60	2069,49
0,1Кл	89	11	17,66	17,93	7,41	116,38	2102,08
0,5Кл	83	17	17,61	17,92	7,39	116,38	2089,30
1,0Кл	64	36	17,63	17,90	7,42	116,64	2092,91
2,0Кл	78	22	18,17	17,82	7,50	118,29	2138,47
5,0Кл	46	54	18,17	17,82	7,50	118,28	2138,47

Обращают на себя внимание колебания относительного содержания различных форм Кл и параметров их элементарной ячейки, отражающиеся в том, что при обработке Кл раствором соляной кислоты с невысокой концентрацией приводит к увеличению объема элементарной ячейки, а дальнейший рост дает сначала его уменьшение, а затем – снова увеличение значения этой величины. Аналогичная картина наблюдается и для значений величины массовой доли Кл, вычисленной по дифрактометрическим данным.

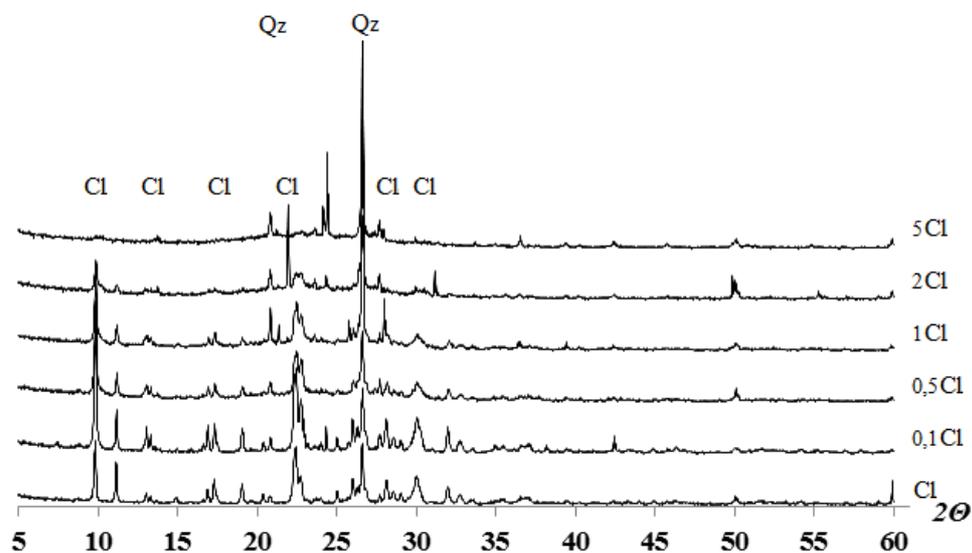


Рис. 1. Дифрактограммы природного Кл-туфа и его модификаций (Cl – клиноптилолит, Qz – кварц).

На рис. 2 представлены ИК-спектры исходного Кл и его H^+ -форм в области $1400-400\text{ см}^{-1}$. Общий вид ИК-спектров Кл из Хонгуруу совпадает со спектрами Кл из других месторождений, описанных в работах [1, 2, 19–23].

Как видно, повышение степени dealюминирования Кл приводит к уменьшению интенсивности полос, соответствующих частотам колебаний алюмосиликатного каркаса, что свидетельствует о деградации (аморфизации) цеолитной структуры, причем значительное усиление этого процесса по данным ИК-спектроскопии происходит при повышении концентрации соляной кислоты начиная с 2 моль/л. На это указывает исчезновение полос в области частот $610-600$ и $680-670\text{ см}^{-1}$, обусловленных колебаниями сдвоенных колец между тетраэдрами и симметричными валентными колебаниями внутри тетраэдров. Кроме того, в ИК-спектре Кл, обработанного 5 моль/л раствором соляной кислоты, усиливается в предыдущих спектрах весьма слабая полоса с максимумом при 959 см^{-1} , отнесенная нами к деформационным колебаниям (Si–O) силанольной группы Si–OH, что обусловлено ростом дефектов в гнездах между тетраэдрами на месте удаленного из каркаса алюминия.

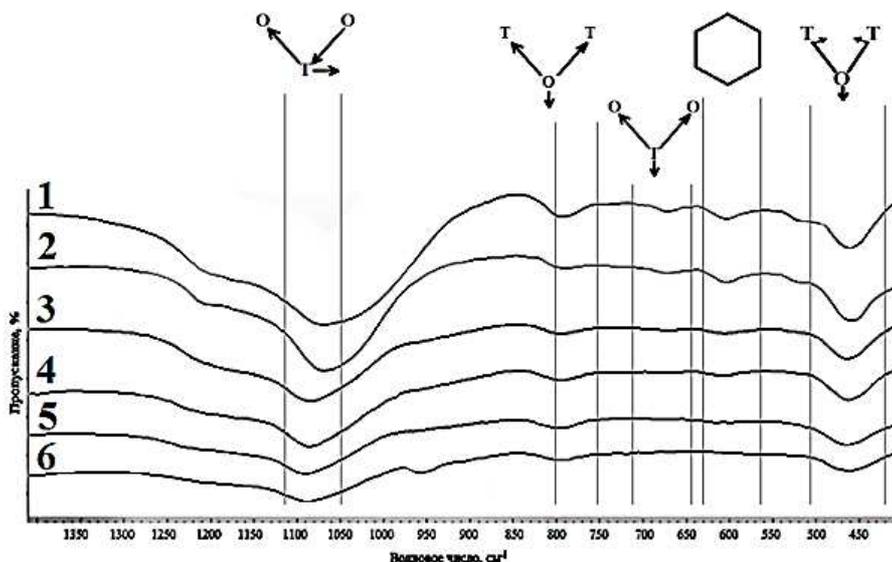


Рис. 2. ИК-спектры природной формы Кл (1) и его модификаций в области колебания алюмосиликатного каркаса: (2) – 0,1Кл; (3) – 0,5Кл; (4) – 1,0Кл; (5) – 2,0Кл; (6) – 5,0Кл.

На рис. 3 представлены результаты анализа удельной поверхности по азоту нативной и H^+ -форм Кл.

Обработка Кл раствором соляной кислоты с концентрацией 0,1 моль/л приводит к увеличению значения удельной поверхности в 0,1Кл в три раза. Дальнейшее повышение концентрации раствора кислоты, которым проводили

модифицирование, вызывает резкий рост значения удельной поверхности в 12 раз по сравнению с нативной формой Кл, затем наблюдается некоторое ее падение и снова рост с окончательным уменьшением до 63 м²/г для образца 5,0Кл.

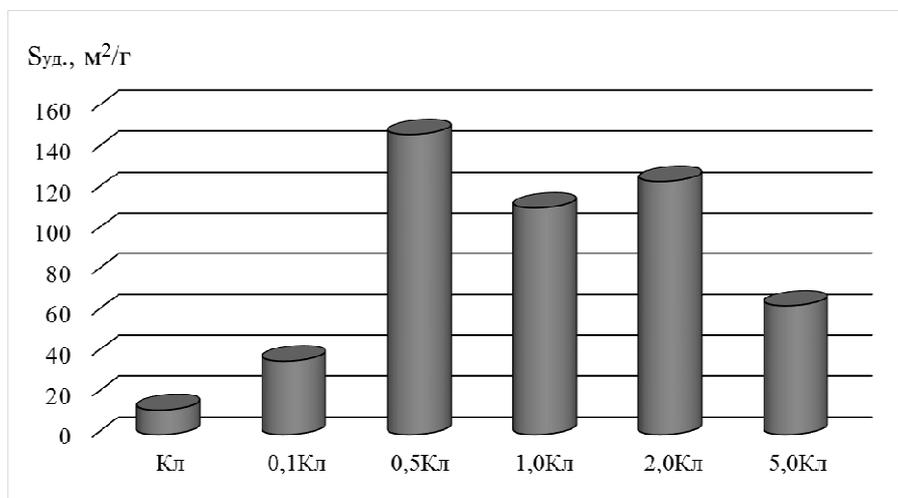


Рис. 3. Значения величины удельной поверхности образцов для нативной и Н⁺-форм Кл

С ростом концентрации соляной кислоты массовая доля фазы Кл во всех модификациях закономерно снижается в связи с необратимой аморфизацией и диссоциацией цеолитного каркаса, обусловленной его деалюминированием. Кроме того, высвобождение внутрикаркасных катионов, а, тем более, алюминия, приводит к накоплению критического количества дефектов в каркасе и необратимой перестройке всей структуры.

Анализ данных рентгеноструктурного анализа в сопоставлении с ИК-спектроскопическими исследованиями и оценкой удельной поверхности позволяет выдвинуть предположение о том, что наблюдается существование двух частично деалюминированных форм Кл. Обозначим их как Кл I (идентична у 0,5Кл и 1Кл) и Кл II (идентична у 2,0Кл и 5,0Кл), образующихся при обработке его нативной формы растворами соляной кислоты с концентрациями в интервале 0,5 – 5 моль/л.

Сопоставляя данные по количественному содержанию Кл в парах 0,5–1,0Кл и 2,0–5,0Кл обнаружили высокую степень близости значений угла наклона прямых, проведенных через точки, связывающие зависимости содержания Кл в соответствующей модификации с ее удельной поверхностью (рис. 4). Накопление дефектов в структуре приводит к уменьшению удельной поверхности и росту рентгеноаморфной фазы до определенной степени деалюминирования (ок. 90%). С ее ростом выше 90% наблюдаются увеличение удельной поверхности и доли рентгенокристаллического Кл, что, по-видимому, связано с частичной релаксацией алюмосиликатного каркаса. Этому способствует снижение дефектов и напряжений в структуре за счет удаления каркасного алюминия.

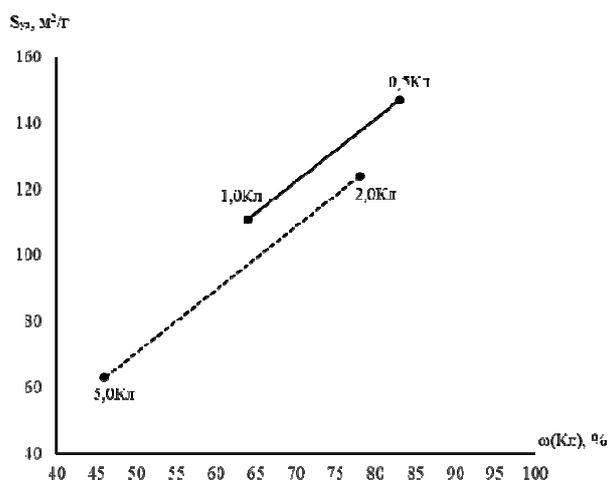


Рис. 4. Зависимость значений удельной поверхности в образцах от доли Кл в его модификациях.

Сравнивая цеолитизированные туфы различных месторождений, авторы [13, 19–21, 24] обращают внимание на величину максимума ИК-полосы антисимметричных валентных колебаний связей Si–O–Si(Al) с максимумом в области 1050–1100 см⁻¹, связывая ее в большей степени, чем остальные полосы, с соотношением SiO₂/(Al₂O₃+Fe₂O₃) в цеолите. Сдвиг полосы этого колебания в более высокочастотную область наблюдают в алюмосиликатах с уменьшением относительного содержания алюминия. Это явление одним из первых описал Милкей в своей работе [25], где также отмечены примеры небольших отступлений от обозначенной закономерности, обусловленные чувствительностью указанной полосы, в том числе, и к топологии кристаллической структуры цеолита.

В нашем случае на ИК-спектрах в области частот 1050–1100 см⁻¹ (рис. 5) обращает внимание близость значений максимумов полос антисимметричных валентных колебаний связей Si–O–Si(Al) в парах 0,5–1,0Кл (1085 и 1086 см⁻¹) и 2,0–5,0Кл (1089 и 1090 см⁻¹). Поскольку значения силикатного модуля SiO₂/(Al₂O₃+Fe₂O₃) в представленных парах форм весьма различаются, это указывает на связь рассматриваемой полосы со структурой модификации, а влияние силикатного модуля на ее положение отодвигается на второй план. По сути, ИК-спектры 2 и 3 идентичны и соответствуют форме Кл I, а ИК-спектры 4 и 5 – форме Кл II.

Выражая количество таких дефектов через степень деалюминирования в исследуемом диапазоне их значений, рассчитанную по данным химического состава, можем резюмировать об устойчивости форм Кл I и Кл II в интервалах степеней деалюминирования 78–83 % и 85–94 % соответственно.

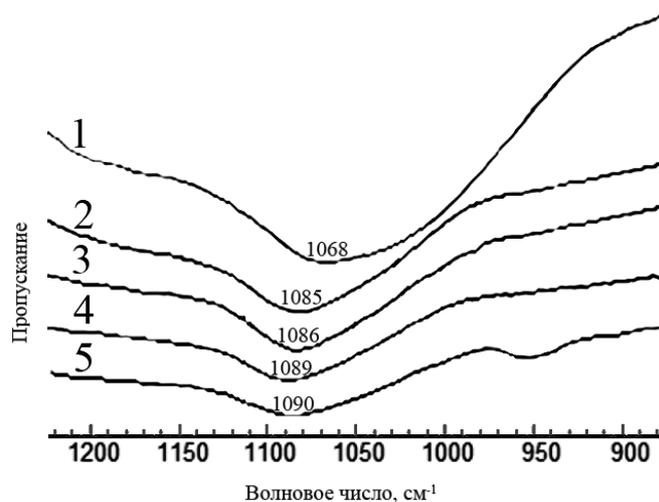


Рис. 5. Полосы антисимметричных валентных колебаний связей Si–O–Si(Al) в области 1050-1100 см⁻¹ на ИК-спектрах нативного Кл (1) и его модификаций: (2) – 0,5Кл; (3) – 1,0Кл; (4) – 2,0Кл; (5) – 5,0Кл.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Действие на Кл-туф раствора соляной кислоты невысокой концентрации (до 0,1 моль/л) вызывает удаление примесных включений в кристаллах цеолита.
2. Рост концентрации раствора соляной кислоты вызывает усиление деградации алюмосиликатного каркаса, сопровождающейся аморфизацией образцов. Связано это как с накоплением дефектов в алюмосиликатном каркасе, так и с уменьшением количества каркасных катионов, в том числе алюминия, способных к гидратации.
3. Рост концентрации соляной кислоты в растворе вызывает уменьшение количества каркасных катионов и алюминия вплоть до их практически полного удаления.
4. В интервалах dealюминирования 77–97 % выявлено существование двух форм, обозначенных нами как Кл I и Кл II, обладающих одинаково высокой величиной удельной поверхности, но различающихся количеством катионов в каркасе.

Работа выполнена при финансовой поддержке МНУВО РФ НИР № FSRG-2020-0017.

Список литературы

1. Breger J. A. An infrared study of water in heulandite and clinoptilolite / J. A. Breger, I.C. Chandler, P. Zubovic // American Mineralogist. – 1970. – Vol. 55, № 5–6. – P. 825–840.
2. Barrer R. M. Molecular sieve sorbents from clinoptilolite / R. M. Barrer, M. B. Makki // Canadian Journal of Chemistry. – 1964. – Vol.42. – P. 1481–1487.

3. Цицишвили Г. В. Пористость и топология цеолитных структур / Г. В. Цицишвили, В. Г. Цицишвили // *Хімія, фізика та технологія поверхні*. – 2011. – Т. 2, № 3. – С. 340–342.
4. Rhodes C. J. Properties and applications of Zeolites / C. J. Rhodes // *Science Progress*. – 2010. – Vol. 93. – P. 223–284.
5. Spiridonov A. M. A study of the ion exchange effect on the sorption properties of heulandite-clinoptilolite zeolite / A. M. Spiridonov, M. D. Sokolova, A. A. Okhlopko et al. // *Journal of Structural Chemistry*. – 2015. – Vol. 56. – P. 297–303.
6. Akimbaeva A. M. The kinetics of sorption of lead ions on clinoptilolite in the H-form / A. M. Akimbaeva, E. E. Ergozhin // *Russian Journal of Physical Chemistry*. – 2008. – Vol. 82, №3. – P. 397–400.
7. Korkuna, O. Structural and physicochemical properties of natural zeolites: Clinoptilolite and mordenite / O. Korkuna, R. Lebeda, J. Skubiszewska-Zieba, T. Vrublevs'ka, V.M. Gun'ko, J. Ryczkowski // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2006. – Vol. 87. – P. 243–254.
8. Miklosy E. Xylene isomerization on H-mordenites and H-clinoptilolites / E. Miklosy, J. Papp, D. Kallo // *Zeolites*. – 1983. – Vol. 3. – P. 139–148.
9. Vasilechko V. O. Adsorption of cadmium on acid-modified Transcarpathian clinoptilolite / V. O. Vasilechko, G. V. Gryshchouk, Yu. B. Kuz'ma, V. P. Zakordonskiy, L. O. Vasylechko, L. O. Lebedynets, M. B. Kalytovs'ka // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2003. – Vol. 60. – P. 183–196.
10. Kotova D. L. Modification of the surface of acid-activated clinoptilolite tuff by organosilanes / D. L. Kotova, S. Yu. Vasilyeva, T. A. Krasnova, A. S. Khromova, Thi Gam Fam // *Protection of Metal and Physical Chemistry of Surfaces*. – 2015. – Vol. 51, №4. – P. 499–504.
11. Спиридонов А. М. Перспективы применения кислотоактивированного природного цеолита месторождения Хонгуруу (Якутия) для наполнения полимеров / А. М. Спиридонов, В. В. Корякина, А. А. Охлопкова, М. Д. Соколова, Е. Ю. Шиц, А. Г. Парникова, Т. А. Охлопкова // *Вестник Северо-Восточного федерального университета им. М. К. Аммосова*. – 2014. – Т. 11, №3. – С. 7–12.
12. Brek D. *Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry, and Use* / Brek D. – Wiley, 1973. – 771 p.
13. Bel'chinskaya L. I. Regulation of sorption processes on natural nanoporous aluminosilicates. I. Acidic and basic modifications / L. I. Bel'chinskaya, N. A. Khodosova, O. Yu. Strel'nikova, G. A. Petukhova, L. Ciganda // *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. – 2015. – Vol. 51, №5. – P. 779–786.
14. Мишин И. В. Получение высококремнеземных форм фожазитов с помощью SiCU / И. В. Мишин, Г. К. Байер, А. Л. Клячко и др. // *Кинетика и катализ*. – 1987. – Т.28. – С. 706–711.
15. Minachev Kh. M. A study of the concentration and mobility of the hydroxyl-group hydrogen in zeolite catalysts by heteromolecular isotopic hydrogen exchange. 6. Dealuminized type-y zeolites and mordenite / Kh. M. Minachev, R. V. Dmitriev, I. V. Mishin, A. L. Klyachko // *Russian Chemical Bulletin*. – 1979. – Vol. 28. – P. 2241–2245.
16. Rivera, A. Natural and Sodium Clinoptilolites Submitted to Acid Treatments: Experimental and Theoretical Studies / A. Rivera, T. Farias, L. Charles de Menorval, M. Autie-Perez, A. Lam // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2013. – Vol. 117. – P. 4079–4088.
17. Hai Lin. Physicochemical properties and mechanism study of clinoptilolite modified by NaOH / Lin Hai, Liu Quan-li, Dong Ying-bo, He Yin-hai, Wang Liang // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2015. – Vol. 218. – P. 174–179.
18. Dimowa, L. T. Structural study of Zn exchanged natural clinoptilolite using powder XRD and positron annihilation data / L. T. Dimowa, O. E. Petrov, N. I. Djourellov, B. L. Shivachev // *Clay Minerals*. – 2015. – Vol. 50. – P. 41–50.
19. Ponizovskii A. A. The use of zeolite for the detoxification of lead-contaminated soils / A. A. Ponizovskii, D. D. Dimoyanis, K. D. Tsadilas // *Eurasian Soil Science*. – 2003. – Т. 36, № 4. – С. 439–443.
20. Sanzhanova S. S. Sorption of molybdenum(VI) ions on natural mineral sorbents / S. S. Sanzhanova, E. L. Zonkhoeva // *Russian Journal of Physical Chemistry A*. – 2017. – Vol. 91. – P. 2219–2224.
21. Garcia-Basabe Y. Step-wise dealumination of natural clinoptilolite: Structural and physicochemical characterization / Y. Garcia-Basabe, I. Rodriguez-Iznag, L.-Ch. de Menorval et al. // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2010. – Vol. 135. – P. 187–196.
22. Hannachi Y. Removal of Ni(II) ions from aqueous solutions using clinoptilolite: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies / Y. Hannachi, A. Ghorbel, T. Lasram, B. Taoufik // *Chemistry and Ecology*. – 2012. – Vol. 28. – P. 481–495.

23. Ates A. The effect of various treatment conditions on natural zeolites: ion exchange, acidic, thermal and steam treatments / A. Ates, Ch. Hardacre // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2012. – Vol. 372. – P. 130–140.
24. Mozgawa W. The influence of some heavy metals cations on the FTIR spectra of zeolites / W. Mozgawa // *Journal of Molecular Structure*. – 2000. – Vol. 555. – P. 299–304.
25. Milkey R. G. Infrared spectra of some tectosilicates / R. G. Milkey // *American Mineralogist*. – 1960. – Vol. 45. – P. 990–1107.

STRUCTURAL CHANGES OF ZEOLITE-CLINOPTILOLITE DURING ITS GRADUAL ACID DEALUMINATION

Spiridonov A. M.¹, Sokolova M. D.², Okhlopkova A. A.¹

¹*North-Eastern Federal University, Yakutsk, Russian Federation*

²*Institute of Oil and Gas Problems, Siberian Branch of RAS, Yakutsk, Russian Federation*

E-mail: spalmik@mail.ru

Natural zeolite clinoptilolite is an inexpensive mineral due to its wide distribution in nature and is often used as a starting material for various needs of industry and science. In this regard, it is necessary to establish the possibility of assessing the effect of acid treatment on the properties of clinoptilolite using relatively affordable and cheap express research methods - IR spectroscopy, X-ray phase analysis, thermogravimetry and the BET method for analyzing the specific surface area.

Hydrogen forms of clinoptilolite from the Honguruu zeolite-bearing deposit (Republic of Sakha, Russia) were obtained by treatment with solutions of hydrochloric acid with different concentrations. The action of a low concentration hydrochloric acid solution (up to 0.1 mol/l) on clinoptilolite causes the removal of impurity inclusions in the zeolite crystals. X-ray phase analysis and IR spectroscopy showed that an increase in the concentration of hydrochloric acid solution intensifies the degradation of the aluminosilicate framework, accompanied by amorphization of the samples. We obtained: 0.63H-; 0.77H-; 0.84H-; 0.90H- and 0.97H-forms of clinoptilolite. An increase in the concentration of hydrochloric acid in solution causes a decrease in the amount of framework cations and aluminum up to their almost complete removal. In the dealumination intervals of 77–97 %, the existence of two forms, designated by us as Cli I and Cli II, with an equally high specific surface area, but differing in the number of cations in the framework, was revealed. Thus, by adjusting these parameters, which significantly affect all the properties of clinoptilolite modifications, one can achieve their optimal set for a specific field of application.

Keywords: zeolite, clinoptilolite, dealumination, decationation, acid treatment, H⁺-form of zeolite.

References

1. Breger J. A., Chandler I. C., Zubovic P., An infrared study of water in heulandite and clinoptilolite, *American Mineralogist*, **55**, 825 (1970).

2. Barrer R. M., Makki M. B., Molecular sieve sorbents from clinoptilolite, *Canadian Journal of Chemistry*, **42**, 1481 (1964).
3. Tsitsishvili G. V., Tsitsishvili V. G., Porosity and topology of zeolite structures, *Chemistry, Physics and Technology of Surface*, **2**, 340 (2011). (in Russ.).
4. Rhodes C. J., Properties and applications of Zeolites, *Science Progress*, **93**, 223 (2010).
5. Spiridonov A. M., Sokolova M. D., Okhlopkova A. A. et al., A study of the ion exchange effect on the sorption properties of heulandite-clinoptilolite zeolite, *Journal of Structural Chemistry*, **56**, 297 (2015).
6. Akimbaeva A. M., Ergozhin E. E., The kinetics of sorption of lead ions on clinoptilolite in the H-form, *Russian Journal of Physical Chemistry*, **82**, 397 (2008).
7. Korkuna O., Lebeda R., Skubiszewska-Zieba J., Vrublevs'ka T., Gun'ko V. M., Ryczkowski J., Structural and physicochemical properties of natural zeolites: Clinoptilolite and mordenite, *Microporous and Mesoporous Materials*, **87**, 243 (2006).
8. Miklosy E., Papp J., Kallo D., Xylene isomerization on H-mordenites and H-clinoptilolites, *Zeolites*, **3**, 139 (1983).
9. Vasilechko V. O., Gryshchouk G. V., Kuz'ma Yu. B., Zakordonskiy V. P., Vasylechko L. O., Lebedynets L.O., Kalytovs'ka M.B., Adsorption of cadmium on acid-modified Transcarpathian clinoptilolite, *Microporous and Mesoporous Materials*, **60**, 183 (2003).
10. Kotova D. L., Vasilyeva S. Yu., Krasnova T. A., Khromova A. S., Fam Thi Gam, Modification of the surface of acid-activated clinoptilolite tuff by organosilanes, *Protection of Metal and Physical Chemistry of Surfaces*, **51**, 499 (2015).
11. Spiridonov A. M., Koryakina V. V., Okhlopkova A. A., Sokolova M. D., Shits E. Yu., Parnikova A. G., Okhlopkova T. A., Prospects for the use of acid-activated natural zeolite from the Khonguruu deposit (Yakutia) for filling polymers, *Vestnik of North-Eastern Federal University*, **11** (3), 7 (2014). (in Russ.).
12. Brek D. *Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry, and Use*, 771 p. (Wiley, 1973).
13. Bel'chinskaya L. I., Khodosova N. A., Strel'nikova O. Yu., Petukhova G. A., Ciganda L., Regulation of sorption processes on natural nanoporous aluminosilicates. 1. Acidic and basic modifications, *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, **51**, 779 (2015).
14. Mishin I. V., Baier G. K., Klyachko A. L., Ashavskaya G. A., Nissenbaum V. D., Borbei G., Preparation of high-silica faujasites by means of SiCl₄, *Kinetics and Catalysis*, **28**, 615 (1987).
15. Minachev Kh. M., Dmitriev R. V., Mishin I. V., Klyachko A. L., A study of the concentration and mobility of the hydroxyl-group hydrogen in zeolite catalysts by heteromolecular isotopic hydrogen exchange. 6. Dealuminized type-γ zeolites and mordenite, *Russian Chemical Bulletin*, **28**, 2241 (1979).
16. Rivera A., Farias T., de Menorval Ch., Autie-Perez M., Lam A., Natural and Sodium Clinoptilolites Submitted to Acid Treatments: Experimental and Theoretical Studies, *Journal of Physical Chemistry C*, **117**, 4079 (2013).
17. Hai Lin, Quan-li Liu, Ying-bo Dong, Yin-hai He, Liang Wang, Physicochemical properties and mechanism study of clinoptilolite modified by NaOH, *Microporous and Mesoporous Materials*, **218**, 174 (2015).
18. Dimowa L. T., Petrov O. E., Djourelou N. I., Shivachev B. L., Structural study of Zn exchanged natural clinoptilolite using powder XRD and positron annihilation data, *Clay Minerals*, **50**, 41 (2015).
19. Ponizovskii A. A., Dimoyanis D. D., Tsadilas K. D., The use of zeolite for the detoxification of lead-contaminated soils, *Eurasian Soil Science*, **36**, 439 (2003).
20. Sanzhanova S. S., Zonkhoeva E. L., Sorption of molybdenum(VI) ions on natural mineral sorbents, *Russian Journal of Physical Chemistry A*, **91**, 2219 (2017).
21. Garcia-Basabe Y., Rodriguez-Iznag I., de Menorval L.-Ch. et al., Step-wise dealumination of natural clinoptilolite: Structural and physicochemical characterization, *Microporous and Mesoporous Materials*, **135**, 187 (2010).
22. Hannachi Y., Ghorbel A., Lasram T., Taoufik B., Removal of Ni(II) ions from aqueous solutions using clinoptilolite: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies, *Chemistry and Ecology*, **28**, 481 (2012).
23. Ates A., Hardacre Ch., The effect of various treatment conditions on natural zeolites: ion exchange, acidic, thermal and steam treatments, *Journal of Colloid and Interface Science*, **372**, 130 (2012).
24. Mozgawa W., The influence of some heavy metals cations on the FTIR spectra of zeolites, *Journal of Molecular Structure*, **555**, 299 (2000).
25. Milkey R. G., Infrared spectra of some tectosilicates, *American Mineralogist*, **45**, 990 (1960).