

МЕХАНОАКТИВАЦИЯ КЛИНОПТИЛОЛИТОВ С ГИДРОФОСФАТАМИ НАТРИЯ И АММОНИЯ ДЛЯ УЛУЧШЕНИЯ ИХ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

© 2023 г. О. Н. Дабижа¹, *, Т. П. Солобоева², Т. В. Хамова¹, О. А. Шилова¹

¹Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН,
наб. Макарова, д. 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия

²Иркутский государственный университет путей сообщения,
ул. Чернышевского, 15, Иркутск, 664074 Россия

*e-mail: dabiga75@mail.ru

Поступила в редакцию 27.12.2022 г.

После доработки 12.01.2023 г.

Принята к публикации 08.02.2023 г.

Исследована механохимическая активация цеолитовых (клиноптилолитовой и клиноптилолит-стильбитовой) пород с кислыми солями — гидрофосфатом натрия, гидрофосфатом аммония, при соотношении исходных компонентов 1 : 1 мас. ч. в вибрационном истирателе ИВС-4 (1500 об./мин, 0.6 кВт, энергонапряженность 4 Вт/г, стальная размольная гарнитура). Методами инфракрасной спектроскопии, атомно-эмиссионной спектрометрии, рентгенофазового анализа, дифференциально-сканирующей калориметрии изучены структура, химический и фазовый состав, термическая устойчивость модифицированных солями цеолитовых образцов. Измерено удельное объемное сопротивление таблетированных образцов с использованием трехэлектродной схемы. Установлено, что электропроводность модифицированных гидрофосфатами натрия и аммония высококремнистых цеолитовых пород составляет 2.2×10^{-6} до 2.4×10^{-5} См м^{-1} при 25°C. Показано, что механохимическая активация клиноптилолитовой и клиноптилолит-стильбитовой пород с гидрофосфатом натрия в виброистирателе при дозе подведенной механической энергии 2.4 кДж/г способствует повышению проводимости механоактивированных цеолитов в 140 и 470 раз при 25, в 30 и 490 раз при 100°C соответственно. Это позволяет рассматривать механохимическую активацию как перспективный метод повышения электрофизических свойств минеральных материалов.

Ключевые слова: гидрофосфат аммония, гидрофосфат натрия, клиноптилолит, цеолиты, механоактивация, электропроводность

DOI: 10.31857/S0132665122600960, **EDN:** SOLRYB

ВВЕДЕНИЕ

Способность катионов диффундировать сквозь большую открытую структуру цеолитов — каркасных алюмосиликатов позволяет использовать их во многих отраслях промышленности [1, 2], в том числе в качестве твердых электролитов [3, 4] и подложек с полуизоляцией в интегральных схемах электронных устройств [5]. Перенос заряда в цеолитах осуществляют слабосвязанные с каркасом гидратированные обменные катионы, которые способны перемещаться по внутрикристаллическим полостям и каналам [1, 6]. Помимо ионов Na^+ и K^+ , легко входящих в каналы и полости каркаса клиноптилолита [1], вклад в проводимость вносят также ионы H^+ [8], особенно в гидратирован-

ных цеолитах [9]. При больших степенях гидратации водно-катионная система цеолитов может рассматриваться как раствор электролита [7]. Для изменения электрических свойств клиноптилолита применяют введение мультивалентных солей [10–12], 3,4-бензпирена [13] и других добавок, а также электронное облучение с термической обработкой образцов [14]. Так, обезвоженный, частично и полностью гидратированный клиноптилолит при 25°C имеет проводимость 9×10^{-10} [7], 3×10^{-7} и 1.5×10^{-3} См м⁻¹ [14] соответственно, а твердый электролитный материал на основе галогенида щелочного металла и клиноптилолита — 2×10^{-5} – 3×10^{-3} См м⁻¹ [3]. Перспективным модификатором являются кислые соли щелочных металлов, высокая протонная проводимость которых обусловлена структурными протонами и практически не зависит от влажности [15]. Катион аммония имеет высокую подвижность, определяющую гидратацией и ослаблением его электростатического взаимодействия с отрицательно заряженным цеолитным каркасом [8]. Благодаря координационным связям между NH-группами и алюминием или катионами из структуры, этот катион и удерживается цеолитом [16]. В этой связи, гидрофосфат натрия и гидрофосфат аммония представляют интерес как модификаторы для повышения проводимости природных цеолитов.

Вследствие изменения мезопористой структуры механическая активация эффективно регулирует реакционную способность цеолитов [17–19]. Введение соли в нанопористую матрицу, благодаря “размерному эффекту” и эффекту “гость–хозяин”, улучшает сорбционные свойства материала [6, 20]. Механохимический синтез удобрения — алюмофосфатного комплекса в высокоэнергонапряженных мельницах при “мягкой” механоактивации (2–5 мин) смеси клиноптилолита и $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (1 : 1) подтверждается сдвигом основной полосы антисимметричных валентных колебаний внутри тетраэдров Al, Si–O₄ в область больших частот вследствие замещения Al или Si на P [21].

При этом размер полостей цеолита определяет возможность проникновения гидратированных катионов соли. Гидрофосфатные анионы могут участвовать в комплексообразовании [22] (рис. 1а), а координационно-связанные молекулы воды [23] (рис. 1), образующие комплексы и ассоциаты с водородными связями — отдавать протон.

Учитывая количественное накопление дефектов, возможность усиления протонной кислотности, механохимическая активация соли совместно с цеолитом может способствовать получению материала с улучшенными электрофизическими свойствами.

Цель настоящего исследования: механохимическая модификация природных цеолитов — клиноптилолит-стильбитовых и клиноптилолитовых пород кислыми со-

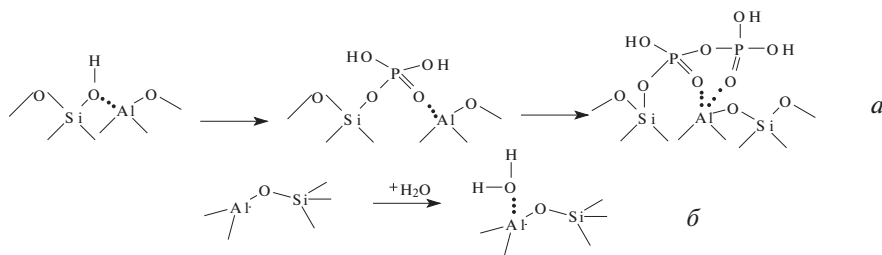


Рис. 1. Образование полифосфатных комплексов (а) и Н-связи между молекулами воды и атомами (б) каркаса цеолита

лами — гидрофосфатом натрия, гидрофосфатом аммония, исследование их структуры и электропроводности.

МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали клиноптилолит-стильбитовую (I) и клиноптилолитовую (II) породы (Холинское и Шивиртуйское месторождения соответственно, Забайкальский край), отличающиеся фазовым и химическим составом [19] и кислые соли ортофосфорной кислоты: гидрофосфат натрия додекагидрат $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (a) и гидрофосфат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (b) квалификации “ч. д. а”. ИК-спектры, ν , см^{-1} : 3619 (ОН); 3441 (H_2O); 1636 (H_2O); 1155; 1049 (SiOSi); 594 (Al, Si—O₄) (I); 3619 (ОН); 3443 (H_2O); 1630 (H_2O); 1155; 1045 (SiOSi); 600 (Al, Si—O₄); 467 (II); 3439, 3127 (H_2O); 2924_{пл} (H_2O , PO—H); 2446, 2372, 1713 (ОН связ. с P); 1618 (ОН); 1400 (ОН связ. с P); 1261 (P=O при H-связи); 1138, 1067, 991 ($\text{O}_3\text{PO}'$); 953 ($\text{O}_3\text{PO}'$); 864, 821 (PO_4^{3-}); 768, 617 (H_2O) (a); 3412 (H_2O); 3092 (NH) 2822 (PO—H); 2363, 2207, 1946, 1716 (ОН связ. с P); 1618 (ОН); 1518, 1460 (ОН связ. с P); 1404 (NH); 1206; 1140_{пл}; 1067 ($\text{O}_3\text{PO}'$); 955 ($\text{O}_3\text{PO}'$); 897; 854 (PO_4^{3-}); 554, 528 (O—P—O) (b).

Механохимическую модификацию воздушно-сухой смеси фракции клиноптилолитовой породы с размером частиц от 0.25 до 4.00 мм и кислой соли в соотношении 1 : 1 мас. ч. проводили с помощью истирателя вибрационного ИВС-4 (загрузка минерального порошка в стальной размольный стакан составляла 50 г, частота колебаний 23.4 Гц, установленная мощность 0.6 кВт) в течение 5 и 10 мин, что соответствует дозе энергии 1.2 и 2.4 кДж/г. Дозу подведенной к минеральным породам механической энергии рассчитывали по уравнению $D = Jt$, где $J = 4$ Вт/г — энергонапряженность виброистирателя ИВС-4, t — продолжительность измельчения, с.

ИК-спектры регистрировали в интервале частот 400–4000 см^{-1} на ИК-Фурье-спектрометре FTIR-8400S фирмы SHIMADZU методом таблетирования вещества с КВг.

Мультиэлементный анализ выполняли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с помощью спектрометра параллельного действия с индуктивно-связанной плазмой атомно-эмиссионного ICPE-9820. Для определения содержания калия и натрия образцы предварительно растворяли в смеси минеральных кислот. Для определения содержания остальных элементов образцы сплавляли со щелочными плавнями с последующим выщелачиванием раствором соляной кислоты.

Термическую устойчивость образцов изучали синхронным термоанализатором STA 449F1 фирмы NETZSCH ($m = 19.5\text{--}21.5$ мг; $T = 30\text{--}850^\circ\text{C}$, Pt тигли, динамическая атмосфера Ar, $\nu = 10^\circ\text{C}/\text{мин}$). Кинетический параметр процесса дегидратации — кажущуюся энергию активации (E_a) уравнения Аррениуса в интервале температур от 50 до 125°C рассчитывали в программе Excel 2007 на основе термогравиметрических данных по уравнению [24]:

$$\ln \frac{d\alpha/dT}{f(\alpha)} = \ln A - \frac{E_a}{RT}, \quad (1)$$

и уравнению Бройдо:

$$\ln[-\ln(1 - \alpha)] = A - (E_a/RT), \quad (2)$$

где $\alpha = \Delta m_T / \Delta m_{850}$ — степень термического превращения образца; $d\alpha/dT$ — скорость дегидратации; $f(\alpha)$ — функция, которая дает максимальное значение коэффициента детерминации R^2 и характеризует наиболее типичные формально-кинетические урав-

нения в виде: $f(\alpha) = 1.5(1 - (1 - \alpha)^{1/3}) - 1(1 - \alpha)^{2/3}$ – уравнение трехмерной диффузии Яндера; $f(\alpha) = (1 - \alpha)^2$ – уравнение реакции второго порядка.

Рентгеновские дифрактограммы регистрировали на дифрактометре ДРОН-3.0, используя излучение CuK_α , Ni – фильтр при $U = 25$ кВ и $I = 20$ мА, диапазон углов 2θ , град = 3° – 55° , скорость измерения 1 град/мин. Фазы минералов идентифицировали с помощью международной базы порошковых данных PDF-2 2007 г. Относительную степень кристалличности клиноптилолита ($k_{\text{отн}}$) рассчитывали по уравнению:

$$k_{\text{отн}} = \frac{\Sigma I}{\Sigma I_0} \times 100\%, \quad (3)$$

где ΣI и ΣI_0 – суммарные интенсивности трех рефлексов клиноптилолита в области 2θ , град = 22° – 26° для модифицированных солями и эталонных (I5, I10, II5, II10) образцов.

Пористость слоя цеолита ($\epsilon_{\text{сл}}$) вычисляли по уравнению [25]:

$$\epsilon_{\text{сл}} = \left[1 - \left(\frac{\rho_{\text{н}}}{\rho_{\text{и}}} \right) \right] \times 100\%, \quad (4)$$

где $\rho_{\text{н}}$ – насыпная (гравиметрическая) плотность, г/см³; $\rho_{\text{и}}$ – истинная (пикнометрическая) плотность, г/см³, рабочая жидкость – керосин ТС-1.

Гигроскопическую влажность определяли весовым методом.

Удельную поверхность порошковых образцов измеряли методом низкотемпературной адсорбции азота на установке Quantachrome NOVA 1000e. Дегазацию образцов проводили в течение 17 ч при температуре 303 К. Кривые адсорбции–десорбции азота обрабатывали, используя модели Брунауэра–Эммета–Теллера (BET) и Ленгмюра (L).

Плоскопараллельные таблетки диаметром 10 мм и толщиной 3–4 мм получали при 25°C и давлении 20 кН/см² на прессе МС-500. Объемную проводимость таблетированных образцов измеряли в воздушной среде при влажности 26% по трехэлектродной схеме (измерительные электроды – алюминиевый, графитовый; охранный – медный) тераомметром Е6-13А в режиме постоянного тока с рабочим напряжением 100 В в интервале температур 25 – 100°C с погрешностью 5% и рассчитывали по уравнению:

$$\sigma_v = \frac{4l}{\pi d^2 R_v}, \quad (5)$$

где l – толщина образца, м, R_v – объемное сопротивление образца, Ом, d – величина, определяемая по следующей формуле:

$$d = \frac{d_1 + d_2}{2}, \quad (6)$$

где d_1 и d_2 – диаметр измерительного и внутренний диаметр охранный электрода, м.

Энергию активации проводимости рассчитывали по тангенсу угла наклона линейной зависимости логарифма элетропроводности от обратной температуры.

Характеристики механоактивированных и модифицированных кислыми солями клиноптилолитовых пород (Ia5, Ib5, Ia10, Ib10, IIa5, IIb5, IIa10, IIb10) сравнивали с характеристиками этих же пород механоактивированных таким же способом без кислой соли (I5, I10, II5, II10).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Образцы механоактивированных клиноптилолитовых пород (I5, I10, II5, II10) имеют характерный для структуры клиноптилолита набор полос поглощения (п.п.) [1] (рис. 2). П.п. с максимумами при 1051 – 1055 и 461 – 467 см^{–1} принадлежат асимметрич-

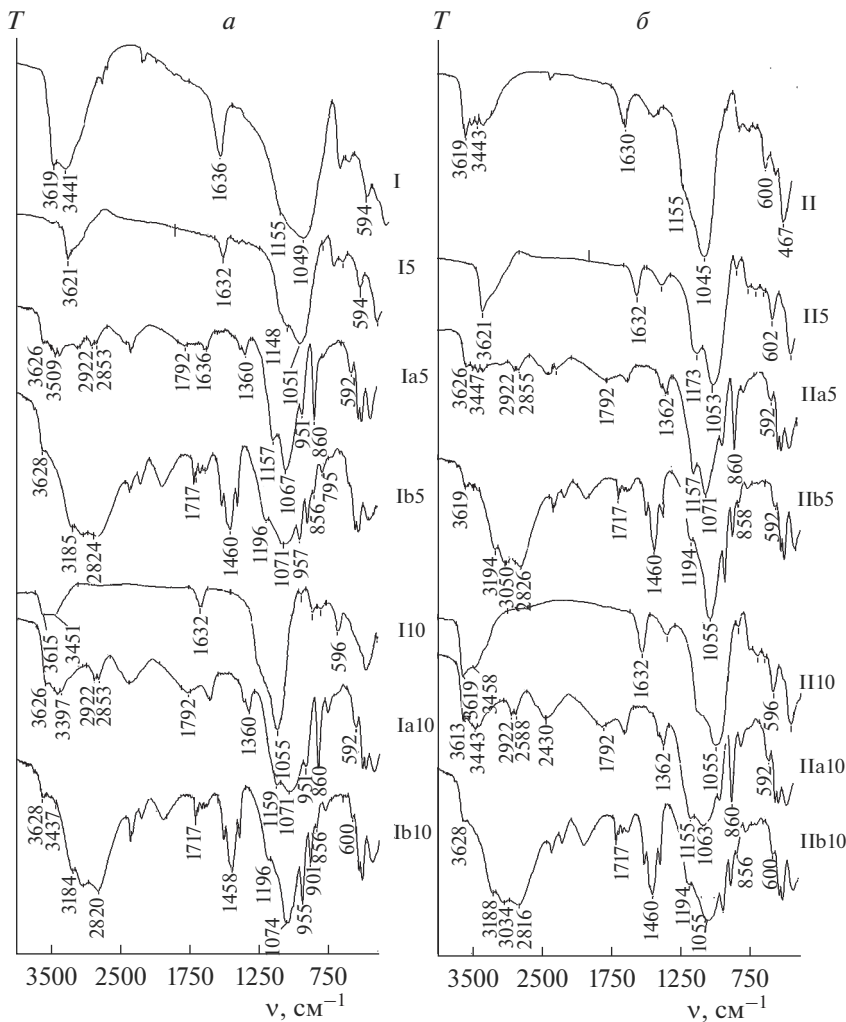


Рис. 2. Инфракрасные спектры образцов: I, II – клиноптилолит-стильбитовая и клиноптилолитовая породы соответственно; *a* – гидрофосфат натрия додекагидрат, *b* – гидрофосфат аммония; 5, 10 – длительность механоактивации, мин.

ным, симметричным валентным и деформационным колебаниям внутри тетраэдров Al, Si–O₄ соответственно, а плечо при 1148 (1173) и п.п. 592–600 см⁻¹ – антисимметричным, симметричным колебаниям по внешним связям тетраэдра и колебаниям сдвоенных колец. П.п. с максимумами при 3619, 3441–3443 и 1630–1636 см⁻¹ отвечают валентным колебаниям ОН-групп на поверхности каркаса, валентным и деформационным колебаниям молекул цеолитовой воды соответственно [1]. Вследствие увеличения подведенной дозы механической энергии от 1.2 до 2.4 кДж/г наблюдается синий сдвиг п.п. валентных колебаний силоксановых связей клиноптилолита от 1051 (I5) и 1053 (II5) до 1055 см⁻¹ (II0, II10), связанный с уменьшением размеров частиц.

В ИК-спектрах модифицированных гидрофосфатами натрия и аммония цеолитов регистрируются широкие п.п. высокой интенсивности с максимумами в областях 1055–1074 и 1155–1196 см^{-1} , отвечающие валентным колебаниям аниона $[\text{O}_3\text{PO}']^3$ [26]. Максимум поглощения, обусловленный асимметричными колебаниями $\text{Al}(\text{Si})-\text{O}_4$ перекрывается с интенсивной п.п. фосфатной группы в области 1055–1196 см^{-1} . Широкая п.п. валентных колебаний ОН-групп, связанных с фосфором и молекулами воды, находится в области от 3000 до 3600 см^{-1} . В ИК-спектрах образцов, модифицированных гидрофосфатом натрия (Ia5, Ia10, IIa5, IIa10), наблюдаются два максимума с частотами 2922 и 2853–2855 см^{-1} , что свидетельствует о двух уровнях энергии связи воды с кристаллической поверхностью. Колебания гидроксильной группы, связанной с фосфором, регистрируются при более высокой частоте (1792 см^{-1}), что объясняется возрастанием жесткости валентного угла и более прочными связями молекул воды с кристаллической решеткой клиноптилолита при модифицировании гидрофосфатом натрия. Для модифицированных образцов Ia5, Ia10 и IIa5, IIa10, положение полосы фосфатной группы при частоте 1261 см^{-1} (a) смещается к частоте 1360 и 1362 см^{-1} , а сильная узкая п.п. с максимумом, отвечающим валентным колебаниям $\nu_1(\text{PO}_4)$ [26], при 865 см^{-1} (a) – к частоте 864 см^{-1} . Регистрируется смещение на 4 и 10 см^{-1} в коротковолновую область п.п., обусловленных деформационными колебаниями внутри тетраэдров Al, Si–O₄ (Ia5, Ia10, IIa10 и IIa5). П.п. групп Si–ОН–Al с максимумом при 3619–3628 см^{-1} указывают на наличие кислотных центров Бренстеда во всех механоактивированных образцах.

Для большинства солей аммония наблюдается та или иная степень образования водородных связей, причем п.п. валентных колебаний групп NH в большинстве случаев лежат в области частот 3184–3194 см^{-1} . Свободному иону аммония принадлежит интенсивная и резко очерченная п.п. деформационных колебаний в диапазоне частот 1458–1460 см^{-1} . В ИК-спектрах модифицированных гидрофосфатом аммония образцов наблюдается сдвиг на ~100 см^{-1} в длинноволновую область п.п., относящихся к валентным колебаниям молекул воды и группы NH при 3092 см^{-1} (b). Вследствие модифицирования этой солью клиноптилолит-стильбитовых пород (I) наблюдается смещение п.п., принадлежащих валентным колебаниям групп $[\text{O}_3\text{PO}']^{3-}$ при 1067 см^{-1} (b) в длинноволновую область, а для клиноптилолитовых пород (II) – в коротковолновую область. Регистрируются также смещения п.п., отвечающие деформационным колебаниям тетраэдров Al, Si–O₄ в цеолите, в коротковолновую область на 10 см^{-1} (IIb5) и длинноволновую область на 4 см^{-1} (Ib10, IIb10). Наблюдаемые изменения в ИК-спектрах – смещения п.п. объясняются ассоциацией молекул соли и атомных групп каркаса цеолита посредством водородных связей, например, ОН...N, или же электростатических сил.

Результаты атомно-эмиссионной спектроскопии подтверждают, что исследуемые клиноптилолитовые породы высокремнистые и термически устойчивые (табл. 1).

Модифицированные солями образцы на основе клиноптилолит-стильбитовой породы (Ia5, Ia10, Ib5, Ib10) отличаются более высоким содержанием ионообменных катионов, чем их аналоги на основе клиноптилолитовой породы (IIa5, IIa10, IIb5, IIb10). Увеличение дозы поглощенной механической энергии от 1.2 до 2.4 кДж/г способствует перераспределению обменных катионов (Na^+ , K^+ , Li^+ , Ca^{+2}) в каналах и полостях цеолитной матрицы. Обнаружено, что при повышении дозы механической энергии в 2 раза, содержание P_2O_5 в образцах, как правило, увеличивается на 19–47% (Ib5 Ib10,

Таблица 1. Усредненный химический состав и силикатный модуль (M_c) образцов

Компоненты	Минеральные образцы, среднее содержание компонентов, мас. %											
	I5	I10	Ia5	Ia10	Ib5	Ib10	II5	II10	IIa5	IIa10	IIb5	IIb10
SiO ₂	66.7	62.2	44.3	38.9	39.4	42.8	45.3	43.6	45.9	38.2	57.9	54.0
Al ₂ O ₃	9.9	10.3	2.8	2.7	4.3	4.0	3.1	3.3	5.5	3.8	8.4	9.4
Fe ₂ O ₃ общ	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	<0.1	<0.1	0.1	0.1	<0.1	0.1
CaO	0.6	0.9	0.7	2.7	10.1	3.1	3.7	4.0	1.6	1.6	3.4	1.6
MgO	0.9	1.1	2.6	3.3	2.1	1.4	2.1	2.1	0.8	0.8	1.3	0.9
Na ₂ O	10.1	11.5	30.7	33.4	14.8	10.8	14.3	15.8	23.9	27.3	6.9	6.6
K ₂ O	10.3	12.2	8.9	10.7	15.3	21.4	29.5	29.0	15.9	20.4	10.5	10.6
MnO	0.2	0.3	0.7	0.5	0.3	0.3	0.5	0.4	0.2	0.4	0.6	0.6
Li ₂ O	0.4	0.5	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.4	0.2	0.3	0.3	0.5
P ₂ O ₅	0.8	0.9	8.9	3.8	13.2	15.7	1.0	1.1	5.7	6.6	10.6	15.6
ZnO	<0.1	<0.1	<0.1	0.1	0.1	0.1	0.2	0.3	0.2	0.1	0.1	0.1
$M_c = Si/Al$	11.4	10.3	26.8	24.4	15.5	18.2	24.7	22.5	14.2	17.1	11.7	9.8

IIa5 IIa10, IIb5 IIb10). Это согласуется с данными [21] о повышении извлечения лимонно-растворимого P₂O₅ от 2.4 до 27% и более из клиноптилолит-фосфатных смесей по сравнению с исходным минералом после 2–5 мин механоактивации в высокоэнергетическом аппарате. Повышение силикатного модуля во всех модифицированных солями механоактивированных образцах, за исключением IIa5, IIb5, IIb10, указывает на увеличение числа поверхностных кислотных центров. Наибольшими значениями силикатного модуля ($M_c > 23$) выделяются механоактивированные образцы клиноптилолитовых пород (II5, II10) и цеолитные породы, модифицированные гидрофосфатом натрия (Ia5, Ia10).

Наличие дефектов, разупорядоченность и аморфная фаза, возникающие при механоактивации образцов “гидрофосфат металла–клиноптилолитовая порода”, несомненно, влияют на их электрические свойства. Нарушение дальнего порядка в структуре удобно проследить с помощью рентгенофазового анализа по изменению интенсивностей рефлексов клиноптилолита. Дифрактограммы механоактивированных, а также механоактивированных и модифицированных кислотными солями клиноптилолитовых пород, представлены на рис. 3.

Исследуемые образцы, кроме цеолитовых (клиноптилолит и стильбит), содержат примесные минералы (полевые шпаты, кварц). Соли-модификаторы, после поглощения дозы механической энергии 1.2 кДж/г, входят в состав образцов еще в виде гидратов (Na₂HPO₄·7H₂O; (NH₄)₃HP₂O₆·NH·1.5H₂O; (NH₄)₄HNO₃P₂O₇·H₂O), а после поглощения дозы механической энергии 2.4 кДж/г уже без гидратной воды (Na₂HPO₄; (NH₄)₂HPO₄). Слабые интенсивности, гало в районе 2θ, град = 10°–40° на рентгеновских дифрактограммах образцов указывают на структурное несовершенство минералов и присутствие в них рентгеноаморфной фазы. Установлено, что совместная механоактивация клиноптилолит-стильбитовых пород с солями в течение 5 мин приводит к повышению относительной степени кристалличности клиноптилолита (табл. 2) на 23 и 17% (Ia5; Ib5) по сравнению с исходной механоактивированной породой (I5), а после 10 мин механохимического воздействия – к снижению этой величины на 61 и 38% (Ia10; Ib10). Больше всего рентгеноаморфной фазы клиноптилолита (относительная степень

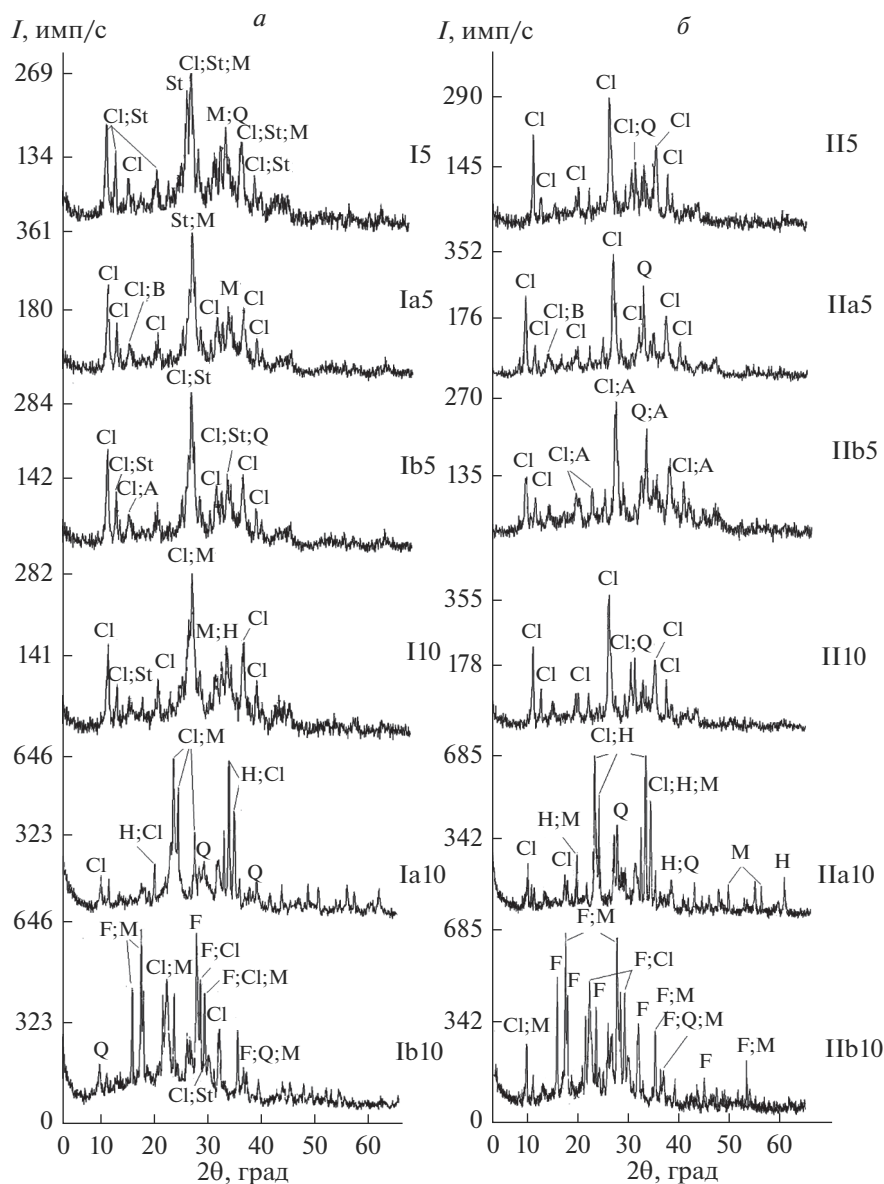


Рис. 3. Рентгеновские дифрактограммы образцов: I, II – клиноптилолит-стильбитовая и клиноптилолитовая породы соответственно; *a* – гидрофосфат натрия додекагидрат, *b* – гидрофосфат аммония; 5, 10 – длительность механоактивации, мин.; Cl – клиноптилолит; St – стильбит; М – микроклин/анортит (полевой шпат); Q – кварц; N – натролит; H – напойт; F – фосфаммит; А – гидрат гидроимидфосфат аммония; В – гептагидрат гидрофосфата натрия; А' – гидрат гидронитрат фосфат аммония

кристалличности $k < 50\%$) содержат модифицированные образцы Ib10; IIb10; IIa10. Очевидно, соотношение кристаллической и аморфной фаз в образце должно быть оптимальным, не создавать трудности в движении ионов и переносе заряда.

Таблица 2. Фазовый состав, межплоскостные расстояния в области 2θ , град = 22° – 26° , относительные интенсивности дифракционных максимумов клиноптилолита и относительная степень его кристалличности

Образцы	Кристаллические фазы*	d , Å			I/I_0			$k_{\text{отн}}$, %
I5	Cl; St; M; Q	3.975	3.791	3.570	341	145	252	100
Ia5	Cl; St; M; Q; B	3.928	3.785	3.558	610	178	73	117
Ib5	Cl; St; A; Q	3.962	3.771	3.550	631	156	119	123
I10	Cl; St; M; N	3.961	3.776	3.554	651	215	218	100
Ia10	Cl; H; M; Q	3.961	3.831	3.536	355	234	79	62
Ib10	Cl; F; M; Q	4.000	3.775	3.560	169	146	113	39
II5	Cl; Q	3.968	3.791	3.557	1000	230	250	100
IIa5	Cl; B; Q	3.991	3.801	3.564	1000	228	199	96
IIb5	Cl; A'; Q	3.977	3.790	3.556	814	303	166	87
II10	Cl; Q	3.979	3.794	3.564	1000	207	222	100
IIa10	Cl; H; M; Q	3.962	3.828	3.541	363	213	90	47
IIb10	Cl; F; M; Q	3.979	3.771	3.426	200	132	106	31

* Cl – $\text{Ca}_{3.6}\text{K}_{0.8}\text{Al}_{8.8}\text{Si}_{27.4}\text{O}_{72}\cdot 26.1\text{H}_2\text{O}$; St – $\text{Ca}_4\text{Al}_9\text{Si}_{27}\text{O}_{72}\cdot 32\text{H}_2\text{O}$; A' – $(\text{NH}_4)_4\text{HNO}_3\text{P}_2\text{O}_7\cdot \text{H}_2\text{O}$; M – KAlSi_3O_8 или $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot \text{Na}_2\text{O}\cdot 6\text{SiO}_2$ (полевой шпат); F – $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$; Q: SiO_2 ; H – Na_2HPO_4 ; N – $(\text{Na}_{15.68}\text{Ca}_{0.32})(\text{Al}_{16.32}\text{Si}_{23.68}\text{O}_{80})(\text{H}_2\text{O})_{16}$; A – $(\text{NH}_4)_3\text{HP}_2\text{O}_6\text{NH}\cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$; B – $\text{Na}_2\text{HPO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$

На ДСК-кривых модифицированных гидрофосфатом натрия клиноптилолитовых пород (Ia5, IIa5, Ia10, IIa10) регистрируются несколько эндотермических эффектов (рис. 4). Первый эндоэффект при 124 – 132°C обусловлен потерей сорбционной воды из клиноптилолита и образованием пирофосфата натрия. Второй эндоэффект при 284 – 317°C можно связать с разложением пирофосфата с образованием конденсированных натрия фосфатов, а третий и четвертый при 414 – 416 и 503°C соответственно – с фазовыми переходами олигомерного трифосфата.

ДСК-кривые модифицированных гидрофосфатом аммония цеолитных образцов Ib5, IIb5, Ib10, IIb10 имеют по два эндотермических минимума в температурных диапазонах ~ 163 – 168 и 197 – 204°C соответственно (рис. 4), отражающих плавление хорошо организованной кристаллической структуры. Они сохраняют особенности ДСК-кривой чистого гидрофосфата аммония, что объясняется интенсивными межмолекулярными взаимодействиями упорядоченных структур цеолитного каркаса и кислой соли. При этом интенсивность второго эндоэффекта в случае дозы поглощенной энергии 2.4 кДж/г уменьшается, а минимум смещается в сторону меньших температур на 2 и 5°C для образцов Ib10 и IIb10 соответственно. Глубокий эндотермический эффект в области температур 163 – 168°C на ДСК-кривых образцов Ib5; Ib10; IIb5; IIb10, сопровождающийся потерей массы образцов 8 – 10% , обусловлен дегидратацией цеолитовой воды, разложением и плавлением гидрофосфата натрия ($T_{\text{пл}} = 155^\circ\text{C}$). В интервале температур 197 – 204°C на термограммах перечисленных образцов наблюдается второй эндотермический эффект, обусловленный плавлением и разложением гидро- и дигидрофосфата аммония.

Исследуемые природные цеолиты (I5, I10, II5, II10) имеют характерные для клиноптилолита [1] плавные термогравиметрические кривые (рис. 5). Наиболее значительные трансформации ТГ-кривых ожидаемо наблюдаются для образцов Ia10, IIa10 и Ib10, IIb10, полученных вследствие воздействия дозы механической энергии 2.4 кДж/г.

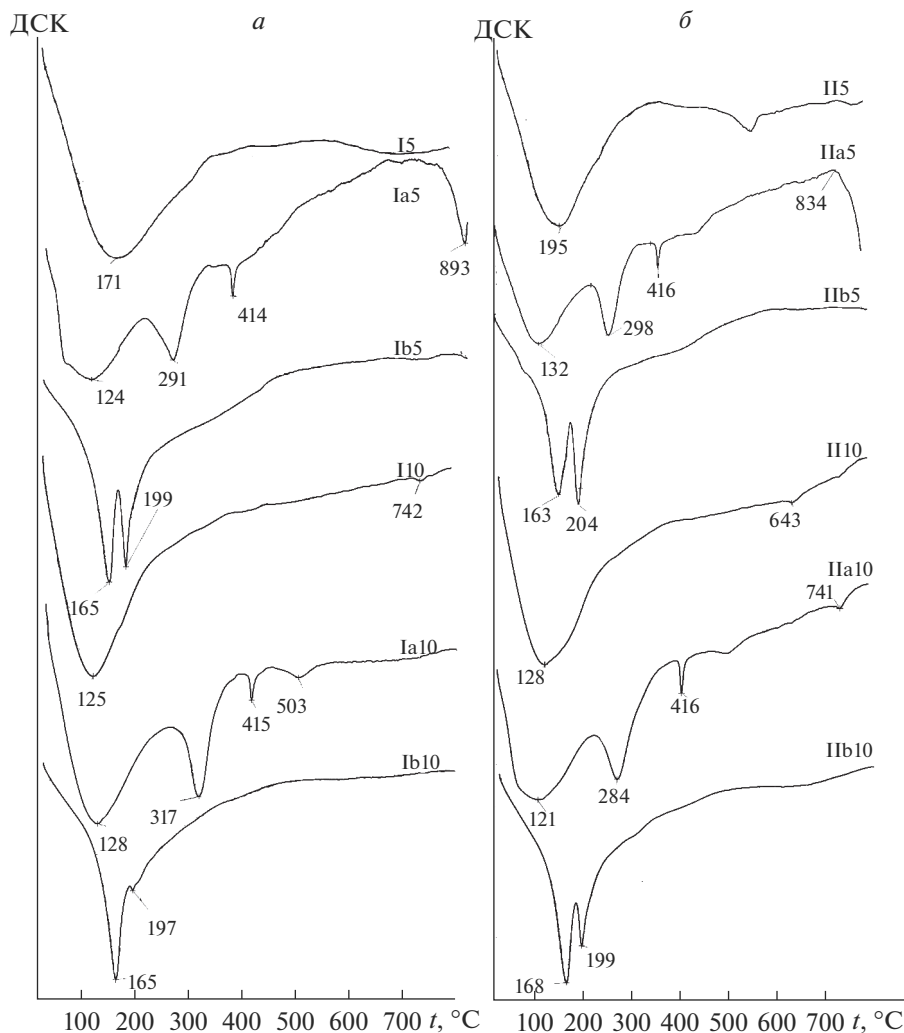


Рис. 4. Кривые дифференциальной сканирующей калориметрии образцов: I, II – клиноптилолит-стильбитовая и клиноптилолитовая породы соответственно; *a* – гидрофосфат натрия додекагидрат, *b* – гидрофосфат аммония; 5, 10 – длительность механоактивации, мин.

Две ступени на ТГ-кривых свидетельствуют о групповом расположении молекул воды в структуре образцов Ia10, IIa5, IIa10 и различной их летучести. Потеря массы при нагревании до 850°C для механоактивированных без и совместно с гидрофосфатом натрия цеолитовых пород (I5, II10, II5, II10, Ia5, Ia10, IIa10) составляет от 7 до 11%. Это в три раза меньше, чем при термическом разложении образцов, модифицированных гидрофосфатом аммония (Ib5, Ib10, IIb5, IIb10) (табл. 2), когда выделяется аммиак. Максимальная дегидратация во всех цеолитовых образцах происходит в температурном диапазоне от 20 до 500°C (рис. 5).

Механоактивация изменяет кинетические параметры дегидратации. Найдено, что дегидратация модифицированных гидрофосфатами натрия и аммония клиноптилолитов с наибольшими коэффициентами детерминации описывается формально-ки-

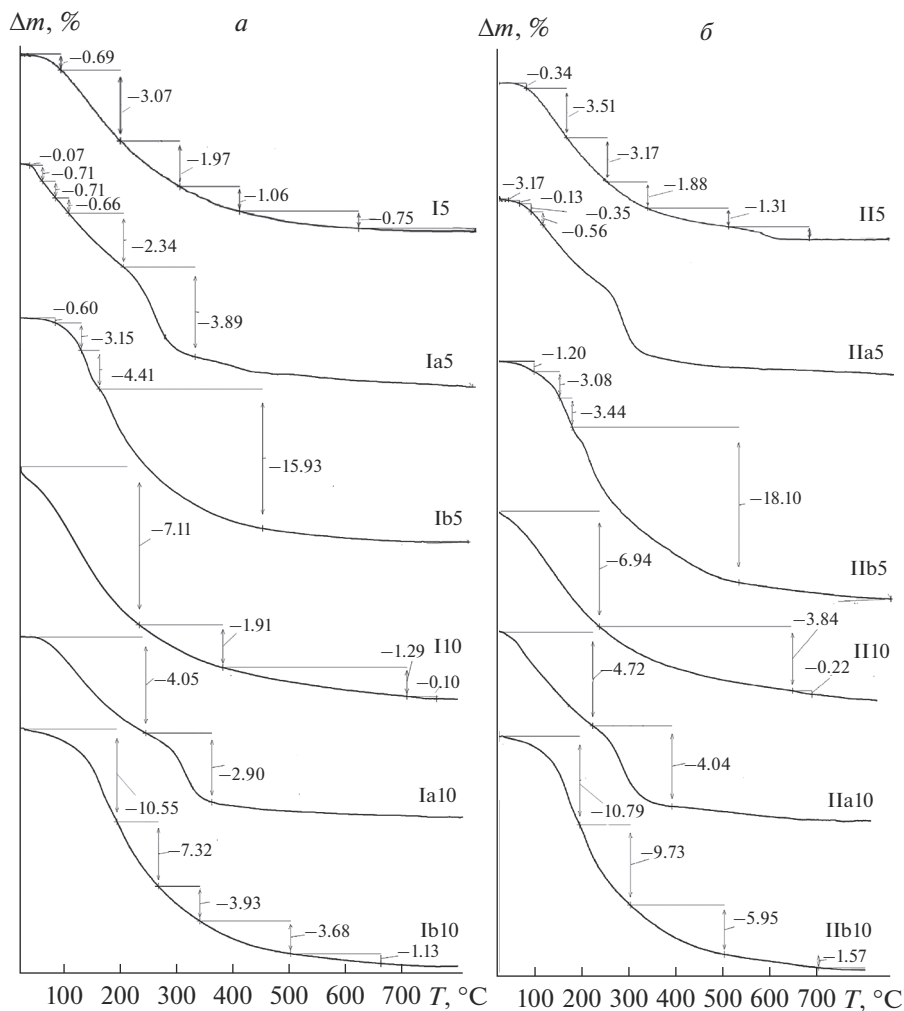


Рис. 5. Термогравиметрические кривые образцов: I, II – клиноптилолит-стильбитовая и клиноптилолитовая породы соответственно; *a* – гидрофосфат натрия додекагидрат, *b* – гидрофосфат аммония; 5, 10 – длительность механоактивации, мин.

нетическими уравнениями Бройдо, второго порядка реакции, а также трехмерной диффузии Яндера. Результаты расчета по ТГ-кривым кажущейся энергии активации дегидратации уравнения Аррениуса приведены в табл. 3.

Рассчитанные согласно разным моделям значения кажущейся энергии активации дегидратации для модифицированных солями по сравнению с таковыми для механоактивированных контрольных образцов (I5, II5, II10, III10) уменьшаются, за исключением образца Ia10 и по модели второго порядка – IIb5. Наименьшими значениями кажущейся энергии активации дегидратации характеризуются образцы IIb10, Ib10, II10. Образцы Ia10 и I5 имеют наибольшие значения энергии активации, что может объясняться участием молекул воды в образовании ассоциатов и комплексов различного вида.

Таблица 3. Минимум ДТГ-кривой, потери массы образца и кинетические параметры дегидратации клиноптилолита — кажущаяся энергия активации уравнения Аррениуса согласно разным моделям

Образцы	$\Delta T_{\text{Г}}^{\text{min}},$ °C	$\Delta m_{850},$ %	Модель F2		Модель D3		Бройдо	
			R^2	$E_a,$ кДж моль ⁻¹	R^2	$E_a,$ кДж моль ⁻¹	R^2	$E_a,$ кДж моль ⁻¹
I5	153	7.68	0.9644	34.23	0.9361	84.10	0.9080	53.51
Ia5	66	9.54	0.9564	24.65	0.9442	56.74	0.9564	37.71
Ib5	163	25.68	0.9917	33.90	0.9870	78.87	0.9869	47.41
I10	122	10.53	0.9909	14.66	0.9886	38.47	0.9778	30.27
Ia10	125	7.68	0.9164	49.32	0.9372	95.99	0.9001	69.43
Ib10	165	26.93	0.9802	11.29	0.9997	38.84	0.9958	29.38
II5	178	11.11	0.6646	29.59*	0.8115	77.72	0.8963	49.94
IIa5	134	7.37	0.9961	27.89	0.9942	65.68	0.9938	41.00
IIb5	162	29.00	0.9806	35.01	0.9770	65.23	0.9098	44.69
II10	134	11.51	0.9997	16.57	0.9760	45.24	0.9687	33.68
IIa10	82	11.42	0.9309	17.37	0.9101	47.60	0.9242	34.86
IIb10	166	28.15	0.8341	8.35	0.9969	35.44	0.9973	28.80

Примечание. Модели: F2 — второго порядка реакции; D3 — трехмерной диффузии Яндера;

*** — вычисления проведены по модели приемлемого качества ($0.5 < R^2 < 0.8$).**Таблица 4.** Электрофизические характеристики образцов

Образцы	$\rho_n, \text{г/см}^3$	$\rho_{\text{и}}, \text{г/см}^3$	$S_{\text{уд}}, \text{м}^2/\text{г}$		$\epsilon, \%$	$W, \%$	$\sigma \times 10^6, \text{См м}^{-1}$		R^2	$E_a, \text{эВ}$
			БЕТ	L			25°C	100°C		
I5	0.95	2.33	31.6	51.1	55	4.1	3.71	13.50	0.9756	0.17
Ia5	0.88	2.16	2.7	3.0	47	7.2	3.34	22.30	0.9198	0.23
Ib5	0.92	1.73	5.9	7.9	37	5.2	2.23	29.76	0.9356	0.27
I10	0.98	2.06	32.3	40.7	51	3.9	0.05	0.21	0.9236	0.18
Ia10	0.94	2.75	1.9	2.1	61	4.7	23.73	104.39	0.9850	0.17
Ib10	1.03	2.12	8.3	10.1	54	3.7	6.48	44.18	0.9329	0.23
II5	0.87	2.25	23.1	33.6	49	4.5	0.08	6.41	0.9225	0.63
IIa5	0.85	1.98	3.0	3.9	41	6.2	7.79	158.39	0.9277	0.38
IIb5	0.87	2.05	8.3	10.4	44	5.5	3.88	60.42	0.9319	0.50
II10	1.09	1.99	22.2	28.8	54	4.2	0.11	8.27	0.9568	0.59
IIa10	1.02	2.18	2.2	2.3	55	6.0	16.07	230.38	0.9653	0.36
IIb10	1.04	2.22	5.2	5.4	57	3.3	3.36	36.00	0.8890	0.29

В табл. 4 приведены результаты измерений физических и электрических характеристик исследуемых образцов — насыпной и истинной плотности (ρ_n и $\rho_{\text{и}}$), удельной поверхности $S_{\text{уд}}$ по БЭТ (БЕТ) и Ленгмюру (L), пористости слоя ($\epsilon, \%$), гигроскопической влажности ($W, \%$), удельной электропроводности при 25 и 100°C ($\sigma_{\text{юс}}, \text{См м}^{-1}$), энергии активации проводимости ($E_a, \text{эВ}$), коэффициентов детерминации (R^2) линейных зависимостей $\ln \sigma = f(1/T)$.

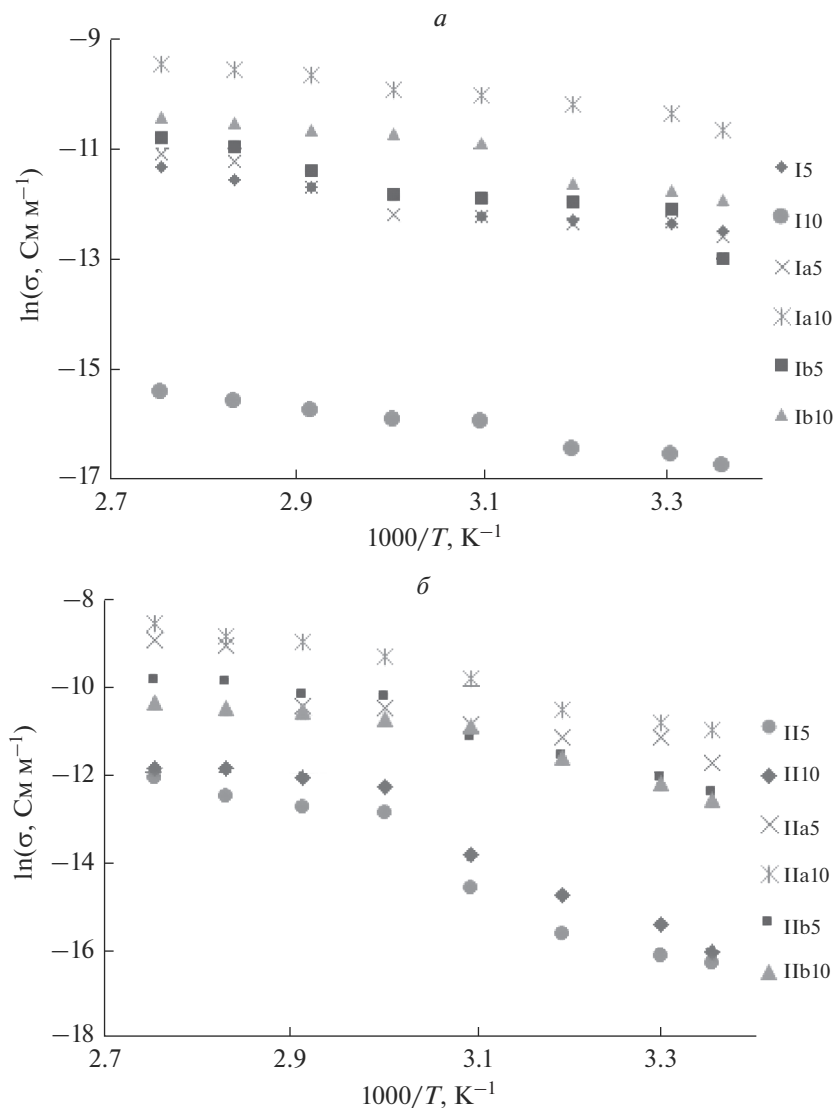


Рис. 6. Зависимости логарифма удельной проводимости от обратной температуры для таблетированных образцов: I, II – клиноптилолит-стильбитовая и клиноптилолитовая породы соответственно; а – гидрофосфат натрия додекагидрат, б – гидрофосфат аммония; 5, 10 – длительность механоактивации, мин.

Установлено, что в результате модифицирования гидрофосфатом натрия удельная поверхность образцов по сравнению с механоактивированными без соли уменьшилась в 12 (Ia5), 17 (Ia10), 8 (IIa5), 10 раз (IIa10). При использовании в качестве модификатора гидрофосфата аммония удельная поверхность цеолитных образцов уменьшается в 5 (Ib5), 4 (Ib10), 3 (IIb5), 4 раза (IIb10). Это объясняется агрегацией минеральных частиц и понижением поверхностной и общей энергии системы. Пористость слоя модифицированных цеолитных порошков колеблется от 37 (Ib5) до 61% (Ia10), что согласуется с литературными данными ($\rho_{\text{нас}} = 0.92$; $\rho_{\text{и}} = 2.33 \text{ г/см}^3$; $\epsilon_{\text{сл}} = 54\%$ для цеолитов

Холинского месторождения [25]). Максимальная гигроскопическая влажность у большинства модифицированных кислыми солями образцов повышается, за исключением образцов, модифицированных гидрофосфатом аммония в течение 10 мин (Ib10, Pb10). Насыпная и истинная плотность большинства образцов уменьшаются по сравнению с аналогичными значениями для контрольных образцов (I5, I10, П5, П10). Найдено, что проводимость образцов при 25°C составляет $\sim 10^{-5} - 10^{-6}$ См м⁻¹ (табл. 4). По сравнению с электропроводностью механоактивированных образцов (I5, П5, I10, П10) значения электропроводности модифицированных солями цеолитовых пород возрастают в 3.5 раз (Ib10), в 10 раз (Ia10) для клиноптилолит-стильбитовых пород, на 1 (Pb10) и 2 порядка (Pa10, Pa5, Pb5) для клиноптилолитовых пород. При дозе механической энергии 1.2 кДж/г наибольшее значение проводимости показала модифицированная гидрофосфатом натрия клиноптилолитовая порода (Pb5).

Температурные зависимости удельной проводимости образцов, представленные на рис. 6, имеют, как правило, монотонный характер. Однако для механоактивированных клиноптилолитовых образцов П5 П10 наблюдаются изломы при температуре $\sim 60^\circ\text{C}$, что указывает на наличие носителей с разными энергиями активации и согласуется с литературными данными [7] об уменьшении проводимости при 330 К. Наименьшие значения удельной электропроводности ожидаемо имеют контрольные образцы механоактивированных клиноптилолитовых пород П5, I10, П10. Водно-катионная подсистема клиноптилолита подобна раствору электролита [7] и с повышением температуры от 25 до 100°C увеличивается электропроводность (табл. 4). Рассчитанные значения энергии активации проводимости уменьшаются в интервале от 0.59–0.63 (П5, П10) до 0.17–0.18 эВ (I5, Ia5, I10) и согласуются с данными [7]. Увеличение механоактивационного воздействия от 1.2 до 2.4 кДж/г приводит к снижению энергии активации проводимости. Это убедительно свидетельствует об усилении протонной проводимости с участием ассоциатов воды с низким активационным барьером [23]. Наибольшие значения удельной электропроводности наряду с наименьшими значениями энергии активации проводимости имеют клиноптилолитовые образцы, модифицированные гидрофосфатом натрия Pa5, Ia10, Pa10.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом “мягкой” механохимической активации воздушно-сухой смеси клиноптилолит-стильбитовых и клиноптилолитовых пород с кислыми солями (гидрофосфат натрия декагидрат, гидрофосфат аммония) в виброистирателе при поглощенной дозе механической энергии 1.2 и 2.4 кДж/г получены образцы с воспроизводимыми значениями электропроводности в диапазоне $\sigma \sim 10^{-6}$ См м⁻¹. Установлено взаимодействие гидрофосфатных анионов и атомных групп каркаса цеолита посредством водородных связей или электростатических сил. Это подтверждается красным и синим смещением полос поглощения, отвечающих колебаниям фосфатного аниона, асимметричными колебаниями алюмокремниевых тетраэдров, валентных колебаний гидроксильных групп в ИК-спектрах модифицированных солями цеолитных образцов, с улучшенной на два порядка проводимостью, составляющей при 25°C $\sim 2 \times 10^{-5}$ См м⁻¹.

Найдено, что при модификации гидрофосфатами клиноптилолит-стильбитовой и клиноптилолитовой пород силикатный модуль образцов повышается и понижается соответственно. При этом перераспределяются обменные гидратированные катионы в полостях клиноптилолита и изменяется протонная кислотность. Взаимодействия “ионы–каркас цеолита” усиливаются в результате поглощения дозы механической энергии 2.4 кДж/г и подтверждаются данными дифференциальной сканирующей ка-

лориметрии. Установлено, что дегидратация механоактивированных твердофазных образцов “кислая соль—клиноптилолит” в области температур от 50 до 125°C с высокими коэффициентами детерминации описывается уравнениями второго порядка реакции, трехмерной диффузии Яндера и Бройдо. Выявлены изменения физических свойств модифицированных кислыми солями цеолитов — уменьшение насыпной и истинной плотности, удельной поверхности вследствие агрегации частиц, увеличение гигроскопической влажности, а также уменьшение и увеличение пористости слоя при поглощении дозы механической энергии 1.2 и 2.4 кДж/г соответственно.

Аморфное гало, диффузный фон на отдельных дифрактограммах образцов убедительно свидетельствуют о процессе разупорядочения в области контакта фаз. Найдено, что образцы клиноптилолит-стильбитовой и клиноптилолитовой пород, модифицированные 50 мас. % гидрофосфатом натрия и дозой механической энергии 2.4 кДж/г (Ia10; Pa10), обладающие относительной степенью кристалличности клиноптилолита 62 и 47% соответственно, характеризуются наибольшими значениями удельной электропроводности ($\sigma_{25^\circ\text{C}} = 2.4 \times 10^{-5}$ и 1.6×10^{-5} См/м; $\sigma_{100^\circ\text{C}} = 1.0 \times 10^{-4}$ и 2.3×10^{-4} См/м соответственно).

Исследование проводили в соответствии с темой НИР ГЗ ИХС РАН 0081-2022-0006.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита / Пер. с англ. под ред. А.Л. Клячко [и др.]. М.: Мир, 1976. 390 с. (Breck, D.W. Zeolite-molecular sieves Structure, chemistry and use — N.Y., Wiley Interscience publication, John Wiley & Sons, Inc.).
2. Liu N., Li Y., Li J., Ouyang D., Wang W. Study on the removal of high contents of ammonium from piggery wastewater by clinoptilolite and the corresponding mechanisms // Open Chem. 2019. V. 17. № 1. P. 1393–1402.
3. Patent 3736186 Current International Class H01M11/00. Separator and electrolyte material for solid electrolyte battery systems [Text] / Liang C.C.; applicant and patentee PR Mallory and Co Inc. № 15379471; assign. 1971-06-16; public. 1973-05-29. 2 p.
4. Felice V., Tavares A.C. Faujasite zeolites as solid electrolyte for low temperature fuel cell // Solid State Ion. 2011. V. 194. Iss. 1. P. 53–61.
5. Cura Ö., Ajjag A., Çağırtekin A.O., Cavdar S., Acar S. Low-energy ball milling effect on the dielectric response and electrical transport mechanisms of natural clinoptilolite zeolites in a wide temperature range // Mater. Today Commun. 2021. V. 29. 102964.
6. Дж. Рабо Химия цеолитов и катализ на цеолитах / Пер. с англ. под ред. Х.М. Миначева. М.: Мир, 1980. Т. 1. 506 с.
7. Колесникова Л.Г., Ланкин С.В., Юрков В.В. Ионный перенос в клиноптилолите: монография. Благовещенск: Изд-во БГПУ, 2007. 113 с.
8. Soulayman S.Sh., Sahakyan A.A., Nikogosyan S., Yunusova S.A. Specific electrical conductivity of Natural Syrian and Armenian Zeolites // Вестник РУДН. Серия МИФ. 2007. № 1–2. С. 147–154.
9. Мороз Н.К., Сереткин Ю.В., Афанасьев И.С., Бакакин В.В. Строение и диффузионная подвижность внекаркасной подсистемы в гидратированных аммонийных формах цеолитов клиноптилолита и шабазита // Журн. структ. химии. 2002. Т. 43. № 4. С. 642–648.
10. Ersoy B., Celik M.S. Electrokinetic properties of clinoptilolite with mono- and multivalent electrolytes // Microporous Mesoporous Mater. 2002. № 55. P. 305–312.
11. Ozkan A., Sener A.G., Ucbeyiy H. Investigation of coagulation and electrokinetic behaviors of clinoptilolite suspension with multivalent cations // Sep. Sci. Technol. 2018. V. 53. № 5. P. 823–832.
12. Евдокимова В.А., Ланкин С.В. Особенности электрических свойств природных цеолитов обогащенных нитратом висмута // Научно-технический вестник Поволжья. № 1. 2015. С. 14–18.
13. Евдокимова В.А., Карацуба Л.П., Ланкин С.В. Влияние адсорбированных молекул 3,4-бензпирена на электропроводимость клиноптилолита и его ионозамещенных форм // Изв. Самар. науч. центра РАН. 2011. Т. 13. № 6. С. 77–81.
14. Yeritsyan H., Sahakyan A., Nikogosyan S., Harutiunian V., Gevorgyan V., Grigoryan N., Hakhverdyan E., Keheyan Y., Gevorgyan R., Sargisyan H. Dielectric properties and specific conductivity of armenian natural clinoptilolite irradiated by electrons // Cent. Eur. J. Phys. 2005. V. 3. № 4. P. 610–622

15. Пономарева В.Г., Шутова Е.С. Среднетемпературные протонные проводники на основе CsH_2PO_4 и модифицированного диоксида кремния // Электрохимия. 2007. Т. 43. № 5. С. 547–553.
16. Tzvetkov S.Ch., Stoytcheva M.S. Ammonia and phosphates removal from wastewater using clinoptilolite // Bulgarian Chemistry and Industry. 2005. V. 76. P. 34–37.
17. Bohács K., Fajtli J., Bokányi L., Mucsi G. Control of natural zeolite properties by mechanical activation in stirred media mill // Arch. Metall. Mater. 2017. V. 62. P. 1399–1406.
18. Никашина, В.А., Стрелецкий А.Н., Колбанев И.В., Мешкова И.Н., Гринев В.Г., Серова И.Б., Юсупов Т.С., Шумская Л.Г. Влияние механической активации на свойства природных цеолитов // Неорг. матер. 2011. Т. 47. № 12. С. 1470–1475.
19. Дабижка О.Н., Дербенева Т.В., Хамова Т.В., Шилова О.А. Механическая активация клиноптилолитов как регулятор их сорбционной активности // Неорг. матер. 2021. Т. 57. № 4. С. 419–428.
20. Аристов Ю.И., Гордеева Л.Г. Адсорбенты “соль в пористой матрице”: дизайн фазового состава и сорбционных свойств // Кинетика и катализ. 2009. Т. 50. № 1. С. 72–79.
21. Юсупов Т.С. Новые технологические решения переработки и использования минерального сырья на основе изменения структуры и свойств минералов // Технологическая минералогия, методы переработки минерального сырья и новые материалы: [сб. науч. статей по матер. IV Рос. семинара по технолог. минералогии] / Под ред. В.В. Щипцова. Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 2010. С. 23–27.
22. Xue N., Chen X., Nie L., Guo X., Ding W., Chen Y., Gu M., Xie Z. Understanding the enhancement of catalytic performance for olefin cracking: Hydrothermally stable acids in P/HZSM-5 // J. Catal. 2007. V. 248. Iss. 1. P. 20–28.
23. Schulman E., Wu W., Liu D. Two-Dimensional Zeolite Materials: Structural and Acidity Properties // Materials. 2020. V. 13. № 8. 1822.
24. Ратько А.И., Иванец А.И., Кулак А.И., Морозов Е.А., Сахар И.О. Термическое разложение природного доломита // Неорг. матер. 2011. Т. 47. № 12. С. 1502–1507.
25. Зонхоева Э.Л. Природные цеолиты Забайкалья: свойства и применение // Улан-Удэ: Изд-во БНЦ СО РАН, 2018. 192 с.
26. Шелудякова Л.А., Афанасьева В.А., Подберезская Н.В., Миронов Ю.И. Спектрально-структурный анализ гидро-фосфатов и арсенатов натрия // Журн. структ. химии. 1999. Т. 40. № 6. С. 1074–1078.