

ТЕРМИЧЕСКОЕ И ХИМИЧЕСКОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПРИРОДНЫХ МОРДЕНИТОВ КАК МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ НОВЫХ ЦЕОЛИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ

**Г.П. Цинцкаладзе, Л.Г. Эприкашвили, Т.Н. Кордзахия,
П.М. Наникашвили, Т.В. Шарашенидзе**

*Тбилисский государственный университет им. Ив.Джавахишвили
Институт физической и органической химии им. П.Г.Меликишвили
ул.Политковской 5а, Тбилиси, 0186, Грузия, leprikashvili@hotmail.com*

Методом ИК-спектроскопии изучены термостабильность и кислотоустойчивость природных морденитов различных месторождений. Показано, что материалы, полученные в результате термической и химической обработки морденитов, характеризуются высокой термостабильностью и кислотоустойчивостью. Изучение ИК-спектров исходных и водородных форм морденитов в области деформационных и валентных колебаний молекул воды (1600-3700 см⁻¹) показало, что полученные водородные формы природных морденитов, характеризуются высокой концентрацией активных центров и термостабильностью. Таким образом, из морденитов возможно получение новых нанопористых материалов, которые могут быть использованы в ряде технологических процессов.

Введение

Цеолиты и цеолитоподобные материалы, благодаря своим уникальным свойствам (адсорбционным, ионообменным, молекулярно-ситовым), широко используются в сфере защиты окружающей среды, сельском хозяйстве, в процессах очистки промышленных отходов и других областях. Для достижения устойчивого развития страны необходимо чётко обозначить и разработать такие приоритетные направления экономики, как производство высокоэффективной продукции на основе местного природного сырья.

В настоящее время в Грузии выявлено 15 разновидностей цеолитовых минералов (запасы цеолитового сырья составляют около 30 млн. тонн), но из них промышленное значение могут иметь лишь некоторые, в том числе и морденит [1, 2]. Поэтому выявление физико-химических свойств отдельных цеолитсодержащих пород, разработка методов целенаправленного их модифицирования и создание на этой основе новых высокоэффективных цеолитных материалов актуальна проблема научных исследований.

Для использования цеолитов в производстве необходимо чтобы они обладали рядом обязательных свойств, а именно, термостабильностью, определяющей возможность проведения процесса дегидратации цеолита без изменения кристаллической структуры; паратермостабильностью для использования их в виде катализаторов и адсорбентов; стойкостью по отношению к агрессивным средам, имеющей большое значение при адсорбционной очистке растворов и смесей газов кислотнo-щелочной природы; достаточной механической стойкостью, позволяющей получать износостойкие гранулы определённой формы и размера для многократной регенерации цеолитов в качестве адсорбентов, катализаторов, ионообменников и др. [3]. Поэтому исследование структуры природных цеолитов и изменений, происходящих в них под воздействием вышеперечисленных процессов, представляет большой практический интерес.

Морденит, в отличие от других цеолитов, характеризуется высокой механической прочностью, термо- и кислотоустойчивостью. Надо отметить, что в Грузии имеется несколько месторождений туфов с содержанием морденита в породе в пределах 40–

60% [2]. В данной работе методом ИК-спектроскопии изучены и сравнены свойства морденитов различного генезиса: вулканогенно-осадочного (Ратевани, Грузия) и вулканического (Сибирская платформа, Россия), которые отличаются по своему качественному и количественному составу [2, 4].

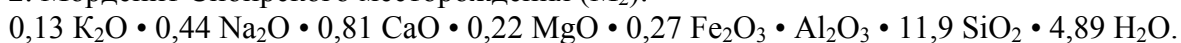
Экспериментальная часть

Объектами исследования были мордениты месторождений Ратевани (Грузия) и Сибирской платформы (р. Надым, Россия). Идентификацию цеолитов осуществляли по данным рентгенофазового анализа и ИК спектроскопии. Содержание морденита Ратеванского месторождения колеблется в пределах 40–50 %, а Сибирского – 90–95 %. По данным химического анализа рассчитаны оксидные формулы состава цеолитов.

1. Морденит Ратеванского месторождения (M_1):



2. Морденит Сибирского месторождения (M_2):



Эти же образцы после обработки раствором NH_4Cl

1. $0,07 K_2O \cdot 0,21 Na_2O \cdot 0,39 CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 9,4 SiO_2 \cdot 5,1 H_2O \cdot 1,7 NH_3$

2. $0,27 K_2O \cdot 0,17 Na_2O \cdot 0,39 CaO \cdot 0,18 MgO \cdot 0,09 Fe_2O_3 \cdot Al_2O_3 \cdot 12,45 SiO_2 \cdot 3,8 H_2O \cdot 1,2 NH_3$

Порошкообразные цеолиты обрабатывали кипячением с обратным холодильником растворами хлористого аммония и соляной кислоты. Затем промывали дистиллированной водой и сушили при 100–150 °С в течение 3 ч. Термическую обработку образцов проводили в интервале 600–850 °С в статических условиях. Для получения ИК спектров в области частот алюмосиликатного каркаса (400–1300 cm^{-1}) цеолиты таблетировали с бромидом калия в соотношении 1,5÷500 мг. ИК спектры в области 1300–3800 cm^{-1} были сняты на таблетках без связующего (толщина таблеток 10–20 mg/cm^2) на спектрофотометре UR-20.

Результаты и их обсуждение

Для выяснения особенностей структурных изменений, происходящих при термической и кислотной обработке цеолитов, проведено сравнение ИК спектров образцов морденитов. На рис. 1–4 приведены ИК спектры образцов морденита, подвергнутых термической и кислотной обработке. Как видно из рисунков, наиболее чувствительны к термическому и кислотному разрушению межтетраэдрические связи (полосы поглощения в области 520–650 и 1200 cm^{-1} , связанные с вторичными структурными единицами), в то время, как внутритетраэдрические связи (полосы поглощения при 450 и 1050 cm^{-1}) меньше реагируют на обработку. Отношение величин оптических плотностей указанных полос характеризует содержание цеолитной фазы в образцах. Этот спектральный критерий был использован в работе [5] для оценки содержания цеолитовой фазы и сохранности кристаллической структуры исследуемых образцов после их обработки. Содержание цеолитовой фазы в исходных образцах во всех случаях принято за 100 %. Полученные данные приведены в табл. 1 и 2.

Природные цеолиты, в отличие от синтетических, характеризуются наличием вторичных, так называемых мезопор. В процессе химической обработки природных цеолитов, помимо декатионирования и деалюминирования, происходит увеличение размеров вторичных пор [1].

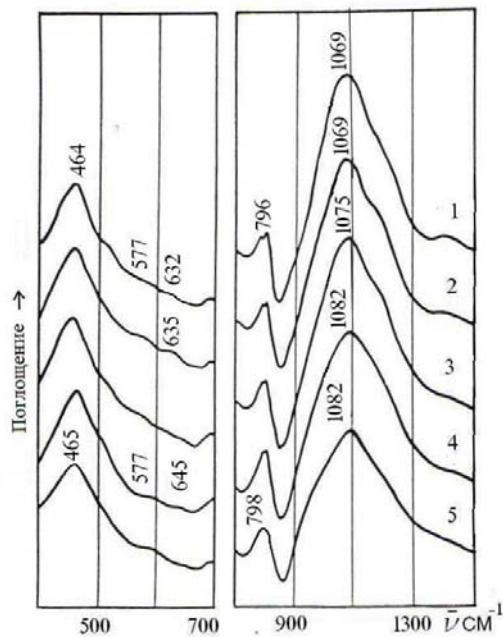


Рис. 1. ИК-спектры природного морденита M_1 в области частот колебаний алюмокремний-кислородного каркаса исходного (1) и термообработанного в течение 6 ч 2-600, 3-660, 4-750, 5-820⁰С.

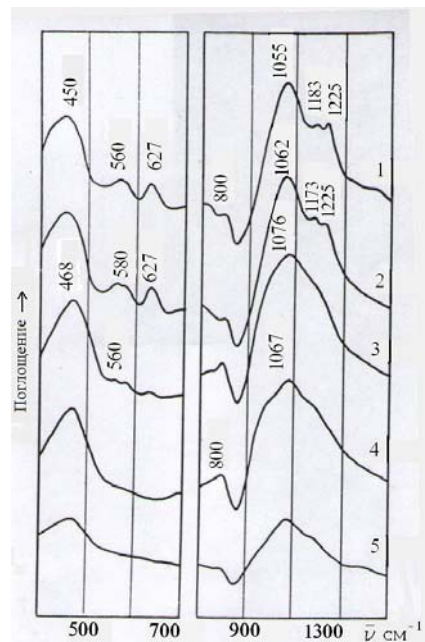


Рис. 2. ИК-спектры природного морденита M_2 в области частот колебаний алюмокремнийкислородного каркаса исходного (1) и термообработанного в течение 6 ч 2-700, 3-750, 4-800, 5-850⁰С.

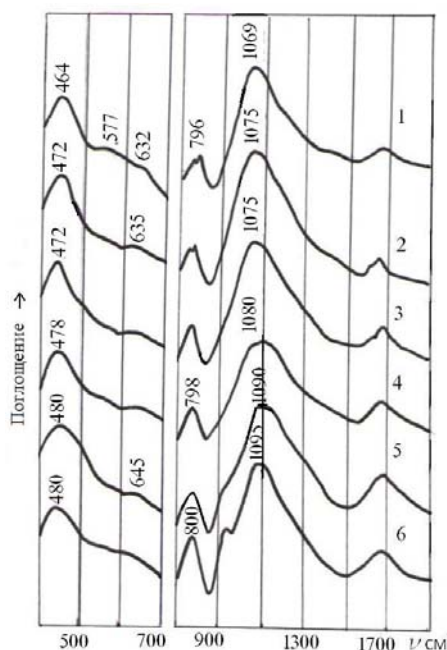


Рис. 3. ИК-спектры природного морденита M_1 исходного (1) и обработанного соляной кислотой различной концентрации в течение 2 ч: 2-1н, 3-2н, 4-5н, 5-9.7н, 6-9.7н (в течение 18 часов).

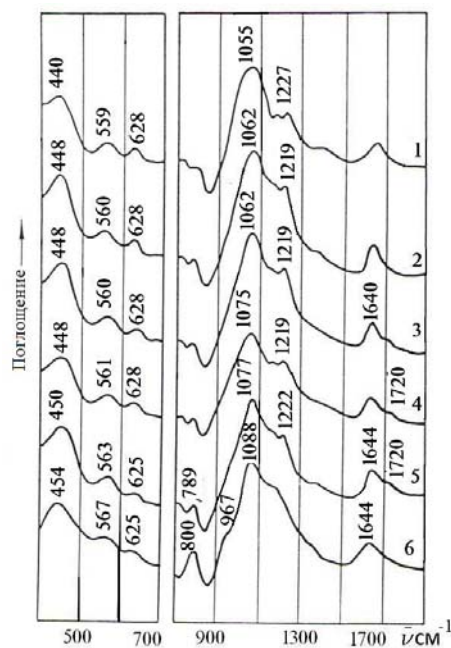


Рис. 4. ИК-спектры природного морденита M_2 исходного (1) и обработанного соляной кислотой различной концентрации в течение 2 ч: 2-1н, 3-2н, 4-5н, 5-9.7н, 6-9.7н (в течение 18 часов).

С повышением концентрации соляной кислоты, используемой для обработки образцов морденита, в ИК-спектрах появляются, а затем усиливаются полосы при 800 и 950 см⁻¹, а также плечо при 1207 см⁻¹ на высокочастотном склоне полосы 1062 см⁻¹. Поскольку в рассматриваемой области ИК-спектра полосы специфичны для данной топологии кристаллической решётки цеолита, указанные изменения должны быть отнесены к некоторой аморфизации или деформации структуры (табл. 1).

Таблица 1. Зависимость содержания исходной цеолитной фазы в образцах от температуры их обработки

Т, °С	Морденит, Ратевани (М ₁)		Морденит, Сибирская платформа (М ₂)	
	D 625/460	Содержание цеолитной фазы, %	D 628/460	Содержание цеолитной фазы, %
20	0.197	100	0.247	100
600	0,192	97,4	0,240	96,3
660	0,187	94,9	0,199	80,5
700	0,167	84,3	0,185	74,9
750	0,152	77,1	0,018	7,3
820	0,011	5,5	0	0

Таблица 2. Зависимость содержания исходной цеолитовой фазы в образцах от концентрации соляной кислоты

Концентрация соляной кислоты, моль/л	М ₁		М ₂	
	D 625/460	Содержание цеолитной фазы, %	D 628/460	Содержание цеолитной фазы, %
–	0,212	100	0,1787	100
1,0	0,200	94,3	0,1290	72,0
2,0	0,165	77,8	0,1140	64,0
5,0	0,129	65,5	0,0930	52,0
9,0	0,081	38,2	0,0483	27,0

Из ИК-спектров (рис. 5, 6) исходных форм природных морденитов в области деформационных и валентных колебаний молекул воды, после вакуумирования в широком температурном интервале, видно, что молекулярно сорбированная вода полностью удаляется из обоих образцов лишь после откачки при 400 °С. Десорбция воды из цеолитов происходит неодинаково – основное количество воды из образцов (М₂) удаляется в интервале 130–200 °С, а из образцов (М₁) – при 200 °С. Это объясняется тем, что в первом случае содержание цеолитной фазы значительно выше и структура цеолита более упорядочена, чем во втором случае. В цеолите М₁, кроме катионов Na⁺, K⁺ и Ca²⁺ присутствуют многозарядные катионы Mg²⁺ и Fe³⁺, которые отличаются высоким сродством к воде, что и затрудняет, надо полагать, её десорбцию. В цеолитах М₁ и М₂ содержание примесей карбонатов различно. Присутствие этих примесей, как было показано выше, проявляется в виде полос поглощения для М₁ с максимумами при 1432 и 1487 см⁻¹, для М₂ – широкая полоса при 1435 и 1485 см⁻¹. Наличие карбонатов характерно не только для морденитов, но и для цеолитов типа X и Y. Эти примеси удаляются из цеолитов после их откачки при 400 °С. Полосу поглощения 1590 см⁻¹, которая появляется в спектрах цеолитов М₁ и М₂ после откачки при комнатной температуре, относят к бидентатной координированной молекуле двуокиси углерода [6].

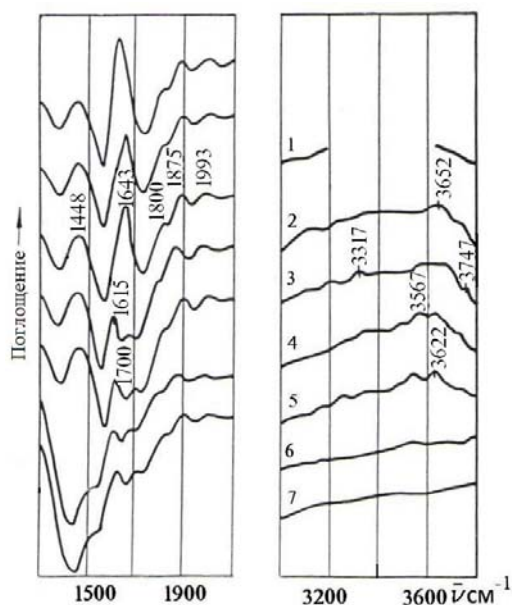


Рис. 5. ИК-спектры природного морденита M_1 в области деформационных и валентных колебаний молекул воды исходного (1) и после вакуумирования (по 2 ч) при температурах: 2-20, 3-130, 4-200, 5-300, 6-400, 7-500 °С.

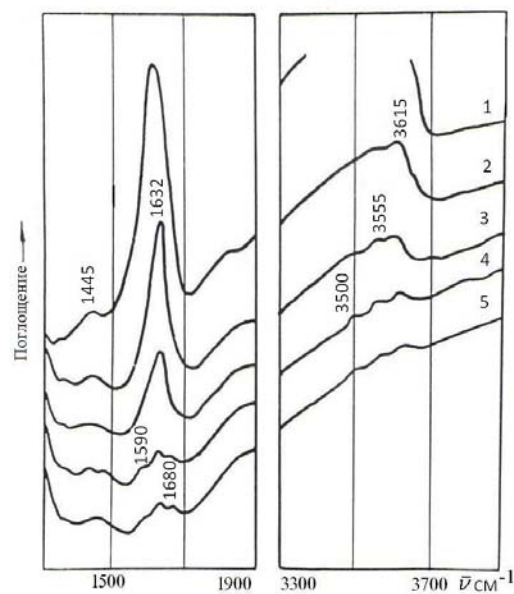


Рис. 6. ИК-спектры природного морденита M_2 в области деформационных и валентных колебаний молекул воды исходного (1) и после вакуумирования (по 2 ч) при температуре: 2-20, 3-130, 4-200, 5-400 °С.

В природном цеолите M_1 (рис. 5) после откачки при 500 °С остаются полосы поглощения при 1510, 1615, 1680, 1899, 1875, 1993 см^{-1} . Некоторые из этих полос не принадлежат цеолитам, что указывает на неоднородность их химического состава. Полосы поглощения структурных гидроксильных групп в области валентных колебаний в ИК спектрах морденитов наблюдаются вплоть до температуры вакуумирования 400 °С. В цеолите M_2 они менее интенсивны, чем в M_1 . Среди них можно выделить полосы с частотами при 3565 и 3620 см^{-1} ; полоса силанольных гидроксидов при 3750 см^{-1} в M_2 не проявляется.

ИК-спектры аммониевых форм природных морденитов представлены на рис. 7 и 8. После вакуумирования при 20–200 °С имеются полосы деформационных и валентных колебаний иона аммония с максимумами при 1431 и 2836, 3060, 3226, 3373 см^{-1} . Соответственно наблюдаются небольшие сдвиги полос поглощения с ростом температуры вакуумирования. В области частот валентных колебаний связей в ионе аммония в интервале вакуумирования 20–300 °С наблюдаются полосы сложного контура. Высокая интенсивность и большая ширина этих полос свидетельствуют об участии иона аммония в водородных связях. Вместе с тем следует учесть, что в этой же области поглощается молекулярно сорбированная вода, поэтому чёткого разделения полос нет, особенно при низких температурах. Рассматриваемые полосы как деформационных, так и валентных колебаний, исчезают из спектра после вакуумирования при 400 °С.

В интервале температур 20–200 °С проявляются полосы, а при повышении температуры усиливаются интенсивности полос гидроксильных групп при 3495, 3570 и 3615 см^{-1} . Важно отметить, что оба образца имеют полосы с максимумами при 3651 см^{-1} , что указывает на идентичность природы кислотных центров в морденитах. Остальные гидроксильные группы термически не очень стабильны и удаляются при откачке образцов до 400 °С. Гидроксильная группа, отвечающая полосе при 3651 см^{-1} наиболее

термостабильная, её интенсивность уменьшается у разных образцов в температурном интервале 550–650 °С. Дегидроксилирование морденита Сибирского месторождения происходит при более низких температурах, чем морденита Ратеванского месторождения. Соотношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ в первом образце ниже, чем во втором и, как утверждают авторы работы [7], это соотношение играет важную роль при дегидроксилировании.

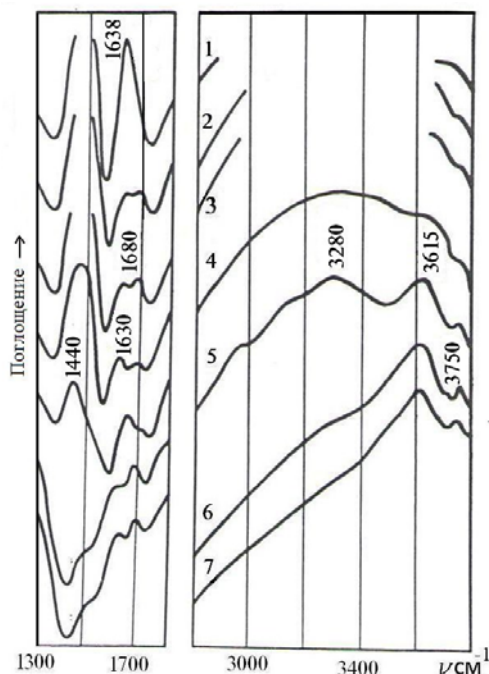


Рис. 7. ИК-спектры аммонийной формы морденита M_1 исходного (1) и после вакуумирования при температуре: 2-20, 3-130, 4-200, 5-300, 6-400, 7-500 °С.

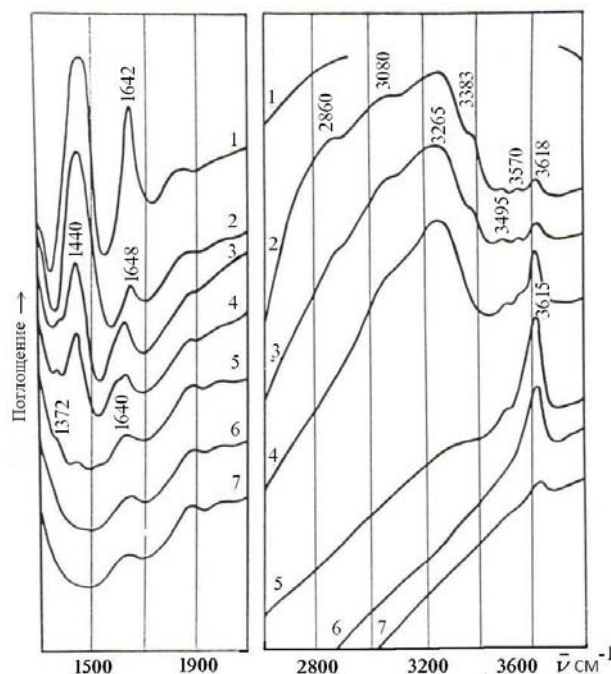


Рис. 8. ИК-спектры аммонийной формы морденита M_2 исходного (1) и после вакуумирования при температуре: 2-20, 3-130, 4-200, 5-300, 6-400, 7-500 °С.

Исследования показали, что мордениты после термической и химической обработки, характеризуются высокой термостабильностью и кислотоустойчивостью, а полученные водородные формы природных морденитов, отличаются высокой концентрацией активных центров и термостабильностью. Показано также, что из морденитов возможно образование новых нанопористых материалов, которые могут быть использованы в ряде технологических процессов.

Литература

1. Tsitsishvili G.V., Andronikashvili T.G., Kirov G.N., Filizova L.P. Natural Zeolites. – London: Ellis Horwood, 1992. – 295 p.
2. Схиртладзе Н.И. Осадочные цеолиты Грузии. – Тбилиси: ТГУ, 1991. – 143 с.
3. Цицишвили Г.В., Андрикошвили Т.Г. Природные цеолиты и возможность их использования в народном хозяйстве. Обзорная информация. – Тбилиси: ГКНТ СМ ГССР, 1978. – 65 с.
4. Колодезников К.Е. Цеолитоносные провинции востока Сибирской платформы. – Якутск: СО РАН, 2003. – 220 с.
5. Цицишвили Г.В., Чарквиани М.К., Цинцкаладзе Г.П. Влияние термообработки на ИК-спектры некоторых синтетических и природных цеолитов в области частот колебаний каркаса // ДАН СССР. – 1983. – Т. 273, № 6. – С. 1434-1439.

6. Шикунів Б.И., Лафер Л.И., Якерсон В.Н., Мишин И.В. Изучение декаатионирования и деалюминирования морденита методом ИК-спектроскопии // Изв. АН СССР, сер. хим. – 1972. – Т.1. – С. 207-208.
7. Шикунів Б.И., Мишин И.В., Пилюян Г.А., Клячко-Гурвич А.Л., Лафер Л.И., Якерсон В.Н., Рубинштейн А.М. Исследование аммонийной формы морденита методом дифференциально-термического анализа и ИК-спектроскопии // Изв. АН СССР, сер. хим. – 1973. – Т. 4. – С. 766-772.

ТЕРМІЧНЕ ТА ХІМІЧНЕ МОДИФІКУВАННЯ ПРИРОДНИХ МОРДЕНІТІВ ЯК МЕТОД ОТРИМАННЯ НОВИХ ЦЕОЛІТНИХ МАТЕРІАЛІВ

**Г.П. Цінцкаладзе, Л.Г. Епрікашвілі, Т.Н. Кордзахія,
П.М. Нанікашвілі, Т.В. Шарашенідзе**

*Тбіліський державний університет ім. Ів. Джавахішвілі
Інститут фізичної та органічної хімії ім. П.Г.Мелікішвілі
ул. Політківської 5а, Тбілісі, 0186, Грузія*

Методом ІЧ-спектроскопії вивчено термостабільність і кислотостійкість природних морденітів різних родовищ. Показано, що матеріали, отримані в результаті термічної і хімічної обробки морденіта, характеризуються високою термостабільністю і кислотостійкістю. Вивчення ІЧ-спектрів вихідних і водневих форм морденіта в області деформаційних і валентних коливань молекул води (1600-3700 см⁻¹) показало, що отримані водневі форми природних морденітів, характеризуються високою концентрацією активних центрів і термостабільністю. Таким чином, з морденіта можливе отримання нових нанопористих матеріалів, які можуть бути використані в ряді технологічних процесів.

THERMAL AND CHEMICAL MODIFICATION OF NATURAL MORDENITE AS THE METHOD OF OBTAINING OF THE NEW ZEOLITE MATERIALS

**G.P. Tsintskaladze, L.G. Eprikashvili, T.N. Kordzakhia,
P.M. Nanikashvili, T.V. Sharashenidze**

I. Javakhishvili Tbilisi State University; Petre Melikishvili Institute of Physical and Organic Chemistry, A. Politkovskaia 5A, Tbilisi, 0186, Georgia

By method of IR-spectroscopy, termo- and acid- resistences of natural mordenites of various deposits have been studied. It is shown, that the materials obtained as a result of thermal and chemical processing of mordenite are characterized by high termo- and acid- resistency. Studying of IR-spectra of the initial and hydrogen forms of mordenite in the range of deformation and valence fluctuations of water molecules (1600-3700 sm⁻¹) has been shown, that the obtained hydrogen forms of natural mordenite are characterized by high concentration of the active centers and termo-. Thus, new nanoporous materials, which can be used in a number of technological processes, are possible to be obtained from mordenite.