

ИССЛЕДОВАНИЕ КАТИОНЗАМЕЩЕННЫХ ПРИРОДНЫХ ЦЕОЛИТОВ НАХЧЫВАНА МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

Мамедова Г.А., Мамедова Н.А.

Нахчыванское Отделение Национальной Академии Наук Азербайджана Институт
Природных Ресурсов, г. Нахчыван, Азербайджан,
Национальная Академия Наук Азербайджана Институт Неорганической химии и
Катализа, г. Баку, Азербайджан, E-mail: gunelmamadova@mail.ru

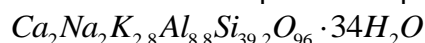
Способность цеолитов к обмену катионов является одним из их характерных свойств. Интерес к катионсодержащим цеолитам обусловлен их практически важными каталитическими свойствами в промышленных процессах, таких как дегидроциклизация легких алканов, каталитическое разложение окиси азота, селективное каталитическое восстановление окислов азота [1]. Ионным обменом на цеолитах удается выделять ионы, извлечение которых другим методом часто представляет большую сложность. Катионообменные формы цеолитов получают введением желаемых металлов в виде ионов в кристаллическую структуру цеолитов с помощью ионного обмена, а также пропиткой цеолита растворами солей желаемого металла [2, 5]. Изменяя катионный состав цеолитов можно существенно повлиять на их физико-химические свойства. В литературе информация о катионообменных формах морденита Нахчывана отсутствует. Термическая стабильность, специфические адсорбционные и каталитические свойства, которые можно изменять катионным обменом, делают морденит перспективным минералом для практического применения в качестве компонентов высокоэффективных гетерогенных катализаторов нефтепереработки и нефтехимии, а также адсорбентов в процессах сушки кислых газовых сред [3].

Элементный анализ был проведен на анализаторе Launch of Triton XL dition refrigeration – Oxford instrument. Процентное содержание оксидов и элементов в составе природного образца цеолита Нахчывана представлена в таблице 1.

Таблица 1 – Процентное содержание оксидов и элементов в составе природного образца Нахчывана

| Элемент | Вес. % | Атом. % | Количество оксидов % | Формула |
|---------|--------|---------|----------------------|--------------------------------|
| Na | 0,42 | 0,37 | 0,56 | Na ₂ O |
| Mg | 0,38 | 0,32 | 0,63 | MgO |
| Al | 4,49 | 3,38 | 8,48 | Al ₂ O ₃ |
| Si | 40,53 | 29,33 | 86,71 | SiO ₂ |
| K | 0,75 | 0,39 | 0,90 | K ₂ O |
| Ca | 1,14 | 0,58 | 1,59 | CaO |
| Fe | 0,87 | 0,32 | 1,12 | FeO |
| O | 51,42 | 65,32 | | |
| Итого | 100,00 | | | |

Установлена эмпирическая формула минерала Нахчывана:



Ионный обмен исходных катионов – натрия, калия и кальция проводили на катионнике, кобальта, цинка, магния и кадмия. Исходный образец и продукты реакции были исследованы ИК-спектральным методом анализа [4]. ИК-спектроскопические исследования проводились на ИК-спектрометре «Nicolet IS-10» в диапазоне частот 400–5000 см⁻¹. Образцы исследуемых цеолитов готовили таблетированием с KBr в воздушной среде в соотношении 1 мг цеолита/400 мг KBr с помощью ручного пресса «Spectroscopic Creativity Pike Technologies». Полученный порошок прессовался в таблетку диаметром 1 мм. Таблетку прижимали двумя рампами и помещали на место измерительной кюветы. Вторая кювета (сравнения) оставалась свободной, т.е. образцом сравнения служил воздух. Съёмка проводилась в автоматическом режиме.

Основываясь на данных [6, 7], можно заключить, что полосы поглощения в диапазоне частот 250–1400 см^{-1} соответствуют основным колебаниям алюмокремниевых тетраэдров каркасной структуры цеолитов.

Наблюдаемые полосы поглощения отнесены к двум типам колебаний:

1 – колебания, характеризующие первичные структурные единицы – TO_4 , где Т – катионы Si^{4+} , Al^{3+} ;

2 – колебания TO_4 -тетраэдров по внешним связям.

Второй тип колебаний зависит от характера сочленения тетраэдров во вторичные структурные единицы и особенностей полостей цеолитов.

Наиболее интенсивная полоса поглощения исходного образца наблюдается при 1058,13 см^{-1} и отвечает колебанию связи $\text{Si} - \text{O} - \text{Si}$.

Цеолиты имеют полосу поглощения в области 550–560 см^{-1} , относящуюся к колебаниям по внешним связям тетраэдров $[\text{SiO}_4]$ и $[\text{AlO}_4]$ каркаса, обусловленную присутствием сдвоенных четырех-, пяти- и шестичленных колец и определяющую структуру цеолита. Полоса поглощения 797,53 см^{-1} связана с валентными колебаниями связи $\text{Al} - \text{O}$, а 463,23 см^{-1} – с деформационными колебаниями $\text{Al} - \text{O}_4$.

С наличием цеолитной воды связаны полосы поглощения в диапазоне 3100–3700 см^{-1} , 1638,55 см^{-1} – полоса деформационных колебаний молекул воды. Увеличение интенсивности этих колебаний свидетельствует повышению содержания цеолита в породе. Полосы поглощения в интервале 2100 – 2500 см^{-1} объясняются присутствием карбонатов кальция и натрия. Отсутствие полосы поглощения 3720–3740 см^{-1} , соответствующей аморфной SiO_2 , также указывает на высокую кристалличность и фазовую чистоту всех образцов.

Следует иметь в виду, что точное значение частоты, где поглощает та или иная группа зависит от окружения данной группы и её физического состояния.

После катионного обмена картина ИК-спектров несколько изменилась, а именно первый тип колебаний, характеризующий первичные структурные единицы (тетраэдры Al и Si) исходного образца природного цеолита Нахчывана, относится к полосам в областях 950–1250 см^{-1} и 400–500 см^{-1} . Сильная полоса поглощения 950–1250 см^{-1} обусловлена валентными колебаниями внутри тетраэдров (1058,13 и 1067,58 см^{-1}). Колебания в области 450–650 см^{-1} характерны для связей между Al - O - Si. Это определяет топологию вторичных структурных единиц и структуру цеолита. Известно, что валентные колебания Si-O и Al-O в тетраэдрах отвечают полосам поглощения в области 650–820 см^{-1} . Положение этих полос зависит от отношения Si/Al в каркасе цеолита. Смещение полос в область низких частот происходит при увеличении содержания тетраэдрически координированных катионов алюминия. В ИК-спектрах полученных катионзамещенных образцов четко выражены полосы 760,15, 817,02, 705,12, 810,05 см^{-1} и т.д., которые относятся к валентным колебаниям тетраэдров. Полосы поглощения при 1638,55 см^{-1} относятся к деформационным колебаниям молекул воды. При модификации исходного образца катионами данная полоса смещается в область более высоких частот на 20 см^{-1} (1650,15 см^{-1}) или же 150–200 см^{-1} (1802,01 см^{-1}) и, в общем, не зависит от концентрации введенного катиона. Для образцов, модифицированных вышеуказанными катионами полосы и см^{-1} 3007,03, 3342,17, 3453,68, 3567,98, 3612,59, 3642,88, 3803,13 см^{-1} и т.д. обусловлены наличием водородосвязанного состояния гидроксильных групп $\text{K}(\text{OH})_2$, где К-катионы никеля, кобальта, цинка, магния и кадмия. Полоса поглощения 3734,15 см^{-1} соответствует аморфной SiO_2 , то есть после катионообработки в образце образуется аморфный диоксид кремния. При увеличении концентрации катионов полоса смещается в область более низких частот, что можно объяснить ослаблением гидроксильных связей. Полоса поглощения при 2361,09 см^{-1} , характерная для исходного не модифицированного цеолита, объясняется наличием остатков структурообразующей органической добавки. Для катионозамещенных цеолитов данная полоса отсутствует. Это объясняется прокаливанием (при 300–400 $^{\circ}\text{C}$) исходных образцов перед введением катиона.

Согласно экспериментам ионный обмен исходных катионов на катионы никеля, кобальта, цинка, магния и кадмия в некоторых случаях оказывает влияние на термическую стабильность цеолита Нахчывана, а в некоторых – нет. Как известно

нашими исследованиями структура цеолита Нахчывана стабильна до 960⁰С. Ионный обмен на катионы, например кобальта, не оказывает влияние на термическую устойчивость, то есть природный образец после ионного обмена также стабилен до 960⁰С. Но в случае катионов никеля ионный обмен влияет на термическую стабильность цеолитов. Термическая устойчивость никельзамещенного образца возрастает до 1000⁰С. Но нами установлено, что ионный обмен исходных катионов на катионы кобальта повлиял на объем пор природного образца, что может оказать серьезное влияние на его адсорбционные и каталитические свойства.

Список литературы:

1. Коваль Л.М. Коробицина Л.Л., Восмериков А.В. Синтез, физико-химические и каталитические свойства высококремнеземных цеолитов. Томск: ТГУ, 2001. -50 с.
2. Колесникова Л.Г., Конфедератов В.А. Исследование ионообменных свойств природных цеолитов Амурской области // Проблемы экологии Верхнего Приамурья. Изд–во БГПУ. -2002. -Вып. 6. - С. 13-31.
3. Жантуаров С.Р., Умирзаков А.Г. Определение сорбционных характеристик природных цеолитов различных месторождений по извлечению ионов железа из водных сред // Перспективы развития фундаментальных наук: тезисы докладов X международной конференции студентов и молодых ученых. Томск, 23-26 апреля 2013 - С. 312-314.
4. Datka J., Gil B., Kubacka A. Acid properties of NaH-mordenites: Infrared spectroscopic studies of ammonia sorption // Zeolite. -1995. -V. 15. - p. 501-506
5. Erdem E., Karapinar N., Donat R. The removal of heavy metal cations by natural zeolites // J. Colloid Interf. Sci.. – 2004. - v. 280, № 2. - p. 309-314.
6. Дампилова Б.В. Сорбция ионов лантана природными цеолитами. Авт. к.х.н., Иркутск, 2012. - 21 с.
7. Кулиева Т.З., Чырагов М.И., Ахундов Ч.Г. Рентгенографическое и спектральное исследование природного цеолита // Новости БУ. – 2014. -,№ 2. -С. 147-152.