

## Синтез цеолитов для газоочистительных фильтров

Лариса Йованович

**Abstract:** Air pollution causes the most part of global environmental problems. For environmental problems solution in the area of air protection needs adsorberfilters installed to protect from air contamination. Often, the materials of adsorberfilters made of zeolites. The purpose of this study was to investigate the morphology of zeolite - mordenite synthesized at different experimental conditions. Hydrothermal crystallization of mordenite was carried out within a temperature range of 433-483 K during 5-48 h. The experiments showed that the formation and morphology of mordenite are influenced by the chemical composition of the initial mixture, the temperature, and the reaction time.

**Key words:** Zeolites, Mordenite, Air Protection, Filter.

### ВВЕДЕНИЕ

Загрязнение воздуха представляет огромную проблему не только для здоровья населения. Большинство глобальных экологических проблем связаны с загрязнением воздуха. Перенос воздушными массами таких загрязнителей, как фреоны вызывает уменьшение озонового слоя, окислы серы и азота образуют аэрозоли и кислые дожди в атмосфере, а увеличение количества двуокиси углерода при сжигании топлива приводит к глобальному потеплению и катастрофальным изменениям климата.

По этим причинам контроль загрязнения воздуха является одной из самых важных проблем, от решения которой зависит будущее человечества.

Уменьшение загрязнения воздуха можно предотвратить, заменив конвенциональные виды топлива на альтернативные источники, такие как солнечные батареи, ветрогенераторы, термальные воды и др.

Не менее важны фильтры на фабричных сооружениях.

В статье рассматриваются условия кристаллизации цеолитов, которые часто применяются в адсорбционных фильтрах.

Из более ста искусственных цеолитов практическое применение имеют три:

A -  $\text{Na}[\text{AlSiO}_4] \cdot (2+3)\text{H}_2\text{O}$ , X -  $\text{Na}[\text{AlSi}_{1-1.5}\text{O}_{4-5}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  и Y -  $\text{Na}[\text{AlSi}_{1.5-3}\text{O}_{5-8}] \cdot (3+4)\text{H}_2\text{O}$ .

Цеолит А не имеет природных аналогов, цеолиты X и Y близки фожазиту. Цеолиты А, X и Y синтезируют нагреванием до 100°C либо гелей, образующихся при смешении растворов алюмината натрия и жидкого стекла или золя кремниевой кислоты, либо смеси растворов едкого натра с прокалённым каолином [5]. Полученные кристаллы (размером несколько мкм) подвергают грануляции.

Природные и искусственные цеолиты проявляют ионообменные, а после удаления из их полостей молекул воды (при нагревании) адсорбционные свойства. Ограниченные размеры входов в полости и каналы (3-10 Å) придают цеолитам свойства молекулярных сит и селективных ионообменников.

Морденит занимает важное место между цеолитами, которые используются в адсорбции и катализе, из-за своей постоянности к кислотам и термоустойчивости. Синтетический морденит принадлежит к высокосиликатным цеолитам (модуль  $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$  составляет 9-20). Как катализатор, морденит используется прежде всего в водородном виде, где благодаря присутствию центров Бренстеда, становится очень активным в реакциях углеродо-ионного типа. Морденит используется как катализатор в процессах изомеризации смеси ксилола и этил-бензола, изомеризации парафиновых углеводородов и др.

Систематическое изучение кристаллизации морденита начал Р. М. Баррер в 1948 году [1]. Результаты исследования условий кристаллизации морденита изложены в работе [2].

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Образцы морденита получены кристаллизацией алкального алюмосиликатного гидрогеля, в автоклавах из нержавеющей стали, на температурах 433, 453 и 483 К при равновесном давлении водяного пара. Время кристаллизации составляло 5-48 часов. Четырехкомпонентная кристаллизационная смесь а ( $\text{Na}_2\text{O}$ ) ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) б ( $\text{SiO}_2$ ) с ( $\text{H}_2\text{O}$ ) подготавливалась стандартным способом. После кристаллизации образцы фильтровались и промывались теплой водой до  $\text{pH} = 7$ , а затем сушились на 393 К до постоянного веса. Химическими анализами определялось содержание  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{SiO}_2$ . Степень кристаллизации морденита (SK) определялась с помощью X рентгеновского дифрактометра Philips-APD 1710. Использовалось  $\text{Cu K}\alpha$  излучение и автоматический расходящийся пучок.

Морфология кристаллов морденита исследована методом сканирующей электронной микроскопии с помощью электронного микроскопа ISM – Т 2000. Для более эффективного изучения морфологии и реальной структуры кристаллов морденита применялся метод напаривания слоя Au и Au/Pd толщины 100-200 нм, при ротации образца в евапорате.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Морденит при кристаллизации дает следующие виды кристаллов: призмы, пинакоиды, бипирамиды, и их сочетания. Очень характерны также агрегаты кристаллов: сноповидные, игольчатые, розетные, а также другие типы сферолитной кристаллизации. Температура 483 К, время кристаллизации > 15 часов и отношение  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  между 0.11 и 0.25 представляют самые благоприятные условия для кристаллизации хорошо сформированных призматических и пинакоидальных монокристаллов морденита (рис. 1,2). При более коротких периодах кристаллизации и больших скоростях роста кристаллов отмечается дендритная кристаллизация - трубчатые кристаллы удлиненного вида.

Уменьшение отношения  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  в начальной смеси ниже 0.1 приводит к формированию игольчатых кристаллов (рис. 3).

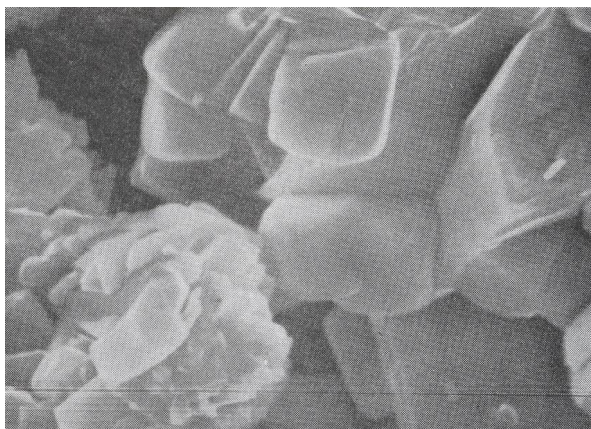


Рис. 1: Массивные призматические сростки морденита  
 $T = 483 \text{ K}$ ,  $t = 17 \text{ час}$  (увеличение 30.000 x)

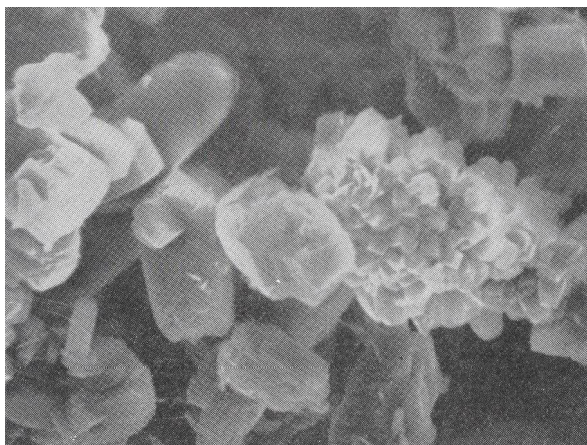


Рис. 2: Призматические и пинакоидальные формы кристаллов морденита  
 $T = 483 \text{ K}$ ,  $t = 15 \text{ час}$  (увеличение 20.000 x)

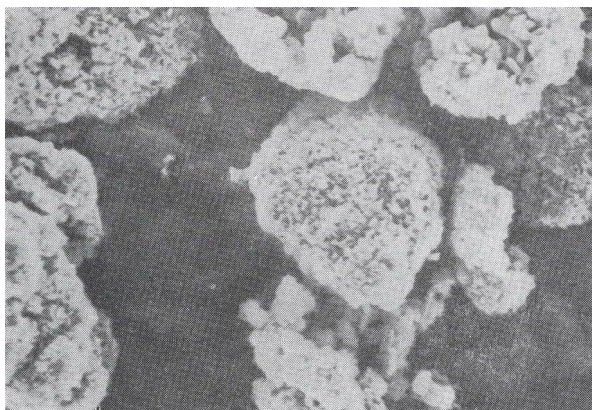


Рис. 3: Детали структуры сферулитных агрегатов кристаллов морденита (увеличение 20.000 x)

Оптимальные условия кристаллизации и соотношения компонентов для формирования хорошо развитых кристаллов морденита представлены в таблице 1.

Для смесей с постоянным отношением  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$  и заданной температурой и временем кристаллизации, увеличение отношения  $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$  свыше 0.3 приводит к кристаллизации анальцима вместо морденита, как показано на рис. 4.

Компьютерная обработка данных рентгено-спектрофотометрии показала, что анальцим кристаллизуется тесерально. Параметр основной решетки  $a_0 = 13.68 - 13.81 \text{ \AA}$ , что хорошо сочетается с данными Пехара [3].

В отличие от анальцима, морденит относится к ромбической координации с параметрами основной решетки  $a = 18.14 \text{ \AA}$ ,  $b = 20.50 \text{ \AA}$ , и  $c = 7.52 \text{ \AA}$ .

Для образцов, у которых время кристаллизации было меньше 15 часов, а температура кристаллизации ниже 483 К, как например для образца Z-133 ( $T = 453 \text{ K}$ ,  $t = 11 \text{ час}$ ), характерны сферолитные агрегаты. На фоне сферолитов замечается начало кристаллизации монокристаллов бипирамидального и пинакоидального видов.

Таблица 1: Оптимальные условия кристаллизации морденитов

№	Начальное соотношение $\text{Na}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2:\text{H}_2\text{O}$	Температура кристаллизации (К)	Время кристаллизации (час.)	$\rho$ ( % )	Морфология кристаллов
1	2.2:1:20:176	483	18	100	Пинакоидальные формы
2	3.24:1:18:259	483	17	100	Массивные призматические сростки
3	4.29:1:22:502	483	18	100	Пинакоиды и призмы
4	4.32:1:24:736	483	15	100	Призмы
5	5.04:1:28:403	483	20	100	Пинакоидальные и призматические формы
6	5.36:1:22:674	483	15	100	Пинакоиды, призмы и поликристаллы с интенсивным слоистым ростом

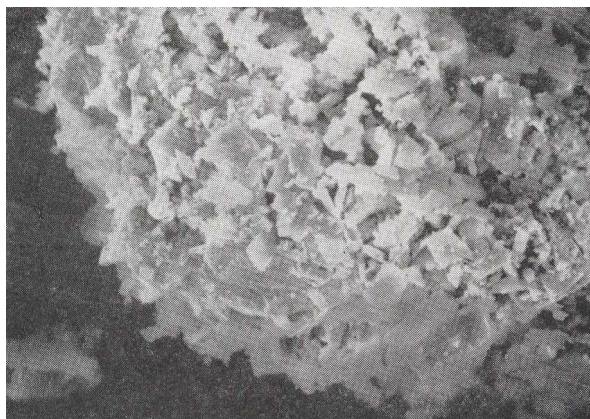


Рис. 4: Агрегаты кристаллов анальцима (увеличение 5.000 x)

### **ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

Направленный синтез цеолитов заданной структуры и состава, основанный на результатах термодинамических, кинетических и химических исследований, дал возможность определить оптимальные условия кристаллизации морденита и получать кристаллы для использования в адсорбционных фильтрах.

### **ЛИТЕРАТУРА**

- [1] Barrer, R.M. Synthesis and reactions of mordenite. J. Chem. Soc. 1948.
- [2] Jovanović, L., Z. Hurem. The effect of crystallization conditions on mordenite crystals morphology. Bull. Natural History Museum, Belgrade, A 44-45, 1989-1990.
- [3] Pechar, F. Hydrothermal analcime synthesis at 10 МРА. Cryst. Res. Technol. 24, 1989.
- [4] Рабо, Д. Химия цеолитов и катализ на цеолитах, Мир, Москва 1980.
- [5] Vukićević, J., Z. Filipović-Rojka, L. Jovanović, B. Adnađević. Isotherm crystallization of zeolites of NaX type. Гласник на хемичарите и технолозите на Македонија 8, 1990.

### **О АВТОРЕ**

Проф. др Лариса Йованович, Университет "ЕДУКОНС", Факультет охраны окружающей среды, Нови Сад, Сербия, E-mail: larisa.jovanovic@educons.edu.rs.

**Доклад рецензирован.**