

УДК 549.674.3:546.714-31

<https://doi.org/10.35546/kntu2078-4481.2020.3.3>

О. І. ІВАНЕНКО

Національний технічний університет України  
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»  
ORCID: 0000-0001-6838-5400

Д. А. КРИСЕНКО

Інститут колоїдної хімії та хімії води імені А. В. Думанського

Т. В. КРИСЕНКО

Національний технічний університет України  
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»  
ORCID: 0000-0002-9903-6884

В. Ю. ТОБІЛКО

Національний технічний університет України  
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»  
ORCID: 0000-0002-1800-948X

## ВИКОРИСТАННЯ ПРИРОДНОГО ЦЕОЛІТУ СОКИРНИЦЬКОГО РОДОВИЩА ДЛЯ ОТРИМАННЯ ОКСИДНО-МАРГАНЦЕВОГО КАТАЛІЗАТОРА ОКИСЛЕННЯ МОНООКСИДУ ВУГЛЕЦЮ

*В роботі наведено всебічне обґрунтування використання кліноптилоліту Сокирницького родовища в якості цілком прийняттого, доступного і дешевого складового компонента каталізаторів до окислення монооксида вуглецю.*

*За простою методикою одержано прототип промислового каталізатора на основі товарного кліноптилоліту Сокирницького родовища модифікованого діоксидом марганцю і визначено його кількісний фазовий склад.*

*Визначено мольне співвідношення Si/Al цеоліту, що використовувався для модифікації, яке складає 4,4 та класифікує його як низькокремнієвий кліноптилоліт. За результатами мікрорентгеноспектрального аналізу шліфа зразка модифікованого  $MnO_2$  цеоліту доведена присутність марганцю в об'ємі фази кліноптилолітової породи після модифікації.*

*За результатами рентгенофазової ідентифікації зразків немодифікованого і модифікованого  $MnO_2$  цеоліту встановлено, що головним породоутворюючим мінералом дослідних зразків є кліноптилоліт, вміст якого складає ~ 94 %, та найбільшою домішкою в цеолітовій породі є кварц, кількість якого становить ~ 5 %. На дифрактограмі для термообробленого модифікованого зразка відзначено появу відбитку, характерного для рамсделліта  $\gamma$ - $MnO_2$ .*

*За результатами рентгенофазового аналізу збагаченого порошку з поверхні модифікованого кліноптилоліту встановлено, що найбільшу частку активної складової каталізатора становить рамсделліт ( $\gamma$ - $MnO_2$ ). Відмічено суттєвий вплив кліноптилоліту на фазовий склад утвореного діоксиду марганцю.*

*Рекомендовано впровадження отриманого каталізатора в технологіях нейтралізації монооксида вуглецю димових газів печей для випалювання електродів шляхом розміщення його у вогневих каналах камер в прямокутних контейнерах.*

*Ключові слова: цеоліт, монооксид вуглецю, каталізатор, окислення, діоксид марганцю, кліноптилоліт, рамсделліт*

Е. І. ІВАНЕНКО

Національний технічний університет України  
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»  
ORCID: 0000-0001-6838-5400

Д. А. КРИСЕНКО

Інститут колоїдної хімії та хімії води ім. А.В.Думанського

Т. В. КРИСЕНКО

Національний технічний університет України  
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»  
ORCID: 0000-0002-9903-6884

В. Ю. ТОБІЛКО

Національний технічний університет України  
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»  
ORCID: 0000-0002-1800-948X

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПРИРОДНОГО ЦЕОЛИТА СОКИРНИЦКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ОКСИДНО-МАРГАНЦЕВОГО КАТАЛИЗАТОРА ОКИСЛЕНИЯ МОНООКСИДА УГЛЕРОДА

*В работе приведено всестороннее обоснование использования клиноптилолита Сокирницкого месторождения в качестве вполне приемлемого, доступного и дешевого составного компонента катализаторов к окислению монооксида углерода. По простой методике получено прототип промышленного катализатора на основе товарного клиноптилолиту Сокирницкого месторождения, модифицированного диоксидом марганца и определен его количественный фазовый состав.*

*Определено мольное отношение Si/Al для цеолита, использованного в модификации, равное 4,74, что классифицирует его как низкремниевый клиноптилолит. Результатами микрорентгеноспектрального анализа шлифа образца модифицированного  $MnO_2$  цеолита доказано присутствие марганца в объеме фазы клиноптилолитовой породы после модификации.*

*По результатам рентгенофазовой идентификации образцов немодифицированного и модифицированного  $MnO_2$  цеолита установлено, что главным породообразующим минералом опытных образцов является клиноптилолит, содержание которого составляет ~ 94 %, и наибольшей примесью в цеолитовой породе является кварц, количество которого составляет ~ 5 %. На дифрактограмме термообработанного модифицированного образца отмечено появление отражения, характерного для рамсделлита  $\gamma$ - $MnO_2$ .*

*По результатам рентгенофазового анализа образца порошка поверхности  $MnO_2$ -катализатора установлено, что наибольшую долю активной составляющей катализатора составляет рамсделлит ( $\gamma$ - $MnO_2$ ). Отмечено существенное влияние клиноптилолита на фазовый состав образованного диоксида марганца.*

*Рекомендуется внедрение полученного катализатора в технологиях нейтрализации монооксида углерода дымовых газов печей для обжига электродов путем размещения его в огневых каналах камер в прямоугольных контейнерах.*

*Ключевые слова: цеолит, монооксид углерода, катализатор, окисление, диоксид марганца, клиноптилолит, рамсделлит*

**O. I. IVANENKO**

National Technical University of Ukraine  
«Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute»  
ORCID: 0000-0001-6838-5400

**D. A. KRYSENKO**

A. V. Dumansky Institute of Colloid and Water Chemistry

**T. V. KRYSENKO**

National Technical University of Ukraine  
«Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute»  
ORCID: 0000-0002-9903-6884

**V. Yu. TOBILKO**

National Technical University of Ukraine  
«Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute»  
ORCID: 0000-0002-1800-948X

## USE OF NATURAL ZEOLITE OF SOKYRNYTSA DEPOSIT FOR OBTAINING OXIDE-MANGANESE CATALYST FOR CARBON MONOXIDE OXIDATION

*The paper presents a comprehensive substantiation of the use of clinoptilolite from the Sokirnytskoe deposit as a completely acceptable, affordable and cheap component of catalysts for the oxidation of carbon monoxide. Using a simple technique, a prototype of an industrial catalyst based on commercial clinoptilolite of the Sokirnytsky deposit modified with manganese dioxide was obtained and its quantitative phase composition was determined.*

*The molar ratio Si/Al for the zeolite used in the modification was found to be 4.74, which classifies it as low-silicon clinoptilolite. The results of X-ray microscopic analysis of a thin section of a sample of a modified  $MnO_2$  zeolite proved the presence of manganese in the volume of the clinoptilolite rock phase after modification.*

*Based on the results of X-ray phase identification of samples of unmodified and modified  $MnO_2$  zeolite, it was established that the main rock-forming mineral of the test samples is clinoptilolite, the content of which is ~ 94%, and the largest impurity in the zeolite rock is quartz, the amount of which is ~ 5%. The diffraction*

pattern of the heat-treated modified sample shows the appearance of a reflection characteristic of  $\gamma$ - $MnO_2$  ramsdellite.

According to the results of X-ray phase analysis of a powder sample of the  $MnO_2$  catalyst surface, it was found that the largest fraction of the active component of the catalyst is ramsdellite ( $\gamma$ - $MnO_2$ ). A significant effect of clinoptilolite on the phase composition of the manganese dioxide formed is noted.

It is recommended to introduce the obtained catalyst in technologies for neutralizing carbon monoxide of flue gases in furnaces for baking electrodes by placing it in the firing channels of chambers in rectangular containers.

*Key words:* zeolite, carbon monoxide, catalyst, oxidation, manganese dioxide, clinoptilolite, ramsdellite

### Постановка проблеми

Доступність багатого цеолітом породи з низькими видобувними затратами і відсутність конкуруючих мінералів та гірських порід зі співставною ціною є головними причинами широкомасштабного використання природного цеоліту в різних сферах діяльності людини. Станом на 2018 рік щорічний обсяг видобутку природного цеоліту в світі складає понад 3,5 млн тон. Китай є найбільшим виробником цеолітів (66,7 %), за ним слідує Південна Корея (7 %), Японія (5 %), Йорданія (4,7 %), Туреччина (3,3 %), Росія (2,8 %), США (2,0 %) та інші країни (8,5 %). За прогнозом аналітиків, в найближчі роки світовий ринок виробництва природного цеоліту буде рости не менш ніж 10-15 % на рік. Очікується, що найбільші темпи зростання продемонструють Азіатсько-Тихоокеанський і Близькосхідний регіони [1]. Значна кількість інформації, що була опублікована в різних вітчизняних і закордонних виданнях за останні 50 років, показує, що цеоліти ефективно використовуються в різних галузях промисловості, аграрному секторі, тваринництві і рибному господарстві, меліорації, фармакопеї, будівництві, природоохоронних заходах тощо.

На території України знаходиться ряд великих цеолітових родовищ, серед яких, мабуть, найвідомішим є, розвідане ще в 70-х роках минулого сторіччя, Сокирицьке родовище в Закарпатській області, сумарні прогнозні запаси якого складають 125,6 млн т, з яких 39,5 млн т становлять цеоліти високої якості [2]. Завдяки потужним покладам та можливості видобування відкритим способом, а також зручному транспортному розташуванню, це родовище має великі перспективи розробки.

Природний цеоліт Сокирицького родовища завдяки своїм унікальним каталітичним, сорбційним та іонообмінним властивостям, обумовлених особливостями кристалічної структури мінералу, з часом тільки розширює сферу свого застосування і є цілком придатною та відносно дешевою сировиною для використання в каталізі. Вже досить давно відомі композиції цеолітів з вільно вбудованими в пори оксидами різних металів, що мають цінні структурно-адсорбційні та фізико-хімічні властивості [3]. Порівняно з матеріалами-аналогами, вони вигідно відрізняються більшою термостабільністю, кислотостійкістю і підвищеним об'ємом сорбційного простору [4].

Як було зазначено в роботі [5], частка токсичного монооксиду вуглецю у викидах одного з багатьох екологічно небезпечних промислових підприємств м. Запоріжжя – ПрАТ «Український графіт», складає 42 % від загального обсягу викидів. Для недопущення появи монооксиду вуглецю в димових газах випалюваних печей при виробництві електродів на даному підприємстві доцільно впроваджувати дієві технології з використанням каталітичних методів знешкодження CO шляхом нанесення на пересипку електродів діоксиду марганцю [6]. Значним недоліком запропонованого заходу є збільшення втрат вуглецевого матеріалу в 1,6–2,0 рази через прискорення процесів окислення пересипки до  $CO_2$ . Але небажане додаткове окислення вуглецю можна суттєво зменшити за рахунок нанесення діоксиду марганцю на інертний матеріал, в ролі якого успішно може бути використано природний цеоліт, що має, порівняно з іншими носіями, такі переваги як дешевизна, доступність, високі експлуатаційні характеристики та наявність в достатній кількості в Україні.

### Аналіз останніх досліджень і публікацій

За еколого-експертною оцінкою [7] вміст кліноптилоліту в окремих зразках природного цеоліту Сокирицького родовища може сягати 96%. Відомо, що кліноптилоліт – один з найбільш поширених на Землі висококремнієвих цеолітів, вперше був описаний в 1890 році [8] і виділений в подальшому Ф. Мамптоном в окремий мінеральний вид [9]. Системні дослідження дозволили встановити рентгеновську ідентичність його кристалічного каркасу з каркасом гейландиту. Кліноптилоліт і гейландит є ізоструктурними мінералами моноклінної симетрії  $C/2m$ . В кристалах кліноптилоліту (гейландиту) алюмокремнекисневі тетраедри групуються в 4- та 5-членні вторинні структурні елементи, які, в свою чергу, утворюють систему великих каналів (рис. 1) [10].

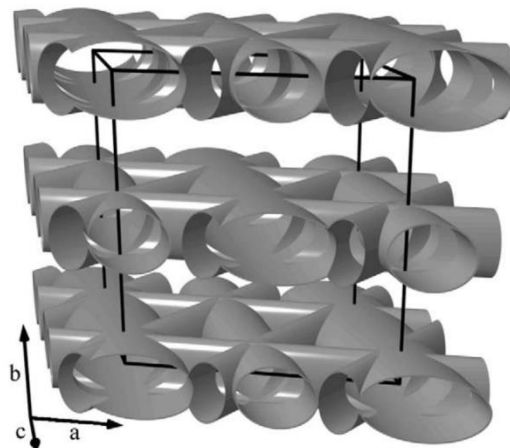


Рис. 1. Модель двовимірної системи каналів кліноптилоліту (гейландиту) [10]

Ізоморфне заміщення в кремнійкисневих тетраедрах чотирьохзарядного  $\text{Si}^{4+}$  на трьохзарядний  $\text{Al}^{3+}$  викликає появу в каналах надлишкового негативного заряду, який компенсується рухливими і здатними до еквівалентного обміну катіонами лужних та лужноземельних металів. Довгий час теорія тотожності структур обох цеолітів не знаходила всезагальної підтримки, бо суперечила значним відмінностям сорбційних, іонообмінних та термохімічних властивостей цих мінералів [11]. Але величезна кількість прецизійних досліджень кристалічних структур кліноптилоліту і гейландиту [8,10,12] довела, що ці мінерали мають однакову топологію каркасу і дещо відрізняються за хімічним складом, а саме у кліноптилоліту мольне співвідношення  $\text{Si}/\text{Al} \geq 4$  (~ 82% тетраедрів, містять атоми Si), тоді як для гейландиту кремній-алюмінієвий модуль  $\text{Si}/\text{Al} < 4$  (~ 76% Si-вмісних тетраедрів). Також природній іонообмінний комплекс кліноптилоліту включає в різних пропорціях як катіони лужних так і лужноземельних металів, в той час як гейландит є переважно кальцієвим цеолітом. Завдяки підвищеному співвідношенню  $\text{Si}/\text{Al}$  кристалічний каркас кліноптилоліту є більш термостійким (на повітрі до  $700^\circ\text{C}$ ), а також стійкіший до дії агресивних речовин і іонізуючих випромінювань [13].

Внутрішньокристалічний простір гейландиту/кліноптилоліту характеризується наявністю двовимірної системи відкритих каналів, утворених 8- та 10-членними тетраедричними кільцями, розташованими в трьох напрямках: 10-членний канал **A** та 8-членний канал **B**, розташовані в площині  $ac$  (рис.1) та орієнтовані паралельно осі  $c$ , мають розміри апертури  $0,705 \times 0,425$  нм та  $0,46 \times 0,395$  нм, відповідно. Два 8-членні канали **C** розташовані також в площині  $ac$ , але один проходить вздовж осі  $a$ , другий під кутом  $50^\circ$  до цієї осі та мають відповідні ефективні перетини  $0,54 \times 0,39$  нм і  $0,52 \times 0,39$  нм [14]. В каналах кліноптилоліту визначено більше п'яти потенційних місць локалізації некаркасних катіонів, зайнятість яких залежить від типу катіону, одночасного співвідношення кількості різних сортів катіонів в обмінному комплексі та природи походження самого цеоліту.

Молекули води є невід'ємною частиною структури цеолітів кліноптилоліт-гейландитового ряду. Вони координуються в каналах мінералу як з обмінними катіонами, так і атомами кисню цеолітного каркасу і також виконують роль своєрідних стабілізаторів форми 10- та 8-членних кілець.

Кліноптилоліт як типовий представник цеолітів проявляє молекулярно-ситову дію до різних газоподібних і рідких речовин [13]. Цей мінерал відзначається високими значеннями швидкості поглинання сторонніх речовин та адсорбційної здатності і поступається корисними характеристиками у відповідному класі сорбентів лише синтетичним цеолітам. Основна частина адсорбційної ємності кліноптилоліту припадає на внутрішньокристалічний об'єм, і лише невеликий відсоток на зовнішню поверхню кристалів цеоліту [15]. Ізотерми адсорбції на цеолітах не мають гістерезису, характерного для аморфних мікропористих адсорбентів. Так що в силу оберненості процесів криві адсорбції та десорбції співпадають між собою [15-17].

На відміну від гейландиту, кліноптилоліт в природі майже завжди утворюється у вигляді дрібних мікронних кристалів, що знаходяться в тонкому щільному зростанні зі сторонніми мінералами породи. Через це, навіть у лабораторних умовах, використовуючи сучасні методи розділення, майже неможливо отримати зразок з вмістом кліноптилоліту 100 %. На практиці мономінеральними вважаються зразки, що містять 95–98 % кліноптилоліту, які можуть виступати як еталонні. Однак для вирішення більшості задач, у тому числі пов'язаних з дослідженнями каталітичних властивостей, якщо домішкові компоненти породи негативно не впливають на цільовий процес, то можна використовувати кліноптилолітові туфи і з значно меншим вмістом цеоліту. За результатами визначення співвідношення  $\text{Si}/\text{Al}$  для цілої низки зразків цеоліту Сокирницького родовища середній модуль  $\text{Si}/\text{Al}$  знаходиться в межах 3,85–4,13, що відносить їх до проміжних гейландитів [18], або низькокремнієвих кліноптилолітів.

До вище сказаного слід додати і те, що модифікований оксидами перехідних металів, зокрема  $MnO_2$ , цеоліт Сокирницького родовища є визнаним ефективним фільтруючим сорбційно-каталітичним завантаженням апаратів в динамічних процесах знезалізнення і деманганції питної води [19, 20]. Можливість застосування  $MnO_2$  в якості каталізатора для окислення  $CO$  досліджувалася в роботах [21, 22].

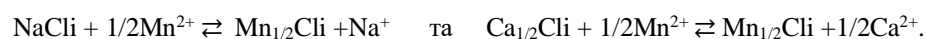
#### Формулювання мети дослідження

Метою роботи є вивчення структури та морфологічних властивостей модифікованого  $MnO_2$  кліноптилоліту Сокирницького родовища, отриманого шляхом фіксації двовалентного іона марганцю в фазі цеоліту з подальшим його окисленням перманганат-іоном, для цільового використання в якості промислового оксидно-марганцевого каталізатора в процесах каталітичного окислення  $CO$ .

#### Викладення основного матеріалу дослідження

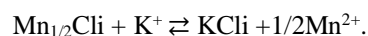
Для одержання модифікованого  $MnO_2$  кліноптилоліту використовували цеолітову породу Сокирницького родовища з фракцією 3-5-8 мм і хімічним складом, заявленим підприємством виробником (мас. %):  $SiO_2 - 71,5$ ;  $Al_2O_3 - 13,1$ ;  $Fe_2O_3 - 0,9$ ;  $TiO_2 - 0,5$ ;  $CaO - 3,44$ ;  $MgO - 0,68$ ;  $K_2O+Na_2O - 3,03$ .

Отримання оксидно-марганцевого каталізатора на основі цеоліту відбувалося за наступною методикою. Спочатку наважку природного цеоліту масою 150 г на 1 год приводили в контакт зі 150  $cm^3$  0,475М розчину  $MnCl_2$ . На цьому етапі модифікування частина катіонів  $Mn^{2+}$  проникає в канали кліноптилоліту і заміщує обмінні катіони цеоліту (переважно  $Na^+$  і  $Ca^{2+}$ ) за реакціями:

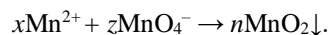


Інша частина  $Mn^{2+}$  у вигляді хлоридного водного розчину просто заповнює макро- та мезопори міжкристалічного простору мінералу і також побічно заміщує зовнішньповерхневі обмінні катіони за вказаними вище реакціями.

Потім розчин  $MnCl_2$  декантували і цеоліт протягом 24 годин обробляли 0,316М розчином  $KMnO_4$ . При цьому в одержаній реакційній системі відбуваються складні хімічні перетворення. Катіони  $K^+$ , до яких селективний кліноптилоліт, з перманганатного розчину переходять в канали цеоліту, одночасно витісняючи іони  $Mn^{2+}$  в водну фазу за іонообмінною реакцією:

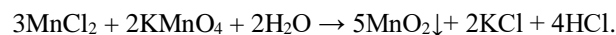


На межі гирл цеолітних каналів і водного розчину відбувається реакція окислення витісненого двохзарядного іону марганцю перманганат-аніоном до утворення нерозчинного діоксиду марганцю, що спрощено можна показати як:



Тут слід зазначити, що процес іонного обміну всіх катіонів марганцю на калій в каналах кліноптилоліту відбувається не миттєво, і відповідно доставка  $Mn^{2+}$  в зону окислення дуже розтягнута в часі. Це, з одного боку, сприяє формуванню міцного кристалічного осаду  $MnO_2$ . З іншого боку, нестача відновника створює умови для утворення нестехіометричних марганецьоксидних сполук, що мають підвищену хемосорбційну здатність взаємодіяти з зовнішньповерхневими атомами цеоліту. Поява таких сполук особливо важлива для створення на зовнішній поверхні кліноптилоліту первинних високоадгезивних центрів росту кристалів  $MnO_2$ .

В макро- та мезопорах відновлення двозарядного катіону марганцю відбувається як і в звичайних водних розчинах за реакцією:



При цьому  $MnO_2$  в залежності від габітусу утворених ним агломерацій і форми пор цеоліту може або міцно утримуватися в міжкристалічному просторі цеоліту, або залишати його при незначних механічних впливах.

Після модифікування зразок цеоліту відмивався від слабозакріплених на поверхні продуктів модифікації дистильованою водою та витримувався в нормальних умовах до повітряносухого стану. Частину одержаного сухого препарату поміщали в муфельну піч і витримували при 450 °C протягом 2-х годин, для вивчення впливу помірно підвищених температур на структурні характеристики носія каталізатору.

Для визначення вмісту основних елементів та деяких структурних особливостей, модифікованого  $MnO_2$  цеоліту був проведений мікрорентгеноспектральний аналіз шліфа зразка без термообробки на растровому електронному мікроскопі РЕМ-1061 (SELMІ, Україна) з дотриманням

умови наявності і використання відповідних еталонів порівняння в оправці з досліджуваним зразком. На рис. 2 проілюстровано рентгенівський спектр модифікованого цеоліту, за даними якого було розраховано кількісний вміст основних елементів (табл. 1).

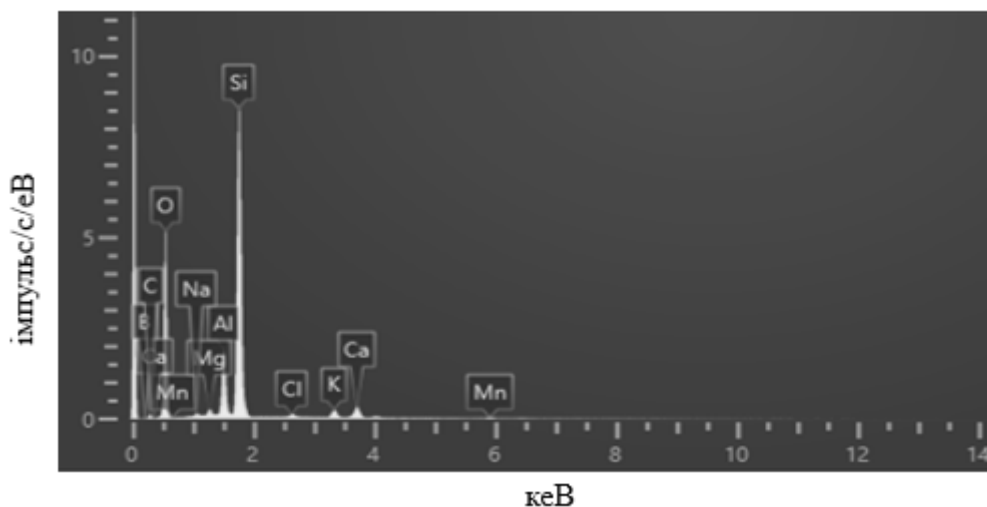


Рис. 2. Рентгенівський спектр шліфа модифікованого цеоліту Сокирницького родовища

Очевидна присутність двох піків марганцю на спектрі рис. 2 і його відсутність в складі вихідної цеолітової породи говорить про наявність Mn в пористому просторі цеоліту та свідчить про об'ємне проходження процесу модифікації цеоліту  $MnO_2$ . Підтвердження даному факту є також виявлення залишків хлору, який в складі  $MnCl_2$  використовувався для отримання модифікованого  $MnO_2$  цеоліту та не був повністю вилучений з цеолітного матеріалу в процесі відмивання.

Таблиця 1

Вміст домінантних елементів в модифікованому цеоліті Сокирницького родовища

Елемент	Si	Al	O	Ca	Mg	K	Na	Mn	Cl	інші
Масові %	27,72	5,84	56,26	1,88	0,64	1,21	0,37	0,31	0,33	5,44
Атомні %	18,59	4,08	66,24	0,88	0,49	0,58	0,30	0,11	0,18	8,54

Визначення структурних параметрів поверхні зразків модифікованого  $MnO_2$  цеолітів з та без термообробки і вихідного природного цеоліту проводилось методом низькотемпературної адсорбції/десорбції азоту на аналізаторі сорбції газу Nova Quntachrome 4200e (США). Використовуючи метод Барретта-Джойнера-Халенди було визначено, що для зразків модифікованого  $MnO_2$  цеоліту без термообробки, модифікованого прогрітого цеоліту та вихідної цеолітової породи середній радіус пор складає відповідно 1,538, 1,524 та 1,530 нм. В порівнянні з кристалографічними розмірами перетинів каналів кліноптилоліту [14], визначені апертури пор мають в 4-8 раз завищені значення. Але при цьому необхідно звернути увагу на те, що і в інших дослідженнях природних цеолітів [23-24] із застосуванням таких самих методів спостерігається подібна картина. Це говорить про те, що стандартні загальнозживані моделі адсорбції і методи розрахунку не в повній мірі враховують особливості геометрії двовимірної системи цеолітних каналів кліноптилоліту і специфіки взаємодії з нею молекул азоту та потребують деякої корекції.

Слід також відмітити, що отримані ізотерми адсорбції та десорбції азоту для кожного окремого зразка практично співпадають між собою, підтверджуючи висновки авторів [15-17].

За результатами розрахунку за методом Брунера-Еммета-Теллера встановлено, що після модифікації цеоліту  $MnO_2$  відбувається незначне зменшення питомої поверхні цеоліту з 218,752 до 210,345  $m^2/g$ . Це пояснюється збільшенням питомої ваги наважок  $MnO_2$ -вмістного цеоліту за рахунок обміну більш легких нативних катіонів  $Na^+$  та  $Ca^{2+}$  на вдвічі важчі за еквівалентною масою іонів  $K^+$ , а також додатковою появою інтегрального компоненту  $MnO_2$  з в 2,5 рази більшою щільністю ніж у кліноптилоліту. Для зразка термообробленого  $MnO_2$ -цеоліту емпірична площа питомої поверхні складає 71,823  $m^2/g$ . Враховуючи те, що після нагріву до 450 °C і охолодження до нормальних умов кристалічна структура кліноптилоліту, як буде показано далі, не набуває незворотніх змін, то значне зменшення експериментально визначеної поверхні термообробленого зразка можна пояснити наступним чином. Відомо, що з водних розчинів діоксид марганцю виділяється у вигляді рихлої, значною мірою гідратованої, дрібнокристалічної, частково аморфоподібної маси, яка будучи м'яко переведена в повітряносухий стан не є значною перешкодою обхідного руху молекул азоту при низькотемпературній

сорбції, що і спостерігається для термонеобробленого модифікованого зразка. Під впливом підвищених температур аморфоподібні і кристалічні форми  $MnO_2$  втрачають поверхневі молекули води і за рахунок вивільнених зв'язків відбувається більш щільна агрегація (спікання, старіння) мікрокристалів як між собою так і зовнішньою поверхнею кліноптилоліту, що призводить до закорковування гирл цеолітних каналів, які більшою мірою стають недоступними для молекул азоту.

Визначення загального фазового складу зразків вихідного та модифікованих  $MnO_2$  цеолітів (з та без термообробки) проводили методом рентгенофазового аналізу порошку (РФА) на дифрактометрі ДРОН-2 (ІІЦ «Буревестник», Росія) з двома щілинами Соллера з фільтрованим  $Co-K\alpha$ -випромінюванням. Мінеральнофазова ідентифікація досліджуваних зразків проводилася шляхом співставлення одержаних дифракційних ліній з еталонними дифрактограмами мінералів та їх синтетичних аналогів, наведених в рентгенографічній картотеці ASTM [26], базі кристалічних структур Американського мінералогічного товариства [27] та загальнодоступній мінералогічній базі мінералів Д. Бартелмі [28]. Кількісний вміст ідентифікованих мінералів вимірювався шляхом порівняння і екстраполяції інтенсивностей з декількох дифрактограм одержаних для зразків з додаванням відомих фіксованих кількостей чистих моно мінералів (у нашому випадку кварц) – метод добавок.

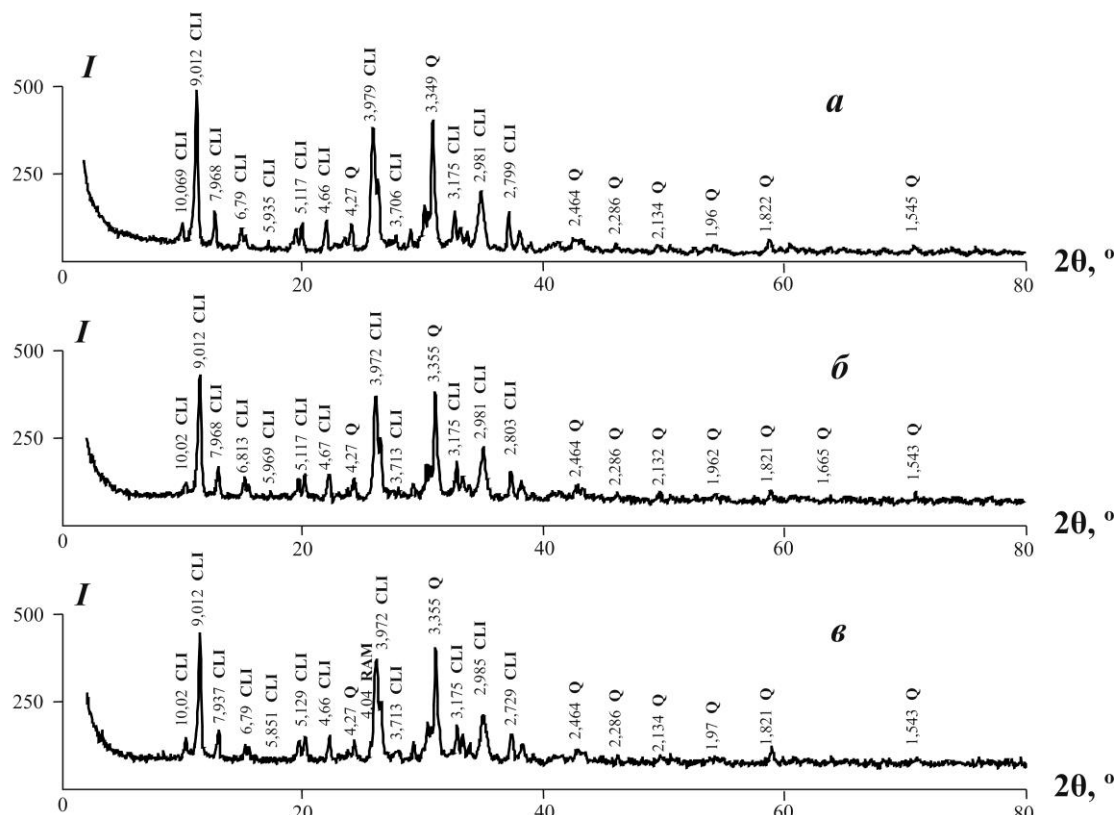
З дифрактограм, наведених на рис. 3, видно, що головним пороудоутворюючим мінералом дослідних зразків є кліноптилоліт, вміст якого в вихідному туфі складає  $\sim 94 \pm 1$  %. Найбільшою домішкою в цеолітовій породі є кварц, кількість якого становить  $\sim 5 \pm 1$  %. Загальний внесок інших домішок  $\leq 1$ %. Слід зазначити, що зразок Сокирницького кліноптилоліту, взятий для дослідження, має досить високий показник чистоти і за фазовим складом наближається до мономінералу, що не дуже часто трапляється для цеолітів природного походження. Використовуючи результати рентгеноспектрального аналізу (табл. 1) і враховуючи  $\sim 5$  % поправку на вміст кварцу, визначеного мінеральною ідентифікацією методом РФА, мольне співвідношення  $Si/Al$  для цеоліту використаного в цій роботі складає  $\sim 4,4$ , що класифікує його як низько кремнієвий кліноптилоліт.

Також необхідно вказати на те, що через невеликий вміст діоксиду марганцю в модифікованих зразках (близько 1 %), а також накладанні більшості дифракційних відбитків оксидно-марганцевих фаз на рефлекси кліноптилоліту, методом РФА без додаткового збагачення не вдається чітко визначити фазовий стан модифікуючої речовини. Лише на дифрактограмі для термообробленого модифікованого зразка рис. 3в можна відзначити появу невеликого піку ( $d = 4,04 \text{ \AA}$ ), характерного для рамделліта ( $\gamma$ - $MnO_2$ ). Разом з тим, для модифікованих зразків спостерігається збільшення амплітуди фону дифрактограми з 40 імп/с (природний кліноптилоліт) до 75 імп/с, що опосередковано говорить про осадження  $Mn$ -вмістних сполук на поверхні кліноптилоліту. До вище сказаного треба додати і те, що застосований режим термообробки (450 °С, дві години) модифікованого зразка не викликає суттєвих змін в структурі кліноптилоліту, на що однозначно вказує майже незмінне положення характерних дифракційних максимумів мінералу.

Для визначення складу каталітично активного компонента модифікованого цеоліту (термонеобробленого) було приготовано спеціальний препарат з діоксиду марганцю, одержаного в результаті модифікування. Для цього спочатку шар  $MnO_2$ , утворений на поверхні гранул кліноптилоліту, акуратно, щоб якомога менше зачепити фазу цеоліту, зчищали механічним способом, спостерігаючи за цим в кристалографічній мікроскоп. Потім отриманий скрап розтирали в агатовій ступці, гравітаційно збагачували від залишків цеоліту в середовищі дистильованої води, переносили в кварцову рентгенометричну кювету і сушили в нормальних умовах до повітряносухого стану. Фазовий склад одержаного порошку  $MnO_2$  визначався методом РФА за допомогою дифрактометра Ultima IV (Rigaku, Японія) з  $Co-K\alpha$ -випромінюванням та графітовим монохроматором. В збагаченому зразку, а отже і на поверхні модифікованого кліноптилоліту, визначено фази октаедричних молекулярних сит переважно рамделліта ( $\gamma$ - $MnO_2$ ) в кількості 51 %, а також ахтенскіта ( $\epsilon$ - $MnO_2$ ) – 43 % та піролюзита ( $\beta$ - $MnO_2$ ) – 6 % (рис. 4). Тут слід звернути увагу на те, що кількісне співвідношення фаз діоксидів марганцю поверхневої модифікуючої плівки цеоліту дещо відрізняється від результатів, наведених в роботі [29] при отриманні чистого, безбаластного оксидно-марганцевого каталізатора за аналогічною методикою (змішуванням розчинів, що містять окремо  $Mn^{2+}$  та  $MnO_4^-$ ). Це говорить про особливий вплив, як активних центрів поверхні кліноптилоліту, так і присутності повільної іонообмінної складової транспорту іонів  $Mn^{2+}$  в зону окислення, на процес формування осаду  $MnO_2$ .

Використання марганецьдіоксидного каталізатору зі структурами піролюзита, рамделліта та ахтенскіта має перевагу в тому, що це чисті та однорідні модифікації  $MnO_2$ . Хімічна чистота обумовлена їх структурою, що в своїй основі складається з рутилоподібних ланцюгів  $MnO_6$ -октаєдрів, кожен з яких має по два ребра, спільних з сусідніми октаєдрами, з різницею в тому, що в піролюзиті ланцюги одинарні, а у рамделліті та ахтенскіті – подвоєні, тому містять тільки іонні форми  $Mn^{4+}$ . Це надає стійкість утвореному  $MnO_2$  на поверхні цеоліту до швидкого отруєння при використанні його в якості каталізатора окислення монооксиду вуглецю димових газів виробництва електродів.

Використання отриманого оксидно-марганцевого каталізатора з переважаючою фазою рамсделліта на основі кліноптилоліту Сокирницького родовища для окислення монооксиду вуглецю димових газів печей для випалювання електродів пропонується шляхом розміщення у вогневих каналах камер даних печей у прямокутних контейнерах. Втілення зазначеного заходу для зниження викидів монооксиду вуглецю не вимагає значних капітальних затрат на переоснащення виробництва.



а – природний кліноптилоліт; б – модифікований  $MnO_2$  кліноптилоліт без термообробки; в – модифікований  $MnO_2$  кліноптилоліт після термообробки 450 °C протягом 2-х годин  
CLI – кліноптилоліт; Q – кварц; RAM – рамсделліт

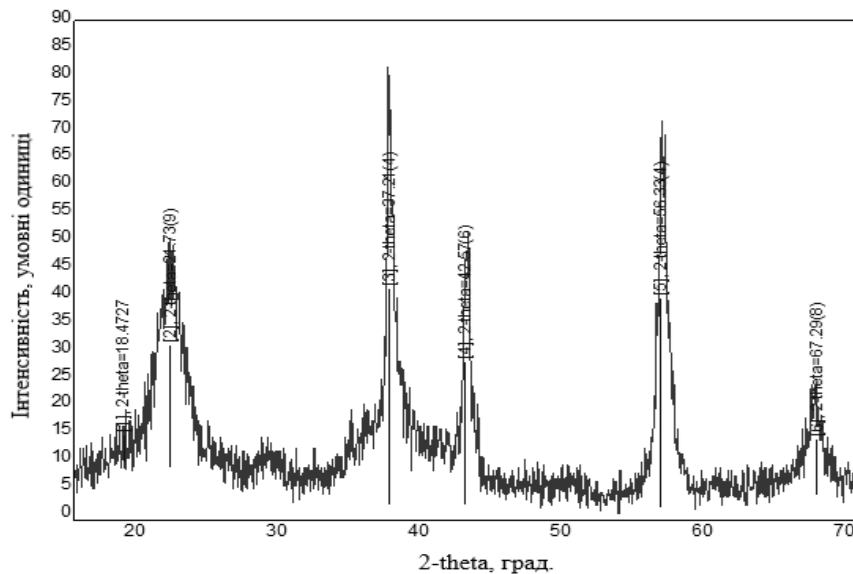
**Рис. 3. Дифрактограми досліджуваних зразків**

### Висновки

Таким чином, в роботі було досліджено структурно-хімічні властивості прототипу промислового каталізатора на основі доступного і дешевого кліноптилоліту Сокирницького родовища модифікованого діоксидом марганцю, одержаного за простою методикою. Визначено кількісний фазовий склад активних та інертних компонентів каталізатору. Встановлено, що найбільшу частку активної складової каталізатора становить рамсделліт ( $\gamma$ - $MnO_2$ ). Показана стійкість інертного носія при підвищеній температурі. Рекомендовано впровадження отриманого каталізатора в технологіях нейтралізації монооксиду вуглецю димових газів печей для випалювання електродів шляхом розміщення його у вогневих каналах камер в прямокутних контейнерах.

Автори вдячні с.н.с., к.х.н. О. О. Косорукову (ІКХХВ НАН України) за допомогу в проведенні рентгенофазового аналізу модифікованих зразків.





2-theta: 18,4727; 21,73(9) – рамделліт,  
37,21(4); 42,57(6); 56,33(4); 67,29(8) – ахтенскіт, рамделліт, піролузит

**Рис. 4.** Дифрактограми поверхневої  $MnO_2$  вмісної фази модифікованого зразка

#### Список використаної літератури

1. Обзор мирового рынка природных цеолитов и перспективы развития до 2029 г. – Merchant Research & Consulting Ltd., 04.05.2020. – 56 с. [Електронний ресурс]. – Режим доступу : <https://mcgroup.co.uk/>
2. Доповідь про стан навколишнього природного середовища Закарпатської області за 2018 рік / Закарпатська обласна державна адміністрація. Департамент екології та природних ресурсів.– Ужгород, 2019. – 166 с. [Електронний ресурс]. – Режим доступу : [https://ecozakarp.at.gov.ua/?page\\_id=308](https://ecozakarp.at.gov.ua/?page_id=308)
3. Inglezakis V. J., Zorpas A. A. Handbook of natural zeolites. Bentham Science Publishers, 2012. – 705 р.
4. Соболев Х. С. Переваги застосування цеолітових туфів сокирницького родовища у виробництві сучасних тампонажних матеріалів / Х. С. Соболев, Н. І. Петровська, В. С. Терлига, М. Б. Ковальчук // Вісник Придніпровської державної академії будівництва та архітектури. – 2014. – № 10. – С. 4–9.
5. Іваненко О. І. Підхід до національної оцінки ризиків для критичної інфраструктури / О. І. Іваненко // Вісник Херсонського національного технічного університету. – 2020. – № 2(73). – С. 9–22.
6. Ivanenko O. Evaluation of the influence of the catalysts application on the level of emissions of carbon monoxide in the manufacture of electrodes / O. Ivanenko, N. Gomelya, Y. Panov // Technology audit and production reserves. – 2020. – № 4(3(54)). – С. 4–11.
7. Висновок №7-03/12-29088/10-17 від 15.12.17 року державної екологічної експертизи по матеріалам оцінки впливу на навколишнє середовище «Розробка та гірничо-технічна рекультивация Сокирницького родовища (ділянка, розташована між 8 та 11 розрізами) цеолітів в Хустському районі Закарпатської області» / Міністерство екології та природних ресурсів України. Державне підприємство «Центр еколого-експертної аналітики», 2017. – 17 с. [Електронний ресурс]. – Режим доступу : <https://menr.gov.ua/files/EcoAnaliz/Visnovkii>
8. Alietti A. Polymorphism and crystal chemistry of heulandites and clinoptilolites / A. Alietti // American Mineralogist. – 1972. – Vol. 2, № 9-10. – P. 1437–1462.
9. Mumpton F.A. Clinoptilolite redefined / F. Mumpton // American Mineralogist. – 1960. – Vol.45, №2. – P.351-369.
10. Doebelin N. Stepwise dehydration and change of framework topology in Cd-exchanged heulandite / N. Doebelin, T. Armbruster // Microporous and Mesoporous Materials.– 2003. – № 61. – P. 85–103.
11. Челищев Н. Ф., Володин В. Ф., Крюков В. Л. Ионообменные свойства природных высококремнистых цеолитов. – Москва: Наука, 1988. – 128 с.
12. Boles J. R. Composition, optical properties, cell dimensions and thermal stability of some heulandite group zeolites / J. R. Boles // American Mineralogist. – 1972. – Vol. 57, № 9–10. – P. 1463–1493.

13. Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита. – Москва: Мир, 1976. – 781 с.
14. Merkle A. B. Determination and refinement of the structure of heulandite /A. B. Merkle, M. Slaughter // American mineralogist. – 1968. – Vol. 53. –P. 1120–1138.
15. Колесникова Л. Г., Ланкин С. В., Юрков В. В. Ионный перенос в клиноптилолите: монография. – Благовещенск: Издательство Благовещенского государственного педагогического университета, 2007. – 113 с.
16. Лопаткин А. А. Теоретические основы физической адсорбции / А. А. Лопаткин. – Москва: Московский государственный университет, 1983. – 344 с.
17. Карнаухов А. П. Адсорбция, текстура дисперсных и пористых материалов / А. П. Карнаухов. – Новосибирск: Наука, 1999. – 470 с.
18. Гречановская Е. Е. Метрика элементарной ячейки и Si/Al-отношение в цеолитах ряда гейландит — клиноптилолит Сокирницкого месторождения (Закарпатье, Украина) / Е. Е. Гречановская // Mineralogical Journal. – 2010. – № 32(4). – С. 12–22.
19. Korablev V. V. The structure and morphological properties of clinoptilolite modified by manganese dioxide / V. V. Korablev, A. V. Chechevichkin, I. B. Boricheva, V. V. Samonin // SPbPU Journal – Physics and Mathematics. – 2017. – № 10(1). – P. 100–111.
20. Tarasevich Yu. I. Efficient technology for the removal of iron and manganese ions from artesian water using clinoptilolite / Yu. I. Tarasevich, V. V. Goncharuk, V. E. Polyakov, D. A. Krysenko, Z. G. Ivanova, E. V. Aksenenko, M. Yu. Tryfonova // Journal of Industrial and Engineering Chemistry. – 2012. – № 18(4). – P. 1438–1440.
21. Panov Ye. Estimation of the effect of temperature, the concentration of oxygen and catalysts on the oxidation of the thermoanthracite carbon material / Ye. Panov, N. Gomelia, O. Ivanenko, A. Vahin, S. Leleka // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. – 2019. – № 2/6(98). – P. 43–50.
22. Choi K.-H. Reaction Characteristics of Precious-Metal-Free Ternary Mn–Cu–M (M = Ce, Co, Cr, and Fe) Oxide Catalysts for Low-Temperature CO Oxidation / K.-H. Choi, D.-H. Lee, H.-S. Kim, Y.-C. Yoon, C.-S. Park, Y. H. Kim // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2016. – № 55(16). – P. 4443–4450.
23. Саргсян А. О. Фазовые превращения природных цеолитов при кислотной и щелочной обработках / А. О. Саргсян, О. А. Саргсян, Л. Р. Арутюнян, Г. Г. Бадалян, И. А. Петросян, Р. С. Арутюнян, Т. Ф. Кузнецова, А. И. Иванец // Весці нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Серыя хімічных навук. – 2016. – № 2. – С. 37–43.
24. Итцель-Эрнандес Г. Иерархическая структура нанопористости мексиканских природных цеолитов типа клиноптилолит / Г. Итцель-Эрнандес, М. А. Эрнандес, Р. Портилио, В. П. Петрановский, А. Н. Пестряков, С. Рубио // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2018. – Т. 329. – № 10. – С. 107–117.
25. Бельчинская Л. И. Адсорбционно-структурные, ионообменные и каталитические характеристики природного и модифицированного сорбента Сокирницкого месторождения / Л. И. Бельчинская, О. Ю. Стрельникова, Н. А. Ходосова // Хімія, фізика та технологія поверхні. – 2013. – Т. 4. – № 4. – С. 420–426.
26. Powder Diffraction File / International Centre for Diffraction Data. – Swartmore, Pensilvania, U.S.A. – 1977.
27. Mineralogical Society of America [Электронный ресурс]. – Режим доступа : <http://www.minsocam.org>
28. Mineralogy Database [Электронный ресурс]. – Режим доступа : <http://www.webmineral.com>
29. Rakitskaya T. L. Synthesis and catalytic activity of dispersed manganese(IV) oxides in the reaction of ozone decomposition / T. L. Rakitskaya, A. S. Truba, A. V. Nagaevs'ka // Odesa National University Herald Chemistry. – 2017. – № 22(4(64)). P. 6–14.

#### References

1. Obzor mirovogo rynku prirodnikh tseolitov i perspektivy razvitiya do 2029 g. [Review of the world market of natural zeolites and development prospects until 2029]. Merchant Research & Consulting Ltd., 04.05.2020, 56 pp. [online]. Available at: <https://mcgroup.co.uk/>
2. Dopovid pro stan navkolyshnoho pryrodnoho seredovyscha Zakarpatskoyi oblasti za 2018 rik [Report on the state of the environment of the Transcarpathian region for 2018]. Transcarpathian Regional State Administration. Department of Ecology and Natural Resources. Uzhhorod, 2019, 166 pp. [online]. Available at: [https://ecozakarp.at.gov.ua/?page\\_id=308](https://ecozakarp.at.gov.ua/?page_id=308)
3. Inglezakis V. J., Zorpas A. A. Handbook of natural zeolites. Bentham Science Publishers, 2012, 705 pp.
4. Sobol H. S., Petrovska N. I., Terlyga V. S., Kovalchuk M. B. Perevahy zastosovannya tseolitovykh tufiv sokyrnytskoho rodovyshcha u vyrobnytstvi suchasnykh tamponazhnykh materialiv [Advantages of

- application of zeolite tuffs of Sokyrnytsia deposit in production of modern grouting materials]. Bulletin of Prydniprov'ska State Academy of Civil Engineering and Architecture, 2014, 10, P. 4–9.
5. Ivanenko O. I. Pidkhid do natsionalnoyi otsinky ryzykiv dlya krytychnoyi infrastruktury [Approach to the national risk assessment for critical infrastructure]. Visnyk of the Kherson National Technical University, 2020, 2(73), Pp. 9–22.
  6. Ivanenko O., Gomelya N., Panov Y. Evaluation of the influence of the catalysts application on the level of emissions of carbon monoxide in the manufacture of electrodes. Technology audit and production reserves, 2020, 4(3(54)), P. 4–11.
  7. Vysnovok № 7-03/12-29088/10-17 vid 15.12.17 roku derzhavnoyi ekolohichnoyi ekspertyzy po materialam otsinky vplyvu na navkolyshnye seredovyshe «Rozrobka ta hirnycho-tekhnichna rekultyvatsiya Sokyrnytskoho rodovyshecha (dilyanka, roztashovana mizh 8 ta 11 rozrizamy) tseolitiv v Khustskomu rayoni Zakarpatskoyi oblasti» [Conclusion № 7-03/12-29088/10-17 dated 15.12.17 of the state ecological expertise on the materials of environmental impact assessment “Development and mining and reclamation of the Sokyrnytsia deposit (area located between 8 and 11 sections) of zeolites in Khust district of Zakarpattia region ”] / Ministry of Ecology and Natural Resources of Ukraine. State Enterprise "Center for Environmental Expert Analysis", 2017, 17 pp. [online]. Available at: <https://menr.gov.ua/files/EcoAnaliz/Visnovkin>
  8. Alietti A. Polymorphism and crystal chemistry of heulandites and clinoptilolites. American Mineralogist, 1972, 2, P. 1437–1462.
  9. Mumpton F.A. Clinoptilolite redefined. American Mineralogist. 1960, 45, P.351-369.
  10. Doebelin N., Armbruster T. Stepwise dehydration and change of framework topology in Cd-exchanged heulandite. Microporous and Mesoporous Materials, 2003, 61, P. 85–103.
  11. Chelishchev N. F., Volodin V. F., Kryukov V. L. Ionoobmennyye svoystva prirodnykh vysokokremnistykh tseolitov [Ion-exchange properties of natural high-silicon zeolites]. Moscow: Nauka, 1988, 128 pp.
  12. Boles J. R. Composition, optical properties, cell dimensions and thermal stability of some heulandite group zeolites. American Mineralogist, 1972, 57(9–10), P. 1463–1493.
  13. Breck D. Zeolite Molecular Sieves. Moscow: Mir, 1976, 781 pp.
  14. Merkle A. B., Slaughter M. Determination and refinement of the structure of heulandite. American mineralogist, 1968, 53, P. 1120–1138.
  15. Kolesnikova L. G., Lankin S. V., Yurkov V. V. Ionnyy perenos v klinoptilolite [Ionic transfer in clinoptilolite]: monograph. Blagoveshchensk: Publishing House of the Blagoveshchensk State Pedagogical University, 2007, 113 pp.
  16. Lopatkin A. A. Teoreticheskiye osnovy fizicheskoy adsorbtsii [Theoretical foundations of physical adsorption]. Moscow: Moscow State University, 1983, 344 pp.
  17. Karnaukhov A. P. Adsorbtsiya, tekstura dispersnykh i poristykh materialov [Adsorption, texture of dispersed and porous materials]. Novosibirsk: Nauka, 1999, 470 pp.
  18. Grechanovskaya E. E. Metrika elementarnoy yacheyki i Si/Al-otnosheniye v tseolitakh ryada geylandit — klinoptilolit Sokirnytskogo mestorozhdeniya (Zakarpaty, Ukraina) [Unit cell metric and Si/Al-ratio in zeolites of the heulandite - clinoptilolite series of the Sokirnytsky deposit (Transcarpathia, Ukraine)]. Mineralogical Journal, 2010, 32 (4), P. 12–22.
  19. Korablev V. V., Chechevichkin A. V., Boricheva I. B., Samonin V. V. The structure and morphological properties of clinoptilolite modified by manganese dioxide. SPbPU Journal – Physics and Mathematics, 2017, 10(1), P. 100–111.
  20. Tarasevich Yu. I., Goncharuk V. V., Polyakov V. E., Krysenko D. A., Ivanova Z. G., Aksenenko E. V., Tryfonova M. Yu. Efficient technology for the removal of iron and manganese ions from artesian water using clinoptilolite. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2012, 18(4), P. 1438-1440.
  21. Panov Ye., Gomelia N., Ivanenko O., Vahin A., Leleka S. Estimation of the effect of temperature, the concentration of oxygen and catalysts on the oxidation of the thermoanthracite carbon material. Eastern-European Journal of Enterprise Technologies, 2019, 2/6(98), P. 43–50.
  22. Choi K.-H., Lee D.-H., Kim H.-S., Yoon Y.-C., Park C.-S., Kim Y. H. Reaction Characteristics of Precious-Metal-Free Ternary Mn–Cu–M (M = Ce, Co, Cr, and Fe) Oxide Catalysts for Low-Temperature CO Oxidation. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2016, 55(16), P. 4443–4450.
  23. Sargsyan A. O., Sargsyan O. A., Harutyunyan L. R., Badalyan G. G., Petrosyan I. A., Harutyunyan R. S., Kouznetsova T. F., Ivanets A. I. Phase transformations of natural zeolites under acid and alkali treatments. Vescy natsyyanalnay akademii navuk Belarusi. Serya khimichnyh navuk, 2016, № 2, P. 37–43.
  24. Hernandez G. I., Hernandez M. A., Portilio R., Petranovskii V. P., Pestryakov A. N., Rubio E. Hierarchical structure of nanoporosity of mexican natural zeolites of clinoptilolite type. Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering, 2018, 329(10), P. 107–117.

25. Belchinskaya L. I., Strelnikova O. Yu., Khodosova N. A., Ressler F. Adsorption-structural, ion exchange and catalytic characteristics of natural and modified sorbent of Sokyrnytsky deposit. *Chemistry, physics and technology of surface*, 2013, 4(4), P. 420-426.
26. Powder Diffraction File. International Centre for Diffraction Data. Swarthmore, Pennsylvania, U.S.A, 1977.
27. Mineralogical Society of America [online]. Available at: <http://www.minsocam.org>
28. Mineralogy Database [online]. Available at: <http://www.webmineral.com>
29. Rakitskaya T. L., Truba A. S., Nagaevs'ka A. V. Synthesis and catalytic activity of dispersed manganese (IV) oxides in the reaction of ozone decomposition. *Odesa National University Herald Chemistry*, 2017, 22(4(64)), P. 6–14.