

УДК 541.183.12+549.67+546.28

МОДИФИКАЦИЯ ПРИРОДНОГО ЦЕОЛИТА НАХЧЫВАНА В ЩЕЛОЧНОЙ СРЕДЕ

Г.А. Мамедова

(Нахчыванское отделение Национальной академии наук Азербайджана, Институт природных ресурсов, г. Нахчыван, Азербайджанская Республика; e-mail: guneltamam-dova@mail.ru)

На основании природного минерала Нахчывана были синтезированы цеолиты разных структурных типов. Модификация природного цеолита проведена в гидротермальных условиях, в водных растворах LiOH, KOH, NaOH и Ca(OH)₂, а также в присутствии минерализаторов (LiCl, KCl, NaCl, CaCl₂) в автоклаве. На основании данных ИК-спектроскопического, рентгенофазового и элементного анализов было показано, что при гидротермальной обработке природный цеолит превращается в другие важные для практики минералы цеолитовой группы. Установлено, что морденит сохраняет стабильность структуры в растворах щелочей с концентрацией 1 N при температуре до 100 °С в течение 10 ч. При изменении условий гидротермальной обработки происходит трансформация природного цеолита, постепенно превращающая его в гидросодалит через минеральные фазы – шабазит, гейландит, клиноптилолит, анальцим, филлипсит, фожазит, скаполит, цеолит M, жисмондин, лейцит, кальсилит. Присутствие минерализаторов в среде приводит к получению структурных типов цеолитов, отличающихся от полученных в термальном растворе.

Ключевые слова: химическая модификация, природный минерал, морденит, минерализатор, цеолит, гидротермальная обработка.

Получение цеолитов разных структурных типов [4, 6–9], создание широкого спектра молекулярных сит [1, 3, 5, 10], а также практическая реализация на основе местных минеральных ресурсов – актуальные задачи, стоящие перед исследователями в области химии цеолитов и силикатов крупных катионов. С помощью химической модификации можно влиять на структуру цеолитов и получать минералы цеолитовой группы и алюмосиликаты с требуемыми параметрами. Для проведения химической модификации используют гидротермальный метод, обладающий рядом преимуществ: высокой степенью смешения реагентов, относительно мягкими условиями синтеза ($T < 350$ °С), возможностью контроля фазового состава получаемых продуктов.

Цель настоящей работы – изучение гидротермального модифицирования природного образца Нахчывана для получения серии цеолитов или алюмосиликатов (направленный синтез), применяющихся в качестве адсорбентов и катализаторов. Перед нами стояла также задача установить условия существования полученных образцов. Поскольку синтетические цеолиты по своим физико-химическим свойствам превосходят природные, мы синтезировали серию практически важных цеолитов и алюмосиликатов, используя

местные ресурсы, что позволит уменьшить зависимость от зарубежного сырья.

Нами впервые изучены физико-химические свойства и структурно-химические превращения природного образца Нахчывана в условиях гидротермальной обработки. На основе этого исследования представлены схемы возможных минеральных превращений. Образец цеолита был взят из соответствующего горизонта на северо-западе р. Кюкючай, где его содержание колеблется в пределах 75–80%.

Методика эксперимента

В качестве образцов использовали цеолитовые туфы Нахчывана, состоящие в основном из минерала морденита (75–80%). Образцы тщательно промывали дистиллированной водой и сушили при 150 °С в течение 3 ч. Затем их растирали в порошок с размером частиц 20–70 мкм. Гидротермальную обработку проводили в водных растворах LiOH, KOH, NaOH и Ca(OH)₂, а также в присутствии минерализаторов (LiCl, KCl, NaCl, CaCl₂) в автоклаве. Параметры обработки меняли в следующих интервалах: температуру – от 100 до 300 °С, концентрацию термального раствора – от 1 до 3 N, время обработки – от 10 до 100 ч, концентрацию минерализатора – от 1 до 3 N.

затора – от 5 до 15%. Гидротермальный синтез проводили в автоклавах типа Мори объемом 18 см^3 , изготовленных из нержавеющей стали марки «45МНФТ», коэффициент заполнения автоклавов $F = 0,8$. Опыты по гидротермальной кристаллизации проводили без создания температурного градиента $\Delta T = 0$ и без перемешивания реакционной массы. Отношение твердой фазы к жидкой составляло 1:10.

Идентификацию цеолитовых фаз проводили методами рентгенофазового, элементного и ИК-спектроскопического анализов.

В экспериментах мы использовали рентгеновский анализатор 2D PHASER «Bruker» (Cu, K_{α} , 2θ , 20–80 град). ИК-спектроскопические исследования проводили на ИК-спектрометре «Nicolette IS-10» в диапазоне частот $400\text{--}5000 \text{ см}^{-1}$. Образцы исследуемых цеолитов готовили таблетированием с KBr в воздушной среде (1 мг цеолита на 400 мг KBr) с помощью ручного пресса «Spectroscopic Creativity Pike Technologies». Полученный порошок прессовали в таблет-

ку диаметром 1 мм. Элементный анализ проводили в аппарате «Launch of Triton XL ditution refrigerator» («Oxford instrument»). Электронно-микроскопические снимки получены на микроскопе «Hitachi TM-3000». По ИК-спектрам рассчитана степень кристаллизации полученных продуктов. Определение степени кристалличности цеолитов по ИК-спектрам основано на измерении интенсивности потока излучения, пропорционального максимальному значению пропускания образца цеолита.

Результаты и их обсуждение

Дифрактограмма природного минерала Нахчывана представлена на рис. 1. Идентификация фаз в исследуемом образце показала, что в состав образца входит 78,5% морденитовой фазы, 19,5% кварца и 2,0% анортитовой фазы.

Содержание морденита оценивали по интенсивности его базовых дифракционных отражений со значениями межплоскостных расстояний (d), равными 13,56; 5,76; 4,35 и 2,88 Å.

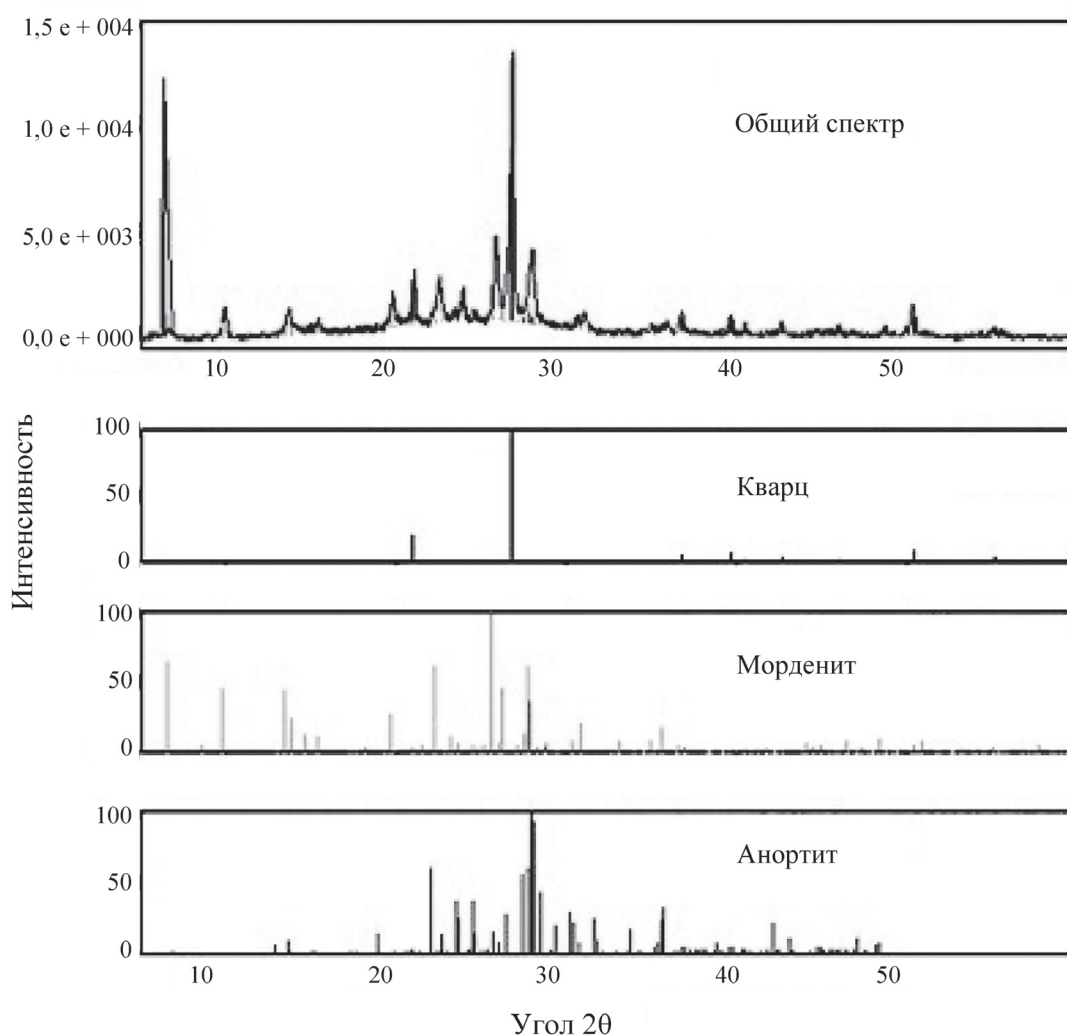


Рис. 1. Дифрактограмма природного минерала Нахчывана

Совпадение (в пределах ошибок эксперимента) опытных и табличных значений d , а также относительной интенсивности линий однозначно указывает на доминирующую в образцах морденитовую фазу.

На дифрактограмме наблюдаются пики, соответствующие межплоскостным расстояниям (d), равным 3,34; 2,45; 2,28 и 2,12 Å, что свидетельствует о наличии в данном образце

кварца, а пики, соответствующие межплоскостным расстояниям (d), равным 4,30; 3,60; 3,40 и 3,19 Å свидетельствует о присутствии анортита. Элементный состав природного минерала представлен в табл. 1.

Согласно проведенным экспериментам, морденит сохраняет стабильность структуры в растворах LiOH, KOH, NaOH и Ca(OH)₂ с концентрацией 1 N при температуре до 100 °C в течение 10 ч. При

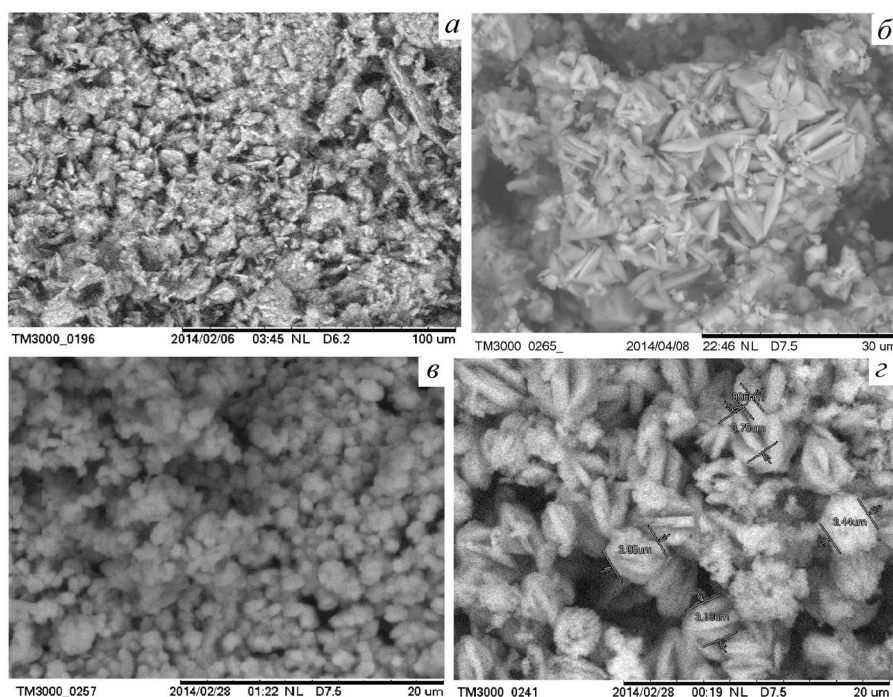


Рис. 2. Микрофотографии образцов, полученных в результате гидротермальной обработки в термальных растворах в присутствии минерализаторов (а – исходный природный минерал; б – фозазит (в растворе LiOH+LiCl); в – клиноптилолит (в растворе Ca(OH)₂+CaCl₂); г – филлипсит (в растворе Ca(OH)₂))

Т а б л и ц а 1

Содержание оксидов и элементов в составе природного цеолита

| Элемент | Содержание, вес. % | Содержание, 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 | 6,59 | 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 | – | – | – |

Т а б л и ц а 2

Превращение природного минерала Нахчывана при гидротермальной обработке в растворах LiOH, KOH, NaOH и Ca(OH)₂

| Термальный раствор | Экспериментальные условия | | | Полученные фазы |
|---------------------|---------------------------|----------|---|-------------------------------------|
| | T, °C | время, ч | концентрация термального раствора, мас. % | |
| LiOH | 100 | 10 | 10 | морденит |
| | 100 | 50 | 10–20 | шабазит |
| | 100–200 | 50–100 | 10–15 | гейландит + шабазит |
| | 100–250 | 50–100 | 10–20 | клиноптилолит + шабазит + гейландит |
| | 250 | 100 | 25 | гидросодалит + альбит |
| KOH | 100 | 10 | 10 | морденит |
| | 100 | 50 | 10–20 | жисмондин |
| | 100–200 | 50–100 | 15–30 | филлипсит + жисмондин |
| | 100–300 | 10–50 | 20–30 | анальцим + жисмондин + филлипсит |
| | 200–300 | 50–100 | 10–20 | гидросодалит + жисмондин |
| NaOH | 100 | 10 | 10 | морденит |
| | 100 | 50 | 10–20 | шабазит + лейцит |
| | 100–200 | 50–100 | 10–15 | цеолит М |
| | 100–250 | 50–100 | 10–20 | лейцит + шабазит |
| | 200–250 | 50–100 | 10–25 | кальсилит + альбит |
| | 250 | 100 | 25 | гидросодалит + кальсилит |
| Ca(OH) ₂ | 100 | 10 | 10 | морденит |
| | 100 | 50 | 10–20 | анальцим + фожазит |
| | 100–200 | 50–100 | 15–30 | филлипсит |
| | 100–300 | 10–50 | 20–30 | скаполит + филлипсит |
| | 100–200 | 50 | 10–25 | Фожазит |
| | 250–300 | 100 | 25–30 | лейцит + филлипсит |
| | 300 | 100 | 30 | гидросодалит + лейцит |

изменении условий гидротермальной обработки (возрастании времени, повышении концентрации щелочи и температуры раствора) происходит трансформация природного цеолита, постепенно превращающая его в гидросодалит.

В процессе фазовых превращений важную роль играют минерализаторы. В присутствии минерализатора происходит превращение исходного образца в минералы, которые значительно отличаются от синтезированных без минерализаторов. Условия гидротермальной модификации

(концентрация термального раствора, температура и время обработки) природного цеолита Нахчывана в термальных растворах LiOH, KOH, NaOH, Ca(OH)₂ и в присутствии минерализаторов (LiCl, KCl, NaCl и CaCl₂), представлены в табл. 2, 3 соответственно. В табл. 2, 3 представлены также полученные продукты.

Как видно из табл. 2, в зависимости от природы термального раствора (LiOH, KOH, NaOH и Ca(OH)₂), условий гидротермального синтеза (температуры, концентрации термального раство-

Т а б л и ц а 3

Превращение природного минерала Нахчывана при гидротермальной обработке в растворах LiOH, KOH, NaOH и Ca(OH)₂ в присутствии минерализаторов

| Термальный раствор | Условия эксперимента | | | | Полученные фазы |
|---------------------|----------------------|----------|---|---------------------------------|--------------------------|
| | T, °C | Время, ч | Концентрация термального раствора, мас. % | Концентрация минерализаторов, % | |
| LiOH | 100 | 1–10 | 5–10 | 5–10 | морденит |
| | 100–200 | 1–50 | 5–20 | 5–10 | анальцим + клиноптилолит |
| | 100–200 | 1–50 | 5–10 | 5–10 | клиноптилолит + анальцим |
| | 100–300 | 1–50 | 20–30 | 10–15 | фожазит |
| | 200–300 | 1–50 | 5–20 | 5–10 | цеолит F + клиноптилолит |
| | 300 | 50–100 | 30 | 15 | гидросодалит + альбит |
| KOH | 100 | 50 | 10 | 5–10 | морденит |
| | 180 | 50 | 10–15 | 5–10 | анальцим |
| | 230 | 100 | 15–20 | 10–15 | шабазит + клиноптилолит |
| | 250 | 50 | 20–30 | 5–10 | фожазит + гидросодалит |
| NaOH | 100 | 1–10 | 5–10 | 5–10 | морденит |
| | 100–200 | 1–50 | 5–20 | 5–10 | гарронит + клиноптилолит |
| | 100–200 | 1–50 | 5–10 | 5–10 | анальцим + клиноптилолит |
| | 100–300 | 1–50 | 20–30 | 10–15 | шабазит + гарронит |
| | 200–300 | 1–50 | 5–20 | 5–10 | фожазит + клиноптилолит |
| Ca(OH) ₂ | 100 | 10 | 10 | 5–10 | морденит |
| | 180 | 50 | 10–15 | 5–10 | скаполит |
| | 230 | 100 | 15–20 | 10–15 | шабазит |
| | 250 | 50 | 20–30 | 5–10 | клиноптилолит + шабазит |
| | 200 | 100 | 20 | 5–10 | гейландит |
| | 300 | 100 | 25–30 | 10–15 | кальцит + гидросодалит |
| | 300 | 100 | 30 | 15 | гидросодалит |

ра, времени обработки) получены разные структурные типы цеолитов и алюмосиликатов. В щелочных средах (LiOH, KOH, NaOH и Ca(OH)₂) в присутствии минерализаторов (LiCl, KCl, NaCl и CaCl₂) повышение температуры процесса,

времени обработки, концентрации термального раствора и минерализатора приводит к получению таких цеолитов, как клиноптилолит, шабазит, анальцим, филлипсит и фожазит, а также редкого минерала – цеолита F. Эти измене-

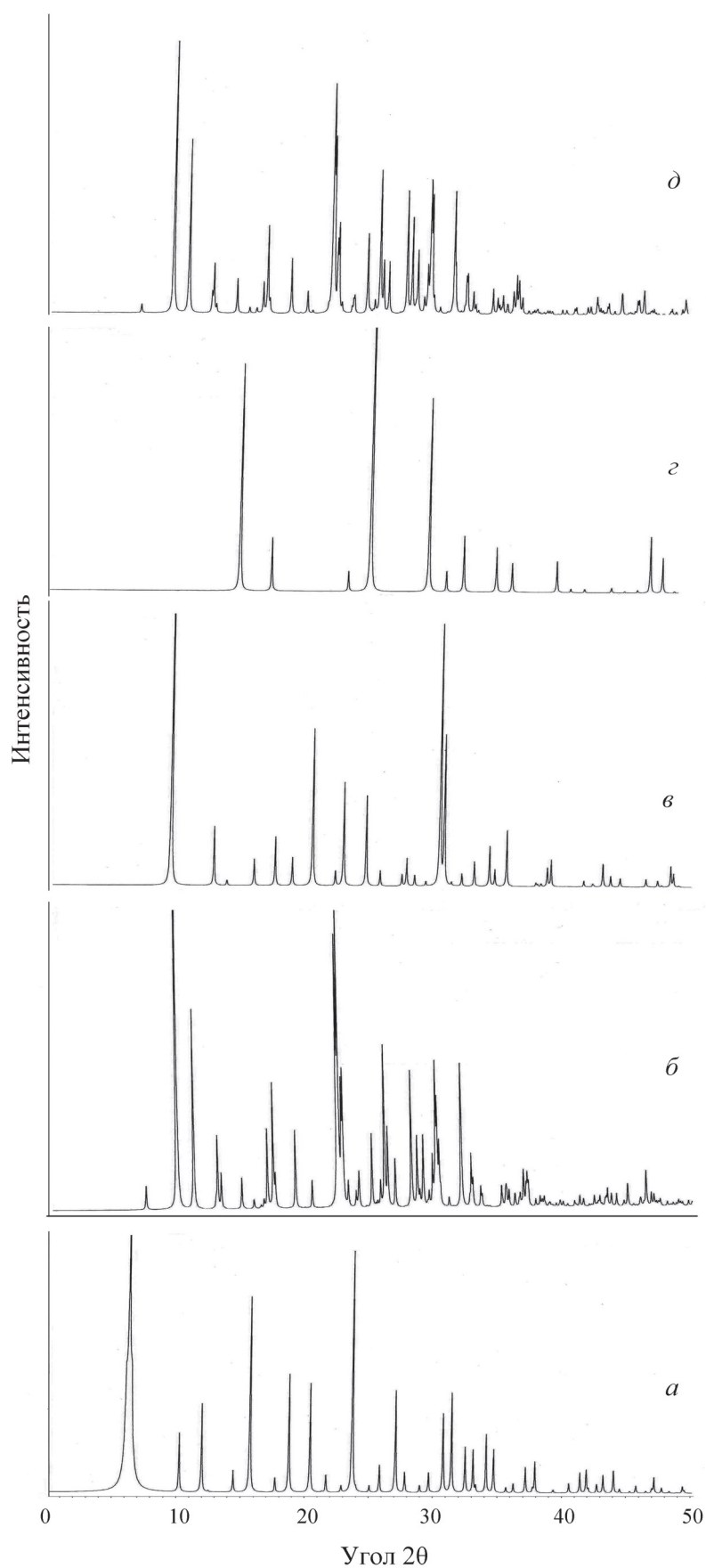


Рис. 3. Дифрактограмма некоторых продуктов модифицирования природного минерала Нахчывана (*a* – фожазит, *б* – клиноптилолит, *в* – шабазит, *з* – анальцит, *д* – гейландит)

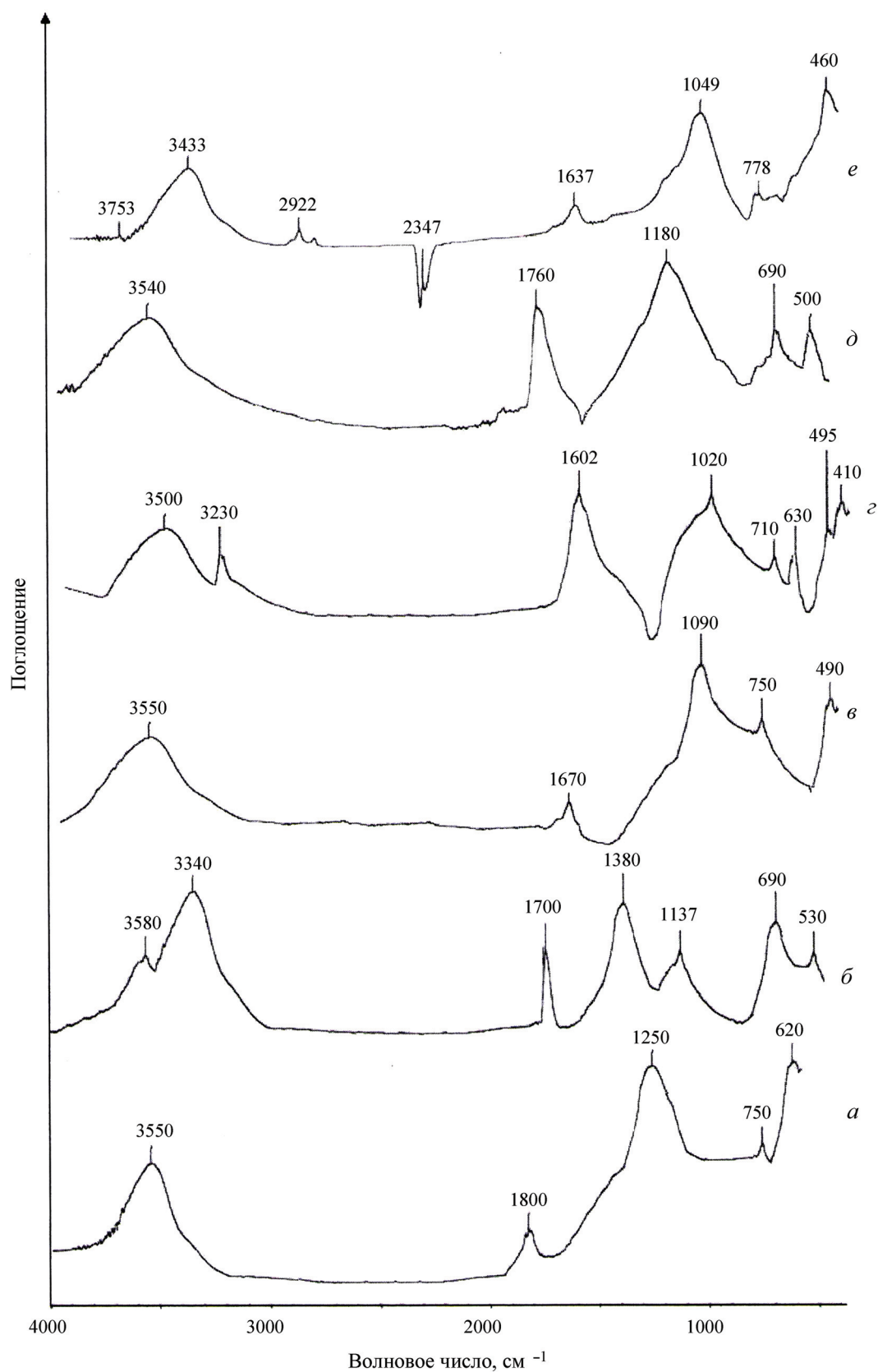


Рис. 4. ИК-спектры некоторых продуктов модифицирования природного минерала Нахчывана (*a* – фожазит, *б* – клиноптилолит, *в* – шабазит, *г* – анальцит, *д* – гейландит, *e* – исходный природный минерал)

ния были зафиксированы рентгенофазовым, ИК-спектроскопическим и электронно-микроскопическим исследованиями. Микрофотографии исходного природного минерала и некоторых полученных продуктов реакции представлены на рис. 2. Сравнение микрофотографий исходного образца и продуктов реакции показывает, что происходит изменение природного минерала Нахчывана и образуются продукты другой морфологии (рис. 2).

На рис. 3, 4 представлены соответственно дифрактограммы и ИК-спектры некоторых продуктов модифицирования природного цеолита Нахчывана. Как видно из дифрактограмм, полученные в результате модификации продукты отличаются высокой кристаллическостью. Основываясь на данных [2], 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 – TO₄; 2) колебания TO₄-тетраэдров по внешним связям (где Т – катионы Si⁴⁺, Al³⁺).

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

Наиболее интенсивная полоса поглощения (рис. 4, e) наблюдается в интервале 1049 см⁻¹ и отвечает колебанию связи Si–O–Si. Полоса поглощения 778 см⁻¹ отражает валентные колебания связи Al–O, а полоса поглощения 460 см⁻¹ связана с деформационными колебаниями Al–O₄. Присутствием цеолитной воды обусловлено наличие полос поглощения в диапазоне 3433 и 1637 см⁻¹ (полоса деформационных колебаний молекул воды), а полосы поглощения 3753 и 2922 см⁻¹ соответствуют полосам колебаний гидроксильных групп. Наличие полос поглощения 2347 см⁻¹ можно объяснить присутствием карбонатов кальция и натрия. Отсутствие полосы поглощения 960 см⁻¹ свидетельствует о высокой кристаллическости и отсутствии в составе всех цеолитов примеси аморфной фазы. Отсутствие полосы поглощения 3720–3740 см⁻¹, соответ-

ствующей SiO₂, указывает на высокую кристаллическость и фазовую чистоту природного образца Нахчывана.

По ИК-спектрам полученных продуктов реакций кристаллизации (рис. 4, a–d) была вычислена степень их кристаллическости, значения которой колебались в пределах 80–90%. Как видно из рис. 4, полосы поглощения, характерные для алюмокремнекислородного каркаса цеолитов, воды и гидроксильных групп, как уже отмечалось выше, в области 400–1200, 1300–1800 и 2500–3700 см⁻¹ присутствуют во всех образцах.

Заключение

Впервые изучено структурно-химическое превращение природного минерала Нахчывана в условиях гидротермальной обработки и на его основе представлен ряд возможных минеральных превращений. В результате экспериментов установлено, что морденит сохраняет стабильность структуры в растворах LiOH, KOH, NaOH и Ca(OH)₂ с концентрацией 1 N при температуре до 100 °C в течение 10 ч. Путем гидротермальной обработки морденита Нахчывана в растворах LiOH, KOH, NaOH и Ca(OH)₂ получена следующая серия минералов: шабазит, гейландит, клиноптилолит, анальцит, филлипсит, фожазит, скаполит, цеолит M, жисмондин, лейцит, кальсит, гидросодалит. В растворах LiOH, KOH, NaOH и Ca(OH)₂ в широких интервалах времени, концентрации термального раствора и температуры образуются не только индивидуальные минералы, но и несколько фаз алюмосиликатных минералов одновременно. Фазовые превращения минералов заключаются в перегруппировке кремнеалюмокислородных тетраэдров и изменении соотношения Si/Al. Стабильность морденита в щелочных растворах определяется в основном концентрацией щелочи и температурой процесса. Определены поля кристаллизации, область существования цеолитов при разных значениях температуры в щелочной среде. Процесс гидротермального синтеза проведен также в присутствии минерализаторов LiCl, KCl, NaCl и CaCl₂, что позволило получить иные структурные типы цеолитов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ахалбедашвили Л.Г. / Дис. ... докт. хим. наук / Тбилисский государственный университет имени И. Джавахишвили. Тбилиси, 2006. 194 с.
2. Агапьятова О.А., Ванина Е.А., Астапова Е.С., Богун С.В. // Физика, фундаментальные и прикладные исследования, образование: материалы III региональной научной конференции. Благовещенск, 2002. С. 115.
3. Бобонич Ф.М., Патриляк К.И., Левчук Н.Н., Цупрык И.Н., Соломаха В.Н. Влияние химического модифицирования на каталитические свойства клиноптилолита и морденита в реакции гидроизомеризации

- н-гексана // Катализ и нефтехимия. 2001. № 9–10. С. 98.
4. Величина Л.М., Коробицына Л.Л., Восмеригов А.В., Радомская В.И. Синтез, физико-химические и каталитические свойства СВК-цеолитов // Журн. физ. химии. 2007. Т. 81. № 10. С. 1814.
 5. Дабига О.Н., Хатькова А.Н., Дербенева Т.В. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2012. Т. 12. № 6. С. 860.
 6. Ключина А.Б., Прокофьев В.Ю., Гордина Н.Е. // Химия и хим. технология. 2013. Т. 56. № 3. С. 73.
 7. Коваль Л.М., Коробицына Л.Л., Восмеригов А.В. Синтез, физико-химические и каталитические свойства высококремнеземных цеолитов. Томск, 2001.
 8. Коробицына Л.Л., Колтокова Л.Г., Восмеригов А.В., Величина Л.М., Рябова Н.В. // Хим. технология. 2010. Т. 11. № 1. С. 15.
 9. Lassinanti M. Synthesis, characterization and properties of zeolite films and membranes. Microporous and mesoporous materials. 2001. N 5. P. 25.
 10. Ramdas P., Cheeseman P.A., Deem M.W. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2011. N 13. P. 12407.

Поступила в редакцию 10.06.18

После доработки 15.08.18

Принята к публикации 05.09.18

MODIFICATION THE NATURAL ZEOLITE OF NAKHCHIVAN IN THE ALKALINE ENVIRONMENT

G.A. Mamedova

(Nakhchivan Branch of National Academy of Sciences of Azerbaijan Institute of Natural Resource, Nakhchivan, Azerbaijan)

Based on the natural mineral of Nakhchivan, a number of zeolites of different structural types were synthesized. The modification of the natural zeolite was carried out under hydrothermal conditions, in aqueous solutions of LiOH, KOH, NaOH and Ca(OH)₂, and also in the presence of mineralizers (LiCl, KCl, NaCl, CaCl₂) in an autoclave. Based on the IR spectroscopic, X-ray phase and elemental analyzes, it was shown that when hydrothermal treatment, the natural zeolite is converted to other minerals of important for practices of zeolite group. It was found that mordenite retains the stability of the structure in alkali solutions (LiOH, KOH, NaOH, Ca(OH)₂) at a concentration of 1 N at a temperature of up to 100°C for 10 hours. When the conditions of hydrothermal treatment change a natural zeolite transforms, which gradually converts it into hydrosodalite through mineral phases: chabasite, heylandite, clinoptilolite, analcime, phillipsite, faujasite, scapolite, zeolite M, jismondine, leucite, calculite. The presence of mineralizers in the medium leads to the production of other structural types of zeolites, as compared to the thermal solution.

Key words: chemical modification, natural mineral, mordenite, mineralizer, zeolite, hydrothermal treatment.

Сведения об авторах: Мамедова Гюнель Аслан кызы – доцент Нахчыванского отделения Национальной академии наук Азербайджана, Институт природных ресурсов, г. Нахчыван, Азербайджанская Республика, докт. философ. наук по химии (gunelmamadova@mail.ru).