

ХИМИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ ПРИРОДНОГО ЦЕОЛИТА НАХЧЫВАНА В РАСТВОРЕ КОН

Г.А. Мамедова

Нахчыванское Отделение Национальной Академии наук Азербайджана
Институт природных ресурсов, г. Нахчыван, Азербайджан

Одной из наиболее важных целей исследования процессов кристаллизации неорганических веществ, в том числе и цеолитов, является создание материалов с заранее заданными структурой и составом. Для решения проблемы предсказания и управления реакциями кристаллизации и перекристаллизации цеолитов необходимо сочетание структурных и термодинамических параметров. В целом требуется глубокое знание о структурной химии процесса гидротермального и вообще фазового превращения цеолитов [1-7].

Из природного цеолита гидротермальной модификацией можно получить цеолиты с практически важными свойствами. Существуют множество факторов, которые влияют на процесс гидротермальной модификации. Изменение одного из них может привести к синтезу других цеолитов и поэтому в процессах кристаллизации необходимо учитывать условия их проведения. Экспериментальный подбор условий синтеза: выбор растворителя, температуры, давления, природа исходных компонентов, времени «старения», анализ образующихся продуктов, а также условий выделения и очистки интересующего исследователя вещества – дело крайне трудоемкое.

Преимуществом гидротермальной модификации является одно стадийность метода, относительно мягкие условия синтеза (температура < 350 °C), высокая степень смешения реагентов, возможность контроля морфологии, размера частиц и фазового состава получаемых продуктов.

Интерес к этому явлению заключается в том, что с помощью химической модификации можно получить минералы с требуемыми параметрами, а также моделировать геологические процессы, при которых формируются природные цеолиты.

При модификации цеолита Нахчывана в растворе *КОН* были получены практически важные синтетические цеолиты, которые по применению не отстают от природных.

В качестве образцов служили цеолитовые туфы Нахчывана, 70–75% основного минерала – морденита. Образцы тщательно промывались дистиллированной водой и сушились при 150°C в течение 3 часов. Затем проводилось их истирание в порошок с размером частиц 20–70 микрон. Гидротермальная обработка проводилась в водных растворах *КОН* в автоклаве. Параметры обработки менялись в следующих интервалах: температура – 100–300°C, концентрация щелочи – 1–3 *N*, время – 2–100 часов.

Идентификация цеолитовых фаз проводилась методами рентгенофазового, ИК-спектроскопического анализов и электронно-микроскопическими исследованиями. Фазовый состав исследовался с помощью рентгеновского анализатора 2D PHASER «Bruker» (Cu, K_{α} , 2 θ , 20–80 град). Электронно-микроскопические снимки были получены на микроскопе Hitachi TM-3000. ИК-спектроскопические исследования проводились в ИК-спектрометре «Nicolette IS-10» в диапазоне частот 250–1400 cm^{-1} .

В результате экспериментов было обнаружено, что морденит сохраняет стабильность структуры и способность к регенерации в растворах *КОН* с концентрацией 1 *N* при температуре до 100°C в течение 10 часов.

При изменении условий гидротермальной обработки (возрастании времени, повышении концентрации щелочи и температуры раствора) происходит трансформация морденита, постепенно превращающая его в гидросодалит через промежуточные фазы, причем фазы получены в виде наночастиц, как видно из рисунка:

морденит → жисмондин → филлиппит → анальцим → гидросодалит

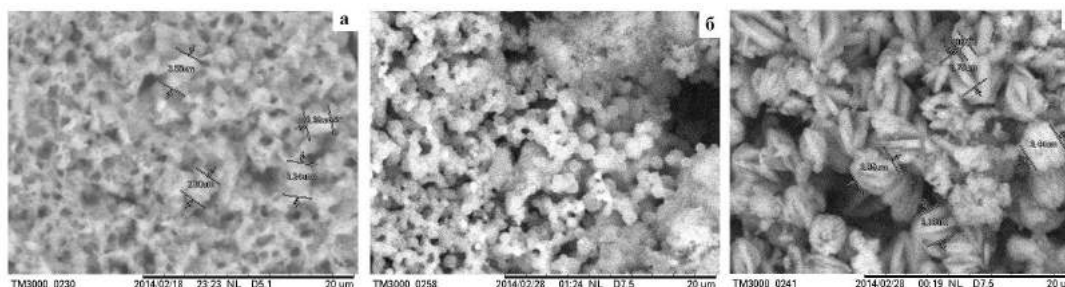


Рис.1. Микрофотографии образцов, полученных в результате гидротермальной обработки в *КОН*, в виде наночастиц различных форм (а – *К*-шабазит, б – *К*-анальцим, в – *К*-фожазит)

В процессе фазовых превращений важную роль играют минерализаторы. В присутствии минерализатора происходит превращение морденита в минералы, которые значительно отличаются от синтезированных без минерализаторов. В присутствии *KCl* была синтезирована следующая серия цеолитовых минералов:

морденит → *К* – анальцим → *К* – шабазит → *К* – фожазит

Минерализатор способствует образованию шабазита и фожазита в температурном интервале 100–250°C и концентрации щелочи 2–3 *N*. Интервалы стабильности синтезированных минералов представлены в таблице 1 и 2.

Таблица 1

Интервалы стабильности синтезированных минералов при гидротермальной обработке
в растворах KOH

Цеолиты	KOH, N	T, °C	Время, ч
Морденит	1,0	100	10
Жисмондин	1,0 – 2,0	100	50
Филлипсит	1,5 – 3,0	100 – 200	50 – 100
Анальцим	2,0 – 3,0	100 – 300	10 – 50
Гидросодалит	1,0 – 2,0	200 – 300	50 – 100

Таблица 2

Интервалы стабильности синтезированных минералов при гидротермальной обработке в растворах
KOH в присутствии минерализатора KCl

Цеолиты	KOH, %	T, °C	Время, ч	KCl, %
Морденит	1,0	100 – 150	50	5 – 10
Анальцим	1,0 – 1,5	180	50	5 – 10
Шабазит	1,5 – 2,0	230	100	10 – 15
Фожазит	2,0 – 3,0	250	50	5 – 10

Путем гидротермальной обработки морденита Нахчывана в растворах KOH была получена следующая серия минералов:

морденит → жисмондин → филлипсит → анальцим → гидросодалит.

При тех же условиях в присутствии KCl была синтезирована другая серия минералов:

морденит → K-анальцим → K-шабазит → K-фожазит.

Как известно фожазит, шабазит, анальцим относятся к практически важным цеолитам, которые имеют широкий диапазон применения в различных отраслях народного хозяйства.

Заключение.

В растворах Si/Al в широком интервале времени, концентрации термального раствора и температуре образуются не только индивидуальные минералы, но и несколько фаз алюмосиликатных минералов одновременно. Фазовые превращения минералов заключаются в перегруппировке кремнеалюмоокислородных тетраэдров и изменении соотношения Si/Al . Стабильность морденита в щелочных растворах в основном определяется концентрацией щелочи и температурой процесса. Определены поля кристаллизации, область существования цеолитов при различных температурах в щелочной среде и в присутствии минерализатора. Гидротермальная модификация природного минерала в растворе KOH в присутствии минерализатора KCl не сопровождается образованием промежуточных фаз.

Литература

1. Бобонич Ф.М., Патрияк 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. – Москва, 2001. – № 9-10. С. 98 – 102.
2. Ганбаров Д.М., Амиров С.Т. Структурная химия цеолитов. – Баку: Элм, 2001. – 250 с.
3. Елисеева И.С. Становление и развитие производства синтетических цеолитов. Автореферат. Дис. канд. техн. наук. – Уфа, 2003 г. – 23 с.
4. Клюнтина А.Б., Прокофьев В.Ю., Гордина Н.Е. Влияние условий гидротермальной кристаллизации на синтез и свойства цеолита // Известия Вузов. Химия и химическая технология. – Москва, 2013. – Т. 56. – №3. – С. 73-77.
5. Коваль Л.М. Коробицина Л.Л., Восмерилов А.В. Синтез, физико-химические и каталитические свойства высококремнеземных цеолитов. – Томск, ТГУ, 2001. – 50 с.
6. Кошева Е. А., Ключевская Т. Г., Ланкин С. В. Физико-химические свойства цеолитсодержащих пород Куликовского месторождения Амурской области // Химия и химическое образование на рубеже веков: Материалы I Амурской межрегион. конф. – Амур, 2001. – С. 93 – 94.
7. Коробицына Л.Л., Колпокова Л.Г., Восмерилов А.В., Величкина Л.М., Рябова Н.В. Синтез и свойства высокомолекулярных цеолитов // Химическая технология. – Москва, 2010. – Т. 11. – № 1. – С. 15-20.