

УДК541.183.12+549.67+546.28

DOI: 10.17072/2223-1838-2016-3-92-100

Г.А. Мамедова

Институт природных ресурсов Нахчыванского отделения Национальной Академии наук Азербайджана, Нахчыван, республика Азербайджан

ХИМИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ ПРИРОДНОГО МИНЕРАЛА – МОРДЕНИТА В СМЕСИ КОН + NaOH

Изучено фазовое превращение природного цеолита при гидротермальной обработке. На основании данных ИК-спектроскопического, рентгенофазового, элементного анализов и электронно-микроскопических исследований было показано, что при гидротермальной обработке природный цеолит превращается в другие важные для практики минералы цеолитовой группы. Исследовано протекание процессов превращения в зависимости от условий обработки (температуры, времени, концентрации) и минерализатора. Определены области стабильности минералов при различной гидротермальной обработке, что позволяет синтезировать минералы с желаемыми характеристиками.

Ключевые слова: природный минерал; химическая модификация; морденит; щелочная среда; цеолит; минерализатор; направленный синтез, смесь.

Mamedova G.A.

Institute of Natural Resources of Nakhchivan Branch of National Academy of Sciences of Azerbaijan

THE CHEMICAL MODIFICATION OF NATURAL MINERAL – MORDENITE IN KOH + NaOH MIXTURE

The phase transformation of natural zeolite under hydrothermal treatment. On the basis of data of IR-spectroscopy, X-ray diffraction, elemental analyzes and electron microscopic studies have shown that the hydrothermal treatment of natural zeolite becomes more important in the practice of zeolite minerals group. It traces the course of the conversion process, depending on the treatment conditions (temperature, time, concentration) and a mineralizer. The domains of different minerals stability to hydrothermal treatment, which will synthesize minerals with the desired characteristics.

Keywords: natural mineral, chemical modification, mordenite, alkaline condition, zeolite, mineralizer, directed synthesis.

Введение

Цеолиты давно привлекают внимание исследователей как минералы, обладающие специфическими свойствами и структурными особенностями. Высокий интерес мировой научной общественности к цеолитам обусловлен их особой значимостью как нового вида минерального сырья. По мнению многих специалистов, природные цеолиты выходят на первое место среди нерудных полезных ископаемых по востребованности, а 70-е годы прошлого столетия знаменуют вступление человечества в «цеолитовый век» в связи с большой актуальностью глобальной проблемы оздоровления и охраны окружающей среды и эффективностью использования для этих целей цеолитов.

До 60-х годов XX века природных месторождений цеолитов не было известно, и мировая промышленность базировалась на их синтетических аналогах. Высокая стоимость, а также небольшие объемы производства предопределили довольно узкие сферы их использования – в основном в нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности.

По целому ряду свойств природные цеолиты не уступают, а по некоторым (например, термическая устойчивость и кислотостойкость) и превосходят синтетические, при стоимости в 20–100 раз меньшей.

Их специфической особенностью являются калиброванные размеры окон каналов (от 0,3 до 1 нм), которые определяются строением элементарной решетки каждого типа кристалла. Эта особенность стала причиной и другого довольно частого названия цеолитов – «молекулярные сита».

Значительное влияние на адсорбционные свойства (адсорбционную емкость, ситовой эф-

фект, селективность) цеолитов оказывает химическая модификация [1; 4–9; 11]. С ее помощью можно влиять на структуру цеолитов и получать минералы цеолитовой группы и алюмосиликатов [2, 10] с требуемыми параметрами, а также моделировать геологические процессы, при которых формируются природные цеолиты.

Целью данной работы явилось проведение гидротермальной обработки, то есть модифицирование природного цеолита Нахчывана.

Методика эксперимента

В качестве образцов служили цеолитовые туфы Нахчывана, 70–75 % которого составляет основной минерал – морденит. Образцы тщательно промывались дистиллированной водой и сушились при 150°С в течение 3 часов. Затем проводилось их истирание в порошок с размером частиц 20–70 микрон. Гидротермальная обработка проводилась в водных растворах смеси KOH+NaOH (KOH:NaOH=1:1) в автоклаве. Параметры обработки менялись в следующих интервалах: Т – 100–300°С, концентрация термальной смеси – 1–3 моль/л, минерализатора KCl+NaCl (KCl:NaCl=1:1) 5–15 %, время обработки – 1–100 часов. Идентификация цеолитовых фаз проводилась методами рентгенофазового, элементного, ИК-спектроскопического анализов и электронно-микроскопическими исследованиями.

Описание установки

В экспериментах использовали установку рентгеновский анализатор 2DPHASER «Bruker» (Cu, K_{α} , 2θ , 20–80 град). Электронно-микроскопические снимки были получены на микроскопе Hitachi TM-3000. ИК-спектроскопические исследования проводились

на ИК-спектрометре «NicoletIS-10» в диапазоне частот $400\text{--}5000\text{ см}^{-1}$. 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. Элементный анализ проводили в аппарате «Oxford Science».

Результаты и их обсуждение

Морденит сохраняет стабильность структуры и способность к регенерации в растворах смеси KOH+NaOH с концентрацией 1 моль/л при тем-

пературе до 100°C в течение 10 часов. При изменении условий гидротермальной обработки (возрастании времени, повышении концентрации щелочи и температуры раствора) происходит трансформация природного цеолита, постепенно превращающая его в гидросодалит через следующие промежуточные фазы:

Морденит → анальцим → филлипсит →
шабазит → клиноптилолит → гидросодалит

Эти изменения были зафиксированы рентгенофазовым, ИК-спектроскопическими и электронно-микроскопическими исследованиями. Дифрактограмма природного минерала представлена на рис. 1.

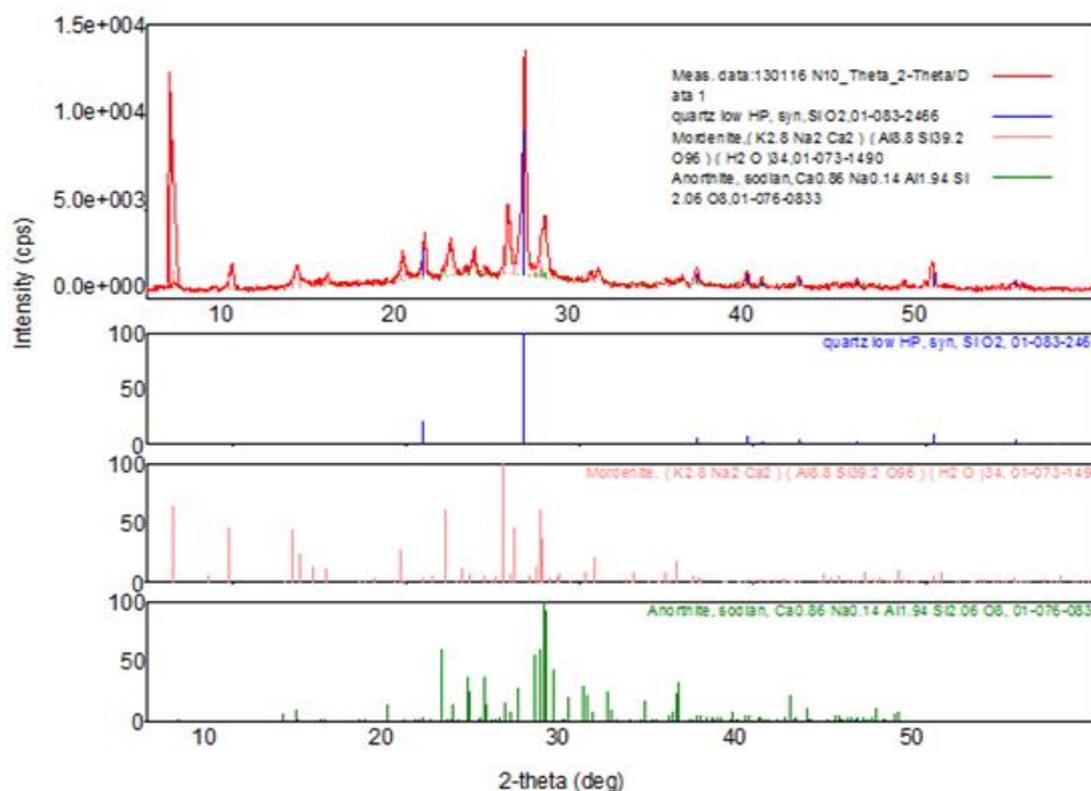


Рис. 1. Дифрактограмма природного цеолита-морденита

Элементный состав природного образца цеолита представлен на рис. 2, а процентное содержание оксидов и элементов – в табл. 1.

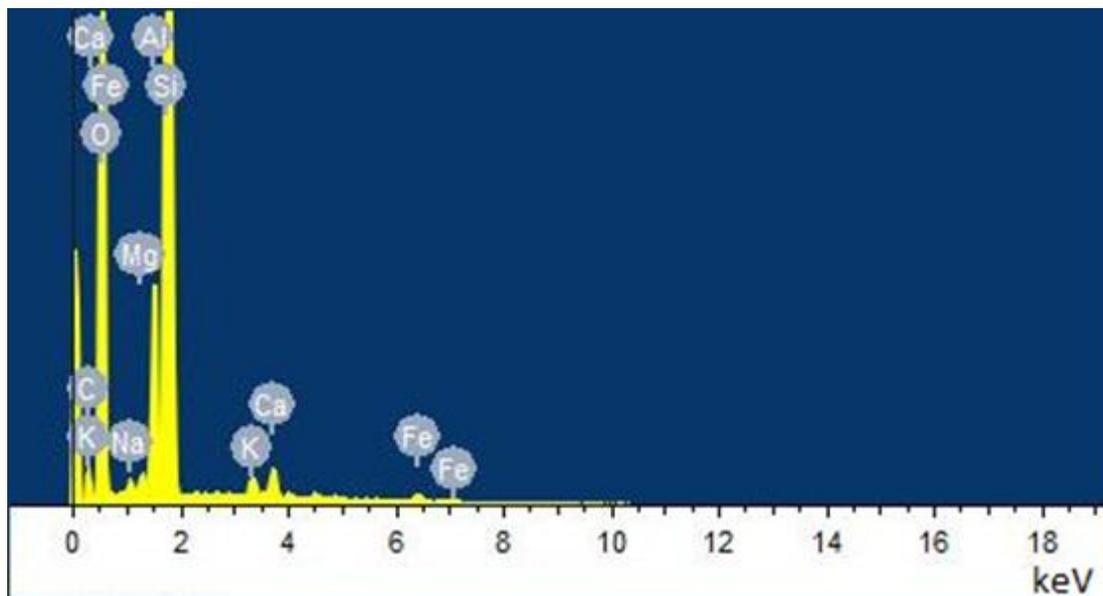


Рис. 2. Элементный состав цеолита Нахчывана

Таблица 1

Процентное содержание оксидов и элементов в составе природного цеолита

| Элемент | Весовой, % | Атомный, % | 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 | – | – | – |

На основе химического состава установлена эмпирическая формула цеолита Нахчывана: Ca₂Na₂K_{2,8}Al_{8,8}Si_{39,2}O₉₆·34H₂O.

Выявлено увеличение количества и размера зерен с изометрическими формами в процессе превращения морденита в гидросодалит в виде наночастиц (рис. 3).

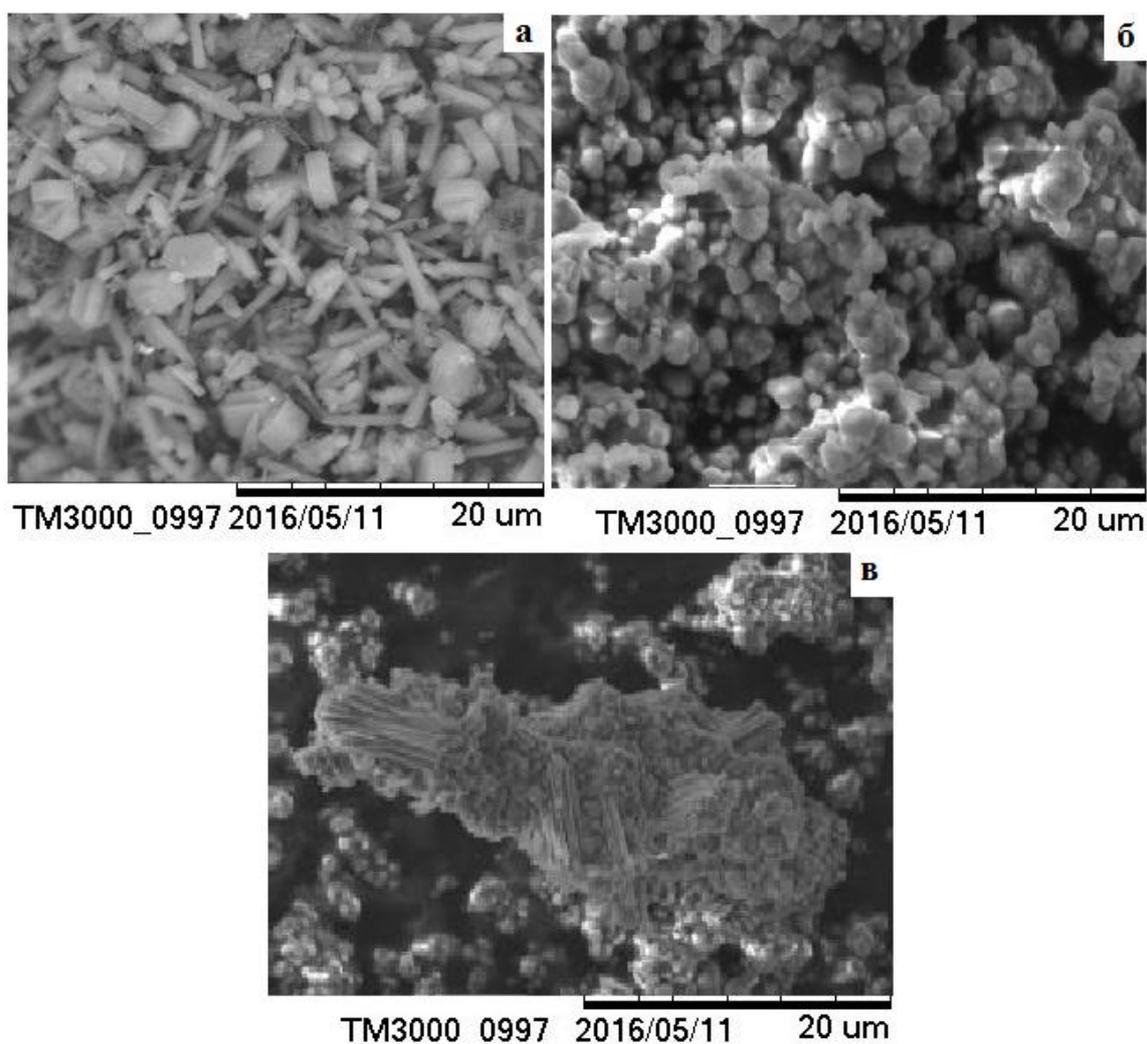


Рис. 3. Микрофотографии образцов, полученных в результате гидротермальной обработки в смеси KOH+NaOH, в виде наночастиц различных форм (а – филлипсит; б – клиноптилолит; в – фожазит)

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 смеси минерализаторов KCl+NaCl (KCl:NaCl=1:1) была синтезирована следующая серия цеолитовых минералов:

Морденит → анальцим → шабазит →
 фожазит → гидросодалит

Таким образом, минерализатор способствует образованию фожазита при температуре 250 °С, концентрации щелочного раствора 2,0–3,0

моль/л и концентрации минерализатора 5–10 %. Это происходит в результате растворения и выноса Si из решетки морденита и уменьшения отношения Si/Al от 5,0 до 4,0–2,0.

Интервалы стабильности синтезированных минералов представлены в табл. 2 и 3.

Таблица 2

**Интервалы стабильности синтезированных минералов при гидротермальной обработке
в смеси KOH+NaOH**

| Цеолиты | $C_{\text{KOH+NaOH}}, N$ | $T, ^\circ\text{C}$ | $\tau, \text{ч.}$ |
|---------------|--------------------------|---------------------|-------------------|
| Морденит | 1,0 | 100 | 10 |
| Анальцит | 1,0–2,0 | 100 | 50 |
| Филлипсит | 1,0–2,0 | 150–200 | 50 |
| Шабазит | 1,5–3,0 | 100–200 | 50–100 |
| Клиноптилолит | 2,0–3,0 | 100–300 | 10–50 |
| Гидросодалит | 1,0–3,0 | 200–300 | 50–100 |

Таблица 3

**Интервалы стабильности синтезированных минералов при гидротермальной обработке
в смеси KOH+NaOH в присутствии минерализатора KCl+NaCl**

| Цеолиты | $C_{\text{KOH+NaOH}}, N$ | $T, ^\circ\text{C}$ | $\tau, \text{ч.}$ | $C_{\text{KCl+NaCl}}, \%$ |
|--------------|--------------------------|---------------------|-------------------|---------------------------|
| Морденит | 1,0 | 100–150 | 50 | 5–10 |
| Анальцит | 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 |
| Гидросодалит | 3,0 | 300 | 100 | 5–15 |

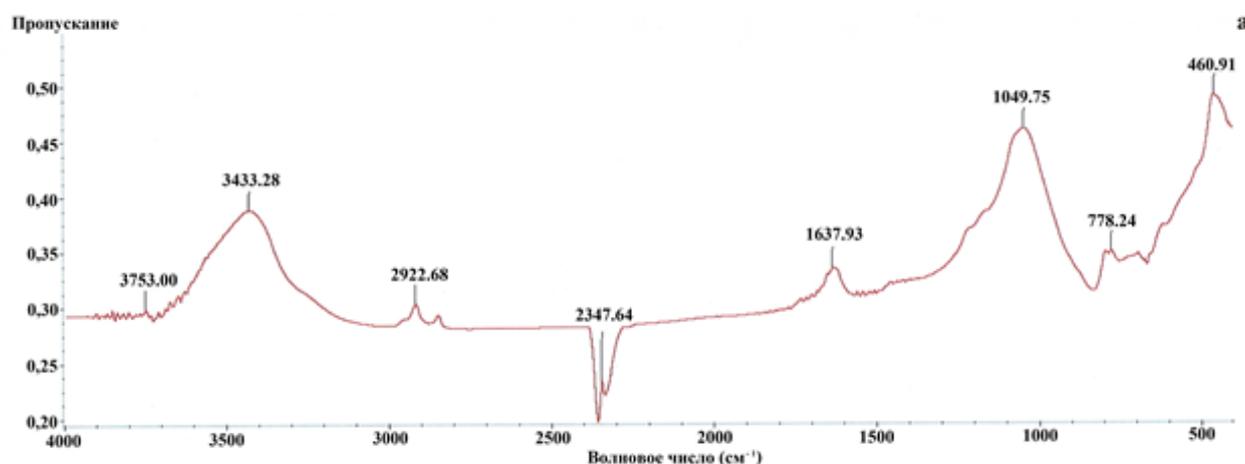


Рис. 4. ИК-спектр образца природного цеолита Нахчывана

Основываясь на данных [3], можно заключить, что полосы поглощения в диапазоне частот 250–1400 cm^{-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 ; 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 наблюдается при 1056,72 cm^{-1} и отвечает колебанию связи Si – O – Si. Полоса поглощения 797,38

cm^{-1} связана с валентными колебаниями связи Al – O, а $462,94 \text{ cm}^{-1}$ – с деформационными колебаниями Al – O₄. С наличием цеолитной воды связаны полосы поглощения в диапазоне $3100\text{--}3700 \text{ cm}^{-1}$, $1640,18 \text{ cm}^{-1}$ – полоса деформационных колебаний молекул воды. Полосы поглощения в интервале $2100\text{--}3000 \text{ cm}^{-1}$ объясняются присутствием карбонатов кальция и натрия.

Отсутствие полосы поглощения 960 cm^{-1} свидетельствует о высокой кристалличности и отсутствии в составе всех цеолитов примеси аморфной фазы. Отсутствие полосы поглощения $3720\text{--}3740 \text{ cm}^{-1}$, соответствующей аморфной SiO₂, также указывает на высокую кристалличность и фазовую чистоту всех образцов.

Заключение

В результате экспериментов было обнаружено, что морденит сохраняет стабильность структуры и способность к регенерации в растворах смеси KOH+NaOH с концентрацией 1 моль/л до температуры 100 °С в течение 10 ч. Путем гидротермальной обработки морденита Нахчывана в растворах смеси KOH+NaOH была получена следующая серия минералов: морденит → анальцит → филлипсит → шабазит → клиноптилолит → гидросодалит. При тех же условиях в присутствии смеси KCl+NaCl была синтезирована другая серия минералов: морденит → анальцит → шабазит → фожазит → гидросодалит. В растворах KOH+NaOH в широком интервале времени, концентрации термального раствора и при температуре образуются не только индивидуальные минералы, но и несколько фаз алюмо-силикатных минералов одновременно. Фазовые превращения минералов заключаются в перегруппировке кремнеалюмоокислородных тетраэдров и изменении со-

отношения 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+NaOH и в присутствии смеси минерализатора KCl+NaCl не сопровождается образованием промежуточных фаз.

Библиографический список

1. *Ахалбедашвили Л.Г.* Каталитические и ионообменные свойства модифицированных цеолитов и сверхпроводящих купратов. Дис. ... д-ра. хим. наук. Тбилиси: Тбилисский государственный университет им. И. Джавахишвили, 2006.
2. *Абдулина С.А., Саденова М.А., Сапаргалиев Е.М., и др.* Особенности минерального состава цеолита тайжужгенского месторождения // Вестник казахского государственного технического университета. 2014. № 2. С. 48.
3. *Агапьятова О.А., Ванина Е.А., Астапова Е.С., и др.* Исследование цепочечных силикатов и слоистых алюмосиликатов методом ИК-спектроскопии // Материалы III регион. науч. конф. «Физика фундаментальные и прикладные исследования, образование». Благовещенск, 2002. С. 115.
4. *Буров А.И., Тюрин А.Н., Якимов А.В.* Цеолитовые породы Татарстана и их применение. Казань: ФЭН, 2001.
5. *Бобонич Ф.М., Патриляк К.И., Левчук Н.Н., и др.* Влияние химического модифицирования на каталитические свойства клиноптилолита и морденита в реакции гидроизомеризации н-

- гексана // Катализ и нефтехимия. 2001. № 9–10, С. 98.
6. Величкина Л.М., Коробицына Л.Л., Восмери-ков А.В. и др. Синтез, физико-химические и каталитические свойства СВК-цеолитов // Журнал физической химии. 2007. Т. 81, №10. С. 1814.
7. Дабизжа О.Н., Хатькова А.Н., Дербенева Т.В. Использование механохимической переработки цеолитсодержащих пород для получения высокоэффективных сорбентов // Сорбционные и хроматографические процессы. 2012. Т. 12, № 6. С. 860.
8. Клюнтина А.Б., Прокофьев В.Ю., Гордина Н.Е. Влияние условий гидротермальной кристаллизации на синтез и свойства цеолита // Химия и химическая технология. 2013. Т. 56, №3. С.73.
9. Коваль Л.М. Коробицына Л.Л., Восмери-ков А.В. Синтез, физико-химические и каталитические свойства высококремнеземных цеолитов. Томск: ТГУ, 2001.
10. Коробицына Л.Л., Колпокова Л.Г., Восмери-ков А.В. и др. Синтез и свойства высокомо-дульных цеолитов // Химическая технология. 2010. Т. 11, № 1. С. 15.
11. Лапердина Т. П. Поиск эффективной методи-ки разупорядочения структуры цеолитов для повышения их электропроводности // Мате-риалы XV междунар. молодеж. науч.-практ. конф. «Молодежь Забайкалья: инновации в технологиях и образовании». Чита: Забайкал. гос. ун-т, 2012. С. 117.
- try. Tbilisi State University, Tbilisi, Georgia. (In Russ.)
2. Abdulina S.A., Sadenova M.A., Sapargaliev E.M. et al. (2014), Features of the mineral composition of the tayzhuzgenskiy zeolite deposit // *Vestnik kazakhskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta*. no. 2. p. 48. (In Russ.)
3. Agapyatova O.A., Vanina E.A., Astapova E.S. et al. (2002), Study chain layered silicates and alu- minum silicates by IR spectroscopy, *Materialy III region. nauch. konf. «Fizika fundamental'nye i prikladnye issledovaniya, obrazovanie»*, Blago- veshchensk, RU, p. 115. (In Russ.)
4. Burov A.I., Tyurin A.N., Yakimov A.V. (2001), Zeolite rocks Tatarstan and their application. FEN, Kazan, RU. (In Russ.)
5. Bobonich F.M., Patrilyak K.I., Levchuk N.N. et al. (2001), Effect of chemical modification on the catalytic properties of clinoptilolite and mordenite in the hydroisomerization reaction of n-hexane, *Kataliz i neftekhimiya*. no. 9–10, p. 98. (In Russ.)
6. Velichkina L.M., Korobitsyna L.L., Vosmerikov A.V. (2007), Synthesis, physico-chemical and catalytic properties of zeolites CRS, *Journal of Physical Chemistry*, Vol. 81, no. 10, p. 1814. (In Russ.)
7. Dabizha O.N., Khat'kova A.N., Dербенева T.V. (2012), Using mechanochemical processing of zeolite-containing rocks to produce highly effec- tive sorbents, *Sorbtsionnye i khromato- graficheskie protsessy*, Vol. 12, no. 6, p. 860. (In Russ.)
8. Klyuntina A.B., Prokof'ev V.Yu., Gordina N.E. (2013), Influence of conditions of the hydrother- mal crystallization synthesis and properties of zeolite, *Chemistry and Chemical Engineering*, Vol. 56, no. 3, p.73. (In Russ.)

References

1. Akhalbedashvili, L.G. (2006), The catalytic and ion exchange properties of zeolites and modified superconducting cuprates. D. Sc. Thesis, Chemis-

9. Koval' L.M. Korobitsina L.L., Vosmerikov A.V. (2001), Synthesis, physico-chemical and catalytic properties of high-silica zeolites, TGU, Tomsk, RU. (In Russ.)
10. Korobitsyna L.L., Kolpokova L.G., Vosmerikov A.V. (2010), Synthesis and properties of high modulus zeolites, Chemical Technology, Vol. 11, no. 1. p. 15. (In Russ.)
11. Laperdina T. P. (2012), The search for effective methods of disordered structure of zeolites to increase their electrical conductivity, Materialy XV mezhdunar. molodezh. nauch.-prakt. konf. «Molodezh' Zabaykal'ya: innovatsii v tekhnologiyakh i obrazovanii», Zabaykal. state. Univ, Chita, RU. (In Russ.)

Поступила в редакцию 23.09.2016 г.

Об авторах

Мамедова Гюнель Аслан кызы
 Доктор химических наук, доцент
 Заведующий лабораторией «Сорбционные процессы» Института природных ресурсов Нахчыванского отделения Национальной Академии наук Азербайджана
 AZ 7000, Азербайджан, Нахчыван, Пр. Гейдара Алиева 76
 gunelmamadova@mail.ru

About the authors

Mamedova Gyunel' Aslan kyzy
 Doctor of Chemical Sciences, Docent
 Head of the Laboratory "Sorptions processes"
 Institute of Natural Resources of Nakhchivan Branch of National Academy of Sciences of Azerbaijan
 AZ 7000, Geydara Alieva ave., Nakhchivan, Azerbaijan
 gunelmamadova@mail.ru

Информация для цитирования

Мамедова Г.А. Химическая модификация природного минерала – морденита в смеси KOH + NaOH // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2016. Вып. 3(23). С. 92–100. DOI: 10.17072/2223-1838-2016-3-92-100.

Mamedova G.A. *Khimicheskaya modifikatsiya prirodnogo minerala – mordenita v smesi KOH + NaOH* [The chemical modification of natural mineral – mordenite in KOH + NaOH mixture] // Vestnik Permskogo universiteta. Seriya «Khimiya» – Bulletin of Perm University. CHEMISTRY. 2016. № 3(23). P. 92–100. (In Russ.). DOI: 10.17072/2223-1838-2016-3-92-100.