

ХИМИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ ПРИРОДНОГО МИНЕРАЛА-МОРДЕНИТА

Г. А. Мамедова

Нахчыванское Отделение Национальной Академии Наук Азербайджана

Институт Природных Ресурсов

Поступила в редакцию 17.11.2015 г.

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

Ключевые слова: морденит, цеолит, природный минерал, гидротермальная обработка, минерализатор, направленный синтез, фазовое превращение.

Abstract. The studied of phase transformation of natural zeolite under hydrothermal treatment. Based on the data of IR-spectroscopy, X-ray diffraction and electron microscope studies have shown that the hydrothermal treatment of the natural zeolite is substantially converted into other important minerals of the zeolite group. Traced flow conversion processes according to the processing conditions (temperature, time, concentration) and the mineralizer. The regions of stability of minerals at different hydrothermal treatment. This allows synthesizing minerals with the desired characteristics.

Keywords: mordenite, zeolite, a natural mineral, hydrothermal processing, mineralizer, the directional synthesis, the phase transformation.

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 20 столетия природных месторождений цеолитов не было известно, и мировая промышленность базировалась на их синтетиче-

ских аналогах. Высокая стоимость, а также небольшие объемы производства предопределили довольно узкие сферы их использования – в основном в нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности.

Положение коренным образом стало меняться, когда в 60-х годах в США, Японии и в других странах были выявлены крупные залежи интенсивно цеолитизированных пепловых туфов с устойчиво высоким (до 90%) содержанием таких цеолитов, как клиноптилолит, морденит, шабазит, эрионит [1]. 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 является калиброванные размеры окон каналов (от 0,3 до 1 нм), которые определяются строением элементарной решетки каждого типа кристалла. Эта осо-

бенность стала причиной и другого довольно частого названия цеолитов – «молекулярные сита». Молекулярные сита – это материалы, которые вследствие своей внутренней структуры могут избирательно адсорбировать молекулы в соответствии с их размерами и формой.

Значительное влияние на адсорбционные свойства (адсорбционную емкость, ситовой эффект, селективность) цеолитов оказывает химическая модификация [2 – 7]. С ее помощью можно влиять на структуру цеолитов и получить минералы цеолитовой группы и алюмосиликатов [11] с требуемыми параметрами, а также моделировать геологические процессы, при которых формируются природные цеолиты. Кроме того, цеолиты используются при сорбции радионуклидов, поэтому с целью определения оптимальных условий безопасного хранения таких сорбентов они должны быть подвергнуты различным видам обработки при высоких температурах, давлении и в различных средах. При этом целостность их структуры и механическая прочность должны сохраняться, а адсорбированные ионы должны удерживаться в каркасной структуре цеолита, что обуславливает изучение условий структурной и механической стабильности сорбентов. Целью данной работы явилось проведение гидротермальной обработки 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 КОН в автоклаве. Параметры обработки менялись в следующих интервалах: температура – 100-300 °С, концентрация щелочи – 1-3 N, время – 2-100 часов.

Идентификация цеолитовых фаз проводилась методами рентгенофазового, ИК-спектроскопического анализа и электронно-микроскопическими исследованиями. Фазовый состав исследовался с помощью рентгеновского анализатора 2DPHASER «Bruker» (Cu, K_{α} , 2 θ , 20-80 град). Электронно-микроскопические снимки были получены на микроскопе Hitachi TM-3000. Методом ИК-спектроскопии исследовалась структура природного цеолита и полученных на основе его модифицирования цеолитов.

ИК-спектроскопические исследования проводились на ИК-спектрометре «Nicolette IS-10» в диапазоне частот 400...5000 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. Таблетку прижимали двумя рампами и помещали на место измерительной кюветы. Вторая кювета (сравнения) оставалась свободной, т.е. образцом сравнения служил воздух. Съёмка проводилась в автоматическом режиме. Для расшифровки ИК спектров использовали [8].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Морденит сохраняет стабильность структуры и способность к регенерации в растворах КОН с концентрацией 1 N при температуре до 100 °С 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 → жисмондин → филлипсит → анальцит → гидросодалит

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

Выявлено увеличение количества и размера зерен с изометрическими формами в процессе превращения морденита в гидросодалит в виде наночастиц (рис.2).

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 → K -анальцит → K - шабазит → K – фожазит

Минерализатор способствует образованию шабазита и фожазита в температурном интервале 100-250 °С и концентрации щелочи 2-3 N. Это происходит в результате растворения и выноса Si из решетки морденита и уменьшения отношения Si/Al от 5.2 до 3.9–1.7.

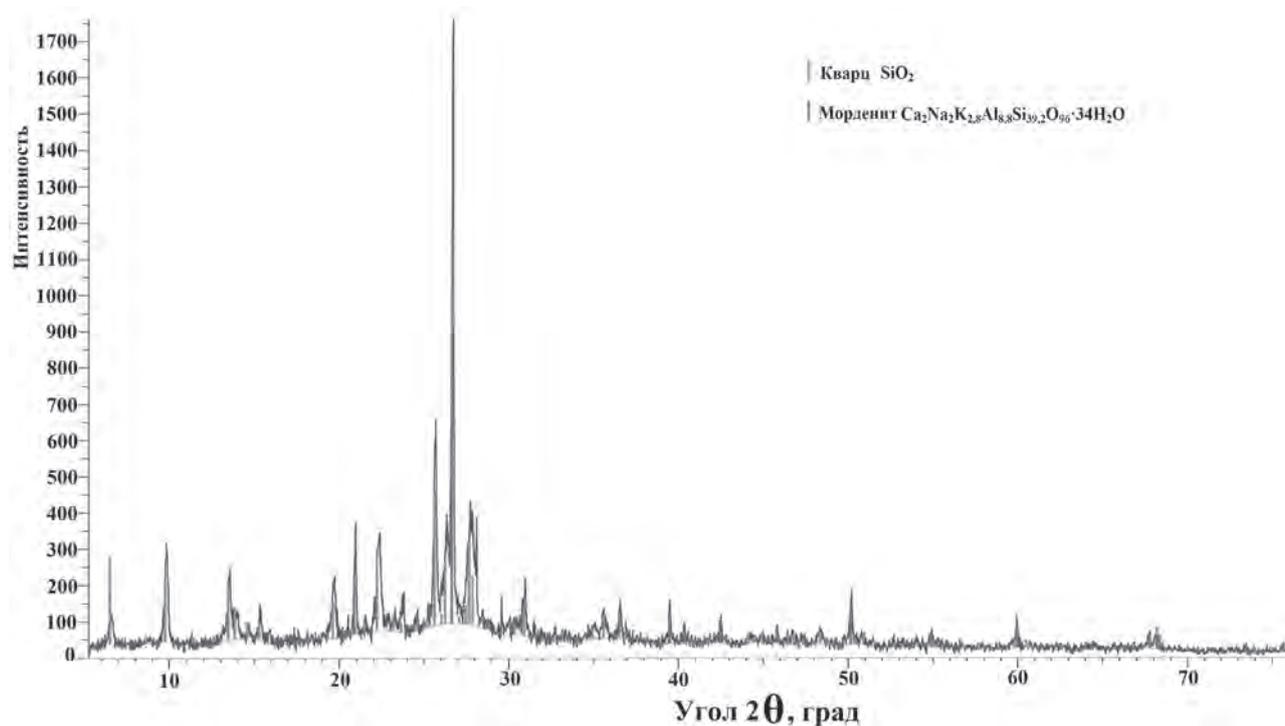


Рис. 1. Дифрактограмма природного цеолита-морденита.

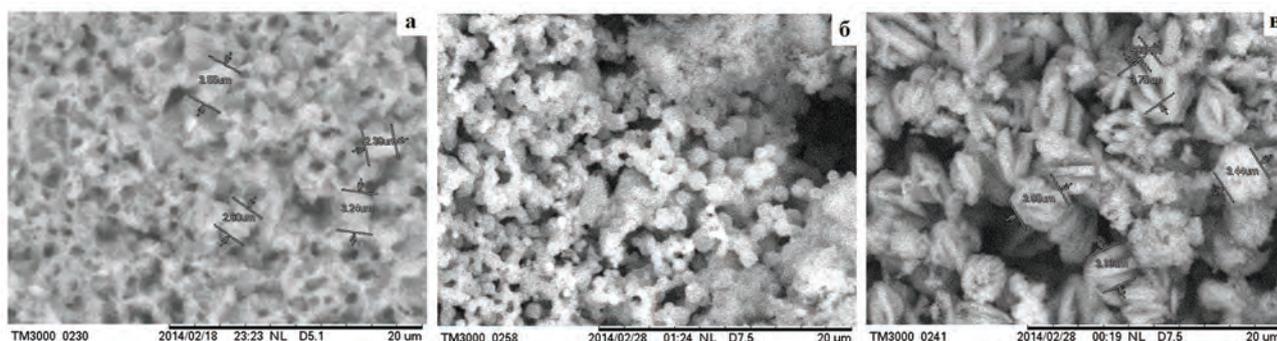


Рис. 2. Микрофотографии образцов, полученных в результате гидротермальной обработки КОН, в виде наночастиц различных форм (а – К-шабазит, б – К-анальцит, в – К-фожазит).

Интервалы стабильности синтезированных минералов представлены в таблицах 1 и 2.

На рисунке 3 представлены два ИК-спектра для сравнения природного цеолита и после гидротермальной обработки.

Основываясь на данных [9, 10], 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 — TO_4 , где Т — катионы Si^{4+} , Al^{3+} ; 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 см^{-1} и отвечает колебанию связи $\text{Si} - \text{O} - \text{Si}$. Полоса поглощения 797.38 см^{-1} связана с валентными колебаниями связи $\text{Al} - \text{O}$, а 462.94 см^{-1} – с деформационными колебаниями $\text{Al} - \text{O}_4$. С наличием цеолитной воды связаны полосы поглощения в диапазоне 3100-3700 см^{-1} , 1640.18 см^{-1} – полоса деформационных колебаний молекул воды. Полосы поглощения в интервале 2100 – 3000 см^{-1} объясняются присутствием карбонатов кальция и натрия.

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

Отсутствие полосы поглощения 960 см^{-1} свидетельствует о высокой кристалличности и отсутствии в составе всех цеолитов примеси аморфной фазы. Отсутствие полосы поглощения $3720\text{--}3740\text{ см}^{-1}$, соответствующей аморфной SiO_2 , 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 KOH с концентрацией 1 N при температуре до 100 °C в течение 10 часов. Путем гидротермальной обработки морденита Нахчывана в растворах KOH была получена следующая серия минералов: морденит \rightarrow жисмондин \rightarrow филлипсит \rightarrow анальцим \rightarrow гидросодалит. При тех же условиях в присутствии KCl была синтезирована другая серия минералов: морденит \rightarrow K-анальцим \rightarrow K-шабазит \rightarrow K-фожазит. В растворах KOH в широком интервале времени, концентрации тер-

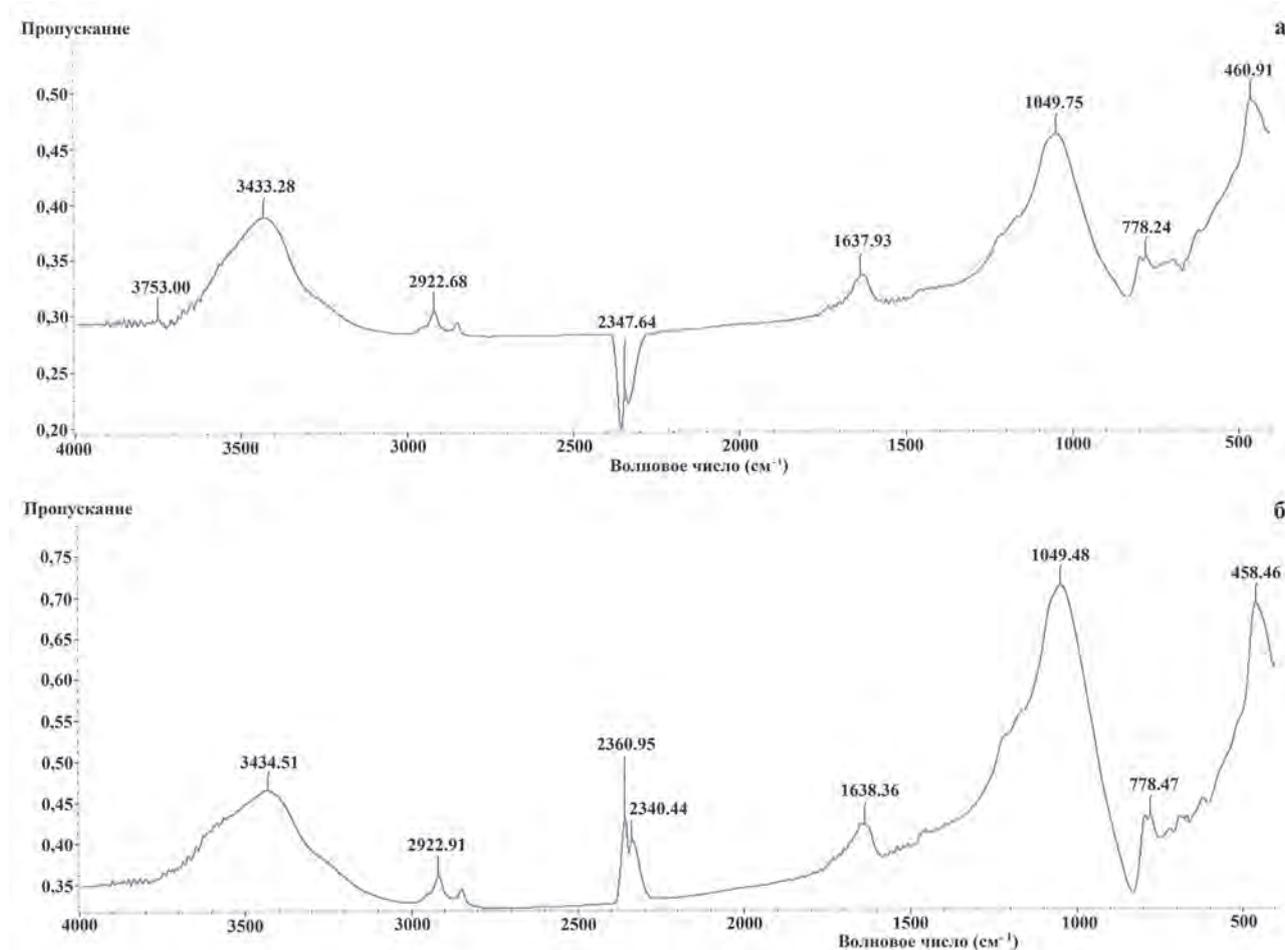


Рис. 3. ИК-спектр образца природного цеолита (а) и минерала после гидротермальной обработки (б).

мального раствора и температуре образуются не только индивидуальные минералы, но и несколько фаз алюмосиликатных минералов одновременно. Фазовые превращения минералов заключаются в перегруппировке кремне-алюмоокислородных 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 КОН в присутствии минерализатора KCl не сопровождается образованием промежуточных фаз.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Амиров С.Т. Цеолиты Азербайджана / С.Т. Амиров. — Баку: Элм, 2004. — 221 с.
2. Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита / Д.Брек. — Москва: Мир, 1976. — 781 с.
3. Беляев Р.А. Цеолиты — экологически и экономически эффективное, выгодное природное сырье / Р.А.Беляев, В.В.Юрков // Дальний Восток РФ на рубеже веков – региональный аспект возрождения России: материалы регион. науч.-практ. конф. — Благовещенск: Администрация Амурской области. — 1999. — С. 185–187.
4. Бекузарова С.А. Цеолитсодержащие удобрения на склоновых землях / С.А. Бекузарова // Вестник РАСХН. — 2003. — № 1. — С. 62–63.
5. Горбунов А.В. Термическое разрушение цеолитов / А.В. Горбунов, В.А. Дребущак, Ю.В. Сереткин // Геология и геофизика. — 1990. — № 1. — С. 132-137.
6. Кац Э.М. Сравнительные ионообменные свойства природного клиноптилолита и органических катионов при очистке сточных вод от ионаммония / Э.М. Кац // Природные цеолиты России: тез. докл. респ. совещ. 25 – 27 ноября 1991 г. — Новосибирск: Кн. изд-во. — 1992. — Т. 1. — С. 103-106.
7. Физико-химические свойства кислотно-активированного клиноптилолитового туфа / До Тхи Лонг [и др.] // Сорбционные и хроматографические процессы. — 2011. — Т.11, Вып. 1. — С. 126-132.
8. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений / К. Накамото. — Москва: Мир, 1991. — 535 с.
9. Atlas of Zeolite Framework Types / Baerlocher C. [et al.]. — New York: Elsevier Inc., 2007. — P. 405.
10. Estimation of Crystalline Phase in ZSM-5 Zeolite by Infrared Spectroscopy / Dipak B. Shukla [et al.] // J. Chem. Tech. Biotechnol. — 1989. — № 44. — P. 147-154.
11. Molecular spring or bumper: A new application for hydrophobic zeolitic materials / M.Soulard [et al.] // In Studies in Surface Science and Catalysis. — 2004. — Vol. 154, Part 2. — P. 1830.

Нахчыванское Отделение Национальной Академии Наук Азербайджана Институт Природных Ресурсов

Мамедова Г. А., заведующая лабораторией сорбционных процессов

E-mail: chinashka89@yahoo.com

Nakhchivan branch of the National Azerbaijan Academy of Sciences Institute of Natural Resources

Mammadova G. A., Head of the Laboratory sorption processes

E-mail: chinashka89@yahoo.com