

УДК 541.183.12+549.67+546.28

ГЮНЕЛЬ МАМЕДОВА<sup>1</sup>, ГЮНЕЛЬ НАСИРЛИ<sup>2</sup>**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЦЕОЛИТА ТИПА КЛИНОПТИЛОЛИТА В СИСТЕМЕ ПРИРОДНЫЙ МИНЕРАЛ НАХЧЫВАНА–LiOH–LiCl**

*Проведен гидротермальный синтез цеолита клиноптилолита на основе природного цеолита Нахчывана в среде LiOH и минерализатора – LiCl, и изучены его некоторые физико-химические свойства. Природный образец был взят из цеолитсодержащего горизонта на северо-западе реки Кюкючай, где его содержание колеблется в пределах 75-80 %. В качестве образцов служили цеолитовые туфы Нахчывана, 78,5% которого составляет основной минерал – морденит, 19,5% кварц и 2,00% анортит. Образец тщательно промывали дистиллированной водой и сушили при 100°C в течение 3 суток. Гидротермальный синтез проводили в автоклавах типа Мори, коэффициент заполнения автоклавов  $F = 0.8$ . Опыты по гидротермальной кристаллизации проводились без создания температурного градиента и без перемешивания реакционной массы. Отношение твердой фазы к жидкой 1:10. Область существования чистого в фазовом отношении клиноптилолита: температура 200-300°C, концентрация термального раствора LiOH – 5-20 %, концентрация минерализатора LiCl – 5-10%, время обработки – 10-50 часов. Исходный минерал и продукт реакции были исследованы рентгенофазовым (2D PHASER «Bruker» ( $\text{CuK}\alpha$ -излучение,  $2\theta = 20-80^\circ$ )) и дериватографическим («Q-дериватограф-1500-Д») методами анализа. Рентгенофазовым анализом установлено, что клиноптилолит кристаллизуется в моноклинной сингонии с параметрами элементарной ячейки  $a = 17,66 \text{ \AA}$ ;  $b = 17,91 \text{ \AA}$ ;  $c = 7,41 \text{ \AA}$ . Полученный продукт устойчив до 770°C. Согласно рентгенофазовому анализу после 770°C в продуктах кристаллизации присутствуют кварц и полевой шпат – альбит. Показано, что дегидратированный клиноптилолит полностью регидратируется в течение 24 часов.*

**Ключевые слова:** гидротермальный синтез, клиноптилолит, цеолит, термальный раствор, цеолит Нахчывана, рентгенографический анализ, минерализатор.

Среди всего многообразия силикатов микропористые каркасные алюмосиликаты – цеолиты представляют собой наиболее важные в технологическом отношении материалы.

Изучение структуры и свойств минералов класса каркасных алюмосиликатов, получаемых из доступного и широко распространенного природного сырья, является важной научной задачей, направленной на создание новых многофункциональных материалов. Это открывает широкие возможности их использования, например, при создании новых эффективных материалов для водоподготовки и очистки стоков [1], сорбентов [2, 3], катализаторов [4, 5] и т.д.

Относящийся к группе тонкопластинчатых цеолитов, клиноптилолит очень стабилен к дегидратации, после которой хорошо адсорбирует  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$  и др. Достаточная техническая прочность клиноптилолита, устойчивость к действию высоких температур, агрессивных сред и ионизирующих излучений, селективность к крупным катионам щелочных, щелочноземельных, редких, рассеянных и некоторых тяжелых металлов, поглощающая способность и ситовый эффект – все это обуславливает широкое использование минерала [6, 7]. В последнее время для решения практических задач водоочистки стали применяться цеолиты клиноптилолитовой структуры [8].

Необходимость исследования гидротермальной перекристаллизации цеолитсодержащей породы связано с установлением генезиса образования цеолитов в природе с одной стороны, а с другой – возможностью их использования для получения цеолитов других структурных типов с практически важными свойствами. Цеолитсодержащие породы в синтезе цеолитов играют роль алюмосиликатного реагента, заменяющего дорогостоящие коммерческие реактивы.

Разработка научных основ синтеза и областей существования цеолитов, также осуществление кристаллизации на основе местного минерального сырья является в настоящее время одним из важных направлений фундаментальных исследований.

Целью данной работы явилось изучение процесса синтеза, установление оптимальных условий и исследование некоторых физико-химических свойств практически важного цеолита клиноптилолита путем гидротермального модифицирования природного образца Нахчывана.

Впервые проведено гидротермальное модифицирование природного минерала Нахчывана, получен цеолит клиноптилолит, установлены оптимальные условия его синтеза и некоторые физико-химические свойства.

Природный образец был взят из цеолитсодержащего горизонта на северо-западе реки Кюкючай, где его содержание колеблется в пределах 75-80%. В качестве образцов служили цеолитовые туфы Нахчывана, 78,5% которого составляет основной минерал – морденит, 19,5% кварц и 2,00% анортит. Образец тщательно промывали дистиллированной водой и сушили при 100°C в течение 3 суток.

Гидротермальный синтез проводили в автоклавах типа Мори объемом 18 см<sup>3</sup>, коэффициент заполнения автоклавов  $F = 0.8$ . Опыты по гидротермальной кристаллизации проводились без создания температурного градиента и без перемешивания реакционной массы. Отношение твердой фазы к жидкой 1:10.

Эксперименты по гидротермальному синтезу клиноптилолита проводили в течение 10-100 часов, в температурном интервале 100-300°C, в интервале концентраций термального раствора LiOH 1-25 %, концентраций минерализатора LiCl 1-20 %. Было установлено, что оптимальными условиями синтеза клиноптилолита чистого в фазовом отношении, со 100 % степенью кристалличности, являются нижеследующие области существования: температура 200-300°C, концентрация термального раствора LiOH 5-20 %, концентрация минерализатора LiCl 5-10 %, время обработки 10-50 часов.

Необходимо отметить, что процесс синтеза клиноптилолита также был проведен в термальном растворе LiOH без минерализатора, но в результате гидротермального процесса помимо клиноптилолита кристаллизовался и шабазит. Поэтому были выбраны оптимальные условия синтеза клиноптилолита со 100% степенью кристалличности.

Идентификация цеолитовой фазы проводилась методами рентгенофазового и дериватографического анализа. В экспериментах использовали установку рентгеновский анализатор 2D PHASER «Bruker» (CuK<sub>α</sub>-излучение,  $2\theta = 20-80^\circ$ ). Дериватографические исследования провели в «Q-дериватограф-1500-Д» венгерской фирмы MOM в динамическом режиме в области температур 20-1000°C.

Рентгенофазовым анализом установлено, что клиноптилолит кристаллизуется в моноклинной сингонии с параметрами элементарной ячейки  $a = 17,66 \text{ \AA}$ ;  $b = 17,91 \text{ \AA}$ ;  $c = 7,41 \text{ \AA}$ , что хорошо согласуется с литературными данными [9]. Дифрактограмма клиноптилолита представлена на рисунке 1, а табличные данные в таблице.

Таблица

Рентгенографические данные синтезированного клиноптилолита

Клиноптилолит			
d <sub>эк</sub> , Å	I <sub>отн</sub>	hkl	d <sub>выч</sub> , Å
11,86	10	110	11,85
8,95	100	020	8,95
7,91	40	200	7,90
6,78	20	201	6,78
5,11	30	111	5,12
4,65	20	131	4,60
4,35	10	401	4,32
3,97	60	131	3,97
3,89	65	240	3,89
3,74	10	241	3,70
3,55	20	312	3,54
3,49	10	150	3,49
3,42	40	222	3,41
3,32	10	002	3,32
3,17	30	422	3,17
3,12	20	441	3,12
2,97	80	151	2,97
2,79	20	621	2,78
2,72	40	061	2,72
2,55	10	222	2,55
2,35	10	312	2,30
1,98	10	800	1,99

d<sub>эк</sub>– экспериментальные данные,

d<sub>выч</sub>– вычисленные значение межплоскостных расстояний.

Как видно из таблицы, вычисленные значения межплоскостных расстояний [10] соответствуют полученным экспериментальным данным, что еще раз подтверждает получение клиноптилолита.

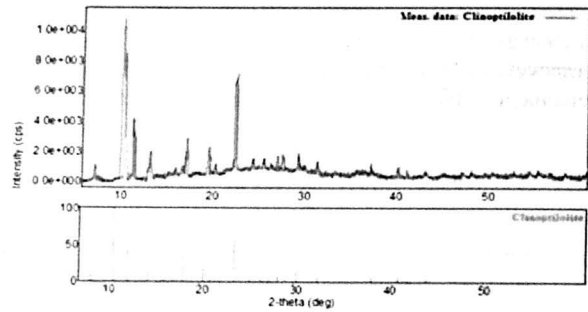


Рис. 1. Дифрактограмма клиноптилолита.

Методом термографического анализа установлена область дегидратации, содержание воды и термостабильность клиноптилолита. Кривые ДТА и ТГ представлены на рисунке 2.

Кривые ДТА характеризуется одним эндотермическим и одним экзотермическим эффектами. Эндотермический эффект относится к дегидратации образца, дегидратации подвергается гидратная оболочка из окружения катиона (с максимумом 410°C), при которой потеря массы по кривой ТГ составляет 15,6%.

Дегидратация клиноптилолита согласно кривой ДТА (рис. 2) протекает в температурном интервале 250-550°C. Согласно рентгенофазовому анализу после дегидратации каркас клиноптилолита не подвергается структурным изменениям. Дегидратированный клиноптилолит полностью регидратируется в течение 24 часов. Обратимость или же необратимость процесса дегидратации цеолитов оценивается по уровню восстановления исходной дифракционной картины после регидратации. При дегидратации цеолитов [11], вода, удаляясь из полостей, сосредотачивается в виде гидратной оболочки вокруг катиона и в результате катионы в гидратной форме тоже могут удалиться из системы. По этой причине на дифрактограмме дегидратированных цеолитов наблюдаются небольшие изменения в интенсивностях полос и смещения в значениях межплоскостных расстояний.

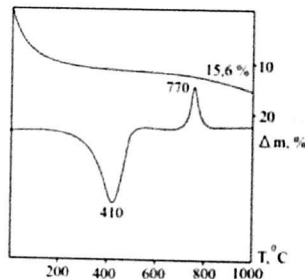


Рис. 2. Кривые ДТА и ТГ клиноптилолита.

Экзотермический эффект, обнаруженный при температуре с максимумом 770°C, по данным рентгенофазового анализа, относится к разрушению кристаллической решетки клиноптилолита и кристаллизации кварца и альбита. Дифрактограмма продукта после 770°C представлена на рисунке 3.

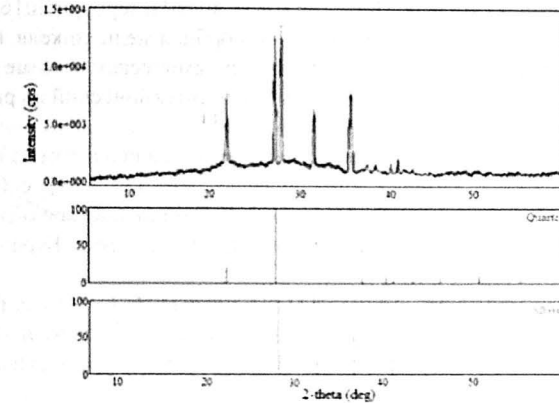


Рис. 3. Дифрактограмма после 770°C.

Цеолитный характер полученного клиноптилолита определен вычислением кислородного объема ( $V_0$ ). Как известно, общее содержание воды в цеолитах определяется объемом каркасных пустот, доступных для молекул воды. Поэтому представляет интерес вычисление кислородного объема  $V_0$  (объем на один кислород в Å). В цеолитах [12]  $V_0$  определяется как отношение абсолютного молекулярного объема  $V_m$  на  $2p+q$ :

$$V_0 = V_m / (2p+q),$$

где  $2p$  – число кислородов в алюмосиликатном каркасе,  $q$  – число кислородов в воде, находящихся в пустотах каркаса.

Графическая зависимость молекулярного объема  $V_m$  от числа кислородов ( $2p+q$ ) носит линейный характер для цеолитов, по которой  $V_0$  приблизительно составляет 21,66 Å. Вычисленное значение  $V_0$  для полученного впервые в данной системе клиноптилолита составляет  $V_0 = 22,03$  Å, что хорошо согласуется с постоянной величиной  $V_0 = 21,66$  Å, характерной для цеолитов.

Впервые на основе природного минерала Нахчывана гидротермальным методом синтезирован цеолит клиноптилолит, установлены оптимальные условия синтеза и изучены некоторые его физико-химические свойства. Установлена область существования (оптимальные условия) синтезированного клиноптилолита. Показано, что синтез в термальном растворе, без минерализатора не сопровождается поставленной цели, а также дегидратированный клиноптилолит полностью регидратируется в течение 24 часов.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Голубева О.Ю. Пористые алюмосиликаты со слоистой и каркасной структурой: синтез, свойства и разработка композиционных материалов на их основе для решения задач медицины, экологии и катализа. Дис. ... д.х.н., Санкт-Петербург, 2016, 438 с.
2. Белова Т.П., Гавриленко Ю.С., Ершова Л.С. Адсорбция меди, никеля, кобальта и железа натуральным цеолитом из водных растворов в динамическом режиме // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал), 2014, № 52, с. 300-307.
3. Белова Т.П. Адсорбция марганца и свинца натуральным цеолитом из водных растворов // Сорбционные и хроматографические процессы, 2015, т. 5, № 15, с. 630-635.
4. Величкина Л.М., Восмериков А.В., Игошин В.А. Каталитическое облагораживание низкооктановых бензинов в присутствии природного цеолита // Бурение и нефть, 2006, № 4, стр. 8-10.
5. 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 n-гексана // Катализ и нефтехимия, 2001, № 9-10, с. 98-102.
6. Шушков Д.А., Котова О.Б., Наумко И.М. Свойства и применение клиноптилолитовых туфов Закарпатья и анальцимсодержащих пород Тимана // Записки Украинского минералогического общества, 2011, т. 8, с. 226-229.
7. Pavelic S.K., Simovic M.J., Gumbarevic D., Filosevic A., Przulj N., Pavelic K. Critical Review on Zeolite Clinoptilolite Safety and Medical Applications in vivo // Front Pharmacol., 2018, Vol. 9, p. 1350-1359.
8. Sepaskhah A.R., Yousefi F. Effects of zeolite application on nitrate and ammonium retention of a loamy soil under saturated conditions // Australian Journal of Soil Research, 2007, vol. 45, № 5, p. 368-373.
9. Treacy M.M.J., Higgins J.B. Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites. Published on behalf of the Structure Commission of the International Zeolite Association. Fourth Revised Edition, ELSEVIER, Amsterdam-London-New York-Oxford-Paris-Shannon-Tokyo, 2001, 586 p.
10. Мəһəгəтəмов А.М., Çiraqov M.I., Rəhimov K.Q., Şirinova A.F. Kristalloqrafiya və kristallokimya. Bakı: Bakı Universiteti nəşriyyatı, 2008, 589 s.
11. Мирзай Д.И. Физико-химические закономерности дегидратации и регидратации природных цеолитов. Авт. ... д.х.н., Москва, 1989, 49 с.
12. Мамедов Х.С., Гасимов Г.О. Кислородный объем и содержание воды в цеолитах // Азерб. хим. журн., 1973, № 4, с. 118-121.

*Нахчыванское отделение НАН Азербайджана  
E-mail: gunelmamadova@mail.ru*