

УДК 541.183.12+549.67+546.28

ГЮНЕЛЬ МАМЕДОВА, ГЮНЕЛЬ НАСИРЛИ

**ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НА ПРОЦЕСС КРИСТАЛЛИЗАЦИИ
ЖИСМОНДИНА**

Впервые на основе природного цеолитового туфа Нахчывана Кюкючайского месторождения, с содержанием морденита – 78,5%, кварца – 19,5% и анортита – 2,00%, был синтезирован цеолит жисмондин и изучено влияние температуры, концентрации термального раствора и времени обработки на процесс кристаллизации. Синтез был проведен гидротермальным методом в автоклавах типа Мори, объемом 18 см³ и коэффициентом заполнения $F = 0,8$. Исходный минерал и продукты реакции были исследованы рентгенофазовым анализом (2D PHASER «Bruker» (CuK_α -излучение, $2\theta = 20-80^\circ$)) 00-Д») и сканирующей электронной микроскопией (Hitachi TM-3000). Эксперименты по гидротермальному синтезу цеолита типа жисмондина проводились в течение 10-100 часов при температуре 100-200°C и концентрации термального раствора КОН 10-30%. Установлено, что область существования жисмондина широкая и оптимальными условиями гидротермального его синтеза оказалось температура 100°C, концентрация термального раствора 10-20%-ый КОН и время обработки – 50 часов. Показано, что изменение оптимальных условий приводит к получению других структурных типов цеолитов или же их ассоциаций.

Ключевые слова: условия синтеза, влияние температуры и щелочности, гидротермальный синтез, цеолит, цеолит Нахчывана, жисмондин, рентгенофазовый анализ.

Введение. Цеолиты относятся к числу широко распространённых и практически важных минералов, которые имеют обширную область применения, начиная с адсорбентов в очистке сточных вод [1, 2], в фармакологии [3, 4] и кончая катализаторами практически для любого химического процесса [5-8]. Проведение же исследований в области синтеза цеолитов на основе природных минералов дает двойную выгоду. Проведение научных исследований на основе природных минералов уменьшает зависимость страны от зарубежного сырья, способствует рациональному использованию природных ресурсов Нахчыванской Автономной Республики, с одной стороны, а с другой – его применение в тех или иных областях народного хозяйства приводит к росту экономики страны. Необходимость исследования гидротермальной перекристаллизации цеолитсодержащей породы связано с возможностью их использования для получения цеолитов других структурных типов с практически важными свойствами. 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.

Одним из таких практически важных цеолитов является жисмондин.

Структура жисмондина образуется из батиситовых цепочек в двух направлениях, их конденсация приводит к появлению двойных лент филлипситового типа также в двух направлениях, то есть возникают двойные восьмерные кольца. Его структура состоит из вдвоенных гофрированных тетраэдрических лент из четырехчленных колец. За счет упорядоченного распределения кремния и алюминия, а также обменных катионов структура жисмондина имеет моноклинную сингонию [9]. На рисунке 1 представлена 3D модель каркаса жисмондина.

Учитывая вышесказанное целью данной исследовательской работы является изучение гидротермальной модификации природного образца Нахчывана с получением практически важного цеолита типа жисмондина, установление оптимальных условий его синтеза с использованием местного природного сырья Кюкючайского месторождения Нахчыванской АР, а также изучение влияния температуры, концентрации термального раствора и времени обработки на процесс кристаллизации.

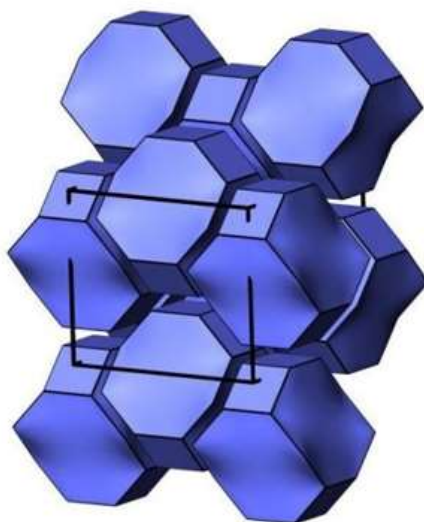


Рис. 1. 3D модель структуры жисмондина.

Впервые проведено гидротермальное модифицирование природного минерала Нахчывана, получен цеолит жисмондин, установлены оптимальные условия его синтеза и изучено влияние температуры, концентрации термального раствора и времени обработки на процесс кристаллизации.

Экспериментальная часть. 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 см³, 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. Синтез жисмондина проводили в термальном растворе КОН.

Эксперименты по гидротермальному синтезу цеолита типа жисмондина проводили в течение 10-100 часов, при температуре 100-200°C и концентрации термального раствора КОН 10-30%.

Идентификация цеолитовой фазы проводилась методами рентгенофазового и дериватографического анализа. В экспериментах использовали установку рентгеновский анализатор 2D PHASER «Bruker» (CuK_α -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.

Обсуждение результатов. Согласно рентгенографическому анализу шабазит кристаллизуется в моноклинной сингонии с параметрами элементарной ячейки $a = 9.84 \text{ \AA}$, $b = 10.02 \text{ \AA}$, $c = 10.62 \text{ \AA}$, что хорошо согласуется с литературными данными [11]. Дифрактограмма и микрофотография синтезированного жисмондина представлена на рисунке 2.

Чистый в фазовом отношении жисмондин со 100% степенью кристалличности был получен при следующих условиях (оптимальные условия): концентрация КОН – 10-20%; температура – 100°C ; время обработки – 50 часов.

Было изучено влияние температуры, концентрации термального раствора и времени обработки на процесс кристаллизации жисмондина. Как написано выше, оптимальной температурой получения чистого жисмондина со 100% степенью кристалличности является 100°C . При температуре ниже 100°C в продуктах кристаллизации присутствуют морденит, кварц и жисмондин. А поднятие температуры выше 100°C , то есть при $150\text{-}200^\circ\text{C}$ в продуктах кристаллизации оказались жисмондин+филлипсит.

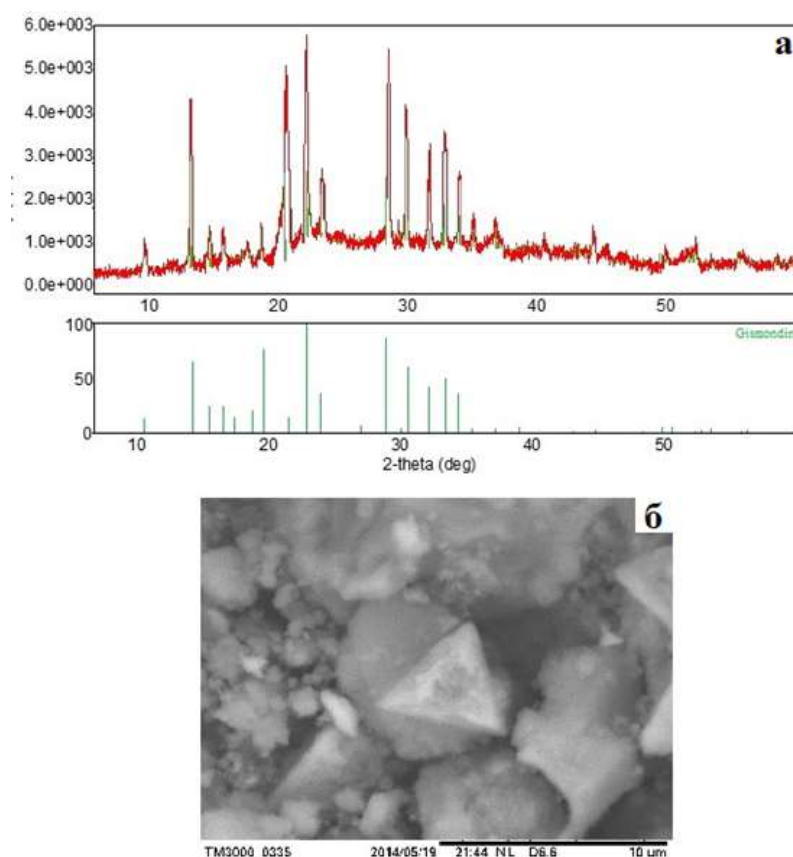


Рис. 2. Дифрактограмма (а) и микрофотография (б) синтезированного жисмондина при оптимальных условиях.

Влияние концентрации термального раствора было изучено в интервале 10-30% раствор КОН. Согласно полученным результатам жисмондин со 100% степенью кристалличности и фазовой чистотой был получен в интервале 10-20%. При концентрации термального раствора ниже 10% в продуктах кристаллизации присутствовали морденит+жисмондин, а при выше 20% – анальцит+жисмондин+филлипсит.

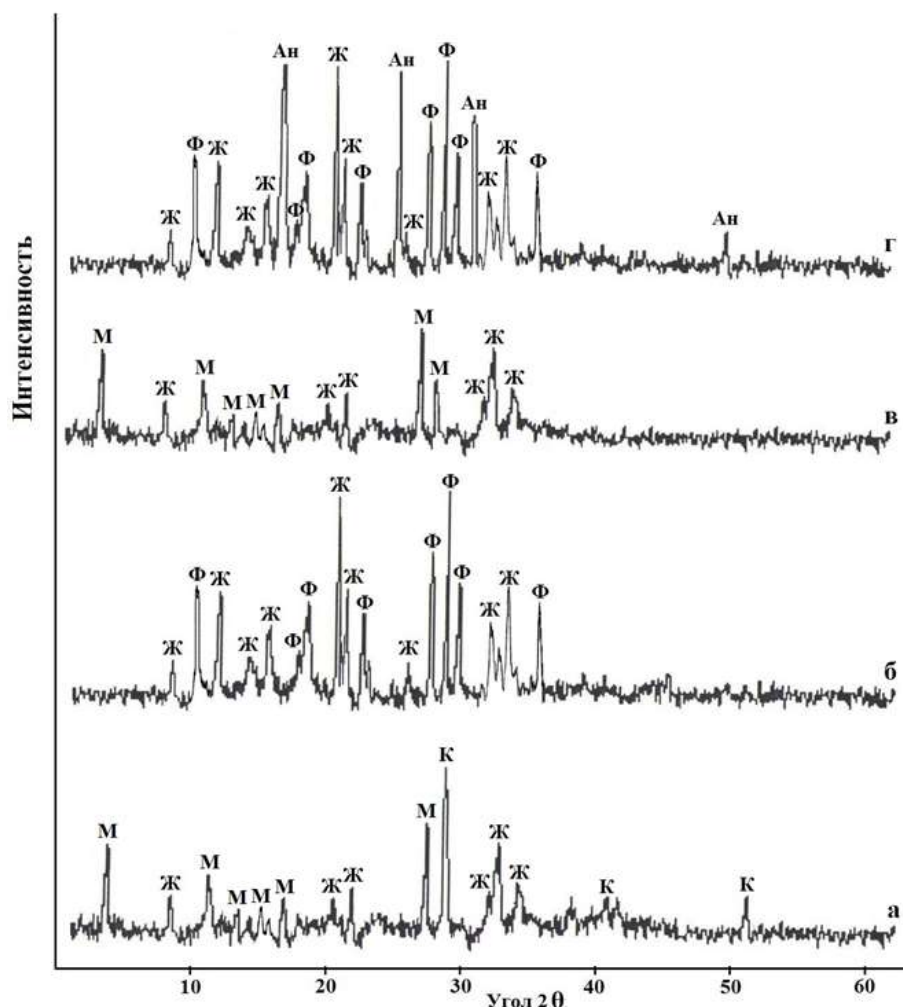


Рис. 3. Дифрактограмма продуктов при а) морденит+кварц+жисмондин (при температуре $< 100^{\circ}\text{C}$ и времени обработки < 50 часов); б) жисмондин+филлипсит (при температуре $> 100^{\circ}\text{C}$ и времени обработки > 50 часов); в) морденит+жисмондин (при концентрации $\text{KOH} < 10\%$); г) анальцит+жисмондин+филлипсит (при концентрации $> 20\%$), где М – морденит, К – кварц, Ж – жисмондин, Ф – филлипсит, АН – анальцит.

Согласно экспериментальным данным чистый жисмондин был получен при времени обработки 50 часов. В целом процесс кристаллизации был изучен в интервале 10-100 часов. При времени обработки ниже оптимальной (50 часов) в продуктах синтеза оказались жисмондин+морденит+кварц. А при времени обработки выше оптимальной кристаллизовались филлипсит+жисмондин. Дифрактограммы продуктов при различных условиях представлены на рисунке 3.

Вывод. Таким образом, на основе природного цеолитсодержащего туфа Нахчывана был синтезирован практически важный цеолит – жисмондин. Использование природных ресурсов Нахчывана в процессе синтеза может снизить внешнюю зависимость. Установлены оптимальные условия синтеза жисмондина. Изучено влияние температуры, концентрации термального раствора и времени обработки на направление процесса кристаллизации. Жисмондин со 100% степенью кристалличности и фазовой

чистотой был получен при температуре 100°C, концентрации растворителя КОН 10-20% и времени обработки – 50 часов. Согласно полученным экспериментальным данным, небольшие изменения условий синтеза приводят к получению различных продуктов. Установлено, что изменения температуры, концентрации термального раствора и времени обработки по-разному влияют на степень кристалличности и фазовую чистоту получаемого цеолита. По данным рентгенофазового анализа установлено, что при выбранных оптимальных условиях (температура, концентрация термального раствора, время обработки) синтезированный цеолит – жисмондин характеризуется высокой степенью кристалличности.

ЛИТЕРАТУРА

1. Оспанов К.Т., Муханова Г.Н. Обезвреживание осадков сточных вод от тяжелых металлов с помощью природного цеолита // Вода и экология: проблемы и решение, 2015, № 4, с. 56-61.
2. Филатова Е.Г., Пожидаев Ю.Н., Помазкина О.И. Использование природных цеолитов в технологии очистки сточных вод // Вода: химия и экология, 2014, № 11, с. 83-88.
3. Bacakova L., Vandrovicova M., Kopova I., Jirka I. Applications of zeolites in biotechnology and medicine – a review // Biomaterials Science, 2018, № 6, pp. 974-989.
4. 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. Дисс. ... докт. хим. наук. Санкт-Петербург, 2016, 416 с.
5. Jonghyun K., Sung J.C., Do Heui K. Facile synthesis of KFI-type zeolite and its application to selective catalytic reduction of NO_x with NH₃ // ACS Catalysis, 2017, № 7, pp. 6070-6081.
6. Christopher J.R. The properties and applications of zeolites // Science Progress, 2010, № 93, pp. 223-284.
7. Доронин В.П., Сорокина Т.П. Химический дизайн катализаторов крекинга // Российский химический журнал, 2007, № 4, с. 23-28.
8. Митыпов Б.Б., Зонхоева Э.Л., Кожевникова Н.М., Пашинова Б.В. Сорбция ионов лантана (III) природным морденитсодержащим туфом // Журнал прикладной химии, 2001, № 74, с. 564-567.
9. Treacy M., Higgins J. Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites. 4th ed., New York: Elsevier, 2001, 535 p.

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

Günəl Məmmədova, Günəl Nəsirli

JİSMONDİNİN KRİSTALLAŞMA PROSESİNƏ SİNTEZ ŞƏRAİTİNİN TƏSİRİ

İlk dəfə olaraq təbii Naxçıvan mineralı əsasında praktiki əhəmiyyətə malik jismondin seoliti sintez olunmuşdur. Təbii Naxçıvan nümunəsi Küküçayın şimal-qərbindən götürülmüşdür və tərkibində seolitın miqdarı 75–80 % arasında dəyişir. Götürülmüş nümunənin 78,5%-i əsas mineral-mordenit (Ca₂Na₂K_{2,8}Al_{8,8}Si_{39,2}O₉₆ 34H₂O), 19,5%-i – kvars (SiO₂), 2,00%-i –

anortit ($\text{Ca}_{0,86}\text{Na}_{0,14}\text{Al}_{1,94}\text{Si}_{2,06}\text{O}_{8,01}$) minerallarından ibarətdir. Hidrotermal sintez, 18 sm^3 həcmdə və doldurma faktoru $F=0,8$ olan 45MNFT paslanmayan poladdan hazırlanmış Mori tipli avtoklavda aparılmışdır. Hidrotermal kristallaşma təcrübələri $\Delta T=0$ temperatur qradienti və reaksiya qarışığı qarışdırılmadan aparılmışdır. Bərk və maye fazaların nisbəti müvafiq olaraq 1:10 kimidir. Jismondin seolitinin sintezi üçün optimal şərait müəyyən edilmişdir: temperatur – 100°C , KOH qatılığı 10-20%, kristallaşmanın müddəti – 50 saat. Temperaturun, termal mühitin qatılığının, prosesin müddətinin kristallaşmaya təsiri öyrənilmişdir. Müəyyən olunmuşdur ki, optimal şəraitin dəyişməsi seolit assosiasiyalarının alınmasına gətirib çıxardır, yəni təmiz jismondin seolitinin alınması mümkün olmur. İlk nümunə və alınmış məhsul rentgenfaza (2D PHASER “Bruker” (CuK_α , $2\theta=20-80^\circ$)) və skanedic elektron mikroskopik (Hitachi TM-3000) analiz metodları ilə tədqiq olunmuşdur.

Açar sözlər: sintez şəraiti, qələviliyin və temperaturun təsiri, hidrotermal sintez, seolit, Naxçıvan seoliti, jismondin, rentgenfaza analizi.

Gunel Mammadova, Gunel Nasirli

INFLUENCE OF SYNTHESIS CONDITIONS ON THE CRYSTALLIZATION OF JISMONDINE

For the first were synthesized jismondine zeolite of practically importance on the basis of natural mineral of Nakhchivan. The natural sample has been obtained from the zeolite horizon in the north-west of the Kyukyuchai river where zeolite content varies in the range of 75-80%. Zeolitic tuffs of Nakhchivan have been used as a source of samples, 78,5% of which is the major mineral – mordenite ($\text{Ca}_2\text{Na}_2\text{K}_{2,8}\text{Al}_{8,8}\text{Si}_{39,2}\text{O}_{96} \cdot 34\text{H}_2\text{O}$), 19,5% is quartz (SiO_2), and 2,00% is anortite ($\text{Ca}_{0,86}\text{Na}_{0,14}\text{Al}_{1,94}\text{Si}_{2,06}\text{O}_{8,01}$). The sample has thoroughly been washed with distilled water and dried at the temperature of 100°C for three days. The hydrothermal synthesis has been carried out in Morey type autoclaves made up of 45MNFT stainless steel with a volume of 18 cm^3 , and with the filling coefficient of $F = 0,8$. The hydrothermal crystallization experiments have been carried out generating a temperature gradient $\Delta T = 0$ and without stirring of the reaction mass. Solid phase to liquid phase relation is 1:10. The optimal conditions for the synthesis of zeolite of jismondine have been identified: temperature – 100°C , concentration of KOH – 10-20%, crystallization time – 50 hours. The effect of temperature, concentration of thermal solution, process time on crystallization was studied. It was found that changes in optimal conditions lead to the acquisition of zeolite associations, i.e. it is impossible to obtain zeolite of a pure body. The initial sample and the product obtained were studied by X-ray diffraction (2D PHASER “Bruker” (CuK_α , $2\theta = 20-80^\circ$)) method of analysis and scanning electron microscopy (Hitachi TM-3000).

Keywords: conditions of synthesis, influence of temperature and alkalescency, hydrothermal synthesis, zeolite, zeolite of Nakhchivan, jismondine, X-ray analysis.

(Статья представлена ответственным секретарем, доктором химических наук
Байрамом Рзаевым)

Daxilolma tarixi: İlk variant 28.04.2021

Son variant 25.05.2021