

УДК 549.6:539.26

**СТРУКТУРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ JBW ТИПА  
НИЗКОКРЕМНИСТЫХ ЦЕОЛИТОВ ПОЛУЧЕННЫХ  
ГИДРОТЕРМАЛЬНОЙ ТРАНСФОРМАЦИЕЙ  
КАОЛИНОВЫХ ГЛИН**

**К.Г.РАГИМОВ, В.А.ГАСЫМОВ, Х.Р.САМЕДОВ, Дж.И.МИРЗАИ**  
*Бакинский Государственный Университет*  
*Институт Катализа и Неорганической химии НАНА*  
*ker\_ahp@mail.ru*

*Цеолит типа JBW с составом  $Na_3Al_3Si_3O_{12} \cdot H_2O$  синтезирован на основе каолиновых глин човдарского месторождения методом кристаллизации в гидротермальных условиях. По результатам рентгеноспектрального анализа химический состав каолинов определены как:  $SiO_2$ -56.61,  $Al_2O_3$ -36.44,  $TiO_2$ -0.67,  $Fe_2O_3$ -0.10,  $FeO$ -0.02,  $CaO$ -0.26,  $MgO$ -1.12,  $Na_2O$ -0.05,  $K_2O$ -0.17, н.п.-4.36,  $H_2O$ -0.32. Результаты рентгенофазового анализа продуктов гидротермальной кристаллизации глин с растворами NaOH с концентрацией 4,2 М. в течении 4 суток, показали, что в процессе синтеза получается кристаллическая цеолитная фаза типа JBW. Определены параметры ромбической ячейки  $a = 15,004$ ;  $b = 16,464$ ;  $c = 5,23 \text{ \AA}$  и  $Pbn2_1$  пространственная группа цеолита. В структуре цеолита волластонитовые цепочки с составом  $Si_3O_9$ , полимеризуясь образуют 6- и 8-членные тетраэдрические каналы. Атомы  $Na_1$  и  $Na_2$  располагаются в 6-членных каналах, а  $Na_3$  атомы и  $H_2O$  – молекулы воды находятся в 8-членных тетраэдрических каналах. По указанной причине атомы  $Na_3$  могут обмениваться другими катионами.*

**Ключевые слова:** цеолит типа JBW, гидротермальный синтез, кристаллическая структура, тетраэдрический каркас.

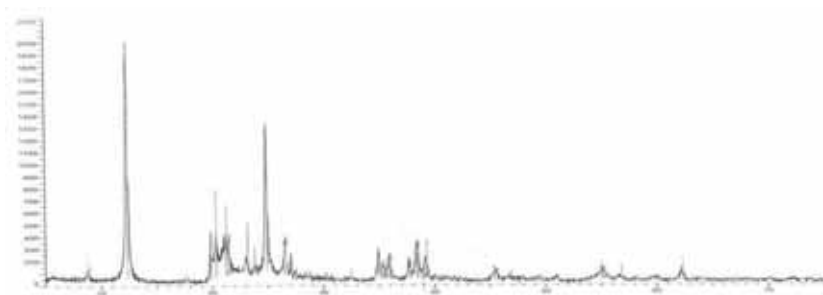
Цеолиты, кристаллические микропористые алюмосиликаты, в структуре которых кремнеалюмоокислородные тетраэдры обобщаясь четырьмя мостиковыми кислородами образуют трехмерные каркасы с большими пустотами и сквозными каналами. Находящееся в этих пустотах и каналах низкозарядные крупные катионы, такие как  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Ca^+$ ,  $Cs^+$ ,  $Rb^+$  могут обмениваться с другими катионами соответствующего размера и заряда. Цеолиты отличаются друг от друга по химическому составу, отношением Si/Al и трехмерной топологией каркаса. Кристаллы цеолитов пронизаны системой каналов, полостей и окон различного размера, что позволяет им адсорбировать различные молекулы, (в частности молекулы различных вредных веществ) соответствующего размера.

Использование широкого спектра химических реактивов делает существующие методы получения цеолитов дорогостоящими. В связи с этим снижение себестоимости синтеза цеолитов за счет частичной или полной замены синтетических реагентов алюминия, кремния природными алюмосиликатами и упрощение технологии процесса являются актуальными проблемами.

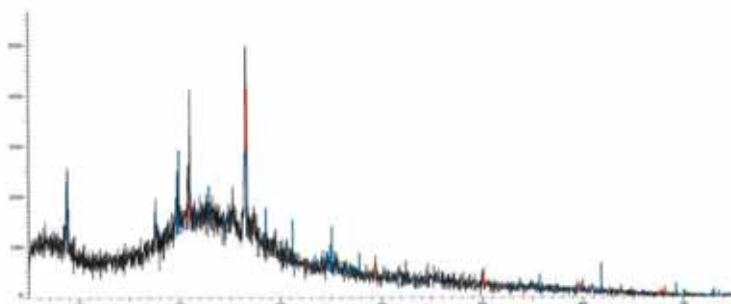
Каолин считается дешевым и экономичным сырьевым материалом для синтеза различных типов цеолитов, что связано с его химическим составом. Такие низкокремнистые цеолиты (с отношением Si/Al 1:1), как цеолит типа A(LTA), содалит SOD и канкринит (CAN) можно синтезировать из природных глин [1]. Некоторые цеолиты синтезируются непосредственно из природного каолина без дополнительной добавки источников SiO<sub>2</sub>, другие же цеолиты с высоким соотношением Si/Al, как морденит ZSM-5, ZSM-8 и NaA, NaY, синтезируются с дополнительной добавкой SiO<sub>2</sub> из различных природных источников [2].

В данной статье приведены результаты синтеза цеолита JBW типа гидротермальной трансформацией каолинов Човдарского месторождения. Кодовое название JBW присвоено комиссией по структуре цеолитов международной цеолитой ассоциации в честь авторов, впервые синтезировавших этот цеолит (Barrer & White) [3]. Сами авторы эту фазу описали с названием нефелин гидрат-I, что связано с близостью их составов. Кристаллическая структура этого цеолита впервые расшифрована в работе [4] и показано что, структура JBW и нефелингидрата-I заметно различаются.

Синтез JBW цеолита производился гидротермальной трансформацией каолинов човдарского месторождения. Оксидный состав каолинов Човдарского месторождения определен рентгеноспектральным анализом: SiO<sub>2</sub>-56.61, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-36.44, TiO<sub>2</sub>-0.67, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0.10, FeO-0.02, CaO-0.26, MgO-1.12, Na<sub>2</sub>O-0.05, K<sub>2</sub>O-0.17, n.n-4.36, H<sub>2</sub>O-0.32. Как было показано выше, химический состав каолинов, соотношение в их составе основных окислов (SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) делает каолинов подходящими материалами для синтеза цеолитов. Для активации каолины подвергались высокотемпературному нагреванию, которую проводили в специальных муфельных печах при температуре 650<sup>0</sup>C в течении 4 часов. При температуре 650<sup>0</sup>C в результате дегидроксилирования происходит превращение каолина в метакаолин. Дифрактограммы Човдарского каолина и его превращенной в метакаолин формы показаны на рис.1 (а,б).



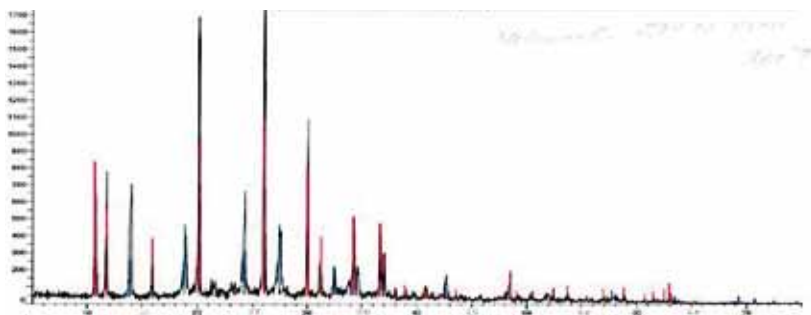
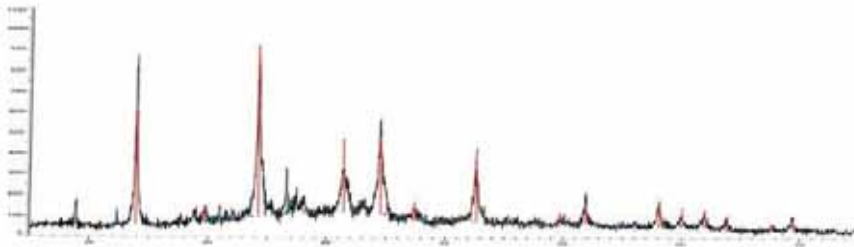
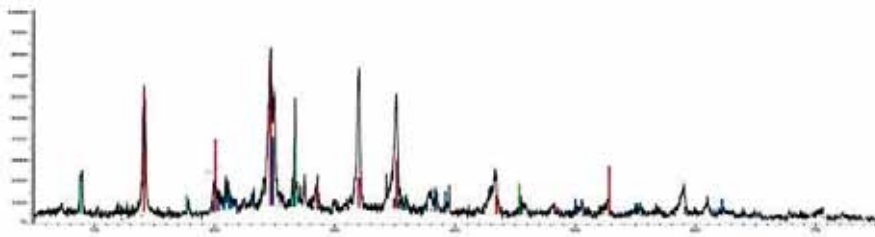
**Рис.1(а).** Дифрактограмма Човдарского каолина



**Рис.1(б).** Дифрактограмма превращенную в метакаолин

Серию опытов по гидротермальной кристаллизации проводили в относительно умеренных температурах. Это имеет значение с той точки зрения, что промышленное получение цеолитов при высоких температурах считается нерентабельным.

Взятый в определенном количестве каолин, после тонкого измельчения смешивали с растворами едкого натрия различной концентрации (0,5-5 М.) Исходные реактивы, помещенные в автоклавы типа Мори выдерживали в 100, 150, 200<sup>0</sup>С, 250<sup>0</sup>С температуре в течении 24, 48, 76, 96 часов. Продукты гидротермальных экспериментов анализировались рентгенографическим методом. Результаты рентгенографических исследований продуктов показывает, что в опытах, проведенных при 100<sup>0</sup>С в течении 48 часов происходит исчезновение основных интенсивных рефлексов, характерных для каолинита и появление рефлексов, которые могут быть отнесены к структуре содалита и канкринита (рис.2 (а)). Увеличение концентрации NaOH в растворе до 4,5 М. приводит к исчезновению рефлексов каолинита и образованию содалитоподобной фазы (рис.2 (б)). Начиная с температуры 250<sup>0</sup>С происходит исчезновение рефлексов содалитовой фазы и появляются отражения, характерные для JBW цеолита. Увеличение времени кристаллизации до 96 часов приводит к получению чистой фазы JBW цеолита с незначительным в составе количеством канкринита (рис.2 (в)). Рентгенофазовым анализом определены параметры ромбической ячейки  $a = 15,004$ ;  $b = 16,464$ ;  $c = 5,23 \text{ \AA}$  и  $Pbn2_1$  пространственная группа цеолита.



**Рис.2 (а, б, в).** Дифрактограмма продуктов гидротермальной кристаллизации Човдарского каолинита при различных условиях.

Согласно К.Г.Рагимову [4] кристаллическая структура JBW цеолита представлена на рис.3. в проекции *ab*.

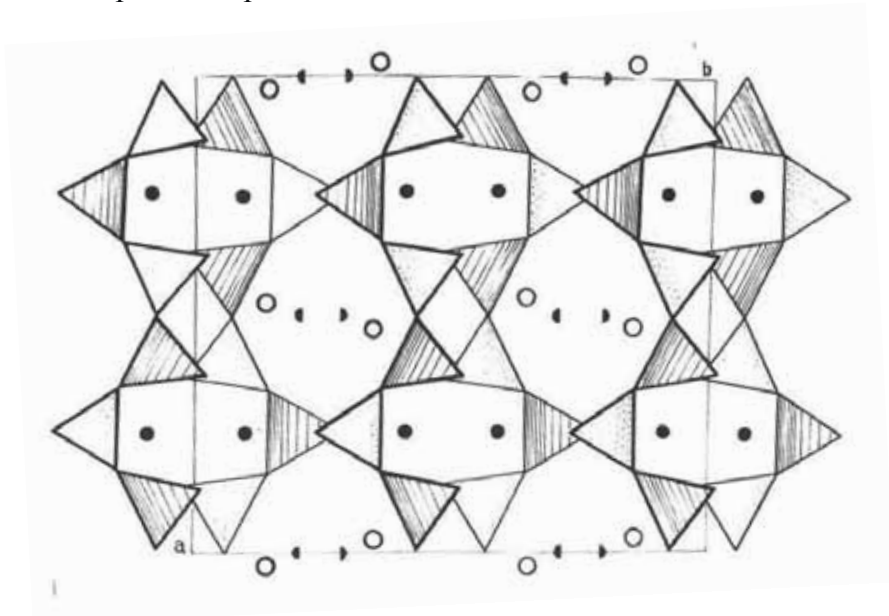


Рис.3. Кристаллическая структура JBW цеолита

Из каркасного мотива можно выделить волластонитовые цепочки, расположенные вдоль параметра *a*. В цепочке тетраэдры алюминия и кремния чередуются и это увеличивает период идентичности этих цепочек в два раза, чем и обусловлен псевдопериод вдоль *a*. Эти цепочки относительно оси *c* расположены на двух уровнях: 0 и  $\frac{1}{2}$ . В результате полимеризации цепочек из разных уровней образуется алюмокремнекислородный каркас нового типа. Этот каркас можно представить как продукт полимеризации цепочек с составом  $[\text{AlSiO}_6]$ , с лентой состава  $[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_{10}]$  с симметрией  $2_1$ . В описанном мотиве выделяются шести- и восьмичленные каналы. В шестичленных каналах располагаются  $\text{Na}_1$  и  $\text{Na}_2$  атомы в семерной координации.

Катион  $\text{Na}_3$ , имеющий более цеолитный характер совместно с молекулой воды располагается в восьмичленных каналах. Исходя из межатомных расстояний установлено, что в каналах натрий окружен тремя атомами кислорода. Данному окружению соответствуют две позиции с расстояниями 2,74 Å. Учитывая химический состав, можно предположить, что в этих двух четырехкратных позициях статистически распределяются четыре атома натрия.

Внутренние поры JBW цеолита имеют размеры  $4,8 \times 3,8 \text{ \AA}$ . Эти поры играют важную роль при использовании этого цеолита в качестве се-

лективного молекулярного сита, а также адсорбента для сорбции ионов тяжелых металлов с целью их удаления из различных сред.

Из описания структуры JBW цеолита выходит что, в его структуре четко выделяются гидратированный цеолитный участок из 8-членных колец и негидратированный участок, составленный из 6-членных колец, характерный для оксидных соединений. С этой точки зрения такие гибридные структуры представляют интерес как материалы, носящие магнитные и оптические, а также цеолитные свойства.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Murat M., Amorkrane A., Bastide J.P., Montanaro L. "Synthesis of zeolites from thermally activated kaolinite. Some observations on nucleation and growth". Clay Minerals. - v. 27, - 1992, - pp. 119-130
2. Rocha J., Klinowski J., Adams J.M. "Synthesis of zeolite Na-A from metakaolinite revisited". Journal of the Chemical Society Faraday Transactions. - vol. 87, - 1991, - pp. 3091-3097
3. Barrer R.M., White E.A.D. "The hydrothermal chemistry of silicates/ Part II. Synthetic crystalline sodium aluminosilicates". J.Chem. Soc., - v. 2, - 2007, -pp.1561-1571
4. Рагимов К.Г., Чирагов М.И., Мустафаев Н.М., Мамедов Х.С. Кристаллическая структура нового синтетического Na-алюмосиликата  $\text{Na}_3\text{Si}_3\text{Al}_3\text{O}_{12} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . ДАН СССР, - 1978, - т.242, - №4, - с.839-841

### KAOLİN GİLLƏRİNİN HİDROTERMAL ÇEVRİLMƏLƏRİ İLƏ ALINAN JBW TİPLİ AŞAĞI SİLİSİUMLU SEOLİTLƏRİN QURULUŞ TƏDQİQATLARI

K.Q.RƏHİMOV, V.A.QASIMOV, X.R.SƏMƏDOV, M.İ.MİRZAI

#### XÜLASƏ

Hidrotermal şəraitlərdə kristallaşma ilə Çovdar yatağı kaolin gilləri əsasında  $\text{Na}_3\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{12} \cdot \text{H}_2\text{O}$  - tərkibli JBW tip seolit sintez edilmişdir. Rentgen spektral analizlərinə görə Çovdar yatağı kaolinlərinin kimyəvi tərkibi  $\text{SiO}_2$ -56.61,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -36.44,  $\text{TiO}_2$ -0.67,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -0.10,  $\text{FeO}$ -0.02,  $\text{CaO}$ -0.26,  $\text{MgO}$ -1.12,  $\text{Na}_2\text{O}$ -0.05,  $\text{K}_2\text{O}$ -0.17 və d.q.-4.36,  $\text{H}_2\text{O}$ -0.32 kimi təyin edilmişdir. Gillərin NaOH məhlullarının 4,2 M. qatılığında 4 gün ərzində hidrotermal kristallaşması ilə alınan məhsulların rengen faza analizinin nəticələri JBW tipli kristallik seolit fazasının alındığını göstərmişdir. Rombik qəfəsin parametrləri  $a=15.004$ ;  $b=16.464$ ;  $c=5.23\text{Å}$ , fəza qrupu  $\text{Pbn}2_1$  kimi təyin edilmişdir. Seolit mineral quruluşunda  $\text{Si}_3\text{O}_9$ -tərkibli vollastonit zəncirləri polimerləşərək 6 və 8 tetraedr üzvlü kanallar əmələ gətirir. 6 üzvlü kanallarda  $\text{Na}_1$  və  $\text{Na}_2$  atomları, 8 üzvlü tetraedr kanllarında isə  $\text{Na}_3$  və  $\text{H}_2\text{O}$  molekulları yerləşir.  $\text{Na}_3$  atomları daha seolit xarakterli olduğundan digər kationlarla əvəz oluna bilər.

**Açar sözlər:** seolit tip JBW, hidrotermal sintez, kristal quruluş, tetraedr karkası.

# STRUCTURAL STUDIES OF JWB TYPE LOW SILICA ZEOLITES PRODUCED BY HYDROTHERMAL TRANSFORMATION OF KAOLIN CLAYS

K.G.RAHIMOV, V.A.GASYMOV, H.R.SAMEDOV, M.I.MIRZAI

## SUMMARY

Zeolite type JWB with the composition  $\text{Na}_3\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{12} \cdot \text{H}_2\text{O}$  - was synthesized on the basis of kaolin clays from the Chovdar deposit by crystallization under hydrothermal conditions. According to the results of X-ray spectral analysis, the chemical composition of kaolins was determined as:  $\text{SiO}_2$ -56.61,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -36.44,  $\text{TiO}_2$ -0.67,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -0.10,  $\text{FeO}$ -0.02,  $\text{CaO}$ -0.26,  $\text{MgO}$ -1.12,  $\text{Na}_2\text{O}$ -0.05,  $\text{K}_2\text{O}$ -0.17,  $\text{H}_2\text{O}$ -0.32. The results of X-ray phase analysis of products obtained as a result of hydrothermal crystallization of clays with NaOH solutions with a concentration of 4.2 M. for 4 days showed that a crystalline zeolite phase of the JWB type was obtained. The parameters of the rhombic cell were determined as  $a=15.004$ ;  $b=16.464$ ;  $c=5.23 \text{ \AA}$  and space group of the zeolite as  $\text{Pbn}2_1$ . In the structure of the zeolite, wollastonite chains with the composition  $\text{Si}_3\text{O}_9$  polymerize to form 6- and 8-membered tetrahedral channels.  $\text{Na}_1$  and  $\text{Na}_2$  atoms are located in 6-membered channels, and  $\text{Na}_3$  atoms and  $\text{H}_2\text{O}$  - water molecules are located in 8-membered tetrahedral channels. The  $\text{Na}_3$  atoms can be replaced by other cations since they are more zeolitic in nature.

**Keywords:** zeolite type JWB, hydrothermal synthesis, crystal structure, tetrahedral framework.