

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ СИНТЕЗА КЛИНОПТИЛОЛИТА ИЗ ПРИРОДНОГО ЦЕОЛИТА НАХЧЫВАНА

Мамедова Г.А.

Нахчыванское отделение Национальной Академии Наук Азербайджана Институт
Природных Ресурсов, г. Нахчыван, Азербайджанская Республика,
gunelmamadova@mail.ru

На основе природного цеолита Нахчывана Кюкючайского месторождения был синтезирован практически важный цеолит клиноптилолит. В качестве исходного образца был использован природный цеолит Нахчывана с минералогическим составом: морденит 78,5%, кварц 19,5 % и анортит 2,00 %. Образцы тщательно промывались дистиллированной водой и сушились при 150 °С в течение 3 часов.

Содержание морденита, оценивали по интенсивности его базовых дифракционных отражений со значениями межплоскостных расстояний $d = 13,56 \text{ \AA}$, $5,76 \text{ \AA}$, $4,35 \text{ \AA}$, $2,88 \text{ \AA}$. Совпадение (в пределах ошибок эксперимента) опытных и табличных значений d и относительной интенсивности линий однозначно указывает на доминирующую в образцах морденитовую фазу. На дифрактограмме наблюдаются пики, соответствующим межплоскостным расстояниям $d = 3,34 \text{ \AA}$, $2,45 \text{ \AA}$, $2,28 \text{ \AA}$, $2,12 \text{ \AA}$, которые являются свидетельством наличия в данном образце двуокиси кремния SiO_2 α -кварца, а $d = 4,30 \text{ \AA}$, $3,60 \text{ \AA}$, $3,40 \text{ \AA}$ $3,19 \text{ \AA}$ – анортита.

Элементный состав природного минерала представлен в таблице 1.

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_2O
Mg	0,38	0,32	0,63	MgO
Al	4,49	6,59	8,48	Al_2O_3
Si	40,53	29,33	86,71	SiO_2
K	0,75	0,39	0,90	K_2O
Ca	1,14	0,58	1,59	CaO
Fe	0,87	0,32	1,12	FeO
O	51,42	65,32		
Итог	100,00			

Гидротермальная модификация была проведена в автоклаве типа «Мори» объемом 18 см³ в термальном растворе LiOH в присутствии минерализатора LiCl, 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.

Индивидуальная фаза – клиноптилолит была получена в следующих условиях: природный морденит+LiOH+LiCl; концентрация LiOH – 5-20 %; концентрация LiCl – 5-10 %; температура обработки 200–300 °С; время обработки – 1-50 часов.

Идентификация исходного материала и полученного продукта – клиноптилолита проведена рентгенографическим, термогравиметрическим, ИК-спектроскопическим и элементным методами анализа.

В экспериментах использовали установку рентгеновский анализатор 2D PHASER «Bruker» (CuK_α -излучение, $2\theta=20-80^\circ$). 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. Элементный анализ провели в аппарате «Launch of Triton XL ditution refrigerator – Oxford instrument». Дериватографические исследования провели в «Q-дериватограф-

1500-Д» - венгерской фирмы MOM в динамическом режиме в области температур 20-1000°C.

Клиноптилолит кристаллизуется в моноклинной сингонии с параметрами элементарной ячейки $a=17,66 \text{ \AA}$; $b=17,91 \text{ \AA}$; $c=7,41 \text{ \AA}$.

Результаты рентгенографического анализа и дифрактограмма клиноптилолита представлены на рисунке 1 и в таблице 2, соответственно.

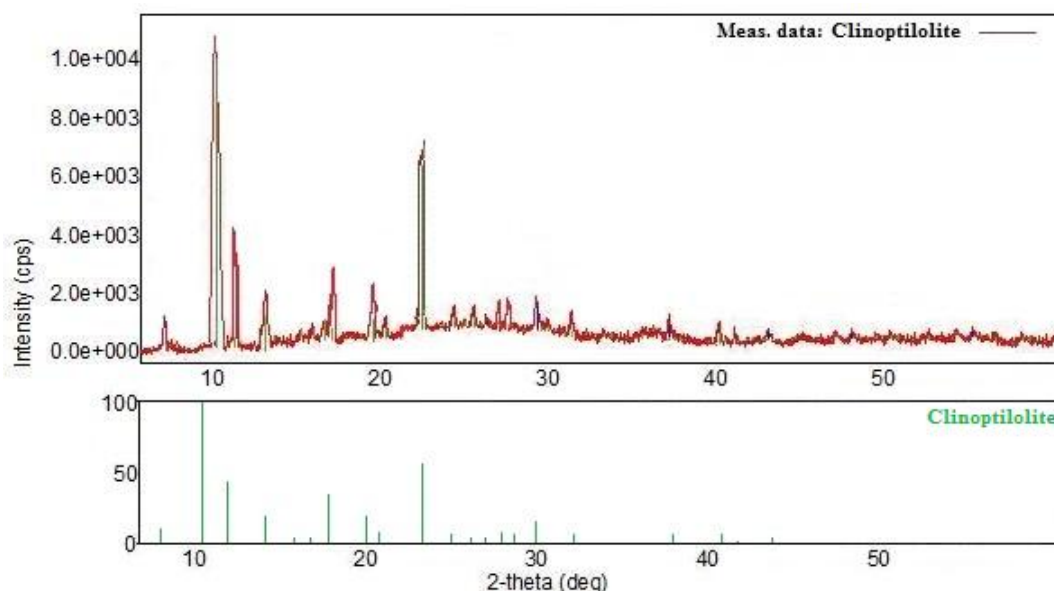


Рисунок 1 - Дифрактограмма клиноптилолита

Таблица 2 - Рентгенографические данные полученного клиноптилолита

Клиноптилолит			
$d_{\text{ЭКС}}, \text{ \AA}$	$I_{\text{ОТН}}$	hkl	$d_{\text{ВЫЧ}}, \text{ \AA}$
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

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

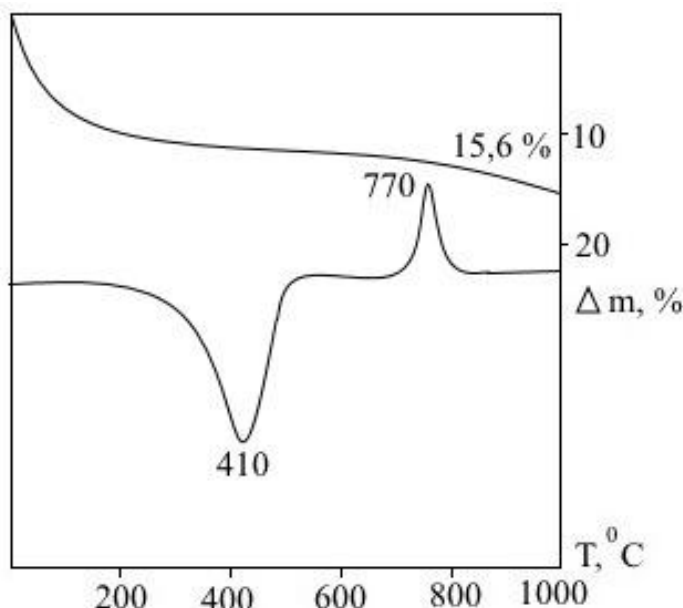


Рисунок 2 - Кривые ДТА и ТГ клиноптилолита

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 %.

Экзотермический эффект, обнаруженный при температуре с максимумом 770°C, по данным рентгенофазового анализа, относится к разрушению кристаллической решетки цеолита.

Относящийся к группе тонкопластинчатых цеолитов, клиноптилолит очень стабилен к дегидратации, после которой хорошо адсорбирует H_2O , 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. С увеличением концентрации кислоты кислотное декатионирование с образованием Н-форм сменяется извлечением алюминия и обменных катионов в жидкую фазу. В последнее время для решения практических задач водоочистки стали применяться цеолиты клиноптилолитовой структуры.