

УДК 541.183.12+549.67+546.28

ГЮНЕЛЬ МАМЕДОВА, ГЮНЕЛЬ НАСИРЛИ

КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ СИНТЕЗА ШАБАЗИТА
НА ПРИРОДНОЙ ОСНОВЕ

На основе природного образца Нахчывана был получен практически важный цеолит шабазит в термальных растворах KOH - NaOH , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, LiOH , в присутствии минерализаторов KCl + NaCl , CaCl_2 и изучены его дегидратационные-регидратационные свойства. В качестве образцов служили цеолитовые туфы Нахчывана из Кююкчайского месторождения, 78,5% которого составляет основной минерал – морденит, 19,5% кварц и 2,00% анортит. Гидротермальный синтез проводили в автоклавах типа Мори, коэффициент заполнения автоклавов $F = 0,8$. Чистый в фазовом отношении шабазит был получен при следующих условиях: в растворе KOH - NaOH - KCl + NaCl , концентрация KOH + NaOH – 15-20%, концентрация KCl - NaCl – 10-15%, температура – 230°C, время обработки – 100 часов; в $\text{Ca}(\text{OH})_2$ + CaCl_2 , концентрация $\text{Ca}(\text{OH})_2$ – 15-20%, концентрация CaCl_2 – 10-15%, температура – 230°C, время обработки – 100 часов; в растворе LiOH , концентрация LiOH – 10-20%, температура – 100°C, время обработки – 50 часов. Исходный минерал и продукт реакции были исследованы рентгенофазовым (2D PHASER «Bruker» (CuK_α -излучение, $2\theta = 20$ -80°)) и дериватографическим («Q-дериватограф-1500-Д») методами анализа. Рентгенографическим анализом установлено, что шабазит кристаллизуется в кубической сингонии с параметром элементарной ячейки $a = 9,459 \text{ \AA}$. Полученный продукт устойчив до 950°C. Показано, что дегидратированный шабазит полностью регидратируется в течение 72 часов. Переход природного минерала Нахчывана, 78,5% которого состоит из морденита, в шабазит сопровождается перегруппировкой валлошпиковой структуры в батистовую, то есть более упрощенную цепочку, что способствует быстрой кристаллизации и широкой области существования продукта. Переход валлошпиковой структуры в батистовую сопровождается перегруппировкой пятичленных колец в четырехчленные и двенадцатичленных колец в восьмичленные, то есть структура упрощается.

Ключевые слова: шабазит, гидротермальный синтез, цеолит, термальный раствор, цеолит Нахчывана, кристаллохимический подход, рентгенографический анализ, минерализатор.

Шабазит относится к одним из восьми важных цеолитов, имеющих практическую значимость. Из анализа мировой научной литературы установлено, что из-за практической ценности существует множество способов его получения.

В [1] представлен фторидный метод синтеза с затравкой, с получением шабазита с размером частиц 15-20 мкм, с большим объемом микропор.

Японскими исследователями [2] синтезирована цеолитная мембрана Ti-SHA (титаносодержащий шабазит) на носителе из оксида алюминия, методом вторичного роста с использованием затравочных кристаллов цеолита Ti-SHA .

В [3] показан синтез шабазита в присутствии тетраэтиламмония и затравки цеолитов. Запатентованы способы получения шабазита на основе органического направляющего агента [4, 5].

Шабазит является хорошим адсорбентом CO_2 , N_2 , CH_4 [6, 7], метилового синего из водных растворов [8], NO и NO_2 [9], применяется в очистке промышленных сточных вод [10].

Как видно из вышесказанного, получение шабазита осуществляется в присутствии дорогостоящих органических агентов, различных затравок, но целью данной работы явилось изучение процесса синтеза при умеренных условиях, без различных структурообразующих реагентов, установление оптимальных условий и исследование некото-

рых физико-химических свойств полученного практически важного цеолита шабазита путем гидротермального модифицирования природного образца Нахчывана.

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

Природный образец был взят из цеолитсодержащего горизонта на северо-западе реки Кюкчай, где его содержание колеблется в пределах 75-80%. В качестве образцов служили цеолитовые туфы Нахчывана, 78,5% которых 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. Дифрактограмма и микрофотография природного образца на рисунке 1.

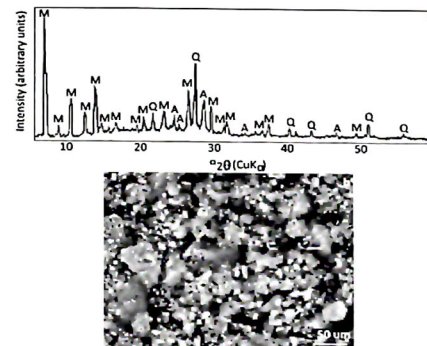


Рис. 1. Дифрактограмма цеолитного образца Нахчывана (а) и его микрофотография (б). М-морденит, Q-кварц, А-анортит.

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 шабазита проводили в различных термальных растворах (KOH + NaOH , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, LiOH), без и в присутствии минерализатора (KCl + NaCl , CaCl_2).

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°). Дериватографические исследования провели в «Q-дериватограф-1500-Д» венгерской фирмы MOM в динамическом режиме в области температур 20-1000°C.

Согласно рентгенографическому анализу шабазит кристаллизуется в кубической сингонии с параметром элементарной ячейки $a = 9,459 \text{ \AA}$, что хорошо согласуется с литературными данными [11]. Результаты рентгенографического анализа шабазита представлены в таблице, а дифрактограмма и микрофотография на рисунке 2.

Таблица

Рентгенографические данные синтезированного шабазита

Шабазит			
$d_{\text{эксп.}}, \text{Å}$	$I_{\text{отн}}$	hkl	$d_{\text{расч.}}, \text{Å}$
9.44	100	100	9.45
6.68	20	101	6.68
5.46	25	111	5.46
4.24	50	201	4.23
3.89	40	211	3.86
3.36	10	202	3.34
3.14	10	300	3.15
3.05	10	301	3.00
2.94	70	311	2.85
2.62	15	320	2.62
2.52	20	312	2.52
2.32	10	322	2.29
2.23	10	303	2.23
2.17	10	402	2.11
2.10	15	412	2.06
2.07	10	323	2.01
1.96	10	422	1.93
1.88	10	500	1.89
1.87	10	501	1.86

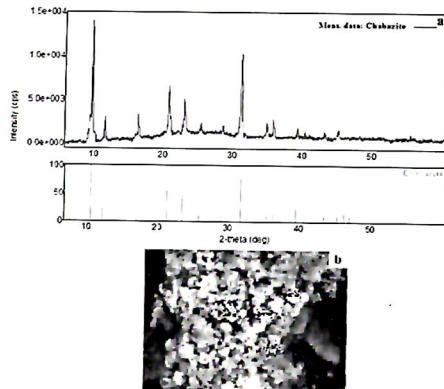
 $d_{\text{эксп}}$ – экспериментальные данные, $d_{\text{расч}}$ – вычисленные значения межплоскостных расстояний.

Рис. 2. Дифрактограмма (а) и микрофотография (б) синтезированного шабазита.

Чистый в фазовом отношении шабазит был получен в нижеследующих условиях:
 Природный образец + KOH+NaOH+KCl+NaCl;

Концентрация KOH+NaOH – 15-20 %;
 Концентрация KCl+NaCl – 10-15 %;
 $t=230^{\circ}\text{C}$;
 Время обработки – 100 часов;
 Природный образец + Ca(OH)₂+CaCl₂;
 Концентрация Ca(OH)₂ – 15-20 %;
 Концентрация CaCl₂ – 10-15 %;
 $t=230^{\circ}\text{C}$;
 Время обработки – 100 часов.
 Природный образец + LiOH;
 Концентрация LiOH – 10-20 %;
 $t=100^{\circ}\text{C}$;
 Время обработки – 50 часов.

Методом термogrавиметрического анализа установлены область дегидратации шабазита, количество воды и термостабильность. Кривые ДТА и ТГ представлены на рисунке 3. Кривая ДТА характеризуется одним эндотермическим и одним экзотермическим эффектами.

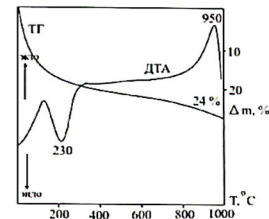


Рис. 3. Кривые ДТА и ТГ шабазита.

Эндотермический эффект относится к дегидратации образца. Дегидратации подвергается гидратная оболочка катионов с максимумом 230°C . Потеря в массе по кривой ТГ составляет 24%.

Были изучены дегидратационные и регидратационные свойства полученного шабазита. Так как полученный нами шабазит отличается термостабильностью, то процесс дегидратации носит обратимый характер, то есть цеолитный характер. Дегидратированный при $120-350^{\circ}\text{C}$ образец полностью регидратируется в течение 72 ч., т.е. дегидратация носит обратимый характер.

Если в процессе дегидратации наблюдается изменение структуры цеолита, то кривая ДТА усложняется, то есть появляются множественные перегибы. Как видно из рисунка 3, кривая ДТА носит плавный характер, то есть при дегидратации структурных изменений не происходит, что и подтверждается рентгенографическим анализом.

Экзотермический эффект с максимумом 950°C , наблюдаемый при высокой температуре, согласно рентгенографическому анализу, соответствует разрушению кристаллической структуры шабазита.

Для структуры шабазита характерно сцепление четырех-, шести- и восьмичленных колец из алюмокремниевых тетраэдров. Макроструктурные единицы шабазита разделены двухэтажными шестерными кольцами из тетраэдров. В каркасе шабазита имеется цепочка с инкрементом в три диортогруппы, объединенные тройной винтовой осью, то есть батиситовая со штрихом (В) цепочка. Пустота шабазита имеет длину 11 Å и диаметр 6,5 Å. В пустоту ведут шесть окон эллиптической формы, большой и малый диаметры которых равны соответственно 4,4 и 3,1 Å. Эффективный размер окна лежит в пределах 4,89–5,58 Å.

78,5% исходного компонента состоит из морденита, каркас которого легко возникает при конденсации ксенолитовых, то есть двоянных волластонитовых лент, первичными структурными элементами ячейки являются алюмоокислородные и кремнекислородные тетраэдры, каждый из которых входит, соединяясь через атомы кислорода, по крайней мере, в одно энергетически стабильное 5-членное кольцо в каркасе. Цепи из 5-членных колец соединяются между собой через 4-членные кольца двумя способами, образуя искривленные 12-членные кольца, ограничивающие вертикальные каналы с эллиптическим сечением. На рисунке 4 представлены 3D-формы каркасов шабазита (а) и морденита (б).

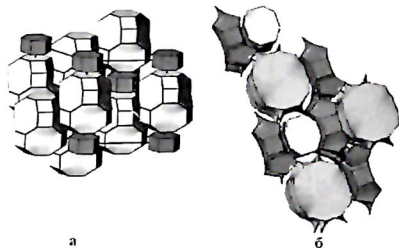


Рис. 4. 3D модель структуры шабазита (а) и морденита (б).

Переход волластонитовой структуры в батиситовую сопровождается перегруппировкой пятичленных колец в четырехчленные и двенадцатичленных колец в восьмичленные, то есть структура упрощается. Именно по этой причине переход морденит → шабазит происходит в умеренных условиях и область существования полученного цеолита широкая. Этот вывод можно объяснить принципом Гольдшмидта, который связывает легкость кристаллизации с «простотой» образующей структуры. Наиболее простые формы образуются за короткий срок, который соответствует индукционному периоду с меньшей продолжительностью в процессах кристаллизации цеолитов. Более сложные формы образуются медленно, формирование таких структур характеризуется меньшей скоростью.

Впервые на основе природного минерала Нахчывана гидротермальным методом синтезирован практически важный цеолит шабазит в различных термальных растворах, установлены оптимальные условия синтеза и установлено, что дегидратированный образец полностью регидратируется в течение 72 часов. Установлена область существования шабазита.

ЛИТЕРАТУРА

- Bo Liu, Yihong Zheng, Na Hu, Tian Gui, Yuqin Li, Fei Zhang, Rongfei Zhou, Xiangshu Chen, Hidetoshi Kita. Synthesis of low-silica CHA zeolite chabazite in fluoride media with out organic structural directing agents and zeolites // Microporous and Mesoporous Materials, 2014, v. 196, pp. 270–276.
- Sadao Araki, Hiroyasu Ishii, Satoshi Imasaka, Hideki Yamamoto. Synthesis and gas permeation properties of chabazite-type titanosilicate membranes synthesized using nano-sized seed crystals // Microporous and Mesoporous Materials, 2020, v. 292, pp. 109798–109810.
- Nuria Martín, Manuel Moliner, Avelino Corma. High yield synthesis of high-silica chabazite by combining the role of zeolite precursors and tetraethylammonium: SCR of NO_x // Chemical Communications, 2015, v. 51, is. 49, pp. 9965–9968.
- Pat. US 7670589B2 (USA) Guang Cao, Machteld Maria Mertens, Matu J. Shah, Marc H. Anthonis, Hailian Li, Anil S. Guram, Robert J. Saxton, Mark T. Muraoka, Jeffrey C. Yoder, Anthony F. Volpe. Synthesis of chabazite-containing molecular sieves and their use in the conversion of oxygenates to olefins, 2010.
- Pat. US 20170107114A1 (USA) Rajamani P. Gounder, John Rocco Di Iorio. Methods of synthesizing chabazite zeolites with controlled aluminum distribution and structures made therefrom, 2017.
- Shuai Che, Tao Du, Sulong Zhu, Xin Fang, Yisong Wang. Eco-friendly synthesis of kaolin-based chabazite for CO_2 capture // Journal of the Ceramic Society of Japan, 2019, v. 127, is. 9, pp. 606–611.
- Ya Guo, Tianjun Sun, Yiming Gu, Xiaowei Liu, Quanli Ke, Xiaoli Wei, Shudong Wang. Rational Synthesis of Chabazite (CHA) Zeolites with Controlled Si/Al Ratio and Their $\text{CO}_2/\text{CH}_4/\text{N}_2$ Adsorptive Separation Performances // Chemistry an Asian Journal, 2018, v. 13, is. 21, pp. 3222–3230.
- Hamza Aysan, Serpil Edebalı, Celalettin Ozdemir, Muazzez Celik Karakaya, Necati Karakaya. Use of chabazite, a naturally abundant zeolite, for the investigation of the adsorption kinetics and mechanism of methylene blue dye // Microporous and Mesoporous Materials, 2016, v. 235, pp. 78–86.
- Hye Sun Shin, Ik Jun Jang, Na Ra Shin, Su Hyun Kim, Sung June Cho. Dealumination and characterization of chabazite for catalytic application // Research on Chemical Intermediates, 2011, v. 37, pp. 1239–1247.
- Ibrahim K., Nasser T. Ed-Deen, Khoury H. Use of natural chabazite-phillipsite tuff in wastewater treatment from electroplating factories in Jordan // Environmental Geology, 2002, v. 41, pp. 547–551.
- 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.

Günel Məmmədova, Günel Nəsirli

TƏBİİ ƏSASDA ŞABAZİTİN SİNTEZİNİN KRİSTALLOKİMYƏVİ ASPEKTLƏRİ

İlk dəfə olaraq təbii Naxçıvan seoliti əsasında praktiki əhəmiyyətli şabazit sintez olunmuşdur. Təbii Naxçıvan nümunəsi Küküçayın şimal-qərbindən götürülmüş və tərkibində seolitin miqdarı 75-80% arasında dəyişir. Hidrotermal emal müxtəlif termal mühəddə aparılmışdır. Şabazit tipli seolitin alınmasının optimal şəraiti müəyyənləşdirilmişdir: KOH+NaOH+KCl+NaCl məhlulunda, KOH+NaOH qatılığı – 15-20 %, KCl+NaCl qatılığı – 10-15%, temperatur – 230°C, emal zamanı – 100 saat; Ca(OH)₂+CaCl₂ məhlulunda, Ca(OH)₂ qatılığı – 15-20%, CaCl₂ qatılığı – 10-15%, temperatur – 230°C, emal müddəti – 100 saat; LiOH məhlulunda, LiOH qatılığı – 10-20%, temperatur – 100°C, emal müddəti – 50 saat. İlk nümunə və alınmış məhsul rentgenfaza (2D PHASER “Bruker” (CuK_α, 2θ=20-80°)), derivatografik (derivatograf Q-1500D) analiz metodları ilə tədqiq olunmuşdur. Rentgenfaza analizi nəticəsində müəyyən olunmuşdur ki, şabazit seoliti kubik sinqoniyada a=9.459 Å parametrdə kristallaşır. Alınmış məhsul 950°C temperaturda davamlıdır. Müəyyən olunmuşdur ki, dehidratlaşmış şabazit 72 saat ərzində rehidratlaşır. İlk komponent mordenitin wollastonit quruluşunun şabazitin batisit formaya keçməsi beşüzlü halqaların dördüzlüyə, on ikiüzlü halqaların isə səkkizüzlü formaya qruplaşması ilə müşayiət olunur, yəni quruluş sadələşir. Məhz bu səbəbdən mordenit→şabazit quruluş keçidi mülayim şəraitdə baş verir və alınmış seolitin mövcud sahəsi geniş olur. Bu nəticə Holdşmidt prinsipi ilə izah olunur, yəni asan baş verən kristallaşma prosesi alınan quruluşun “sadəliyindən” asılıdır. Daha asan formalar qısa müddətdə əmələ gəlir və bu induksiya mərhələsinin qısa zaman çərçivəsində gerçəkləşməsinin səbəbidir. Mürəkkəb quruluşlar isə zəif sürətlə və uzun müddətdə formalaşır.

Açar sözlər: şabazit, hidrotermal sintez, seolit, termal məhlul, Naxçıvan seoliti, kristallokimyavi yanışma, rentgenoqrafik analiz, mineralizator.

Günel Mamedova, Günel Nasirli

CRYSTALLOCHEMICAL ASPECTS OF THE SYNTHESIS OF CHABAZITE ON A NATURAL BASIS

The synthesis of practically important chabazite based on natural zeolite Nakhchivan for the first time. The natural sample of Nakhchivan is taken from the north-west of Kyuk-yuchai, where its quantity varies between 75-80%. Hydrothermal processing was performed in different thermal environments. The optimal conditions for obtaining chabazite zeolite have been established: in KOH+NaOH+KCl+NaCl solution, the concentration of KOH+NaOH – 15-20%, the concentration KCl+NaCl – 10-15%, temperature of 230°C, processing time – 100 hours; in Ca(OH)₂+CaCl₂, Ca(OH)₂ of 15-20%, CaCl₂ of 10-15%, temperature of 230°C, processing time – 100 hours; in LiOH, LiOH of 10-20%, temperature of 100°C, processing time – 50 hours. The initial sample and the product obtained were studied by X-ray diffraction (2D PHASER “Bruker” (CuK_α, 2θ = 20-80°)), derivatographic (derivatograph Q-1500D) methods of analysis. As a result of the X-ray analysis, the chabazite zeolite was crystallized in a cubic system with the parameter a=9.459 Å. The resulting product is stable to a tempera-

ture of 950°C. It has been established that dehydrated chabazite rehydrates for 72 hours. The transition of the wollastonite structure of the original component of mordenite into the bathisite is accompanied by the rearrangement of five-membered rings into four-membered and twelve-membered rings into eight-membered, i.e. the structure is simplified. It is for this reason that the mordenite→chabazite transition occurs in moderate conditions and the region of existence of the resulting zeolite is wide. This conclusion can be explained by the principle of Goldschmidt, which connects the ease of crystallization with the “simplicity” of the forming structure. The simplest forms are formed in a short period of time, which corresponds to an induction period with a shorter duration in the crystallization processes of zeolites. More complex forms are formed slowly the formation of such structures is characterized by lower speed.

Keywords: chabazite, hydrothermal synthesis, zeolite, thermal solution, zeolite of Nakhchivan, crystal chemical approach, X-ray analysis, mineralizer.

(Статья представлена ответственным секретарем, доктором наук по химии Рзаевым Байрамом)

Daxilolma tarixi: İlk variant 11.02.2020
Son variant 12.05.2020