

УДК 541.183.12+549.67+546.28

DOI: 10.15372/KhUR20150304

Гидротермальный синтез цеолита типа левинита

Г. А. МАМЕДОВА

Институт природных ресурсов, Нахчыванское отделение НАН Азербайджана,
проспект Гейдара Алиева, 76, Нахчыван AZ 7000 (Азербайджан)

E-mail: chinashka89@yahoo.com

(Поступила 01.10.14; после доработки 02.12.14)

Аннотация

Впервые на основании природных минералов галлуазита, обсидиана и доломита методом гидротермального синтеза получен редкий цеолит левинит. Минерал изучен с применением дериватографического, рентгенофазового, рентгеноспектрального и электронно-микроскопического методов анализа. Исследованы дегидратационные-регидратационные, катионообменные свойства, вычислен кислородный объем полученного продукта.

Ключевые слова: гидротермальный синтез, левинит, цеолит, рентгенофазовый анализ, галлуазит, обсидиан, доломит, де- и регидратационные свойства

ВВЕДЕНИЕ

Первые работы по синтезу искусственных цеолитов относятся ко второй половине XIX века [1–3]. Открытие цеолитов – нового класса неорганических материалов – способствовало развитию научных исследований в данной области и широкому применению этих соединений в самых различных отраслях промышленности. Первые попытки получить цеолиты синтетическим путем предпринял в 1862 г. Сент-Клер Девиль: при нагреве в запаянной стеклянной трубке смеси силиката и алюмината калия при 200 °С он получил синтетический калиевый филлипсит. В близких условиях, при нагреве силиката калия и алюмината натрия до 170 °С, ему удалось синтезировать шабазит. Тогда же при смешивании порошка двухкальциевого силиката с раствором алюмината натрия и гидротермальной обработке композиции при 170 °С в течение 12 ч Девиль получил продукт, идентифицированный как цеолит левинит [4]. Дальнейшие многочисленные опыты с целью синтеза ана-

логов природных цеолитов проводились в условиях высоких температур (250–450 °С) и давлений. Однако мы считаем, что путем подбора правильных исходных компонентов можно осуществить гидротермальный процесс при умеренных условиях и с хорошими результатами.

Проблема цеолитов многогранна. Она включает чисто химические вопросы – изучение синтеза, состава, химических превращений, кристаллографические и кристаллохимические проблемы (исследование строения кристаллов и их структуры), а также комплекс физических и физико-химических характеристик (изучение электрических, магнитных, оптических, адсорбционных свойств).

Левинит – типичный цеолит с каркасной структурой, в которую благодаря наличию каналов легко могут входить (и выходить) вода, большие ионы и молекулы. В природе левинит встречается в виде смеси минералов, которые трудно отличить друг от друга. Благодаря большим полостям в каркасе, левинит может применяться в качестве адсорбента.

Исследование процессов кристаллизации цеолитов на основе природных минералов отличается дешевизной и распространенностью исходных минералов в природе. Синтез цеолитов в лабораторных условиях позволяет варьировать их катионный состав и тем самым влиять на размер полостей в каркасе, адсорбционные и каталитические свойства этих минералов. Нами предпринята попытка получить цеолит типа левинита в чистом виде в лабораторных условиях. Из четырех цеолитов группы шабазита левинит наименее изучен. Хотя авторы [5] предложили модель его алюмосиликатного каркаса, полное рентгеноструктурное исследование левинита до сих пор не выполнено. Предполагается, что структуру каркаса составляют шестичленные кольца, расположенные в последовательности из девяти слоев. Этот цеолит кристаллизуется в ромбоэдрической сингонии с параметрами $a = 10.75 \text{ \AA}$, $\alpha = 76^\circ 25'$ [6].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных компонентов для синтеза цеолита типа левинита выбраны глинистый минерал – галлуазит (Г), вулканическое стекло – обсидиан (Об) и доломит (Д). Соотношение исходных компонентов Г/Об/Д = 2 : 2 : 1.

Эксперименты по гидротермальному синтезу левинита проводили в автоклавах типа “Мори” вместимостью 20 см^3 при температуре 200°C . Определено, что в качестве растворителя оптимален раствор 4 М КОН. Кристаллизацию осуществляли с коэффициентом заполнения автоклавов $F = 0.8$ в течение 100 ч.

Фазовый и химический состав исходных и конечных продуктов определяли рентгенографическим (ДРОН-3.5, CuK_α -излучение, Ni-фильтр), термографическим (дериватограф Q-1500D), рентгеноспектральным (СРМ-18) и электронно-микроскопическим (Hitachi ТМ 3000) методами анализа.

По совокупности данных, полученных с использованием этих методов, установлен химический состав продукта синтеза – $\text{K}_6[(\text{AlO}_2)_6(\text{SiO}_2)_{12}] \cdot 18\text{H}_2\text{O}$.

Цеолитный характер образца определен по результатам вычисления кислородного объема V_{O} , а также изучения дегидратационной-

регидратационной и катионообменной способности. Как известно, общее содержание воды в цеолитах определяется объемом каркасных пустот, доступных для молекул воды. Оценим кислородный объем V_{O} (объем на один атом кислорода, \AA^3) в цеолитах как [7]

$$V_{\text{O}} = V_{\text{m}}/2p + q$$

где V_{m} – абсолютный молекулярный объем; $2p$ – число атомов кислорода в алюмосиликатном каркасе; q – число атомов кислорода в воде, находящихся в пустотах каркаса.

Проводили эксперименты по ионному обмену исходного катиона на катионы Na^+ , Ca^{2+} и Sr^{2+} из растворов соответствующих солей с концентрациями 1.5–3.0 моль/л при темпера-

ТАБЛИЦА 1

Рентгеноструктурные данные природного левинита и его синтетического аналога

Природный левинит [8]		Синтетический левинит	
$d, \text{\AA}$	$I_{\text{отн}}$	$d, \text{\AA}$	$I_{\text{отн}}$
10.4	35	10.4	40
8.19	65	8.18	60
7.69	18	7.70	20
6.72	18	6.73	20
5.19	30	5.20	35
4.28	50	4.28	50
4.10	100	4.10	100
3.87	20	3.87	20
3.84	6	3.85	10
3.61	6	3.60	10
3.49	16	3.50	15
3.46	6	3.45	8
3.35	14	3.35	15
3.17	50	3.16	50
3.10	20	3.11	25
2.88	10	2.89	10
2.86	10	2.86	10
2.82	80	2.82	85
2.63	40	2.64	40
2.53	16	2.55	15
2.41	16	2.40	15
2.30	10	2.31	10
2.23	14	2.25	15
2.14	18	2.14	20
2.11	2	2.10	5
2.07	6	2.07	9
1.96	6	1.97	9

туре (100 ± 5) °С в автоклаве во избежание испарения на протяжении 10 сут. К полученному образцу приливали растворы солей хлоридов натрия, кальция, стронция в определенной концентрации и при температуре (100 ± 5) °С выдерживали в муфельной печи. Через 10 сут раствор отфильтровали, промыли, высушили и провели рентгенофазовый анализ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгенографические данные порошков продуктов гидротермальной кристаллизации свидетельствуют об образовании синтетического аналога редкого природного цеолита левинита (табл. 1).

Видно, что межплоскостные расстояния d природного и синтезированного образцов левинита полностью совпадают; образцы различаются только по интенсивности дифракционных линий, что связано с катионным составом цеолитов. Результаты рентгенографического анализа образцов подтверждаются данными рентгеноспектрального анализа.

Изучена кинетика кристаллизации цеолита левинита при температурах 180, 200 и 210 °С (рис. 1). Видно, что при 180 °С левинит не образуется; при 210 °С его образование идет медленно и в периоде кристаллизации

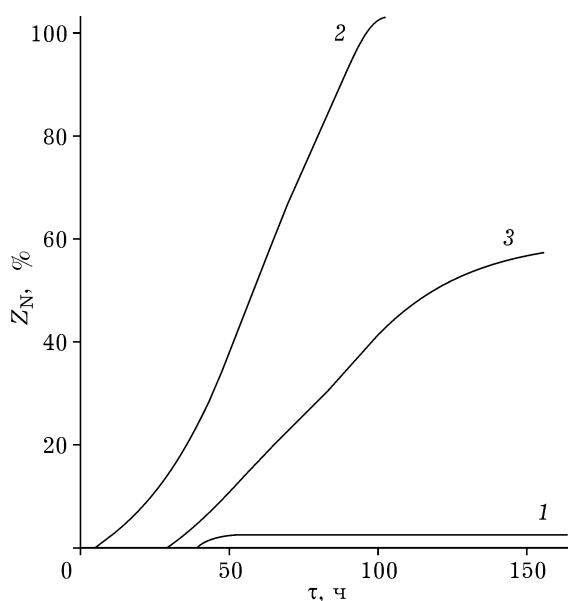


Рис. 1. Кинетические кривые кристаллизации цеолита левинита. Температура процесса, °С: 180 (1), 200 (2), 210 (3).

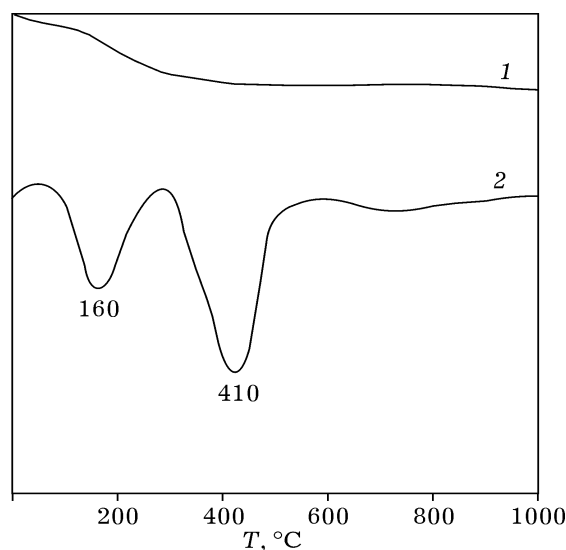


Рис. 2. Кривые ТГ (1) и ДТА (2) левинита.

не достигает максимума. При температуре выше 210 °С гидротермальная кристаллизация изменяет свое направление и левинит перекристаллизуется в филлипсит. Кристаллизация цеолита при 200 °С протекает очень интенсивно и вся исходная масса полностью перекристаллизовывается в левинит с высокой степенью кристаллизации (Z_N , %). Анализ продуктов гидротермальной реакции показал, что в течение 100 ч кристаллизация достигает максимума.

Методом термографического анализа установлены область дегидратации, содержание воды и термостабильность левинита. Кривая ДТА (рис. 2, кривая 2) характеризуется двумя эндотермическими эффектами. Дегидратация цеолита левинита происходит в две стадии, которые сопровождаются двумя эндотермическими эффектами в широком температурном интервале (от 100 до 500 °С). На всех стадиях потеря массы равна 17,6 % (см. рис. 2, кривая 1). Первый эндотермический эффект с максимумом 160 °С относится к молекулам воды, находящимся в полостях структуры; второй соответствует кристаллической воде в структуре левинита. Полная дегидратация цеолита левинита завершается при 500 °С. По данным рентгенографического анализа, при 1000 °С структура левинита стабильная, при дальнейшем подъеме температуры (1100 °С) она разрушается.

Для идентификации левинита необходимо также изучить цеолитные характеристики полученного продукта.

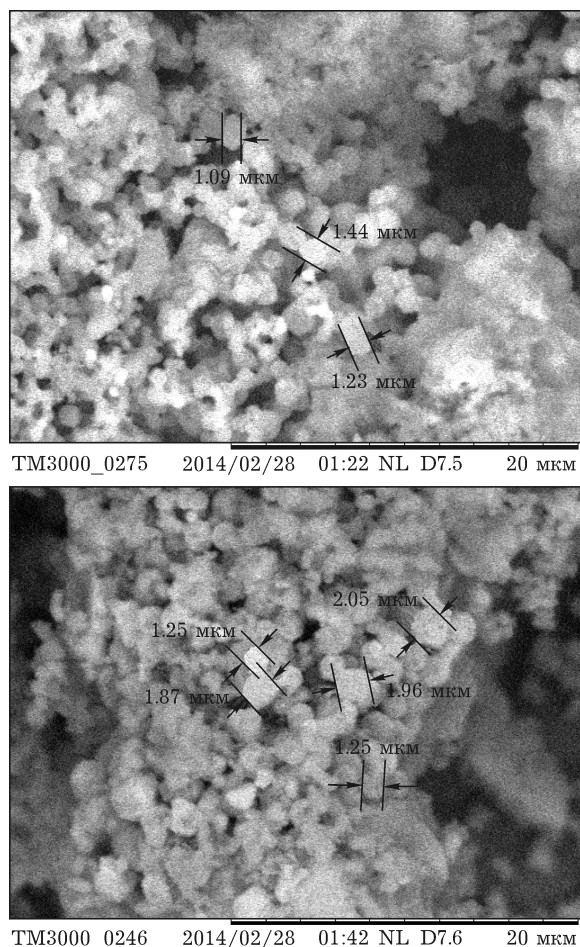


Рис. 3. Микрофотография продукта гидротермальной обработки левинита.

Графическая зависимость молекулярного объема V_m от числа атомов кислорода ($2p + q$) носит линейный характер для цеолитов, $V_O \sim 21.66 \text{ \AA}^3$. Вычисленное значение V_O для полученного левинита составляет 21.60 \AA^3 , что хорошо согласуется с величиной, характерной для цеолитов ($V_O = 21.66 \text{ \AA}^3$).

С помощью дериватографического анализа установлены область дегидратации, содержание воды и термостабильность полученного цеолита типа левинита. Дегидратированный при эндозффекте (410°C) образец полностью регидратируется в течение 15 ч, т. е. дегидратация носит обратимый и, следовательно, цеолитный характер.

Электронно-микроскопический анализ показал, что из природных минералов гидротермальным методом получена наночастица редкого цеолита левинита (рис. 3).

Одно из характерных свойств цеолитов – катионный обмен, когда исходный катион в составе цеолита может полностью замещаться на другие катионы. Нами изучены ионообменные свойства полученного продукта. Установлено, что исходный K^+ полностью замещается катионами Na^+ , Ca^{2+} и Sr^{2+} , т. е. действительно получен цеолит. Определена химическая формула замещенных цеолитов: $\text{Na}_6[(\text{AlO}_2)_6(\text{SiO}_2)_{12}] \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}_3[(\text{AlO}_2)_6(\text{SiO}_2)_{12}] \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, $\text{Sr}_3[(\text{AlO}_2)_6(\text{SiO}_2)_{12}] \cdot 18\text{H}_2\text{O}$.

Полученные продукты исследовали методом рентгенофазового анализа. Выявлено различие только в интенсивностях дифракционных линий, что указывает на различие в катионах в исходном компоненте и в продукте катионного обмена.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе природных минералов галлуазита, вулканического стекла (обсидиана) и доломита гидротермальным методом синтезирован цеолит левинит. Согласно кинетическим кривым, оптимальная температура получения левинита составляет 200°C . Достоверность получения цеолита типа левинита установлена путем изучения дегидратационных-регидратационных (дегидратированный образец полностью регидратируется), катионообменных (исходный катион образца полностью замещается другим катионом) свойств, а также определением кислородного объема образца. Полученный цеолит характеризуется высокой кристаллическостью и может быть использован в качестве адсорбента и катализатора.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Жданов С. П., Хвоцев С. С., Самулевич И. Н. Синтетические цеолиты. М.: Химия, 1981. 261 с.
- 2 Крупенникова А. Ю., Глonti О. А., Чхеидзе С. С. // Неорганические материалы. 1969. № 10. С. 1848–1850.
- 3 Челищев Н. Ф. // Неорганические материалы. 1980. Т. 16, № 7. С. 1215–1219.
- 4 Pauling L. // Proc. Nat. Acad. Sci. 1930. No. 16. P. 453–459.
- 5 Barrer R. M., Kerr I. S. // Trans. Faraday Soc. 1959. Vol. 55. P. 1915.
- 6 Брегг У. Л., Кларингбулл Г. Ф. Кристаллическая структура минералов. М.: Мир, 1967. 390 с.
- 7 Мамедов Х. С., Гасимов Г. О. // Азерб. хим. журн. 1973. № 4. С. 118–121.
- 8 Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита. М.: Мир, 1976. 781 с.