

УДК 552.16

Ս. Վ. ХАЧАТРЯН, Р. Г. ГЕВОРКЯՆ, А. О. САՐԳՏՅԱՆ

ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПРИРОДНЫХ ЦЕОЛИТОВ АРМЕНИИ ПРИ ГИДРОТЕРМАЛЬНОЙ МОДИФИКАЦИИ

На основании данных химического, рентгеноструктурного, рентгенофазового анализов и электронно-микроскопических исследований было показано, что при гидротермальной обработке клиноптилолит превращается в другие минералы цеолитовой группы. Прослежено протекание процессов превращения в зависимости от условий обработки (температуры, времени, давления, концентрации) и вида щелочи. Определены области стабильности минералов при различной гидротермальной обработке. Это позволяет синтезировать минералы с желаемыми характеристиками.

Введение. Цеолиты – водные алюмосиликаты щелочей и щелочных земель с каркасной структурой, в которой имеются полости, занятые большими ионами и молекулами воды, причем и те, и другие обладают значительной подвижностью, что обеспечивает возможность ионного обмена и обратимой дегидратации [1–4]. Дегидратированные цеолиты способны адсорбировать вместо воды другие вещества, на этих свойствах основано их применение в качестве сорбентов и ионообменников. Они применяются в нефтехимии как осушители газов и сред, для очистки питьевых и технических вод, для извлечения радионуклидов, в качестве катализаторов, в строительстве, для улучшения почвы, в качестве удобрения, для подкормки животных и т.д. [1–8].

Значительное влияние на адсорбционные свойства (адсорбционную емкость, ситовой эффект, селективность) цеолитов оказывает химическая модификация [1, 4, 7, 8]. С ее помощью можно влиять на структуру цеолитов и получить другие по химико-физическим свойствам минералы цеолитовой группы и алюмосиликатов [9–11].

Интерес к этому явлению заключается в том, что с помощью химической модификации можно получить минералы с требуемыми параметрами, а также моделировать геологические процессы, при которых формируются природные цеолиты. Кроме того, поскольку цеолит с сорбированными радионуклидами должен быть впоследствии захоронен, то с целью определения оптимальных условий безопасного хранения он должен быть подвергнут различным видам обработки при высоких температуре, давлении и в различ-

ных средах. При этом целостность его структуры и механическая прочность должны сохраняться, а адсорбированные ионы должны удерживаться в каркасной структуре цеолита. Из сказанного следует, что необходимо также изучение условий структурной и механической стабильности. Данная работа была выполнена с целью изучения влияния щелочных растворов на структуру цеолита (клиноптилолита).

Экспериментальная часть.

Обработка клиноптилолита в растворах NaOH и KOH. В качестве образцов служили цеолитовые туфы Ноемберянского месторождения (участок Нор Кохб, северная Армения), содержащие 70–75% основного минерала – клиноптилолита. Образцы тщательно промывались дистиллированной водой и сушились при 150⁰C в течение 3 ч. Затем проводилось их истирание в порошок с размером частиц 20–70 микрон. Гидротермальная обработка проводилась в водных растворах NaOH и KOH в специальном автоклаве с мешалкой. Параметры обработки менялись в следующих интервалах: температура – 100–300⁰C, концентрация щелочи – 5–30 вес.%, время – 1–50 часов, давление паров – 1–85 атм.

Идентификация цеолитовых фаз проводилась методами химического, рентгенструктурного и рентгенофазового анализов и электронно-микроскопическими исследованиями. Фазовый состав исследовался с помощью рентгеновского анализатора ДРОН-2: Си-источник, Ni-фильтр, потенциал 36 кВ, ток 20 мА, скорость сканирования 1 гр/мин (аналитик Р. Мхитарян, ИГН НАН РА). Для получения электронно-микроскопических снимков на микроскопе Tesla-BS-500 порошковые образцы после диспергирования с помощью ультразвука наносились на стекло. После сушки образцы оттенялись пленкой путем напыления PtC, а затем растворялись плавиковой кислотой (аналитик В. Исраелян, Горно-металлургическое ЗАО).

Результаты и их обсуждение. В результате экспериментов было обнаружено, что клиноптилолит сохраняет стабильность структуры и способность к регенерации в растворах NaOH с концентрацией 5–10% при температуре до 100⁰C в течение 10 часов.

При изменении условий гидротермальной обработки (возрастании времени, повышении концентрации щелочи и температуры раствора) происходит трансформация клиноптилолита, постепенно превращающая его в гидросодалит и гидроканкринит через следующие промежуточные фазы: клиноптилолит → морденит → жисмондин → филлипсит → гарронит → анальцит → санидин → гидросодалит → гидроканкринит. Эти изменения были зафиксированы рентгенструктурными (табл. 1), химическими (табл. 2) и электронно-микроскопическими (см. рисунок) исследованиями. На рисунке видно увеличение количества и размера зерен с изометрическими формами кубической симметрии в процессе превращения клиноптилолита в гидросодалит.

В процессе фазовых превращений важную роль играют минерализаторы. В присутствии последних происходит превращение клиноптилолита в минералы, которые значительно отличаются от синтезированных без минерализаторов [11]. Так, в присутствии NaCl была синтезирована следующая серия цеолитовых минералов: анальцит → Na-гарронит → Na-шабазит → Na-фожазит.

Таблица 1

Значения межплоскостных расстояний (d , Å) и интенсивностей (I), полученные рентгеноструктурным анализом

Na-гарронит				Анальцим				Гидросодалит			
d	I	d*	I*	d	I	d*	I*	d	I	d*	I*
7,08	38	7,13	85	5,61	79	5,64	7	6,3	75	6,28	80
5,76	8	5,78	5	4,86	18	4,87	2	5,09	10	5,12	8
5,03	31	5,05	51	3,68	8	3,72	1	4,46	35	4,44	30
4,90	15	4,91	26	3,44	100	3,45	10	3,63	100	3,63	100
4,11	42	4,11	94	2,93	79	2,92	10	3,13	8	3,14	5
3,19	100	3,19	100	2,81	7	2,79	2	2,85	45	2,81	60
3,07	11	3,08	64	2,70	22	2,69	5	2,57	70	2,56	80
2,95	9	2,97	3	2,51	18	2,50	4	2,38	25	2,37	30
2,77	11	2,78	3	2,43	11	2,42	4	2,22	10	2,22	12
2,69	36	2,69	46	2,23	12	2,22	6	2,10	60	2,09	80
–	–	–	–	1,90	16	1,89	8	–	–	–	–

* – данные из [2].

Таблица 2

Результаты химического анализа новообразованных фаз (аналитик А. Сааков, ИГН НАН РА)

Новые фазы	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	MgO	Другие	SiO ₂ / Al ₂ O ₃
Na-гарронит	49,6	15,35	3,41	8,44	3,92	2,74	1,42	14,83	3,23
анальцим	45,6	23,15	4,49	10,61	4,14	2,56	1,30	8,62	1,91
гидроканкринит	40,2	24,21	4,68	16,35	1,72	3,41	1,26	9,65	1,65
гидросодалит	41,1	26,80	2,79	13,20	1,31	2,32	0,34	12,01	1,53



Микрофотографии образцов, полученных в результате гидротермальной обработки: а) исходный клиноптилолит; б–г) образцы, подвергнутые гидротермальной обработке (ув. × 2000).

Минерализатор способствует образованию шабазита и фожазита при высоких давлениях (15–85 атм), температуре (150–300⁰С) и концентрации щелочи (20–30%). Это происходит в результате растворения и выноса Si из решетки клиноптилолита и уменьшения отношения Si/Al от 5,2 до 3,9–1,7.

Интервалы стабильности синтезированных минералов представлены в табл. 3 и 4.

Таблица 3

Интервалы стабильности синтезированных минералов при гидротермальной обработке в растворах NaOH

Цеолиты	NaOH, %	t, °C	Время, ч	Давление паров, атм
клиноптилолит	5–10	100	1–10	1
жисмондин	5	100	50	1
филлипсит	5–20	100–200	3–50	1–15
Na-гарронит	5–10	100–250	1–50	1–40
анальцим	5–20	100–300	1–50	1–85
санидин	10–30	200–300	1–50	15–85
гидроканкринит	10–30	250–300	1–50	40–85
гидросодалит	20–30	200–300	1–50	15–85

Таблица 4

Интервалы стабильности синтезированных минералов при гидротермальной обработке в растворах NaOH в присутствии минерализатора NaCl

Цеолиты	NaOH, %	t, °C	Время, ч	Давление, атм	Конц. NaCl, вес. %
клиноптилолит	5–10	100	1–10	1	5–10
гарронит	5–20	100–200	1–50	1–15	5–10
анальцим	5–10	100–200	1–50	1–85	5–10
шабазит	20–30	100–300	1–50	1–85	10–15
фожазит	5–20	200–300	1–50	15–85	5–10

Таблица 5

Превращения цеолитовых фаз при гидротермальной обработке в растворах KOH

Эксперим. условия		Полученные цеолитовые фазы при различных концентрациях KOH			
t, °C	Время, ч	5%	10%	20%	30%
100	1	Cli	Cli	K-Phil + Cli	K-Sod
	5	Cli	Cli	K-Phil	Gis
	25	Cli	K-Phil	K-Phil + San	San
	50	Cli	K-Phil + San	San + K-Phil	San
150	1	Cli	Cli	K-Phil + Cli	K-Phil + Cli
	5	K-Mor	K-Phil + Cli	K-Phil + San	Chab
	25	K-Mor	K-Phil + San	K-Phil + San	Chab
	50	San + K-Phil	San + K-Phil	San	Chab + Cli
200	1	Cli	Cli + K-Phil	K-Phil + Cli	K-Phil + Cli
	5	K-Phil + San	K-Phil	K-Phil + San	Chab + Cli
	25	San + K-Phil	San	K-Phil + San	Zeo M
	50	San + K-Phil	San	K-Phil + Leu	Zeo M
250	1	Cli + K-Phil	K-Phil	K-Phil	K-Phil
	5	San + Cli	San	San	Zeo M
	25	San	San	San + Leu	Cal
	50	San	San	San + Leu	Cal
300	1	K-Phil	K-Phil	K-Phil	ZeoM
	5	K-Phil + San	San	Leu	Kls
	25	San	San	Leu	Kls
	50	San	Leu	Leu	Kls

Обозначения: Cli – клиноптилолит, K-Phil – калиевый филлипсит, San – санидин, Gis – жисмондин, K-Sod – калиевый содалит, K-Mor – калиевый морденит, Chab – шабазит, Zeo M – цеолит M, Leu – лейцит, Kls – кальсилит.

Аналогичные исследования были проведены в растворах КОН. Результаты, полученные для широкого интервала времени, концентраций, давлений и температур, приведены в табл. 5.

Выводы. Путем гидротермальной обработки клиноптилолита в растворах NaOH была получена следующая серия минералов: клиноптилолит → морденит → жисмондин → филлипсит → гарронит → анальцим → санидин → гидросодалит → гидроканкринит. При тех же условиях в присутствии NaCl была синтезирована другая серия минералов: анальцим → Na-гарронит → Na-шабазит → Na-фожазит.

В растворах КОН в широком интервале времени, концентраций, давлений и температур образуются не только индивидуальные минералы, но и несколько фаз алюмосиликатных минералов одновременно.

Фазовые превращения минералов заключаются в перегруппировке кремне-алюмоокислородных тетраэдров и изменении соотношения Si/Al.

Стабильность клиноптилолита в щелочных растворах в основном определяется концентрацией и температурой щелочи.

Кафедра минералогии, петрологии и геохимии

Поступила 27.01.2009

ЛИТЕРАТУРА

1. Природные цеолиты. М.: Химия, 1985, 223 с.
2. **Gottardi G. and Galli E.** Natural Zeolites. Berlin: Springer Verlag, 1985, 409 p.
3. **Булах А.Г.** Общая минералогия. С.-Пб.: Изд-во С.-Пб. ун-та, 2002, 354 с.
4. **Galarnau A., Di Renzo F., Faujula F. and Vedrine J.** (Editors). Elsevier Science, 2001, В V, p. 13–27.
5. **Osmanlioglu Ahmet Erdal.** Journal of Hazardous Materials, В 137, 2006, p. 332–335.
6. **Gevorkyan R.G., Sargsyan H.H., Karamyan G.G., Keheyan Y.M., Yeritsyan H.N., Hovhannesian A.S., Sahakyan A.A.** Chemie der Erde (Geochemistry), 2002, v. 62, p. 237–242.
7. **Keheyan Y., Khachatryan Sh., Christidis G., Moraetis D., Gevorkyan R., Sarkisyan H., Yeritsyan H., Nikogosyan S., Hovhannisyan A., Sahakyan A., Kekelidze N., Akhalbedashvili L.** Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2005, v. 264, № 3, p. 671–677.
8. **Foldesová M., Hudec P., Dillinger P.** Petroleum & Coal, 2007, v. 49, № 2, p. 60–63.
9. **Гогишвили В.Г., Хундадзе А.Г., Амирханова Н.Г.** Гидротермальные превращения Дзегвийского клиноптилолита в морденит. В кн.: Клиноптилолит. Тбилиси, 1974, с. 75.
10. **Сендеров Э.Э., Хитаров Н.И.** Цеолиты, их синтез и условия образования в природе. М.: Наука, 1970, 152 с.
11. **Хачатрян Ш.В., Геворкян Р.Г., Саргсян А.О.** Фазовые превращения при щелочной переработке природных цеолитов Армении. Региональная геология Армении. Юбилейные чтения, посвященные 95-летию рождения академика Аршалуйса Габриеляна. 28–29 февраля 2008, с. 24–25.

Շ. Վ. ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ, Ռ. Գ. ԳԵՎՈՐԳՅԱՆ, Հ. Հ. ՍԱՐԳՍՅԱՆ

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՑԵՈԼԻՏՆԵՐԻ ՖԱԶԱՅԻՆ ՓՈՓՈԽՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ
ՀԻԴՐՈԹԵՐՄԱԼ ՍՈԳԻՖԻԿԱՑՄԱՆ ԺԱՄԱՆԱԿ

Ամփոփում

Քիմիական անալիզների, ռենտգենկառուցվածքային և էլեկտրոնային-մանրադիտակային ուսումնասիրությունների շնորհիվ ցույց է տրվել, որ հիդրոթերմալ մշակման ժամանակ կլինոպտիլոլիտը վերափոխվում է ցեոլիտային և ալյումասիլիկատային խմբի ուրիշ միներալների: Դիտարկվել է վերափոխման ընթացքը մշակման պայմաններից կախված (ջերմաստիճան, ժամանակ, ճնշում, ալկալու տեսակը և խտությունը): Որոշվել են միներալների կայունության պարամետրերը հիդրոթերմալ մշակման տարբեր պայմաններում: Սա հնարավորություն է տալիս սինթեզել միներալներ ցանկալի պարամետրերով:

Sh. V. KHACHATRYAN, R. G. GEVORKYAN, H. H. SARGSYAN

PHASE TRANSFORMATION OF ARMENIAN ZEOLITES
DURING HYDROTHERMAL MODIFICATION

Summary

On the basis of data of the chemical analysis and X-ray and electron-microscopy studies it was shown that the clinoptilolite modifies to other minerals of zeolite and aluminosilicat group during hydrothermal treatment. The phase transformation processes are observed traced in conditions of the treatment (temperature, time, pressure, concentration and type of alkali). The parameters of the clinoptilolite stability in various conditions of thermal treatment are defined.