

примерно на 75 % и заметно превращается в гидросодалит, тогда как NaX претерпевает лишь незначительные структурные изменения. Во-вторых, растворимость цеолитной затравки может привести к неблагоприятному для кристаллизации изменению состава исходной реакционной смеси. Расчет показывает, что при полном растворении кристаллов затравки (5 мас. % NaA) соотношение атомов Si : Al в реакционной смеси составит $\sim 25 : 1$. Появление алюминатных и алюмосиликатных ионов, образование на поверхности частиц кремнезема труднорастворимой алюмосиликатной пленки могут существенно замедлить и даже предотвратить кристаллизацию полисиликатов. При гидротермальной обработке цеолитов наблюдали значительный переход Al_2O_3 в маточный раствор, до 0,18 г/л для NaA (для NaX всего 0,04 г/л). В случае цеолита NaX растворяется в основном кремнезем — до 2,1 г/л (для NaA—0,27 г/л). В специальных опытах было показано, что введение в систему $Na_2O-SiO_2-H_2O$ алюминия (соотношение Si : Al = 500—100) не препятствует образованию полисиликатов. При Si/Al < 50 кристаллизуются цеолиты типа филлиппита, однако часть вещества (по-видимому, SiO_2) не принимает участия в реакции, оставаясь аморфной.

Результаты исследования влияния природы исходного кремнезема и минерализующего действия затравок различного типа могут быть использованы для разработки технологически приемлемого способа получения пористых кристаллических полисиликатов натрия, обладающих своеобразными адсорбционными и ионообменными свойствами [9, 10].

1. Исследование кристаллизации в системе $Na_2O-SiO_2-H_2O$ при 90 °C / В. Г. Ильин, Н. В. Турутина, К. П. Казаков, В. М. Бжезовский. — Докл. АН СССР, 1973, 209, № 5, с. 1102—1104.
2. Турутина Н. В., Ильин В. Г., Куриленко М. С. О минерализующей активности катионов Li^+ , Na^+ , K^+ при гидротермальной кристаллизации силикатов. — Теорет. и эксперим. химия, 1977, 13, № 5, с. 656—660.
3. Турутина Н. В., Ильин В. Г. Кинетика кристаллизации полисиликата натрия. — Укр. хим. журн., 1983, 49, № 7, с. 731—734.
4. Мицюк Б. М., Горогоцкая Л. И. Физико-химические превращения кремнезема в условиях метаморфизма. — Киев : Наук. думка, 1980.—235 с.
5. Пирожков В. В., Мирский Я. В. О механизме кристаллизации цеолитов. — Тр. ГрозНИИ. Цеолиты и цеолитсодержащие катализаторы. Ч. 1, 1974, вып. 27, с. 22—27.
6. Дуброво С. К. Рентгенографическое исследование гелей кремневой кислоты. — Докл. АН СССР, 1939, 23, № 1, с. 45—47.
7. Турутина Н. В., Ильин В. Г. О кристаллических фазах, предшествующих образованию кварца в системе $Na_2O-SiO_2-H_2O$. — Геохимия, 1974, № 4, с. 644—647.
8. Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита. — М. : Мир, 1976.—782 с.
9. Ильин В. Г. Дегидратация, структурные превращения и адсорбционные свойства кристаллических полисиликатов. — В кн.: Адсорбция и адсорбенты. Киев : Наук. думка, 1974, с. 76—82.
10. Белякова Л. А., Ильин В. Г. Ионообменные свойства кристаллических поликремневых кислот. — Теорет. и эксперим. химия, 1975, 11, № 3, с. 337—341.

Институт физической химии
им. Л. В. Писаржевского АН УССР, Киев

Поступила
27.10.82

УДК 549.674.3+541.183

УСТОЙЧИВОСТЬ И СТРУКТУРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ КЛИНОПТИЛОЛИТА И МОРДЕНИТА В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ

В. Г. Ильин, В. Г. Волошинец, Ф. М. Бобонич, Я. В. Маслякевич, В. С. Гумен

Преимущество цеолитовых пород по сравнению с другими источниками минерального сырья — в высоком соотношении окислов SiO_2/Al_2O_3 , что важно при синтезе высококремнеземистых цеолитов, а также в

том, что исходные материалы имеют структуру, сходную со структурой конечных продуктов [1—6]. В большинстве работ цеолитовые породы (как и ранее каолин) перед гидротермальной обработкой активируют (разрушают) термообработкой при 800—900° на воздухе или в сильнощелочных средах. Представляет интерес, однако, исследование гидротермальных превращений непосредственно природных цеолитов. В настоящей работе изучены в основном начальные стадии взаимодействия клиноптилолита (Кл) и морденита (М) Закарпатского месторождения (в натуральном виде, без предварительной термодеструкции) с щелочными растворами для выяснения особенностей гидротермального разрушения цеолитов и последующих структурных превращений в условиях (температура, среда, время), характерных для синтеза цеолитов на основе аморфных алюмосиликагелей [1].

В качестве исходных использовали пробы клиноптилолитовой (участок с. Крайниково, содержит около 80 % Кл, примеси — кварц, слюда) и морденитовой (участок с. Липча, содержит примерно 75 % М, 22±5 % Кл) пород. Ранее эти образцы исследовались в работах [7, 8]. Гидротермальной обработке подвергали гранулы 0,25—0,50 мм, соотношение твердой и жидкой фаз 1:20 (1:10). Опыты проводили в автоклавах с тефлоновыми вкладышами емкостью 50—70 см³, а также в открытых реакторах большей емкости.

Таблица 1

Устойчивость клиноптилолита и морденита при гидротермальной обработке

Т, °С	C _{NaOH} , М	τ, ч	Степень разрушения, %*	Т, °С	C _{NaOH} , М	τ, ч	Степень разрушения, %*
Клиноптилолит				Морденит			
92	2,05	5	10 (14)	92	2,05	5	15 (3)
92	2,90	5	40 (43)	92	2,90	5	30—40 (20)
92	3,80	5	60 (52), Р (следы)	92	3,80	5	50—60 (32), Р (следы)
96**	2,90	2	75	96	2,90	2	70—80
96	2,90	3	90	96	2,90	3	90
96	2,90	4	Кл (следы), Р (следы)	96	2,90	4	Аморф. ±? (следы)
96	2,90	5—6	Р***	96	2,90	5—6	Р

* По данным рентгенофазового и адсорбционного (в скобках) анализа; ** в опытах при 96° реакционные смеси периодически перемешивали; *** цеолит Р типа жисмондита.

В 2,05 М растворе гидроксида натрия за 5 ч при 92° Кл и М не подвергаются заметному разрушению (табл. 1), напротив, интенсивности некоторых дифракционных линий (аппарат ДРОН-2,0 CuK_α) увеличиваются, что может быть связано с растворением примесных фаз — обогащением породы и совершенствованием структуры цеолита. С ростом концентрации щелочи Кл и М в значительной и примерно равной степени разрушаются, существенно уменьшается при этом их адсорбционная способность, однако характер пористости (преобладание микропор) сохраняется. Степени разрушения, рассчитанные по уменьшению интенсивности основных отражений и величинам адсорбции метанола (при P/P_с=0,3), близки в случае Кл и заметно отличаются для М. По-видимому, разрушение кристаллической структуры М в изученных пределах и условиях не сопровождается эквивалентным уменьшением объема пор. Разрушение Кл и М в изученных условиях не сопровождается образованием новых цеолитных фаз в сколько-нибудь существенных количествах. В 1,5—2 раза возрастает интенсивность основных линий кварца после щелочной обработки Кл; проявляется в виде очень слабой линии наиболее интенсивная линия кварца (2θ=26,58 град, d=3,35 Å) и в случае М.

Как показывает химический анализ щелочных вытяжек и твердых остатков, в процессе гидротермальной обработки цеолитовых пород растворяется преимущественно кремнезем, значительно меньше Al_2O_3 , твердые остатки обогащаются катионами натрия (табл. 2). Все эти изменения в большей мере характерны для М, особенно изменение катионного состава, что связано, очевидно, с относительно не-

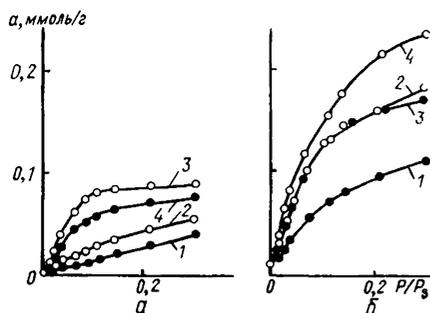


Рис. 1. Изотермы адсорбции бензола ($t=23^\circ$, откачка образцов при 300°) клиноптилолитом (а), морденитом (б) и продуктами их гидротермальной обработки ($t=92^\circ$, $\tau=5$ ч) растворами гидроксида натрия, М: 2 — 2,05; 3 — 2,90; 4 — 3,80 (1 — исходный цеолит).

большим содержанием Na_2O в исходной морденитовой породе. Частичное десилицирование, в основном, и деалюминирование повышают доступность пористой структуры цеолитовых пород и самих цеолитов для молекул бензола (рис. 1). Эффект подобен деалюминированию при кислотной обработке [8, 9], но проявляется в меньшей степени. Одна из причин этого — высокая заселенность каналов и пор цеолита катионами.

Соотношение SiO_2/Al_2O_3 в щелочных вытяжках чистых цеолитов, с учетом природы окислов, должно быть больше, чем в кристаллах. В случае цеолитовых пород определяющее значение могут иметь особенности их химического и фазового состава. До настоящего времени больше внимания уделялось изучению реакций цеолитов с сильными кислотами. Между тем исследование взаимодействия цеолитов с основаниями, выяснение механизма деструкции их в щелочных средах — при анализе на каждой стадии ионного и молекулярного состава щелочных вытяжек, активности кремнезема в растворе, кристаллической и пористой структуры цеолитов и продуктов их разрушения — превращения — может дать информацию о механизме структурообразова-

Таблица 2

Химический состав исходных и подвергнутых гидротермальной обработке цеолитовых пород ($t=92^\circ$, $\tau=5$ ч)

C_{NaOH} , М	Химический состав, вес. %				Деалюминирование, %	Десилицирование, %
	Na_2O	Al_2O_3	SiO_2	SiO_2/Al_2O_3 (мольное)		
Клиноптилолит						
—*	3,24	12,05	67,06	9,46	—	—
2,05	3,29	11,92	64,89	9,25	1,08	3,24
2,90	3,53	11,87	62,32	8,93	1,49	7,07
3,80	4,06	11,83	61,96	8,90	1,83	7,61
Морденит						
—*	0,92	12,61	66,34	8,94	—	—
2,05	3,60	12,49	62,47	8,50	0,95	5,83
2,90	4,19	12,44	60,61	8,28	1,35	8,61
3,80	4,31	12,35	59,43	8,18	2,06	10,42

* Исходный клиноптилолит содержит также (в вес. %) 2,29 K_2O , 0,34 MgO , 3,06 CaO , 1,11 Fe_2O_3 , 10,85 H_2O ; исходный морденит — 2,17 K_2O , 0,60 MgO , 3,74 CaO , 1,36 Fe_2O_3 , 12,25 H_2O .

ния в целом. При этом, вероятно, будут выявлены и новые возможности модифицирования свойств цеолитов, цеолитовых пород.

Относительно небольшие изменения условий гидротермальной обработки — повышение температуры до 96—98° и периодическое перемешивание — существенно увеличивают степень разрушения исходных цеолитовых пород (см. табл. 1). В продуктах появляются новые кристаллические фазы, в том числе цеолит Р типа жисмондина, который через 5—6 ч в 2,9 М растворе NaOH уже преобладает. Разделить четко процессы разрушения и рекристаллизации и получить полностью аморфные материалы на основе Кл и М не удается, поскольку условия обработки — щелочная среда, температура 90—100° — благоприятны для образования зародышей и новых цеолитов из продуктов разрушения Кл и М. Новые цеолиты, центры их кристаллизации возникают, по-видимому, одновременно с появлением аморфных алюмосиликатов; зародышами могут служить отдельные фрагменты, блоки структуры Кл и М. В этом, очевидно, основное различие между разрушением прокаливанием при высокой температуре и гидротермальной низкотемпературной обработкой в сильнощелочной среде.

Таблица 3

Условия и продукты гидротермальной обработки клиноптилолита и морденита при 92°

Номер опыта	Реакционная среда, моль			τ, ч	Фазовый состав
	C _{NaOH}	C _{NaAlO₂}	C _{Na₂SiO₃}		
Клиноптилолит					
1	1,02	—	—	24	Р, У (следы)
2	2,04	—	—	24	Р, У (следы)
3	—	—	0,52	24	Р
4	—	—	1,04	24	Р+? (следы)
5	1,04	0,32	—	16	А>Р>HS
6	1,04	0,32	—	24	А>HS>Р+Р>А>HS
7	1,04	0,32	—	30	Р>А>HS
8	1,04	0,32	—	38	Р>А>HS
9	1,04	0,32	—	46	Р>А>HS
10	1,04	0,32	—	72	Р>А≈HS
11	2,07	0,64	—	24	HS>А, Р (следы)
12	2,07	0,64	—	72	А>Р, HS (следы)
13	3,00	0,32	—	6	Р>А≈HS
14	3,00	0,32	—	12	Р>А≈HS
15	3,00	0,32	—	18	Р>HS>А
16	3,00	0,32	—	24	Р>HS>А
Морденит					
17	1,02	—	—	24	Р+? (следы)
18	2,04	—	—	24	Р+? (следы)
19	—	—	0,52	24	Р+? (следы)
20	—	—	1,04	24	Р+? (следы)
21	1,04	0,32	—	16	А>Р, HS (следы)
22	1,04	0,32	—	24	А>Р>HS
23	1,04	0,32	—	30	Р>А>HS
24	1,04	0,32	—	38	А>Р, HS (следы)
25	1,04	0,32	—	46	Р>А>HS
26	1,04	0,32	—	72	Р>HS>А
27	2,07	0,64	—	24	А>Р, HS (следы)
28	2,07	0,64	—	72	Р>А, HS (следы)
29	3,00	0,32	—	6	А>Р
30	3,00	0,32	—	12	Р>А
31	3,00	0,32	—	18	Р>А
32	3,00	0,32	—	24	Р>А>HS

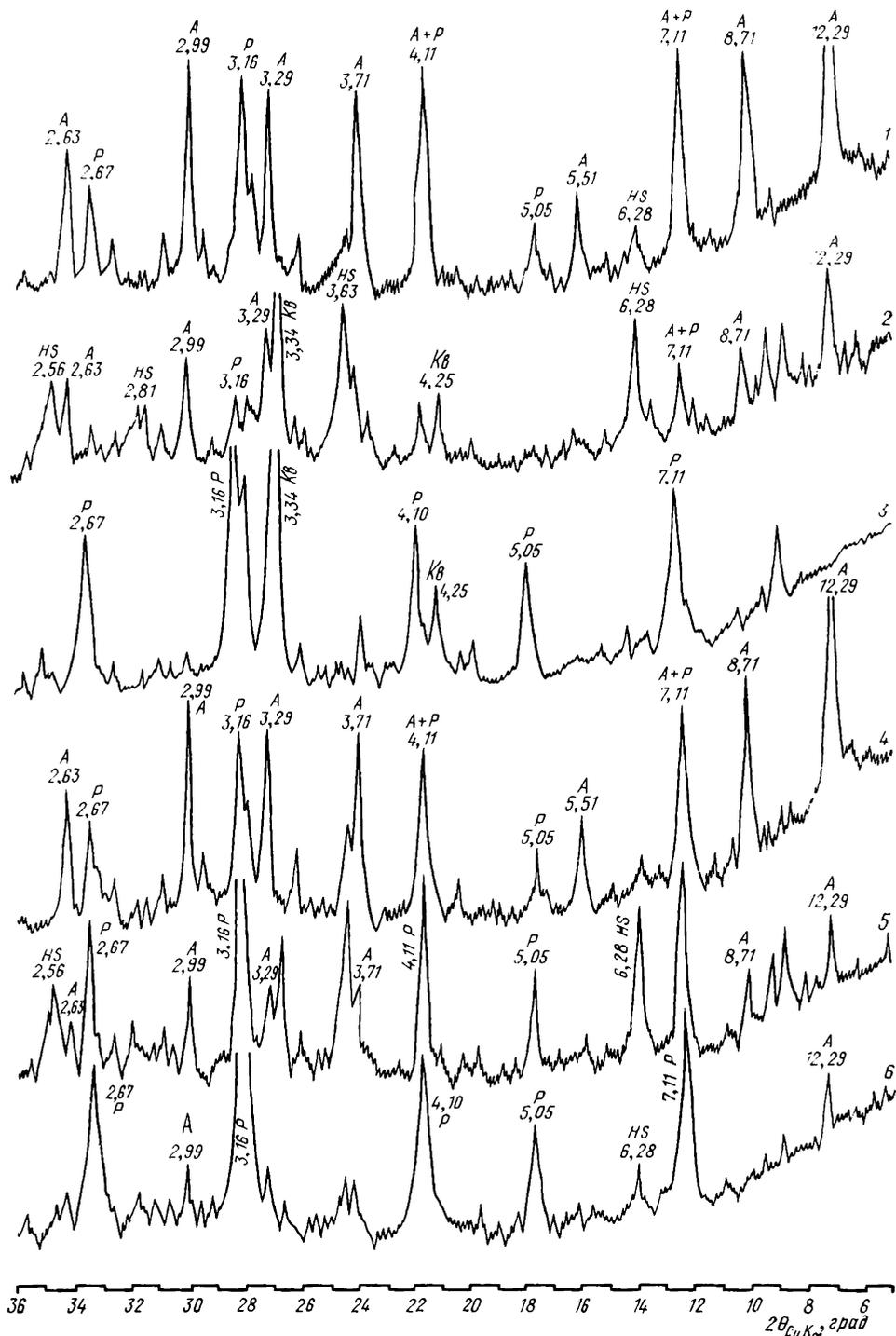


Рис. 2. Дифрактограммы некоторых продуктов гидротермальной обработки клиноптилолита (1—3) и морденита (4—6): 1 — $A > P$, HS (следы), оп. 12; 2 — $HS > A$, P (следы), оп. 11; 3 — P, оп. 3; 4 — $A > P$, HS (следы), оп. 21; 5 — $P > HS > A$, оп. 26; 6 — $P \gg A \gg HS$, оп. 32. Здесь и на рис. 3 номера опытов соответствуют приведенным в табл. 3.

В основной серии опытов предварительно разрушенные на 80—90 % в гидротермальных условиях образцы цеолитовых пород были использованы в качестве исходных для изучения структурных превращений в различных средах (гидроокись, силикат и алюминат натрия). Полученные результаты представлены в табл. 3 и на рис. 2, 3.

В растворах гидроокиси натрия образуется в основном цеолит Р, фазовая чистота и выход увеличиваются с ростом концентрации щелочи и времени обработки. В производных Кл сохраняется кварц (Кв), относительное его содержание (вероятно, это кажущийся эффект) на стадии гидротермального разрушения, как отмечалось выше, увеличивается, на стадии синтеза новых цеолитов — уменьшается; иногда различимы слабые линии фожазита (цеолит Y) и других, неидентифицированных фаз. В растворах силиката натрия основным продуктом превращения Кл- и М-пород также является цеолит Р.

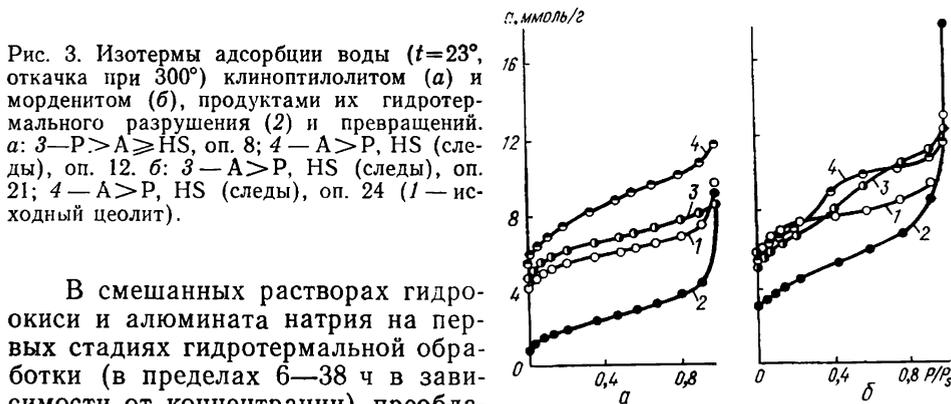


Рис. 3. Изотермы адсорбции воды ($t=23^\circ$, откачка при 300°) клиноптилолитом (а) и морденитом (б), продуктами их гидротермального разрушения (2) и превращений. а: 3—Р>А≥НС, оп. 8; 4—А>Р, НС (следы), оп. 12. б: 3—А>Р, НС (следы), оп. 21; 4—А>Р, НС (следы), оп. 24 (1—исходный цеолит).

В смешанных растворах гидроокиси и алюмината натрия на первых стадиях гидротермальной обработки (в пределах 6—38 ч в зависимости от концентрации) преобладает цеолит типа А, ему сопутствуют цеолиты Р и гидросодалит НС. Рост концентрации алюмината способствует образованию цеолита А и НС, встречи с НС в целом более характерны при гидротермальной обработке Кл. С увеличением времени обработки и щелочности среды соотношение фаз изменяется в пользу цеолита Р. Выходы цеолитов в большинстве опытов не превышали 50 %, об этом свидетельствуют относительно слабые линии на дифрактограммах и небольшие, в сравнении с чистыми синтетическими цеолитами соответствующих типов, величины адсорбции воды. По-видимому, это связано с особенностями первой стадии гидротермальной обработки — образованием плотных продуктов разрушения Кл и М в сильнощелочных средах. В дальнейшем взаимодействие протекает главным образом в поверхностном слое гранул, медленно и неглубоко развиваясь в объем из-за диффузионных затруднений. В результате значительная часть вещества остается аморфной. В каждый данный момент на разных удалениях от поверхности гранул могут протекать различные стадии структурных превращений. На гранулах образуется многофазное цеолитное покрытие с преобладанием в разных слоях того или иного цеолита: цеолита А — глубже (с учетом наибольшей метастабильности), цеолитов Р и НС — ближе к поверхности гранулы. Возможно, именно это цеолитное покрытие, пересыщенное щелочью и побочными продуктами реакции, создает своеобразный защитный слой, затрудняющий транспорт реагирующих веществ, и цеолитообразование не развивается в объем, а замыкается в самом этом слое (вторичные превращения). Вследствие отмеченных особенностей, возможно, не проявляется в чистом виде общая последовательность превращений цеолитов в сильных основаниях: А→Р→НС [1, 2], скорее А, НС→Р и совсем четко лишь А→Р. По-видимому, есть и другие причины кажущейся инверсии — об этом свидетельствует практически одновременное обнаружение цеолитов А и НС в твердой фазе и последующее увеличение суммарного содержания цеолита Р в продуктах (вновь образованного и вторичного — из цеолита А). Эти причины связаны, вероятно, с механизмом гидротермальной деструкции Кл и М, локальным изменением состава реакционной среды, строением образующихся силикатных (алюмосиликатных) ионов и осколков разрушающейся цеолитной решетки, которые могут служить зародышами или строительными единицами тех или иных кристаллов.

В продуктах гидротермальной обработки не обнаруживается в заметном количестве фожазит, хотя в опытах с терморазрушенными Кл и особенно М в подобных условиях он кристаллизовался. Вероятная причина тому — благоприятные условия для зарождения и роста центров кристаллизации цеолитов А, Р и HS уже на ранних стадиях гидротермальной деструкции исходных цеолитовых пород в сильнощелочной среде. В этих условиях, когда породы еще не подверглись полному разрушению, химический состав реальной реакционной среды весьма отличается, очевидно, от расчетного, а также от того, который «работает» при использовании предварительно терморазрушенных цеолитов (различная растворимость). Определяющую роль здесь может играть повышенная щелочность ($\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$), способствующая образованию низкокремнеземистых высокощелочных цеолитов типа А и HS с соотношением атомов в каркасе $\text{Si}/\text{Al}=1$, с учетом высокой стабильности в щелочных средах связей $\text{Si}-\text{O}-\text{Al}$.

Таким образом, гидротермальная обработка щелочными растворами может быть использована для разрушения (аморфизации) Кл- и М-цеолитовых пород с получением веществ, на основе которых в присутствии гидроксида, алюмината и силиката натрия могут быть синтезированы сорбенты, содержащие гидросодалит, цеолиты типа А и Р. Соотношение этих фаз в продуктах можно регулировать, добиваясь преимущественного содержания одного из цеолитов. Использование других оснований позволит, очевидно, существенно расширить круг синтезируемых таким способом цеолитов и цеолитсодержащих (полицеолитсодержащих) сорбентов, носителей катализаторов. С целью повышения фазовой чистоты и выхода цеолитов представляет также интерес поиск щелочных и других реакционных сред для первичной гидротермальной обработки (разрушения) Кл- и М-содержащих пород, способствующих образованию открытых (рыхлых) алюмосиликатов и формированию центров кристаллизации широкопористых цеолитных структур, в первую очередь фожазита. Весьма заманчиво в такого рода превращениях одних материалов в другие разрушать исходные лишь частично, с тем, чтобы на следующей стадии можно было использовать некоторые структурные блоки — первичные и вторичные строительные единицы для монтажа новых кристаллов — требуемого состава, с определенным размером каналов, входов и объемом пор, молекулярным и ионным ситовым действием, набором сорбционно и каталитически активных центров. Это, безусловно, потребует более детальных и глубоких знаний о структуре различных цеолитов, их взаимосвязи между собой и с составом цеолитообразующих систем и цеолитов, о механизме деструкции и кристаллизации.

1. Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита. — М.: Мир, 1976. — 782 с.
2. Сендеров Э. Э., Хитаров Н. И. Цеолиты, их синтез и условия образования в природе. — М.: Наука, 1970. — 283 с.
3. Пионтковская М. А. Физико-химические, адсорбционные и каталитические свойства модифицированных фожазитов. — Киев: Наук. думка, 1978. — 204 с.
4. Клиноптилолит: Труды симпозиума по вопросам исследования и применения клиноптилолита. — Тбилиси: Мецниереба, 1977. — 244 с.
5. Природные цеолиты: Труды советско-болгарского симпозиума по исследованию физико-химических свойств природных цеолитов. — Там же, 1979. — 333 с.
6. Vaughan D. E. W. Properties of natural zeolites. — In: Natural zeolites. Occurrence, properties, use. Pergamon Press, 1978, p. 210—246.
7. Породообразующий клиноптилолит неогеновых туфов Закарпатья / А. А. Вальтер, Я. В. Маслякевич, Е. А. Гамарник, Ф. М. Бобонич, Д. П. Деменко, А. И. Писанский. — Геолог. журн., 1975, 35, № 7, с. 58—67.
8. Физико-химические свойства Закарпатского морденита / Ф. М. Бобонич, А. А. Вальтер, Я. В. Маслякевич, Д. П. Деменко, В. Г. Ильин. — Минералог. журн., 1980, № 2.
9. Исследование влияния декагтонирования и деалюминирования природных клиноптилолитов на их адсорбционные свойства / Ф. М. Бобонич, Н. Я. Малько, В. И. Зуев, В. Г. Ильин, И. Б. Слиякова. — В кн.: Природные цеолиты. Тбилиси: Мецниереба, 1979, с. 154—158.