

УДК: 552.3.08 : 54

С. Г. ГАМБАРЯН, А. О. САРКИСЯН, С. Г. БАБЛЯН, С. М. ОВАНЕСЯН

НОВООБРАЗОВАНИЯ ПРИ ПРЕВРАЩЕНИИ ПРИРОДНОГО КЛИНОПТИЛОЛИТА В УСЛОВИЯХ ЩЕЛОЧНОГО РАСТВОРА КОН

В условиях щелочного раствора КОН концентрации 5—30%, температур 200—300°C, продолжительности 1—50 часов и давлении насыщенных паров воды 15—85 кг/см² природный клиноптилолит месторождения Ноемберянского района Армянской ССР, кроме ранее обнаруженных К-филлипсита, санидина, цеолита М и лейцита, дает образование также кальсилита. Идентификация фаз осуществлена кристаллооптическим, рентгенофазовым и термографическим исследованиями.

Образование ряда минералов на основе клиноптилолита в условиях водных растворов NaOH описано в работах [1—3]. Этот ряд представлен фожазитом, содалитом, филлипситом и анальцимом.

Перечень новообразований, приведенный в работе [4], гораздо более внушителен и представлен калиевым полевым шпатом, мусковитом, корундом, бемитом, муллитом, андалузитом, гидральситом, Al-хлоритом, пирофиллитом, кварцем, кристобалитом.

Ранее нами было описано образование (К, Са) мурденита, К-филлипсита, К-содалита, жисмондина, санидина, шабазита, калиюфилита, цеолита М и лейцита при превращении природного клиноптилолита в условиях щелочного раствора КОН концентрации 5—30%, температур 100—200°C, продолжительности 1—50 часов, давлении насыщенных паров воды 1—15 кг/см² [5].

В предлагаемой статье рассматриваются результаты превращения природного клиноптилолита в аналогичных концентрациях щелочного раствора КОН и продолжительности экспериментов, но в температурных интервалах 200—300°C, при давлении насыщенных паров воды 15—85 кг/см².

Обработка клиноптилолитовой породы осуществлялась в автоклавах, изготовленных из нержавеющей стали марки Х18Н10Т и помещенных в воздушный термостат, обеспечивающий температурный режим эксперимента и вращение автоклавов. После эксперимента автоклав охлаждался в холодной воде до теплого состояния, и путем фильтрации отделялась твердая фаза от щелочно-кремнеземистого раствора с последующей промывкой осадка теплой водой до рН промывных вод 10—11.

Полученный продукт исследовался методами рентгенофазового анализа (дифрактометр ДРОН-2,0; Си—анод, Ni-фильтр, напряжение 36 кВ, ток 20 мкА, скорость счетчика 1 град/мин), кристаллооптическим спо-

собом (под микроскопом МИН-8 в среде иммерсионных жидкостей) и дифференциально-термическим анализом в области 20—1000°C (на пирометре Курнакова скорость нагрева образцов 6—8 град мин).

В качестве исходного сырьевого продукта служила усредненная проба клиноптилолитовых цеолитовых пород Нор-Кохбского участка месторождения Ноемберянского района Армянской ССР. Петрографическая характеристика породы приведена в работе [5].

Условия экспериментов и фазовый состав твердой фазы приведены в таблице 1.

Таблица 1

Условия и результаты гидротермальной обработки клиноптилолитовой породы Ноемберянского месторождения Армянской ССР

Условия экспериментов		Фазовый состав п. одуктов образования			
<i>t</i> , °C	τ , ч	при 5%-ном растворе КОН	при 10%-ном растворе КОН	при 20%-ном растворе КОН	при 30%-ном растворе КОН
200	1	Клп	Клп+К-Флп	К-Флп+Клп	К-Флп+Клп
200	5	К-Флп+Сан	К-Флп	К-Флп+Сан	Шаб+Клф
200	25	Сан+К-Флп	Сан	К-Флп+Сан	Цеолит М
200	50	Сан+К-Флп	Сан	К-Флп+Лейц	Цеолит М
250	1	Клп+К-Флп	К-Флп	К-Флп	К-Флп
250	5	Сан+Клп	Сан	Сан	Цеолит М
250	25	Сан	Сан	Сан+Лейц	Кальс
250	50	Сан	Сан	Сан+Лейц	Кальс
300	1	К-Флп	К-Флп	К-Флп	Цеолит М
300	5	К-Флп+Сан	Сан	Лейц	Кальс
300	25	Сан	Сан	Лейц	Кальс
300	50	Сан	Лейц	Лейц	Кальс

Примечание. Кальс—кальсилит; Клп—клиноптилолит; Клф—калиофилит; Лейц—лейцит; Сан—санидин; Флп—филлипсит; Шаб—шабазит.

Как показывают результаты экспериментов, наряду с уже известными образованиями [5], в принятых условиях появляется еще одна новая фаза, аналогичная кальсилиту [6]. Одновременно в результате экспериментов значительно расширены области образования К-филлипсита, санидина, цеолита М [7] и лейцита, обнаруженных еще в температурных условиях не более 200°C [5].

Результаты рентгенофазового анализа и кристаллооптических исследований приведены соответственно на рис. 1 и в табл. 2, которые подтверждают аналогию новообразований с известными минералами [5—8].

Как показывают кривые дифференциально-термического анализа (рис. 2), из синтезированных продуктов только образцы К-филлипсита и цеолита М проявляют цеолитовые свойства, выявленные при повторном термографировании дегидратированных при температуре 300°C в течение 2 часов образцов, выдержанных затем над слоем воды в эксикаторе. В то же время образцы санидина, лейцита и кальсилита не являются цеолитовыми образованиями. Более того, в лейците и кальсилите вообще отсутствует кристаллическая вода.

Этот факт говорит о том, что условия 20—30% щелочного раствора KOH, температуры около 300°C и продолжительности около 5 часов и более уже являются областями образования щелочных и щелочноземельных алюмосиликатов не цеолитовых структур. Дальнейшее увеличение концентрации щелочного раствора KOH, температуры и продолжительности, надо полагать, приведут к образованию других безводных ще-

Таблица 2

Кристаллооптическая характеристика продуктов превращения клиноптилолитовой цеолитовой породы

Продукт	Форма образования	Показатель светопреломления, n	Средний размер, мкм
К-филлипсит	Изометрично-игольчатые кристаллы и крестообразные двойники взаимопрорастания	1,495—1,497	2—9
Санидин	Таблитчатые кристаллы	1,521	4—12
Цеолит М	Игольчатые, сферолитовые кристаллы	1,503—1,509	3—8
Лейцит	Изометрические кристаллы анизотропного характера	1,506	4—25
Кальсилит	Тонкопризматические и изометрические кристаллики	1,540	1—5

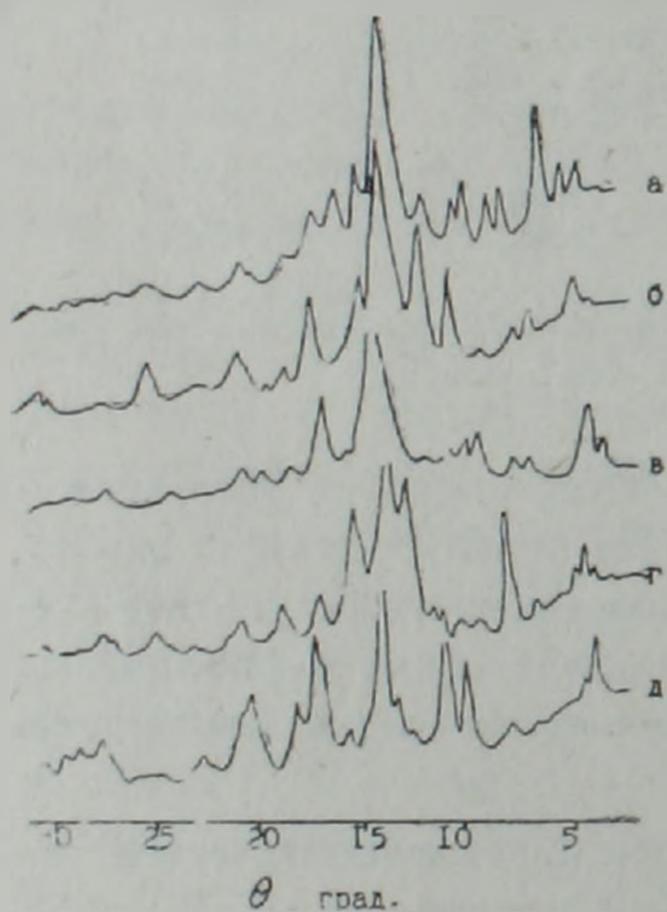


Рис. 1. Рентгенограммы новообразований на основе клиноптилолитовой цеолитовой породы (а—К-филлипсит; б-санидин; в-цеолит М; г-лейцит; д-кальсилит).

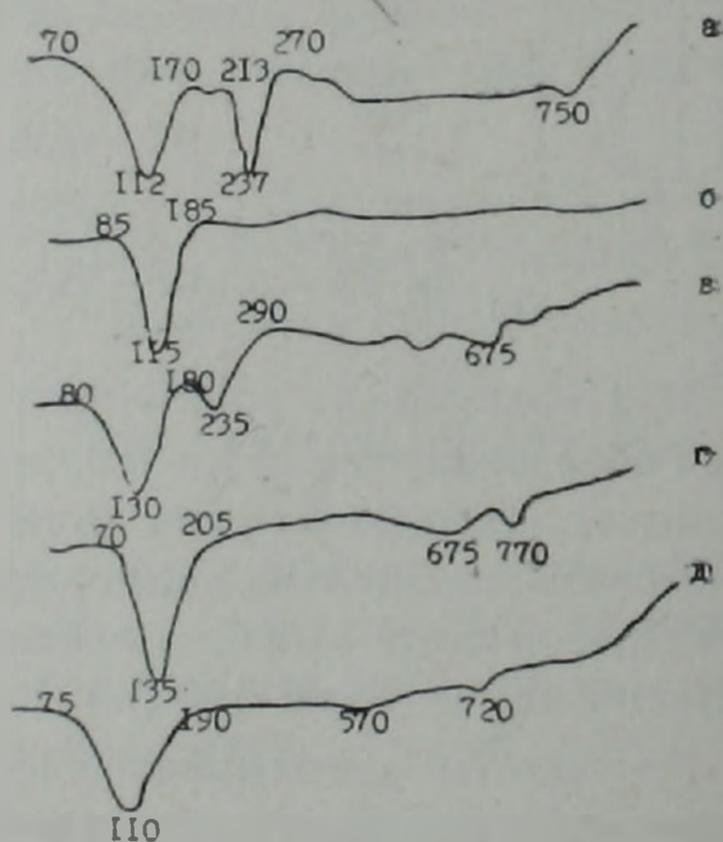


Рис. 2. Термограммы продуктов превращения клиноптилолитовой цеолитовой породы (а—К-филлипсит; б-санидин; в-цеолит М; г-лейцит; д-кальсилит).

лочных и щелочноземельных алюмосиликатов, что в широких пределах и имеет место [4]. Это предположение закрепляется еще существующим фактом повышения давления насыщенных паров воды, связанным с повышением температуры, в условиях экспериментов. Вероятно, дальнейшие новообразования будут иметь значительно более широкие поля

устойчивости при температурных, концентрационных и временных факторах.

Известное мнение о том, что немногочисленные экспериментальные результаты не свидетельствуют о существенном сдвиге реакций кристаллизации цеолитов при колебаниях величины давления насыщенных паров воды при какой-то определенной температуре [8], возможно, верно постольку, поскольку фактор давления по сравнению с факторами концентрации щелочного раствора, температуры, продолжительности является второстепенным для синтеза цеолитов. Однако, на наш взгляд, он играет существенную роль при образовании более компактных и упорядоченных структур.

При сопоставлении результатов настоящей работы с результатами [5] представляются ясным области образования различных фаз, синтезированных на основе клиноптилолитовой цеолитовой породы в условиях щелочного раствора КОН (табл. 3).

Таблица 3

Области устойчивости новообразований—продуктов превращения клиноптилолитовой цеолитовой породы

Новообразование	Области устойчивости			
	концентрация раствора КОН, %	t , °C	τ , час	P_{H_2O} , кг/см ²
Са-клиноптилолит	5	100	25—50	1
(К, Са)-морденит	5	150	5—25	5
К-филлипсит	5—30	100—300	1—50	1—85
К-содалит	30	100	1	1
Жисмондин	30	100	5	1
Санидин	5—30	100—300	5—50	1—85
Шабазит	30	150—200	5—50	5—15
Калиофилит	30	150—200	5—50	5—15
Цеолит М	30	200—300	1—50	15—85
Лейцит	10—20	200—300	5—50	15—85
Кальсилит	30	250—300	5—50	40—85

Приведенные в табл. 3 данные могут служить основанием для осуществления синтеза различных фаз цеолитового типа на основе клиноптилолитовых цеолитовых пород месторождений Закавказского региона ввиду близости их химического и минерального состава.

Синтезируемые цеолиты следует рассматривать в качестве полупродуктов в процессе получения цеолитовых молекулярных сит различного технологического применения. Наиболее предпочтительными условиями синтеза этих цеолитов-полупродуктов за редким исключением можно принять усредненные концентрации щелочного раствора КОН, температуры и экспозиции, приведенные в табл. 3.

В ы в о д ы

1. В условиях щелочного раствора КОН концентрации 5—30%, температуры 200—300°, продолжительности 1—50 часов, давлении насыщенных паров воды 15—85 кг/см² клиноптилолитовая цеолитовая порода Ноемберянского месторождения Армянской ССР дает образование К-филлипсита, санидина, цеолита М, лейцита, кальсилита.

2. Для получения цеолитовых минералов на основе клиноптилолитовой породы благоприятными являются условия концентрации щелочного раствора КОН 5—30%, температур 100—250°C, продолжительности 1—25 часов, давления насыщенных паров воды 1—40 кг/см². Дальнейшие увеличения перечисленных параметров приводят к образованию безводных многокатионных алюмосиликатов.

3. Условия образования различных искусственных цеолитов на основе клиноптилолитовой породы могут служить основой для создания ряда цеолитных молекулярных сит различного технологического назначения.

ЕрОНЕМ ВНИИ «ИРЕА»

Поступила 4. VI. 1981.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Патент США, № 3733390, 1973.
2. Патент США, № 3852441, 1974.
3. Крупенникова А. Ю., Мамулашвили М. В., Цицишвили Г. В. Клиноптилолит. «Мецнереба», Тбилиси, 1977.
4. Жариков В. А., Иванов И. П., Фонарев В. И. Минеральные равновесия в системе $K_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$. «Наука», М., 1972.
5. Гамбарян С. Г., Саркисян А. О., Бабаян С. Г. Превращения природного клиноптилолита в условиях щелочного раствора КОН. «Геохимия», № 2, 1980.
6. Powder Diffraction File Joint Committee on Powder Diifraction Standards, 1972.
7. Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита. «Мир», М., 1976.
8. Сендеров Э. Э., Хитаров Н. И. Цеолиты, их синтез и условия образования в природе. «Наука», М., 1970.