

УДК 541.183.12+549.67+546.28
DOI: 10.33184/bulletin-bsu-2023.1.8

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ЦЕОЛИТА ФОЖАЗИТА НА ОСНОВЕ МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ НАХЧЫВАНА И ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ УСЛОВИЙ НА ПРОЦЕСС СИНТЕЗА

© Г. А. Мамедова

*Институт природных ресурсов Нахчыванского отделения НАНА
Азербайджанская Республика, AZ 7000 г. Нахчыван, пр. Гейдара Алиева, 76.*

Тел.: +(944) 50 367 69 48.

Email: guneltamadova@mail.ru

На основе минерального сырья Кюкючайского месторождения Нахчывана был изучен синтез практически важного цеолита фожазита в растворах $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и LiOH , в присутствии и отсутствии минерализаторов CaCl_2 и LiCl , а также влияние температуры, концентрации термальных растворов и минерализаторов, времени кристаллизации на процесс в целом. Установлено, что фожазит с высокой степенью кристалличности (100%) и фазовой чистотой был получен в растворах $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и $\text{LiOH}+\text{LiCl}$. Эксперименты по синтезу исследовали в растворе $\text{Ca}(\text{OH})_2$ с концентрацией 10–30%, в температурном интервале 80–300 °С, времени обработки 10–100 ч, а также в $\text{LiOH}+\text{LiCl}$ с концентрацией 10–35% и 5–25% соответственно, в диапазоне температур 80–400 °С, времени кристаллизации 10–100 ч. Определены оптимальные условия области существования цеолита фожазита со 100% степенью кристалличности и фазовой чистотой: в растворе $\text{Ca}(\text{OH})_2$ с концентрацией 10–15%, температурный интервал 100–200 °С, время обработки 50 ч; в растворе $\text{LiOH}+\text{LiCl}$, с концентрацией LiOH 20–30%, LiCl – 10–15%, при 100–300 °С и времени кристаллизации 10–50 ч. Исследование исходного компонента и продуктов кристаллизации были проведены рентгенофазовым (2D PHASER «Bruker» (Cu , K_α излучение, $2\theta=5\text{--}50^\circ$)), элементным (Launch of Triton XL «Oxford Instrument»), электронно-микроскопическим (Hitachi 3 000 TM) методами анализа. Изучено влияние температуры, концентрации термального раствора и минерализатора, а также времени обработки на процесс кристаллизации. Показано, что область существования фожазита со 100% степенью кристалличности и фазовой чистотой широкая, а именно – в растворе $\text{Ca}(\text{OH})_2$ с концентрацией 10–15%, температурный интервал 100–200 °С, время обработки 50 ч; в растворе $\text{LiOH}+\text{LiCl}$, с концентрацией LiOH 20–30%, LiCl – 10–15%, при 100–300 °С и времени кристаллизации 10–50 ч. Установлено, что изменение оптимальных условий существования приводит к получению других структурных типов цеолитов или же их ассоциаций.

Ключевые слова: *фожазит, цеолит, минеральное сырье Нахчывана, влияние условий синтеза, гидротермальная кристаллизация, процесс синтеза, оптимальные условия синтеза.*

Введение

Как известно, существующие более 200 синтетических цеолитов не имеют практическую ценность. Всего несколько десятков из известных синтетических цеолитов имеют широкую область применения в качестве катализатора, адсорбента, добавки к строительным материалам, кормам животных, удобрениям, для осушки газов и т.д. Необходимо отметить, что синтезированный нами фожазит относится к числу практически важных цеолитов. Фожазит имеет широкую область применения, а именно – в качестве адсорбента [1–5], катализатора [6–10], в качестве добавки к кормам животных [11], удобрениям [12], в медицине [13] и т.д.

Широкая область применения фожазита связана с его структурными особенностями. Каркас фожазита образуется при соединении содалитовых ячеек и гексагональных призм. Каждая содалитовая ячейка соединяется с четырьмя такими же ячейками в тетраэдрической конфигурации через гексагональные призмы, которые занимают четыре из восьми гексагональных граней ячейки, остальные четыре

грани и шесть квадратных граней остаются свободными. Фожазит имеет очень открытый каркас с системой больших полостей, каждая из которых соединяется с соседними полостями через четыре двенадцатичленных тетраэдрических кольца. Каждая полость ограничена восемнадцатью четырехчленными, четырьмя шестичленными и четырьмя двенадцатичленными кольцами [14–18].

Практическая ценность фожазита способствовала повышению интенсивности его синтеза. Из анализа научной литературы можно сделать вывод о том, что существуют обширные научные исследования по синтезу фожазита, влияния условий на процесс синтеза и области его применения в той или иной сфере. В исследованиях показано, что синтез фожазита был проведен из летучей золы [19], каолиновых, смектит-каолиновых и смектитовых глин [20], из бентонита [21], алюмосиликатов [22], в присутствии органического структурообразующего агента [23], из иллита [24] и т.д.

Учитывая вышесказанное, т.е. практическую значимость цеолита фожазита, нами была поставлена цель его синтеза на основе минерального сырья

Нахчывана при более умеренных условиях в присутствии меньшего числа химических реагентов, чтобы процесс гидротермальной кристаллизации оказался доступным и не имел больших финансовых затрат. С другой стороны, использование местного минерального сырья (недорогих материалов) в гидротермальной модификации цеолитов становится областью, представляющей большой интерес и играющей активную роль в продвижении технологических достижений, связанных с научными исследованиями и технологиями производства цеолитных материалов в оптимизированных экспериментальных условиях. Необходимость исследования гидротермальной перекристаллизации цеолитсодержащей породы Нахчывана связана с возможностью ее использования для получения цеолитов других структурных типов с практически важными свойствами.

Экспериментальная часть

В качестве исходного компонента использовали минеральное сырье Нахчывана Кюкючайского месторождения, где содержание цеолитов колеблется в пределах 75–80%, которые тщательно промывали дистиллированной водой, сушили при температуре 100 °С в течение трех суток и проводили их истирание в порошок с размером частиц 20–70 микрон.

Гидротермальный синтез фожазита проводили в автоклавах Мори из нержавеющей стали 45МНФТ объемом 20 см³, без перемешивания реакционной массы и коэффициентом заполнения $F=0.8$. Соотношение твердой и жидкой фаз установлено равным 1:10. После завершения кристаллизации конечный материал отделяли от исходного раствора, промывали дистиллированной водой от избытка щелочи и сушили при 80 °С. Для каждого опыта использовали 2 г природного образца. Процесс синтеза проводили в растворах щелочей $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и LiOH в присутствии и отсутствии минерализаторов CaCl_2 и LiCl . В результате экспериментальных исследований установлено, что фожазит со 100% степенью кристалличности и фазовой чистотой был получен в растворах $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и $\text{LiOH}+\text{LiCl}$.

Идентификация цеолитовых фаз проводилась методами рентгенофазового (2D PHASER «Bruker» (Cu , K_α излучение, $2\theta=5-50^\circ$)), элементного (Launch of Triton XL «Oxford Instrument») анализов и электронно-микроскопическими (Hitachi 3 000 TM) исследованиями.

Результаты и их обсуждение

По данным рентгенофазового и элементного анализов установлено, что цеолитовый туф на 78.5% состоит из морденита, на 19.5% – из кварца и на 2% – из анортита. Сравнение результатов рентгенофазового анализа для цеолитового туфа Нахчывана (рис. 1а) с литературными данными показало, что исследуемый образец цеолита представлен в основном из морденита [25]. Пики на дифрактограмме с межплоскостными расстояниями $d = 3.34 \text{ \AA}$, 2.45 \AA , 2.28 \AA , 2.12 \AA указывают на содержание α -кварца. Также в составе пробы обнаружено небольшое количество анортита (4.30 \AA , 3.60 \AA , 3.40 \AA , 3.19 \AA). СЭМ-изображение (сканирующая электронная микроскопия) Нахчыванского цеолитового туфа представлено на рис. 1б, на котором видно, что образец характеризуется неопределенным рельефом поверхности с микрокристаллами разного размера на поверхности, возможно, из-за его минерального состава.

Синтез фожазита изучали в растворе $\text{Ca}(\text{OH})_2$ с концентрацией 10–30%, в температурном интервале 80–300 °С, времени обработки 10–100 ч, а также в $\text{LiOH}+\text{LiCl}$ с концентрацией 10–35% и 5–25% соответственно, в диапазоне температур 80–400 °С, времени кристаллизации 10–100 ч. Определены оптимальные условия области существования цеолита фожазита со 100% степенью кристалличности и фазовой чистотой: в $\text{Ca}(\text{OH})_2$ с концентрацией 10–15%, температурный интервал 100–200 °С, время обработки 50 ч; в $\text{LiOH}+\text{LiCl}$, с концентрацией LiOH 20–30%, LiCl – 10–15%, при 100–300 °С и времени кристаллизации 10–50 ч.

Рентгенограмма фожазита и его микрофотография представлены на рис. 2а и б соответственно.

Полученный гидротермальной обработкой минерального сырья Нахчывана фожазит кристаллизуется в кубической сингонии с параметром элементарной ячейки $a = 24.74 \text{ \AA}$, что хорошо согласуется с литературными данными [26]. Полученная дифрактограмма (рис. 2а, табл. 2) относится к фожазиту, полученному в оптимальных условиях со 100% степенью кристалличности. Сравнение экспериментальных значений межплоскостных расстояний (d , \AA) с литературными данными [26] и расчетными [27] показывает, что полученная дифрактограмма указывает на фазу фожазита.

Изучено влияние температуры на процесс кристаллизации фожазита в растворах $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и $\text{LiOH}+\text{LiCl}$. Дифрактограмма продуктов кристаллизации представлена на рис. 3.

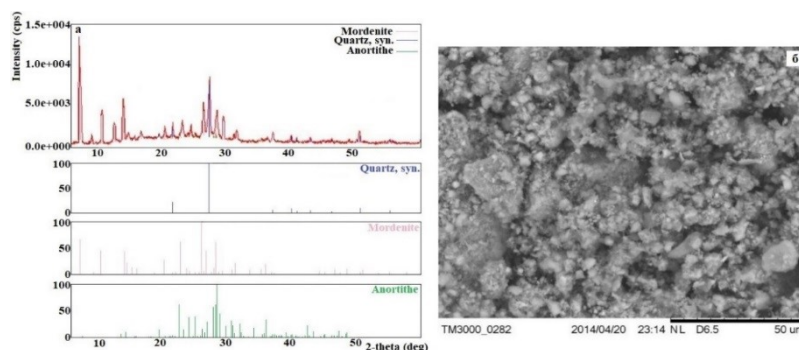


Рис. 1. Дифрактограмма цеолитового туфа Нахчывана (а) и его СЭМ-фотография (б).

Элементный состав природного образца цеолита представлен в *табл. 1*.

Таблица 1

Процентное содержание оксидов и элементов
в составе природного образца цеолита

Элемент	Весовой %	Атомный %	Количество оксидов %	Формула
Na	0.42	0.37	0.56	Na ₂ O
Mg	0.38	0.32	0.63	MgO
Al	4.49	3.38	8.48	Al ₂ O ₃
Si	39.90	29.08	85.93	SiO ₂
K	0.75	0.39	0.90	K ₂ O
Ca	1.14	0.58	1.59	CaO
Fe	0.87	0.32	1.12	FeO
Ti	0.63	0.25	0.78	TiO ₂
O	51.42	65.32		
Итого	100.00			

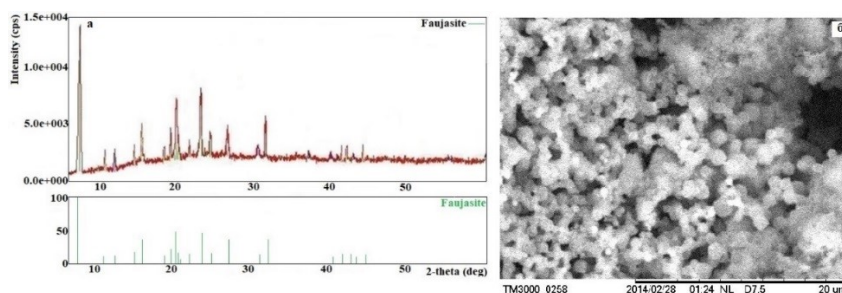


Рис. 2. Дифрактограмма фожазита со 100% степенью кристалличности (а) и его СЭМ-фотография (б).

В *табл. 2* представлены данные рентгенофазового анализа.

Таблица 2

Рентгенографические данные синтезированного фожазита

$d_{\text{экс}}, \text{Å}$	$I_{\text{отн}}$	hkl	$d_{\text{выч}}, \text{Å}$	$d_{\text{экс}}, \text{Å}$	$I_{\text{отн}}$	hkl	$d_{\text{выч}}, \text{Å}$
14.28	100	111	14.28	3.91	10	620	3.91
8.74	10	220	8.75	3.77	40	533	3.77
7.46	10	311	7.46	3.57	10	444	3.57
6.19	10	400	6.19	3.31	20	642	3.31
5.68	30	331	5.68	2.91	10	660	2.92
5.05	10	422	5.05	2.86	30	751	2.86
4.76	20	511	4.76	2.64	10	664	2.64
4.37	40	440	4.37				

$d_{\text{экс}}$ – экспериментально полученное значение межплоскостного расстояния;

$I_{\text{отн}}$ – относительная интенсивность дифракционных линий;

hkl – индексы Миллера, характеризующие расположение атомных плоскостей в кристалле;

$d_{\text{выч}}$ – вычисленное значение межплоскостного расстояния.

Как показано выше, оптимальной областью существования фожазита со 100% степенью кристалличности и фазовой чистотой является температурный интервал 100–200 °С. Процесс в целом в растворе Ca(OH)₂ изучался в диапазоне 80–300 °С. Экспериментальные результаты позволяют утверждать, что до 100 °С структура исходного компонента морденита сохраняется, т.е. при температуре ниже 100 °С (80–100 °С) в продуктах реакции присутствовали морденит, кварц и альбит (анортит превращается в альбит) (*рис. 3а*). А при температуре же выше 200 °С, т.е. в интервале 200–250 °С, в продуктах реакции оказались филлипсит+скаполит (*рис. 3б*). А в температурном интервале 250–300 °С в продуктах кристаллизации присутствовали филлипсит+скаполит+лейцит (*рис. 3в*). В термальном растворе

LiOH+LiCl процесс изучался в температурном диапазоне 80–400 °С. Оптимальной областью существования высококристаллического фожазита оказался температурный интервал 100–300 °С. Как отмечено выше, структура исходного морденита сохраняется до 100 °С. При температуре выше 300 °С (300–350 °С) в продуктах кристаллизации оказались клиноптилолит+фожазит (*рис. 3г*), а в диапазоне 350–400 °С – альбит+гидросодалит+клиноптилолит (*рис. 3д*).

Исследование влияния концентрации термальных растворов Ca(OH)₂ и LiOH+LiCl изучалось в интервале 10–30% и 10–35% + 5–25% соответственно. Дифрактограммы продуктов показаны на *рис. 4*.

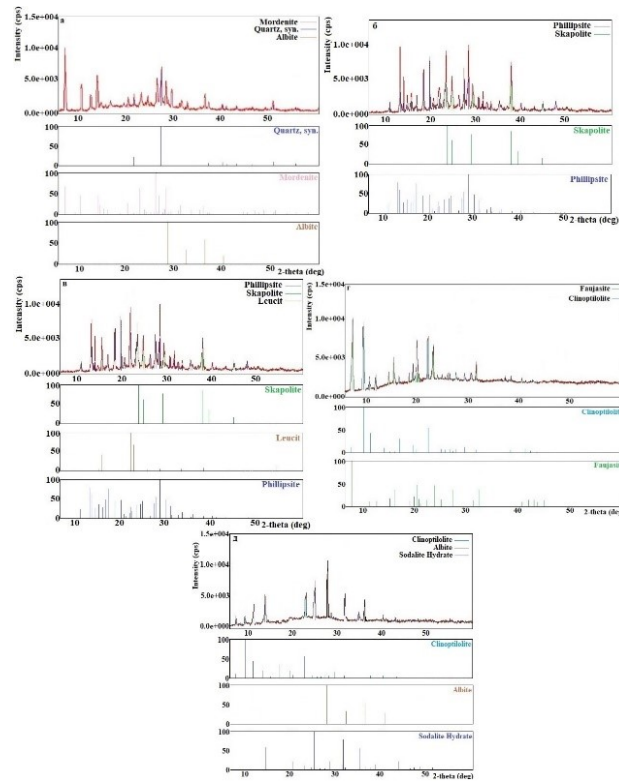


Рис. 3. Дифрактограммы продуктов кристаллизации, полученных в растворе $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в интервале температур 80–100 °С (а), 200–250 °С (б), 250–300 °С (в); в растворе $\text{LiOH}+\text{LiCl}$ в диапазоне 300–350 °С (г), 350–400 °С (д).

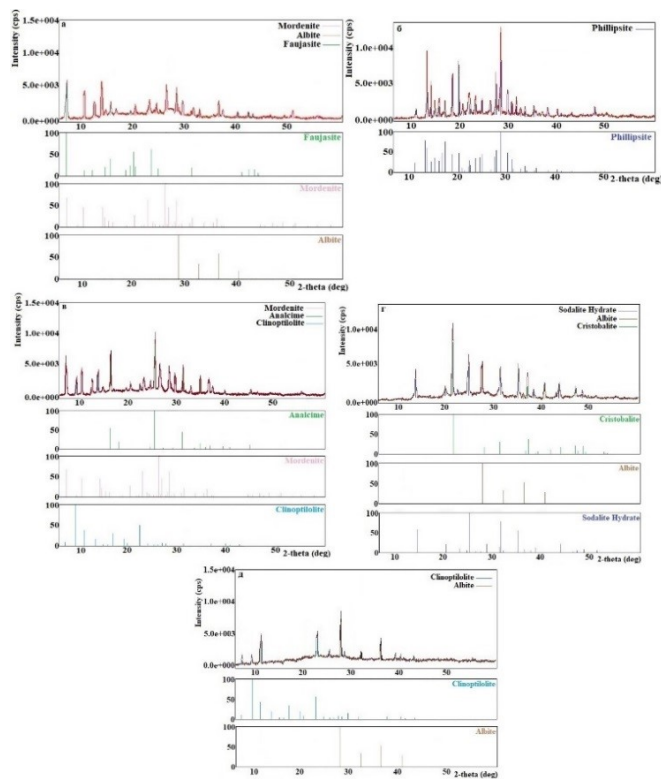


Рис. 4. Дифрактограммы продуктов кристаллизации при концентрации $\text{Ca}(\text{OH})_2 < 10\%$ (а), 10–15% (б), при LiOH 10–20% (в), 30–35% (г), при LiCl 15–20% (д).

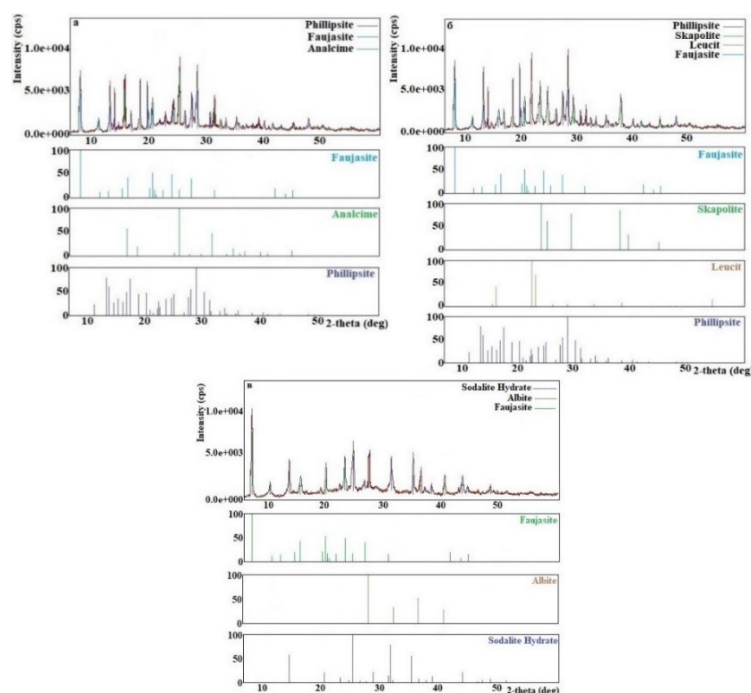


Рис. 5. Дифрактограмма продуктов кристаллизации в растворе $\text{Ca}(\text{OH})_2$ при времени обработки 10–50 ч (а), 50–100 ч (б); в $\text{LiOH}+\text{LiCl}$ при 50–100 ч (в).

Оптимальной областью существования высококристаллического фожазита оказалось 10–15% $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и 20–30% $\text{LiOH}+\text{LiCl}$. При концентрации ниже оптимальной, т.е. ниже 10%, в растворе $\text{Ca}(\text{OH})_2$ продуктами реакции оказались морденит+фожазит+альбит (рис. 4а), а в интервале 15–20% был получен филлипсит (рис. 4б). При дальнейшем повышении концентрации $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 20–30% продуктами кристаллизации оказались скаполит+филлипсит (20–25%) и филлипсит+скаполит+лейцит (в интервале концентраций $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 25–30%). В термальном растворе же $\text{LiOH}+\text{LiCl}$, согласно рентгенофазовому анализу, при концентрации LiOH ниже 20% (10–20%) в продуктах реакции присутствовали морденит+анальцит+клиноптилолит (рис. 4 в)). При увеличении концентрации выше 30% (30–35%) получали альбит+гидросодалит+кristобалит (рис. 4г). Влияние же концентрации минерализатора LiCl показало, что при 5–10% LiCl в продуктах присутствовали морденит+анальцит+клиноптилолит, при 15–20% – клиноптилолит+альбит (рис. 4д), а при 20–25% LiCl – гидросодалит+альбит+клиноптилолит.

Влияние времени обработки в растворе $\text{Ca}(\text{OH})_2$ изучено в интервале 10–100 ч. Рентгенограммы продуктов кристаллизации представлены на рис. 5.

Оптимальным временем кристаллизации оказалось 50 ч. Установлено, что при времени кристаллизации ниже 50 ч (10–50 ч) в продуктах кристаллизации присутствовали анальцит+фожазит+филлипсит (рис. 5а). При времени кристаллизации в промежутке 50–100 ч в продуктах оказались филлипсит+фожазит+скаполит+лейцит (рис. 5б). Изучение кристаллизации в растворе $\text{LiOH}+\text{LiCl}$ показало, что оптимальным временем кристаллизации фожазита

со 100% степенью кристалличности является промежуток 10–50 ч. При времени обработки ниже 10 ч в продуктах синтеза оказались морденит+кварц+анортит, т.е. изменений не произошло. А при времени обработки выше 50 ч (50–100 ч) в продуктах реакции присутствовали фожазит+альбит+гидросодалит (рис. 5в).

Выводы

Впервые на основе минерального сырья Нахчывана был синтезирован практически важный цеолит фожазит и изучено влияние температуры, концентрации термального раствора и времени обработки на процесс кристаллизации. Установлены оптимальные области существования фожазита со 100% степенью кристалличности и фазовой чистотой в растворах $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и LiOH в присутствии и отсутствии минерализаторов CaCl_2 и LiCl . Экспериментальные исследования показали, что цеолит фожазит со 100% степенью кристалличности и фазовой чистотой был получен в растворах $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и $\text{LiOH}+\text{LiCl}$. Эксперименты по синтезу исследовали в растворе $\text{Ca}(\text{OH})_2$ с концентрацией 10–30%, в температурном интервале 80–300 °С, времени обработки 10–100 ч, а также в $\text{LiOH}+\text{LiCl}$ с концентрацией 10–35% и 5–25% соответственно, в диапазоне температур 80–400 °С, времени кристаллизации 10–100 ч. Определены оптимальные условия области существования цеолита фожазита со 100% степенью кристалличности и фазовой чистотой: в $\text{Ca}(\text{OH})_2$ с концентрацией 10–15%, температурный интервал 100–200 °С, время обработки 50 ч; в $\text{LiOH}+\text{LiCl}$, с концентрацией LiOH 20–30%, LiCl – 10–15%, при 100–300 °С

и времени кристаллизации 10–50 ч. Изменение оптимальной области существования фожазита со 100% степенью кристалличности и фазовой чистотой способствовало получению либо других цеолитов и алюмосиликатов, либо же их ассоциаций.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kurniawan T. A., Chan G. Y. S., Lo W. H., Babel S. Physico-chemical treatment techniques for wastewater laden with heavy metals // *Chem. Eng. J.* 2006. Vol. 118. No. 1–2. Pp. 83–98.
2. Sousa F. W., Sousa M. J., Oliveira I. R. N., Oliveira A. G., Cavalcante R. M., Fachine P. B. A. Evaluation of a low-cost adsorbent for removal of toxic metal ions from wastewater of an electroplating factory // *J. Environ. Manage.* 2009. Vol. 90. No. 11. Pp. 3340–3344.
3. Contreras V. D. N., Castellón Y. P. B., Ríos C. A. R., Vargas L. Y. F. Application of faujasite synthesized from illite to the removal of Cr^{3+} and Ni^{2+} from electroplating wastewater // *Rev. ion.* 2013. Vol. 26. No. 2. Pp. 7–16.
4. Патриляк К., Яковенко А., Патриляк Л., Выпирайленко В., Лебода Р., Скубишевска-Земба Я., Бартош П. Адсорбционные свойства фожазита // *Катализ и нефтехимия.* 2000. №5–6. С. 16–22.
5. Паранук А. А., Сааведра Х. Х. А. Новые направления применения природных цеолитов в качестве адсорбентов для разделения азеотропных растворов // *Экспозиция «Нефть Газ».* 2015. №6(45). С. 32–33.
6. Motazed K., Mahinpey N., Karami D. Preparation and application of faujasite-type Y zeolite-based catalysts for coal pyrolysis using sodium silicate solution and colloidal silica as silicon source // *Chem. Eng. Com.* 2016. Vol. 203. No. 3. Pp. 300–317.
7. Arryanto S., Arryanto Y. Synthesis of faujasite from fly ash and its applications for hydrocracking of petroleum distillates // *Bull. Chem. React. Eng.* 2007. Vol. 2. No. 2–3. Pp. 45–51.
8. Московская И. Ф., Романовский Б. В. Молекулярно-ситовой катализ: пионерские работы химиков МГУ // *Журнал физической химии.* 2019. Т. 93. №10. С. 1455–1460.
9. Шавалеева Н. Н. Синтез и свойства гранулированных ультрастабильных цеолитов Y, не содержащих связующих веществ: дис. ... канд. хим. наук. Уфа, 2016. 110 с.
10. Verboekend D., Nuttens N., Locus R., Van Aelst J., Verolme P., Groen J. C., Pérez-Ramírez J., Sels B. F. Synthesis, characterization, and catalytic evaluation of hierarchical faujasite zeolites: milestones, challenges, and future directions // *Chem. Soc. Rev.* 2016. Vol. 45. Pp. 3331–3352.
11. Береговая Н. Г., Герасименко В. В., Никулин В. Н., Бабичева И. А. Синтетический цеолит NaX как кормовая добавка для цыплят-бройлеров // *Животноводство и кормопроизводство.* 2019. Т. 102. №2. С. 136–150.
12. Шеуджен А. Х., Трубилин А. И., Кизинек С. В., Бондарева Т. Н. Агрехимические средства оптимизации минерального питания растений и экономическая оценка эффективности их применения. Майкоп: Полиграф-ЮГ, 2017. 130 с.
13. Голубева О. Ю. Пористые алюмосиликаты со слоистой и каркасной структурой: синтез, свойства и разработка композиционных материалов на их основе для решения задач медицины, экологии и катализа: дис. ... д-ра хим. наук. СПб., 2016. 438 с.
14. Мишин И. В. Регулирование структурных, адсорбционных и каталитических свойств цеолитов путем изменения состава каркаса: дис. ... д-ра хим. наук. М., 1995. 375 с.
15. Berthomieu D., Ducéré J.-M., Goursot A. A theoretical study of Cu(II) sites in a faujasite-type zeolite: structures and electron paramagnetic resonance hyperfine coupling constants // *J. Phys. Chem. B.* 2002. Vol. 106. No. 30. Pp. 7483–7488.
16. Li Y., Yu J. New stories of zeolite structures: their descriptions, determinations, predictions, and evaluations // *Chem. Rev.* 2014. Vol. 14. Pp. 7268–7316.
17. Olson D. H. The crystal structure of dehydrated NaX // *Zeolites.* 1995. Vol. 15. Pp. 439–443.
18. Kaduk J. A., Faber J. Crystal structure of zeolite Y as a function of ion exchange // *The Rigaku J.* 1995. Vol. 12. No. 2. Pp. 14–34.
19. Kunecki P., Panek R., Wdowin M., Franus W. Synthesis of faujasite (FAU) and tschernichite (LTA) type zeolites as a potential direction of the development of lime Class C fly ash // *Int. J. Miner. Process.* 2017. Vol. 166. Pp. 69–78.
20. Moneim M. A., Ezzat A. A. Synthesis of faujasite from Egyptian clays: characterizations and removal of heavy metals // *Geomater.* 2015. Vol. 5. Pp. 68–76.
21. Song S., Guo J. Synthesis of zeolite Y from bentonite // *Zeolites.* 1997. Vol. 18. Pp. 84–95.
22. Additive-free synthesis of house-of-card faujasite zeolite by utilizing aluminosilicate gel memory / Gaber S., Gaber D., Issam I., Saeed A., Khaleel M. // *Cryst. Eng. Comm.* 2019. Vol. 21. No. 11. Pp. 1685–1690.
23. Zhu D., Wang L., Dong F., Yan N., Huang S., Shutao X., Peng G., Yang M., Zhang J., Peng T., Zhongmin L. A Bottom-up strategy for the synthesis of highly siliceous faujasite-type zeolite // *Adv. Mater.* 2020. Vol. 32. No. 26. Pp. 272–289.
24. Ltaief O. O., Siffert S., Fourmentin S., Benzina M. Synthesis of faujasite type zeolite from low grade Tunisian clay for the removal of heavy metals from aqueous waste by batch process: kinetic and equilibrium study // *C. R. Chim.* 2015. Vol. 18. No. 10. Pp. 1123–1133.
25. Sánchez-López P., Antúnez-García J., Fuentes-Moyado S., Galván D. H., Petranovskii V., Chávez-Rivas F. Analysis of theoretical and experimental X-ray diffraction patterns for distinct mordenite frameworks // *J. Mater. Sci.* 2019. Vol. 54. No. 10. Pp. 7745–7757.
26. Treacy M. M. J., Higgins J. B. Collection of simulated XRD powder patterns for zeolites. New York: Elsevier, 2001. 586 p.
27. Fan Q. A new method of calculating interplanar spacing: the position-factor method // *J. Appl. Crystallogr.* 2012. Vol. 45. No. 6. Pp. 1303–1308.

Поступила в редакцию 31.01.2023 г.

После доработки – 09.09.2023 г.

CRYSTALLIZATION OF ZEOLITE OF FAUJASITE BASED ON NAKHCHIVAN MINERAL RAW MATERIALS AND INVESTIGATION OF THE INFLUENCE OF CONDITIONS ON THE SYNTHESIS PROCESS

© G. A. Mamedova

*Institute of Natural Resources, Nakhchivan branch of the Azerbaijan National Academy of Sciences
76 Heydar Aliyev Avenue, AZ 7000 Nakhchivan, Azerbaijan.*

Phone: +(944) 50 367 69 48.

Email: gunelmamadova@mail.ru

Based on the mineral raw materials of the Nakhchivan of the Kyukyuchay deposit, the synthesis of the practically important faujasite zeolite in solutions of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and LiOH , in the presence and absence of CaCl_2 and LiCl mineralizers, as well as the influence of temperature, concentration of thermal solutions and mineralizers, crystallization time on the process as a whole, was studied. It was established that faujasite with a high degree of crystallinity (100%) and phase purity was obtained in $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and $\text{LiOH} + \text{LiCl}$ solutions. Synthesis experiments were studied in a solution $\text{Ca}(\text{OH})_2$ with concentration of 10–30%, in temperature range of 80–300 °C, treatment time of 10–100 hours, and also in $\text{LiOH} + \text{LiCl}$ with concentration of 10–35% and 5–25%, respectively, in the temperature range of 80–400 °C and crystallization time of 10–100 hours. The optimal conditions for the region of existence of faujasite zeolite with 100% degree of crystallinity and phase purity were determined: in $\text{Ca}(\text{OH})_2$ solution with a concentration of 10–15%, temperature range of 100–200 °C, processing time of 50 hours; in $\text{LiOH} + \text{LiCl}$ solution with concentration of LiOH 20–30%, LiCl – 10–15%, at 100–300 °C and a crystallization time of 10–50 hours. The study of the initial component and crystallization products was carried out by X-ray diffraction (2D PHASER “Bruker” (Cu , K_α , $2\theta = 5\text{--}50^\circ$)), elements (Launch of Tritium XL “Oxford Instrument”), electron microscope (Hitachi 3000 TM) methods of analysis. The effect of temperature, thermal solutions concentration and mineralizers, and treatment time on the crystallization process was studied. It is shown that the region of existence of faujasite with 100% degree of crystallinity and phase purity is wide. Namely, in $\text{Ca}(\text{OH})_2$ solution with a concentration of 10–15%, temperature range of 100–200 °C, processing time of 50 hours; in $\text{LiOH} + \text{LiCl}$ solution, with a concentration of LiOH 20–30%, LiCl – 10–15%, at 100–300 °C and a crystallization time of 10–50 hours. It has been established that a change in the optimal conditions of existence leads to the production of other structural types of zeolites or their associations.

Keywords: faujasite, zeolite, mineral raw materials of Nakhchivan, influence of synthesis conditions, hydrothermal crystallization, synthesis process, optimal synthesis conditions.

Published in Russian. Do not hesitate to contact us at bulletin_bsu@mail.ru if you need translation of the article.

1. Kurniawan T. A., Chan G. Y. S., Lo W. H., Babel S. Chem. Eng. J. 2006. Vol. 118. No. 1–2. Pp. 83–98.
2. Sousa F. W., Sousa M. J., Oliveira I. R. N., Oliveira A. G., Cavalcante R. M., Fachine P. B. A. J. Environ. Manage. 2009. Vol. 90. No. 11. Pp. 3340–3344.
3. Contreras V. D. N., Castellón Y. P. B., Ríos C. A. R., Vargas L. Y. F. Rev. ion. 2013. Vol. 26. No. 2. Pp. 7–16.
4. Patrilyak K., Yakovenko A., Patrilyak L., Vypirailenko V., Leboda R. Kataliz i neftekhimiya. 2000. No. 5–6. Pp. 16–22.
5. Paranuk A. A., Saavedra Kh. Kh. A. Ekspozitsiya “Nefi' Gaz”. 2015. No. 6(45). Pp. 32–33.
6. Motazed K., Mahinpey N., Karami D. Chem. Eng. Com. 2016. Vol. 203. No. 3. Pp. 300–317.
7. Arryanto S., Arryanto Y. Bull. Chem. React. Eng. 2007. Vol. 2. No. 2–3. Pp. 45–51.
8. Moskovskaya I. F., Romanovskii B. V. Zhurnal fizicheskoi khimii. 2019. Vol. 93. No. 10. Pp. 1455–1460.
9. Shavaleeva N. N. Sintez i svoistva granulirovannykh ul'trastabil'nykh tseolitov Y, ne soderzhashchikh svyazuyushchikh veshchestv: dis. ... kand. khim. nauk. Ufa, 2016.
10. Verboekend D., Nuttens N., Locus R., Van Aelst J., Verolme P., Groen J. C., Pérez-Ramírez J., Sels B. F. Chem. Soc. Rev. 2016. Vol. 45. Pp. 3331–3352.
11. Beregovaya N. G., Gerasimenko V. V., Nikulin V. N., Babicheva I. A. Zhivotnovodstvo i kormoproizvodstvo. 2019. Vol. 102. No. 2. Pp. 136–150.
12. Sheudzen A. Kh., Trubilin A. I., Kizinek S. V., Bondareva T. N. Agrokhimicheskie sredstva optimizatsii mineral'nogo pitaniya rastenii i ekonomicheskaya otsenka effektivnosti ikh primeneniya [Agrochemical means of optimizing the mineral nutrition of plants and economic evaluation of the effectiveness of their use]. Maikop: Poligraf-YuG, 2017.

13. Golubeva O. Yu. Poristye alyumosilikaty so sloistoi i karkasnoi strukturoi: sintez, svoistva i razrabotka kompozitsionnykh materialov na ikh osnove dlya resheniya zadach meditsiny, ekologii i kataliza: dis. ... d-ra khim. nauk. Saint Petersburg, 2016.
14. Mishin I. V. Regulirovanie strukturnykh, adsorbtsionnykh i kataliticheskikh svoistv tseolitov putem izmeneniya sostava karkasa: dis. ... d-ra khim. nauk. Moscow, 1995.
15. Berthomieu D., Duc  r   J.-M., Goursot A. J. Phys. Chem. B. 2002. Vol. 106. No. 30. Pp. 7483–7488.
16. Li Y., Yu J. Chem. Rev. 2014. Vol. 14. Pp. 7268–7316.
17. Olson D. H. Zeolites. 1995. Vol. 15. Pp. 439–443.
18. Kaduk J. A., Faber J. The Rigaku J. 1995. Vol. 12. No. 2. Pp. 14–34.
19. Kuneck   P., Panek R., Wdowin M., Franus W. Int. J. Miner. Process. 2017. Vol. 166. Pp. 69–78.
20. Moneim M. A., Ezzat A. A. Geomater. 2015. Vol. 5. Pp. 68–76.
21. Song S., Guo J. Zeolites. 1997. Vol. 18. Pp. 84–95.
22. Additive-free synthesis of house-of-card faujasite zeolite by utilizing aluminosilicate gel memory / Gaber S., Gaber D., Issam I., Saeed A., Khaleel M. Cryst. Eng. Comm. 2019. Vol. 21. No. 11. Pp. 1685–1690.
23. Zhu D., Wang L., Dong F., Yan N., Huang S., Shutao X., Peng G., Yang M., Zhang J., Peng T., Zhongmin L. Adv. Mater. 2020. Vol. 32. No. 26. Pp. 272–289.
24. Ltaief O. O., Siffert S., Fourmentin S., Benzina M. C. R. Chim. 2015. Vol. 18. No. 10. Pp. 1123–1133.
25. Sánchez-López P. J. Mater. Sci. 2019. Vol. 54. No. 10. Pp. 7745–7757.
26. Treacy M. M. J., Higgins J. B. Collection of simulated XRD powder patterns for zeolites. New York: Elsevier, 2001.
27. Fan Q. J. Appl. Crystallogr. 2012. Vol. 45. No. 6. Pp. 1303–1308.

Received 09.09.2022.

Revised 31.01.2023.