

Caspian Corrosion Control

journal home page: <http://ccc-az.com>

FİLLİPSİT, ERİONİT VƏ ANALSIM SEOLİTLƏRİNİN SİNTEZİ

S.B.Əliyeva

«Neftqazelmütədqiqatlayihə» İnstitutu, SOCAR, Azərbaycan, Bakı, Azərbaycan

The Synthesis of Zeolites of Phillipsite, Erionite And analcime

S.B.Aliyeva

«OilGasScientificResearchProject» Institute, SOCAR, Baku, Azerbaijan

Abstract

On the basis of industrial aluminates solution and silica gel have been synthesized zeolites of phillipsite, analcime and erionite. By the method of X-Ray phase and X-Ray spectral analysis have been investigated the phase and chemical composition of the initial reaction masses, intermediate and final crystallization products. It has been studied the influence of the alkalinity of the reaction mass to the crystallization of zeolites.

Keywords:

Zeolite;
Phillipsite;
Analcime;
Erionite;
Aluminate solution;
Hydrothermal crystallization.

Giriş

Məlumdur ki, seolitlər həm kimyəvi tərkib, həm də quruluş baxımından elmi və praktiki əhəmiyyət kəsb edən tədqiqat obyekti. Seolitləri başqa sinif qeyri-üzvi birləşmələrdən fərqləndirən ən vacib xüsusiyyət onların çox cəhətli tətbiqi imkanlarına malik olmasıdır. Seolitlər bir çox sənaye sahələrində, o cümlədən kimya və neftkimyası sahəsində sorbent, katalizator, doldurucu, iondəyişdirici, silikat sənayesində isə xammal kimi geniş tətbiq olunmaqdadır [1].

Seolitlərin çox dəqiq sorbsiya və incə kataliz proseslərində tətbiqi imkanlarını nəzərə alaraq onların yüksək kimyəvi və faza təmizliyi ilə alınması aktual məsələlərdəndir.

Məlumdur ki, seolitlərin sintezində istifadə olunan alüminium və silisium oksidlərinin mənbələri geniş spektrə malikdir. Bu mənbələr sırasına silikat və alüminat məhlulları, silikazollar, silikagellər, gil mineralları, çöl şpatları, sintetik və təbii şüşələr daxildir [2-5].

Aparılan tədqiqatlar nəticəsində müəyyən edilmişdir ki, müxtəlif alümosilikat sistemlərindən seolitlərin kristallaşmasının öyrənilməsi, bir tərəfdən məqsədli sintez elementinin müəyyənləşməsində, digər tərəfdən praktiki vacib seolitlərin sintezi sahəsində böyük əhəmiyyət kəsb edir.

Mövcud tədqiqat işinin məqsədi dövrü alüminat məhlulu və silikagel əsasında praktiki əhəmiyyətli, yüksək təmizlik dərəcəsinə malik fillipsit, erionit və analsim tip seolitlərin alınmasıdır.

Təcrübi hissə

Tədqiqat obyekti olaraq Gəncə gil-torpaq İstehsalat Sahəsinin dövrü alüminat məhlulunun və silikagelin iştirak etdiyi $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ sistemi seçilmişdir.

İlkin komponent kimi istifadə olunan sənaye alüminat məhlulunun kimyəvi tərkibi aşağıda göstərilən komponentlərdən ibarətdir (q/l):

Na_2O -200-230; Al_2O_3 -390-120; SiO_2 -0.95-1.1; V_2O_5 -0.4-0.6; Ga_2O_3 -0.24-0.28; P-0.14-0.17; Ti-0.22-0.25.

Məhlulun kimyəvi tərkibi və yüksək qələvililiyi, alüminat ionlarının isə reaksiya qabiliyyətli olması onun əsasında seolitlər sintez etməyi proqnozlaşdırmağa imkan verir və seolitlərin effektiv kristallaşma imkanlarını daha da artırır. Məhlulun yuxarıda göstərilən kimyəvi tərkibindən göründüyü kimi, bu məhlulların tərkibində seolitlərin sintezi üçün lazım olan əsas komponent – SiO_2 yoxdur. Məhlulun tərkibini seolit əmələgətirən sistemlərə uyğunlaşdırmaq məqsədi ilə sistemə ilkin komponent kimisilikagel – $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ əlavə edilərək komponentlərinin mol nisbəti $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=2-6$ intervalına uyğunlaşdırılmışdır.

Sistemə silisium mənbəyi kimi müxtəlif

E-mail: samira_chem@mail.ru

Cədvəl 1

Hidrotermal kristallaşma şəraiti, sintez məhsulların kimyəvi və faza tərkibləri

Qatılıq NaOH, N	Krist. müddəti, τ , saat	Krist. temperaturu, T °C	Məhsulların kimyəvi tərkibi			Məhsulların faza tərkibi
			Na ₂ O	SiO ₂	H ₂ O	
0.5	90	150	1	4.5	4.1	Fillipsit
1.5	90	150	1	4.6	4.1	Fillipsit
2.0	90	150	-	-	-	Fillipsit+Erionit
2.5	120	150	1	5.1	5.4	Erionit
3.0	120	150	1	5.2	5.3	Erionit
3.5	120	150	-	-	-	Erionit+ Analsim
4.0	100	150	1	3.9	2.0	Analsim
5.0	100	150	1	3.9	2.0	Analsim
6.0	100	150	-	-	-	Analsim+qeyri müəyyən faza

birləşmələrin əlavə olunması müvafiq alüminosilikat zəncirlərinin yaranma reaksiyalarını intensivləşdirir.

Hazırlanmış ilkin reaksiya qarışıqlarından seolitlərin kristallaşma prosesi 45MNFT markalı paslanmayan poladdan hazırlanmış «Mori» tipli avtoklavlarda hidrotermal şəraitdə aparılmışdır. Təcrübələr 19.6 sm³ həcmli avtoklavlarda $F=0.8$ doldurma əmsali ilə temperatur qradienti yaratmadan ($\Delta T=0$) 150 °C temperaturda, mühitin 0.5-6.0 N qatılıqlarında, 90-120 saat müddətində aparılmışdır. Bərk fazaların disperslik dərəcəsi 0.05 və 0.5 mm tərtibində götürülmüşdür.

Nəticələrin müzakirəsi

Kristallaşma məhsulları distillə suyu ilə pH=9-a qədər yuyulmuş, qurudulmuş və rentgenfaza (DRON-2.0 markalı rentgendifraktometri), rentgenspektal analiz (SPM-18 markalı çox kanallı rentgenspektrometri) üsulları ilə tədqiq edilmişdir.

Hidrotermal kristallaşma şəraiti, kristallaşma məhsullarının kimyəvi və faza tərkibləri cədvəl 1-də verilmişdir.

Cədvəl 1. Hidrotermal kristallaşma şəraiti, sintez məhsulların kimyəvi və faza tərkibləri

Seriya təcrübələrlə müəyyən edilmişdir ki, sabit temperaturda (150 °C) və eyni kristallaşma müddətində (120 saat) ilkin reaksiya qarışıqlarının qələvililiyini müəyyən intervalda (cədv.1) dəyişməklə fillipsit, erionit və analsim tipli seolitlər kristallaşmışdır. Cədvəldən göründüyü kimi, qələvililiyin 0.5-2.0 N qatılığında fillipsit tipli seolit alınır. Rentgenfaza analizi göstərir ki, fillipsit tipli seolit qələvinin 1.5 N qatılığında ən yüksək kristallıqla, 2.0 N qatılığında isə erionitlə assosiasiya şəklində kristallaşmışdır. Termal

məhlulun qələvililiyinin sonrakı artımı, bütün sintez parametrlərini sabit saxlamaqla, fillipsit fazasının yoxolmasına və yeni bir fazanın erionit tipli seolitə əmələ gəlməsinə səbəb olur. Erionit tipli seolit 2.5-3 N qatılıqda yüksək kristallıqla, 3.5 N qatılıqda isə analsim tip seolitlə assosiasiya olunmuşdur. Erionit seolitinin rentgenoqrafik məlumatları cədvə 12-də verilmişdir. Qeyd edək ki, bu seoliti, kristallaşma temperaturunu 100 C artırmaqla da almaq mümkün olmuşdur. Ancaq, bu zaman kristallaşma müddətini azaltmaq lazım gəlmişdir. Çünki, bu temperaturda (160 °C) erionit seoliti metastabil faza kimi kristallaşmış və 3 sutkadan sonra destruksiyaya uğramağa başlamışdır. Termal məhlulun qatılığının növbəti artımı (4.0-5.0 N) erionitfazasının analsim tipli seolitlə əvəz olunmasına səbəb olmuşdur. Məhlulun 4.0 və 5.0 N qatılıqlarında analsim tip seolit yüksək kristallaşma dərəcəsi ilə alınır. Alınan nümunələrin kimyəvi tərkibi cədvəl 1-də verilmişdir. Verilmiş şəraitdə məhlulun 5 N-dan yüksək qatılığında analsim fazasının kristallıq dərəcəsi aşağı düşmüş və çox zəif qeyri-seolit fazası yaranmağa başlamışdır. Qeyd edək ki, hər üç fillipsit, erionit və analsim seolitlərinin cədvəl 2-də verilmiş müstəvilərarası məsafələri və nisbi intensivlikləri müvafiq ədəbiyyat məlumatları ilə tam uyğunluq təşkil edir.

Hidrotermal kristallaşma məhsullarının rentgenspektal analizi göstərmişdir ki, alüminat məhlulunda olan V^{5+} və Ga^{3+} ionları maye fazadan bərk fazaya keçmiş, lakin onların miqdarlarının cüzi olması səbəbindən difraksiya mənzərəsində dəyişiklik aşkar edilməmişdir.

Fillipsit, erionit və analsim tip seolitlərin sintezinin optimal şəraitini və seolitlərin kristallaşmasının ayrı-ayrı mərhələlərini

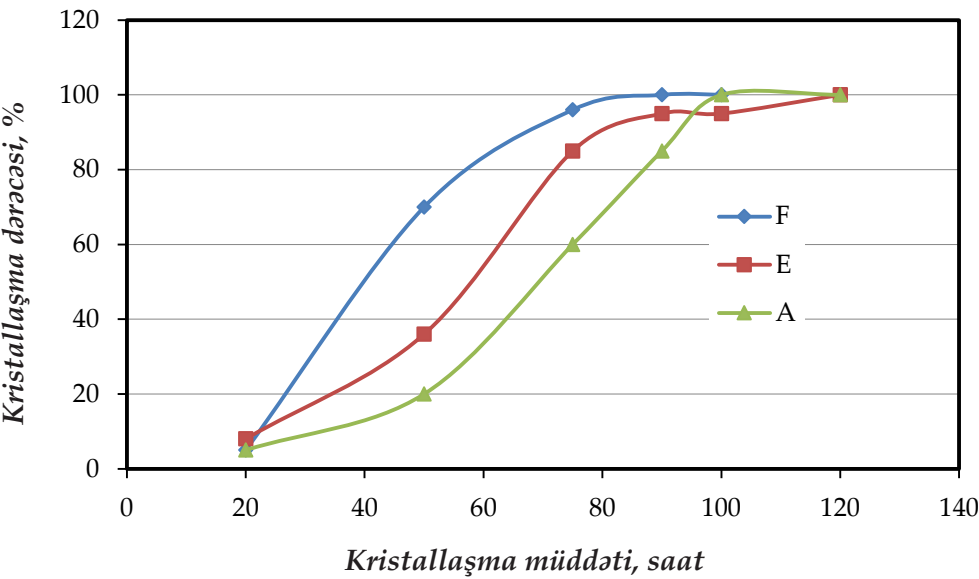
Sintez edilmiş seolitlərin rentgenoqrafik məlumatları					
Fillipsit		Erionit		Analsim	
<i>d</i> , Å	<i>I</i> / <i>I</i> ₀	<i>d</i> , Å	<i>I</i> / <i>I</i> ₀	<i>d</i> , Å	<i>I</i> / <i>I</i> ₀
7.13	42	11.54	45	7.19	8
6.70	17	7.58	11	6.38	2
6.03	10	6.60	22	5.60	82
5.60	13	5.68	100	5.03	6
5.03	25	4.92	20	4.82	22
4.70	10	4.35	12	4.11	10
4.11	60	4.15	35	3.64	8
3.17	100	3.76	25	3.41	100
2.92	13	3.59	16	3.17	20
2.74	8	3.32	10	2.92	68
2.70	50	3.12	28	2.79	7
2.51	10	2.92	15	2.70	35
2.43	10	2.84	28	2.49	22
1.97	10	2.60	25	2.41	12
1.79	8	2.50	5	2.21	17
1.78	10	2.45	12	2.01	3
1.72	10	2.20	5	1.89	17
		1.94	15	1.86	12
		1.88	6	1.73	27
		1.83	2	1.70	8
		1.66	6	1.68	9
		1.57	8	1.50	10

müəyyən etmək üçün bu proseslərin kinetikasi öyrənilmişdir. Sintez olunan seolitlərin kristallaşmasürətilə kritallaşma dərəcəsi arasında asılılığı müəyyən edən kinetik ayrilər şək.1-də verilmişdir.

Müəyyən edilmişdir ki, hidrotermal şəraitdə kristallaşan fillipsit seolitinin 90 saat sintez müddətində, erionit seolitinin 120

saat sintez müddətində, analsim seolitinin 100 saat sintez müddətində kristallaşma dərəcələri 100% təşkil edir.

Beləliklə, ilkin komponent kimi silikagel əlavə olunmuş dövrü alüminat məhlulunun praktiki əhəmiyyətli seolitlərin sintezində istifadə olunma imkanları öyrənilmişdir.



Şək. Seolitlərinin kristallaşma dərəcəsinin zamandan asılılığı: F - fillipsit, E - erionit, A - analsim

Литература

1. Ганбаров Д.М., Амиров С.Т. (2001) Структурная химия цеолитов. Баку: Эльм.
2. Кольцова Т.Н. (2009) Анализ структуры цеолитов системы $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. Неорганические материалы. 45(2), 135-151.
3. Ayele L, Pe'rez-Pariente J, Chebude Y, et al. (2015) Synthesis of zeolite A from Ethiopian kaolin. Microporous and Mesoporous Materials 215: 29-36.
4. Garcia G, Aguilar-Mamani W, Carabante I, et al. (2015) Preparation of zeolite A with excellent optical properties from clay. Journal of and Compounds Alloys. 619: 771-777.
5. Preparation, characterization, and performance of 4A zeolite based on opal waste rock for removal of ammonium ion. Adsorption Science & Technology (2018), 36 (9-10), 1700 1715.

Литература

1. Qanbarov D.M., Amirov S.T. (2001) Strukturalıya ximiya seolitov. Baku: Elm, 240.
2. Koltsova T.N. (2009) Analiz struktur seolitov sistemı $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. Neorqanicheskie materialı, 45(2), 135-151.
3. Ayele L, Pe'rez-Pariente J, Chebude Y, et al. (2015) Synthesis of zeolite A from Ethiopian kaolin. Microporous and Mesoporous Materials 215: 29-36.
4. Garcia G, Aguilar-Mamani W, Carabante I, et al. (2015) Preparation of zeolite A with excellent optical properties from clay. Journal of and Compounds Alloys. 619: 771-777.
5. Preparation, characterization, and performance of 4A zeolite based on opal waste rock for removal of ammonium ion. Adsorption Science & Technology (2018), 36 (9-10), 1700 1715.

Получение цеолитов филлипсита, эрионита и анальцима**С.Б.Алиева З.А.Шабанова**

НИПИ «Нефтегаз», SOCAR, Баку, Азербайджан

Реферат

В гидротермальных условиях, при температуре 150 °С и в течение 90-120 часов на основе алюминатного раствора и силикагеля синтезирован цеолиты филлипсит, эрионит и анальцим. Методами рентгенофазового и рентгеноспектрального анализов исследованы фазовое и химические составы исходных, промежуточных и конечных продуктов кристаллизации. Изучено влияние среды реакционной массы на характер кристаллизации.

Ключевые слова: цеолит; филлипсит; анальцим; эрионит; флюминатный раствор; гидротермальная кристаллизация.

Fillipsit, erionit və analsim seolitlərinin sintezi**S.B.Əliyeva**«Neftqazəlmətdiqatlayihə» İnstitutu, SOCAR,
Bakı, Azərbaycan**Xülasə**

Sənaye aluminat məhlulu və silikagel əsasında 90-120 saat müddətində, 150 °C temperaturda hidrotermal şəraitdə filipsit, analsim və erionit seolitləri sintez edilmişdir. İlkən reaksiya kütlələrinin, aralıq və son kristallaşma məhsullarının faza və kimyəvi tərkibi rentgenfaza və rentgenspektral analiz üsulları ilə tədqiq edilmişdir. İlkən reaksiya kütləsinin qələvililiyinin seolitlərin hidritermal kristallaşma prosesinə təsiri öyrənilmişdir.

Açar sözlər: seolit; fillipsit; erionit; analsim; alüminat məhlulu; hidrotermal kristallaşma.