

Т. Н. Смородинова, М. К. Котванова

# СОСТАВ И МОЛЕКУЛЯРНО-СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ЦЕОЛИТОВОГО ТУФА МЕСТОРОЖДЕНИЯ РЕКИ БОЛЬШАЯ ЛЮЛЯ

*Изучен элементный и фазовый составы природного цеолитового туфа Люльинского месторождения ХМАО-Югры. Установлено содержание цеолитных фаз и глинистых минералов. Проведено изучение молекулярно-ситовых свойств цеолитового туфа в динамических условиях на модельных смесях углеводородов C<sub>6</sub>–C<sub>14</sub>. Показано, что при использовании природного цеолитсодержащего минерала возможно решение важной технологической проблемы разделения углеводородов нормального и разветвленного строения, в том числе для повышения октанового числа бензина.*

*Ключевые слова: цеолит, природный цеолитовый туф, фазовый состав, разделение компонентов, молекулярно-ситовый эффект.*

T. N. Smorodinova, M. K. Kotvanova

# COMPOSITION AND MOLECULAR-SORPTION PROPERTIES OF THE ZEOLITE TUFF OF THE DEPOSIT NEAR THE GREAT LULYA RIVER

*The elemental and phase composition of the natural zeolite tuff of the deposit near the Great Lulya river have been studied. The molecular sieve properties of zeolite tuff under dynamic conditions on model mixtures of C<sub>6</sub>–C<sub>14</sub> hydrocarbons have been studied. The possibility of separation of hydrocarbons of a normal and branched structure is shown. Thus, one more area of application of natural regional raw materials has been revealed.*

*Key words: zeolite, natural zeolite tuff, phase composition, separation of components, molecular sieve effect.*

## Введение

Природные цеолитсодержащие минералы являются объектами пристального внимания исследователей, поскольку по сравнению с синтетическими цеолитами являются значительно более дешевыми материалами. Цеолиты, являясь каркасными алюмосиликатами, в своей кристаллической структуре имеют систему регулярных каналов и сообщающихся полостей, заполненных молекулами воды и катионами металлов (в основном щелочных и щелочноземельных). Структура цеолитов в полной мере определяет их адсорбционные, ионообменные, каталитические свойства, нашедшие применение в медицине и различных отраслях промышленности [1, 2]. Проблема использования природных цеолитов, как и любых других природных материалов, заключается в том, что специфические свойства, присущие одним компонентам, могут нивелироваться присутствием других. Каждый раз требуется проведение систематических исследований их структуры и свойств.

**Целью работы** является изучение состава, структуры и молекулярно-ситовых свойств цеолитового туфа Люльинского месторождения Ханты-Мансийского автономного округа – Югры для оценки возможности его использования.

## Экспериментальные методы и материалы

Элементный и фазовый составы природного цеолитового туфа установлены методами рентгенофлуоресцентного и рентгенофазового анализов (рисунок 1) с использованием приборов EX-6600 SSD фирмы XENOMETRICS, Israel и дифрактометра X'PertPro, Philips, Netherlands с медным анодом.

В таблице 1 представлен элементный состав природного цеолитового туфа; в таблице 2 – фазовый состав по данным рентгенофазового анализа.

Таблица 1 – Элементный состав природного цеолитового туфа

Оксид элемента	Содержание, %
SiO <sub>3</sub>	48,50
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	21,75
CaO	8,53
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,20
K <sub>2</sub> O	4,11

Продолжение таблицы

ZnO	3,26
SrO	3,08
TiO	1,60
MgO	0,60
MnO	0,59
SO <sub>2</sub>	0,32
CuO	0,28

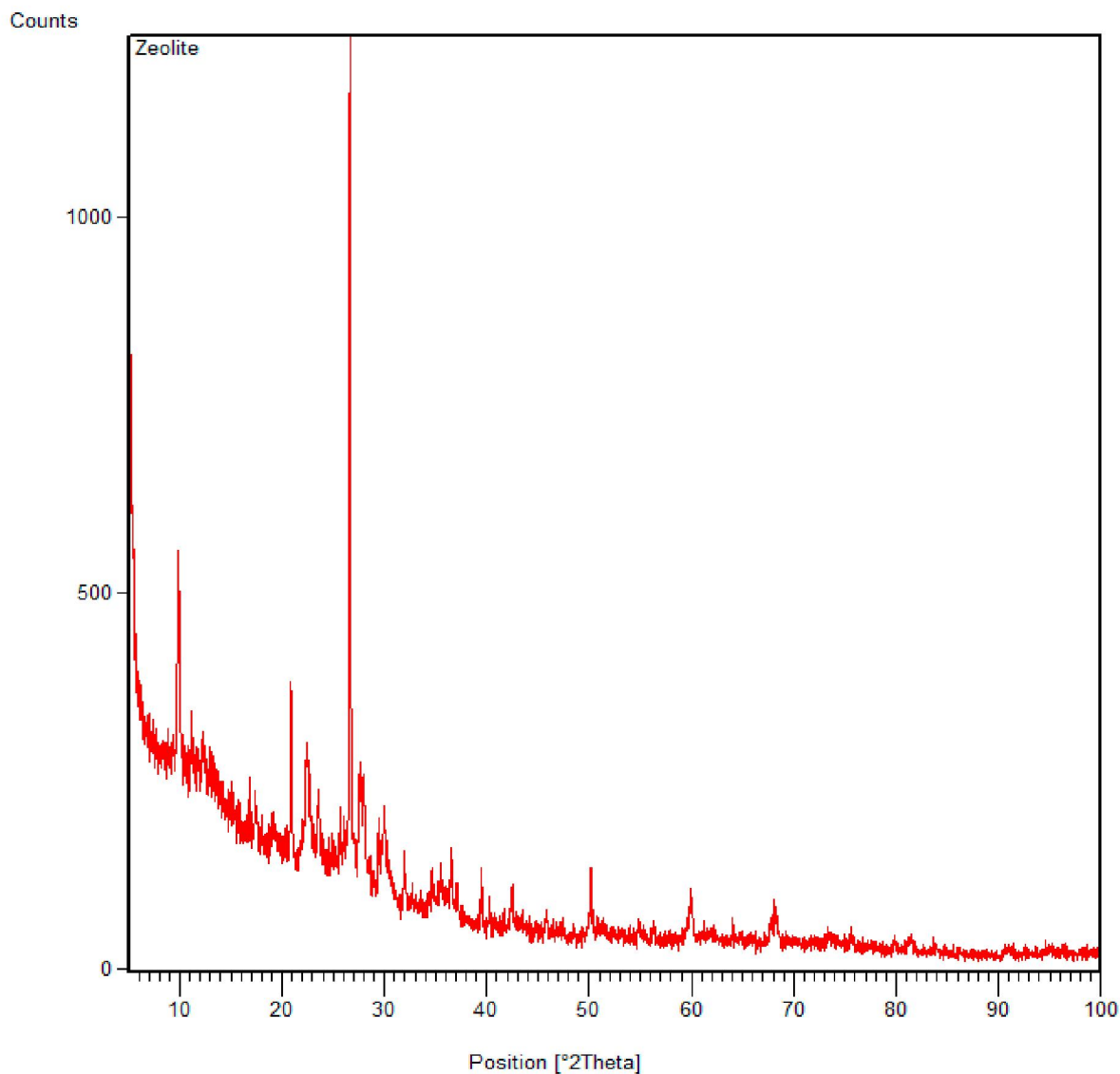


Рисунок 1 – Рентгенограмма образца природного цеолитового туфа

В таблице 2 представлен фазовый состав природного цеолитового туфа.

Таблица 2 – Фазовый состав природного цеолитового туфа

Фаза	Содержание, %
Кварц	45
Клиноптилолит	30
Гейландит	10
Монтмориллонит	8
Мусковит	7

Данные рентгенофазового анализа показали, что основными компонентами природного цеолитового туфа являются кварц (45 %), цеолиты: клиноптилолит (30 %) и гейландит (10 %), а также глинистые мине-

ралы: монтмориллонит (8 %), мусковит (7 %). Полученные данные позволяют также определить подвижные ионные формы цеолита. Очевидно, что они представлены катионами  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  и анионами  $\text{SO}_4^{2-}$ .

ИК-спектры природного цеолитового туфа сняты на ИК-фурье-спектрометре «SpectrumOne» фирмы PerkinElmer в интервале частот 400–4000  $\text{cm}^{-1}$  (рисунок 2, таблица 3).

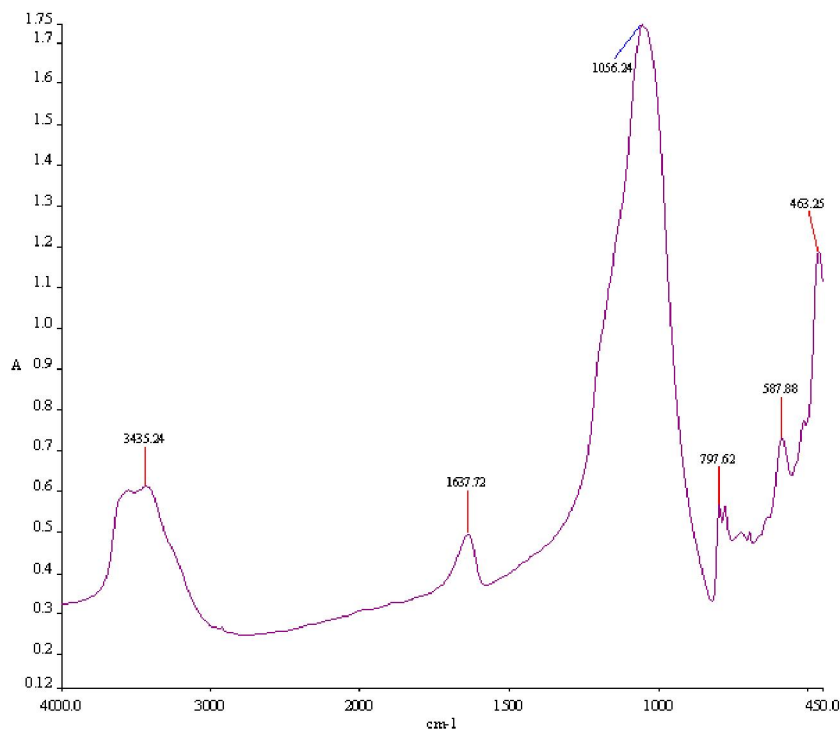


Рисунок 2 – ИК-спектр природного цеолитового туфа

Таблица 3 – Отнесение полос поглощения в ИК-спектре образца

Частота, $\text{cm}^{-1}$	Отнесение полос
463	$\delta$ (O–Si–O в $\text{SiO}_4$ )
588	$\delta$ (O–Si–O в $\text{SiO}_4$ )
777	$\nu_s$ (Si–O в каркасе тетраэдров $\text{SiO}_4$ )
798	$\nu_s$ (внешние связи тетраэдров каркаса друг с другом)
1022	$\nu_{as}$ (внутренние и внешние связи Si–O)
1056	$\nu_{as}$ (Si–O в $\text{SiO}_4$ )
1638	$\delta$ (H–O–H в $\text{H}_2\text{O}$ )
3435	$\nu_s$ (O–H в $\text{H}_2\text{O}$ )
3545	$\nu_{as}$ (O–H в $\text{H}_2\text{O}$ )

Наиболее интенсивные полосы поглощения в ИК-спектре минерала Люльинского месторождения при 463 и 1056  $\text{cm}^{-1}$  отвечают внутренним деформационным и антисимметричным колебаниям связей Si–O внутри тетраэдров  $\text{SiO}_4$  [3].

На ИК-спектре цеолитового туфа в области 3800–3400  $\text{cm}^{-1}$  регистрируются полосы при 3435, 3545  $\text{cm}^{-1}$ , отвечающие симметричным и антисимметричным валентным колебаниям O–H. Полоса при 3435  $\text{cm}^{-1}$  широкая, несимметричная, с наплывами, свидетельствует о различных способах связывания воды в цеолитовом туфе. При 1638  $\text{cm}^{-1}$  наблюдаются деформационные колебания молекул воды, входящих в состав природного туфа.

Электронно-микроскопическим методом (растровый электронный микроскоп ZEISS EVO LS10) исследована поверхность измельченного цеолитсодержащего туфа (фракция 20–60 мкм). На рисунке 3 приведена микрофотография кристаллов цеолитового туфа Люльинского месторождения в сравнении с кристаллами минерала месторождения Sheaville, США [4], содержащего более 90 % клиноптилолита при увеличении в 2 000 раз.

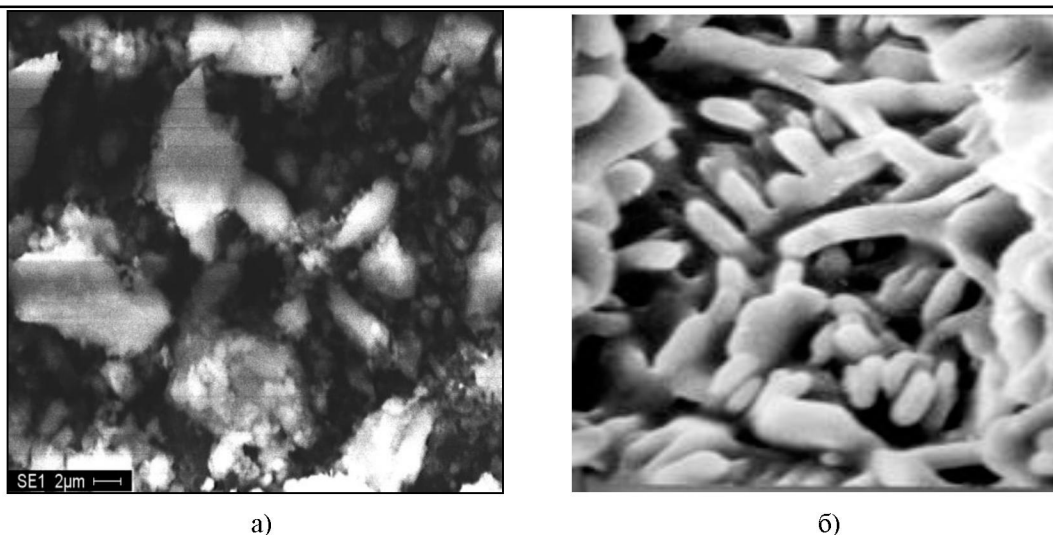


Рисунок 3 – а) кристаллы цеолитового туфа Люльинского месторождения, б) кристаллы цеолитового туфа месторождения Sheaville, США

Микрофотография исследуемого образца демонстрирует сложный фазовый состав. Отчетливо видно, что кроме клиноптилолита (кристаллы в форме вытянутых брусочков), имеются другие фазы, в частности глинистые минералы (крупные кристаллы неопределенной формы).

Изучение молекулярно-ситовых свойств природного цеолитового туфа проводили в динамических условиях на модельных смесях углеводородов  $C_6$ – $C_{14}$ . Эксперимент проводили в хроматографической колонке диаметром 1,5 см со слоем сорбента (цеолитового туфа) высотой около 10 см. Предварительно цеолитовый туф прокачивали в течение 6 часов при температуре 600 °С. Смесь углеводородов  $C_6$ ,  $C_7$ ,  $C_{10}$ ,  $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{13}$ ,  $C_{14}$ , изо- $C_8$  и изо- $C_{12}$ , взятых в равном соотношении, пропускали через колонку со скоростью потока 1–2 капли в секунду при температуре 298 К. В качестве элюента использовали изоктан.

Определение содержания углеводородов в пробах проводили до и после пропускания через колонку методом газовой хроматографии на приборе «Clarus 500» с капиллярной полярной колонкой «Elite-Wax». Для анализа использовался растворитель – пентан. Результаты эксперимента представлены в таблице 4.

Таблица 4 – Величины адсорбции (А) на природном цеолитовом туфе

Углеводороды	А, ммоль/г
$C_6H_{14}$	0,16
$C_7H_{16}$	0,20
$C_{10}H_{22}$	0,08
$C_{11}H_{24}$	0,07
$C_{12}H_{26}$	0,08
$C_{13}H_{28}$	0,04
$C_{14}H_{30}$	0,04
Изо- $C_8H_{18}$	0
Изо- $C_{12}H_{26}$	0

### Обсуждение результатов

Эксперимент по изучению молекулярно-ситовых свойств показал, что существует возможность разделения на природном цеолитовом туфе углеводородов нормального и разветвленного строения. Сорбируются только углеводороды нормального строения, что обусловлено разными значениями критических диаметров молекул: для н-алканов – от 3,7 до 4,2 Å; для изоалканов с одной метильной группой в боковой цепи – 6,3 Å, с двумя метильными группами – 6,7 Å [5, 6]. При этом минимальные размеры входных окон кристаллической структуры клиноптилолита составляют 4,0 Å [4]. Более крупные молекулы разветвленных углеводородов не проникают через входные окна каналов структуры клиноптилолита.

Наибольшая адсорбция зафиксирована для молекул углеводорода  $C_7$  (0,20 ммоль/г). По мере удлинения углеродной цепи величина адсорбции углеводородов уменьшается. По всей вероятности,

адсорбированная молекула алкана может находиться в двух состояниях: скрученная в одной полости структуры цеолита либо растянутая между двумя и большим числом соседних полостей (рисунок 4).

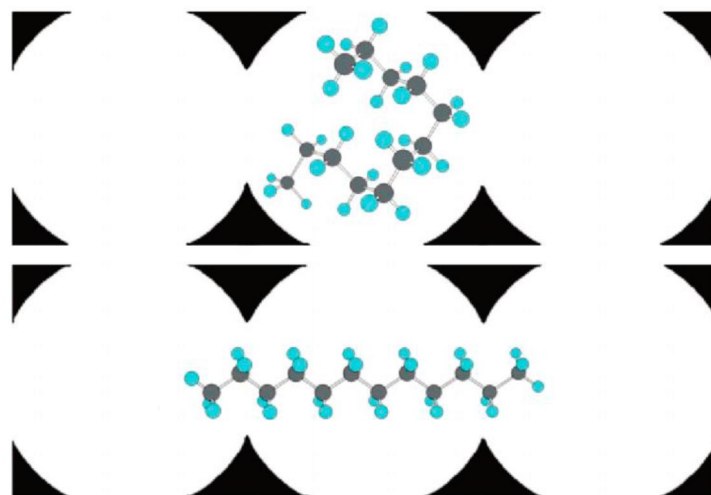


Рисунок 4 – Схематичное изображение молекулы  $n\text{-C}_{12}\text{H}_{26}$  внутри цеолита: скрученной внутри одной полости (вверху); растянутой между двумя соседними полостями (внизу)

Считается [7], что диффундируют только растянутые молекулы, тогда как для скрученных более предпочтительно свободное вращение в полости структуры цеолита. Вероятно,  $\text{C}_7$  является самым длинным углеводородом, который может разместиться в полости структуры цеолита в скрученном виде. Более длинные молекулы в растянутом состоянии свободно диффундируют в структуре цеолита, не задерживаясь в его порах.

### Выводы

Итак, в работе исследованы элементный и фазовый составы природного цеолитового туфа месторождения реки Большая Люляя Ханты-Мансийского автономного округа – Югры. Показана принципиальная возможность использования минерала как молекулярного сита для разделения нормальных и разветвленных углеводородов, что решает важную технологическую проблему, в том числе проблему повышения октанового числа бензина.

### Литература

1. Mansouri, N. Porosity, characterization and structural properties of natural zeolite clinoptilolite as a sorbent [Text] / N. Mansouri, N. Rikhtegar, H. A. Panani [et al.] // Environment Protection Engineering. – 2013. – Vol. 39, № 1. – P. 139–152.
2. Бебия, А. Г. Исследование сорбционных свойств цеолитов разноуровневого залегания в зависимости от удельной поверхности частиц [Текст] / А. Г. Бебия // Вестник Югорского государственного университета. – 2014. – № 2(33). – С. 15–24.
3. Byrappa, K. Characterization of Zeolites by Infrared Spectroscopy [Text] / K. Byrappa, B. V. Suresh Kumar // Asian Journal of Chemistry. – 2007. – Vol. 19, № 6. – Pp. 4933–4935.
4. Коновалова, Н. Я. Исследование интенсивности порообразования составов пеностекла на основе цеолитсодержащих пород Забайкальского края [Текст] / Н. Я. Коновалова, Е. В. Непомнящих // Фундаментальные исследования. – 2017. – № 10-1 – С. 19–23.
5. Synthesis and Modification of Clinoptilolite [Text] / P. Ambrozova, J. Kynicky, T. Urubek [et al.] // Molecules. – 2017. – № 22. – Pp. 1107–1120.
6. Dynamics of linear N-C6-N-C22 alkanes inside 5A zeolite studied by  $^2\text{H}$  NMR [Text] / D. I. Kolokolov, A. G. Stepanov, S. S. Arzumanov [et al.] // Journal of Physical Chemistry C. – 2007. – Vol. 111, № 11. – Pp. 4393–4403.
7. Коваленко, А. Н. Исследование адсорбции и катализа n-алканов на комбинированном слое цеолитсодержащих контактов [Текст] / А. Н. Коваленко, Ю. П. Ясьян // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2005. – № 9. – С. 14–17.