

Висновок

Отже, на основі проведених досліджень показано можливість використання мергелів та мергелистих вапняків Межигірсько-Дубовецького родовища як сировини для виробництва романцементу та гідралічного вапна. Вивчено процеси термічної деструкції досліджуваних порід, що дає підстави для розроблення режимів випалу матеріалу в лабораторних умовах. Фазовий склад випалених продуктів показує, що одержані матеріали за запропонованими режимами аналогічні до класичних видів романцементу та гідралічного вапна.

1. *British Patent 2120. A Certain Cement or Terras to be Used in Aquatic and Other Buildings, and Stucco Work / Parker J, 27 July, 1796.* 2. *Pasley CW. Observations, deduced from experiment, upon the natural water cements of England, and the Artificial Cements that may be used as substitutes for them. Establishment for Field Instruction, Chatham, 1830.* 3. *Hauenschild J. Katechismus der Baumaterialien – II. Teil, “Die Mortelsubstanzen.” Lehmann und Wentzel. – Wien, 1879.* 4. *Tarnawski A. Kalk, Gyps, Cementkalk und Portland-Cement in Oesterreich-Ungarn, Selbstverlag. – Wien, 1887.* 5. *Schoch C. Die moderne Aufbereitung der Moertel-Materialien. Verlag der Thonindustrie-Zeitung. – Berlin, 1896.* 6. *Hughes DC, Weber J, Kozłowski R. Roman cement for the production of conservation mortars. In: this proceedings, 2010.* 7. *Kozłowski R, David Hughes DC Johannes Weber J. Roman cements – key materials of the built heritage of the nineteenth century, 2010.* 8. *The EU-project ROCARE. Roman Cements for Architectural Restoration to New High Standards [Електронний ресурс]. – Режим доступу : <http://www.rocare.eu/page/start.html>* 9. *Минерально-сырьевая база цементной промышленности УССР. – Харьков: Харьковская комплексная геологоразведочная экспедиция. 1971. – 191 с.* 10. *Горшков В.С., Тимашев, Савельев В.Г. Методы физико-химического анализа вяжущих веществ. – М.: Высшая школа, 1981. – 335 с.* 11. *Пащенко О.О., Сербін В.П., Старчевська О.О. Вяжучі матеріали. – К.: Вища школа, 1995.*

УДК 661.183.1

І.В. Солоха, М.Г. Пона, А.І. Чверенчук, О.В. Кобрин
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра хімічної технології силікатів

СИНТЕЗ ЦЕОЛІТУ ТИПУ NaA З КАОЛІНУ ТА КІЛЬКІСНА ОЦІНКА ЙОГО ВИХОДУ

© Солоха І.В., Пона М.Г., Чверенчук А.І., Кобрин О.В., 2012

Проведено синтез кристалічного водного алюмосилікату цеоліту типу А на основі доступної сировини природного походження – каоліну. З метою підвищення виходу цільового продукту – цеоліту здійснено термічну обробку вихідного глинистого компонента. З використанням фізико-хімічних методів аналізу встановлено оптимальні умови отримання заявленого синтетичного мінералу.

Ключові слова: гідротермальний синтез, метакаолін, адсорбент, цеоліт NaA.

Synthesis of crystalline hydrous aluminosilicate zeolite with type A was organized on the base of accessible raw material innate origin – kaolin. Thermal treatment of initial clay component was realized, following to aim – enlarging appearance of declared product – zeolite. Optimal conditions of receiving declared synthetic mineral was defined using physicochemical methods of analysis. This paper is devoted to the solving task of property prediction on the basis of analogical inference.

Key words: Hydrothermal synthesis, metakaolin, adsorbent, zeolite NaA.

Постановка проблеми

З моменту відкриття в середині XVIII ст. та після бурхливого зростання обсягів наукових досліджень в 40–50-х роках минулого століття інтерес до особливого класу каркасних алюмо-

силікатів – цеолітів не зменшується й до сьогодні. Це зумовлено сукупністю цінних властивостей, що притаманні цій групі мінералів. Розвинута внутрішня поверхня з жорстко регламентованим розміщенням скелетоутворюючих одиниць – тетраєдрів $[\text{AlO}_4]^{5-}$ та $[\text{SiO}_4]^{4-}$, об'єднаних в сферодальні комірочки, які сполучаються в кількавимірні канали, наявність катіонів лужних та лужноземельних металів як компенсаторів негативного заряду каркасу визначає галузі застосування цеолітів, зокрема як промислових адсорбентів, каталізаторів, катіонообмінників тощо.

Поширені в природі мінерали класу цеолітів, як правило, характеризуються меншими показниками адсорбційної здатності, крім того, вони часто трапляються у вигляді поліфазних конгломератів, що в деяких випадках може ускладнювати їх застосування. Синтетичні цеоліти більшою мірою задовольняють вимоги щодо однорідності складу та фазової чистоти, а процеси їх утворення не становлять технологічних труднощів з можливістю регулювання у широких межах параметрів синтезу. Враховуючи більшу вартість синтетичних цеолітів порівняно з природними, актуальною є оптимізація процесу отримання синтетичних цеолітів з вибором доступної сировини, її підготовкою та коригуванням умов синтезу. Серед штучних представників групи каркасних гідроалюмосилікатів у промисловості найбільше використовують цеоліти типів А, X та Y. Об'єктом досліджень є використання природних алюмосилікатів для синтезу NaA цеоліту з елементарною комірочкою $\text{Na}_{12}[(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12}] \cdot 27\text{H}_2\text{O}$.

Аналіз досліджень та публікацій

Для синтезу цеоліту NaA, в якому мольне відношення $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ дорівнює 2:1, науковий і практичний інтерес становить продукт дегідратації каоліну – метакаолініт ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) з вказаним мольним співвідношенням $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. В літературі є окремі відомості щодо синтезу цеолітів на основі глинистої сировини, проте результати досліджень не повністю систематизовані, а вихід продукту не до кінця прогнозований.

Каолініт, як головний глиноутворювальний мінерал каолінових глин, є термодинамічно стабільним і для підвищення його активності пропонується [1–3] проводити термообробку, що забезпечує утворення метастабільного та більш реакційоздатного метакаолініту. За даними [4], високий ступінь аморфізації цього шаруватого алюмосилікату досягнуто при температурі, близькій до 800°C , що проявляється в максимальній розчинності в кислотах однієї з складових каркасу – оксиду алюмінію. Процес синтезу цеоліту NaA проводиться в гідротермальних умовах і складається, типово, з двох стадій: передсинтезаційної витримки та, власне, кристалізації фази за температур $60\text{--}150^\circ\text{C}$. Витримка реакційної суміші при кімнатній температурі сприяє первинному структуруванню гелю з утворенням дрібнодисперсних зародків кристалізації, що пришвидшує цеолітоутворення в гідротермальних умовах синтезу.

Мета роботи: дослідити умови синтезу NaA цеоліту на основі глухівецького каоліну та провести кількісну оцінку його виходу.

Експериментальна частина та результати досліджень

Вихідним мінералом для досліджень вибрано збагачений каолін Глухівецького родовища (Вінницька обл.), який за результатами хімічного аналізу містить в мас. %: SiO_2 – 46,28; Al_2O_3 – 38,79; Fe_2O_3 – 0,81; MgO – 0,29; CaO – 0,6; K_2O – 0,33; ВПП – 13,37. Перерахунком оксидного складу каоліну на прожарену речовину та визначенням мольних часток кожного з оксидів встановлено, що для нього в природному стані забезпечено мольне відношення вмісту $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$, яке дорівнює 2, тобто ідеально відповідає складу алюмосилікатного мотиву цеоліту А.

Для збільшення реакційної здатності каолініту проведена його термоактивація випалом за температур $600, 700, 800, 900^\circ\text{C}$, які перевищують межі закінчення процесу дегідратації цього мінералу. Випал проводили в електричній муфельній печі з витримкою за вказаних температур протягом двох годин. Дослідні маси готували перемішуванням метакаоліну з розчином NaOH, дотримуючись строгого дозування інгредієнтів, яке забезпечувало мольне відношення оксидів $\text{Na}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2:\text{H}_2\text{O}$, що дорівнює відповідно 2,4:1:2:70. Порівняно зі стехіометричним вмістом

Na₂O в ідеалізованому складі елементарної комірки NaA цеоліту Na₁₂[(AlO₂)₁₂(SiO₂)₁₂]·27H₂O значно вищий вміст лугу вибраний на підставі літературних даних, що обґрунтовано позитивним впливом надлишку NaOH на побудову алюмосилікатного каркасу з тетраедрів [AlO₄]⁵⁻ та [SiO₄]⁴⁻. Можна допустити, що саме надлишок у розчині лужного катіона стабілізує катіон Al³⁺ у четвертій координації, створюючи умови для існування структурних груп [AlO₄]⁵⁻ та їх полімеризації з тетраедрами [SiO₄]⁴⁻.

Метакаолініт, незважаючи на рентгеноаморфність, зберігає мотиви кристалічної ґратки вихідного каолініту, зі збереженням зв'язків між іонами як у силікатному і в алюмокисневому шарах, так і між ними, так, що параметри а і b кристала практично не змінюються, а зменшується лише товщина шару в напрямку осі с. З метою розпорядкування структури метакаолініту під впливом катіона Na⁺ з можливістю вивільнення окремих силіцій- та алюмокисневих тетраедричних груп структури передбачена передсинтезаційна витримка реакційної суміші за нормальних умов упродовж 24 год. Такий технологічний прийом традиційно використовується для отримання цеолітів різних типів з алюмосилікатних гідрогелів на основі чистих реагентів і отримав назву «старіння».

Синтез цеоліту проводився безпосередньо після завершення стадії передсинтезаційної витримки в гідротермальних умовах за температури 93 °С за тривалості процесу 24 год. Одержаний матеріал відфільтровували, відмивали від надлишкової кількості лугу до нейтрального значення рН та висушували до постійної маси при 120 °С.

Для якісної та кількісної ідентифікації одержаного продукту досліджували як порошки, так і промивний фільтрат, використовуючи певні методи фізико-хімічного аналізу. За результатами РФА висушених синтезованих порошків встановлено, що матеріал представлений NaA цеолітом з наявністю на дифрактограмі характерних для нього інтенсивних дифракційних максимумів з d/n= 1,229; 0,871; 0,711; 0,551; 0,417; 0,371; 0,329; 0,298; 0,262 нм (рис. 1). Наявність на дифрактограмі ліній: 0,425; 0,334; 0,245 нм малої інтенсивності вказує на присутність незначних домішок кварцового піску, що залишився у вихідному каоліні після збагачення, тому його вплив є незначним.

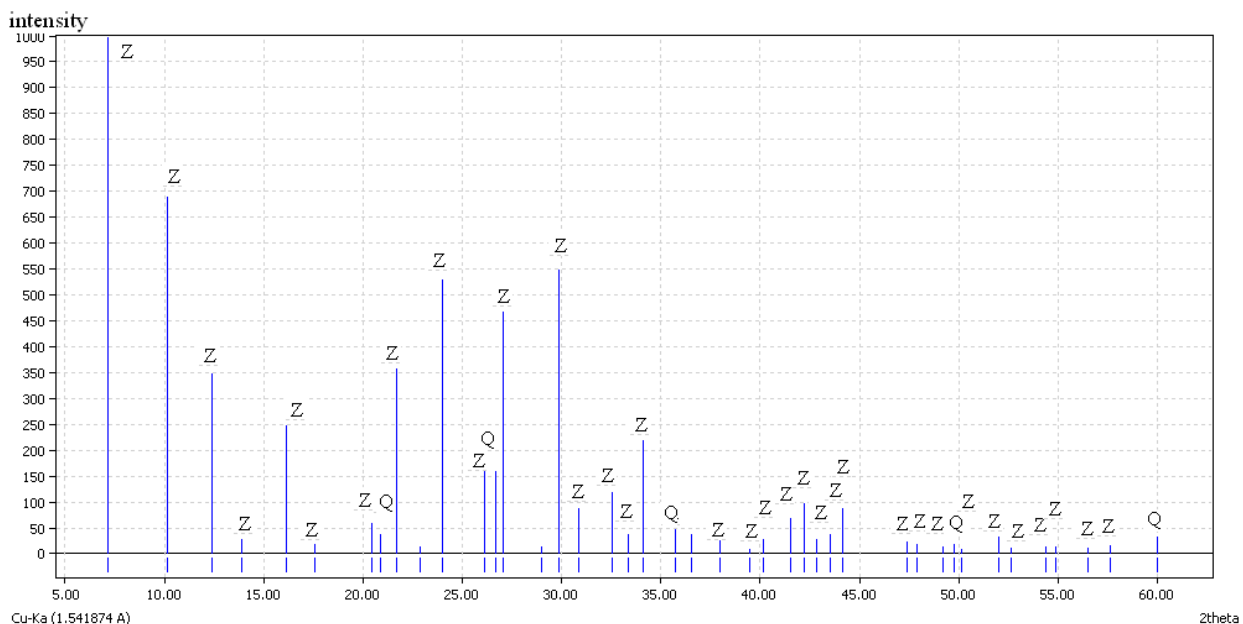


Рис. 1. Дифрактограма проби цеоліту NaA, синтезованого з каоліну, випаленого при 800 °С

Незважаючи на широкі можливості сучасних методів фізико-хімічного аналізу, практично немає прямих та доступних методів кількісної оцінки виходу цеоліту при синтезі. За результатами РФА можна допустити, що синтезований матеріал представлений новоутвореною цеолітною фазою та непрореагованим метакаоліном. Оскільки кожна з цих фаз має різну кристалічну будову і, відповідно, різну густину, то, знайшовши значення густини метакаолініту та двофазного син-

тезованого продукту, якщо відоме значення густини чистого NaA цеоліту, пропонуємо проводити розрахунок виходу цеоліту при синтезі, користуючись залежністю [5]:

$$i = \frac{r_1 - r_2}{r_1 - r_3},$$

де ρ_1 – густина метакаолініту, г/см³; ρ_2 – густина синтезованого цеоліту, г/см³; ρ_3 – густина чистого цеоліту NaA, г/см³.

Результати визначення істинної густини метакаолініту, отриманого випалом каоліну за різних температур, і синтезованих на його основі проб цеоліту наведено на рис. 2.

Як видно з характеру кривої (рис. 2), дегідратація каолініту супроводжується істотним зменшенням густини вихідного каолініту з 2,57 г/см³ до 2,44 г/см³ і з підвищенням температури з 600 °С до 800 °С практично не змінюється та починає зростати до 2,46 г/см³ з нагріванням до 900 °С. Крива 2 проб, які пройшли стадію синтезу, розташовується в нижчій області густини, оскільки в них міститься цеолітна фаза NaA з відомою та значно меншою густиною – 1,99 г/см³.

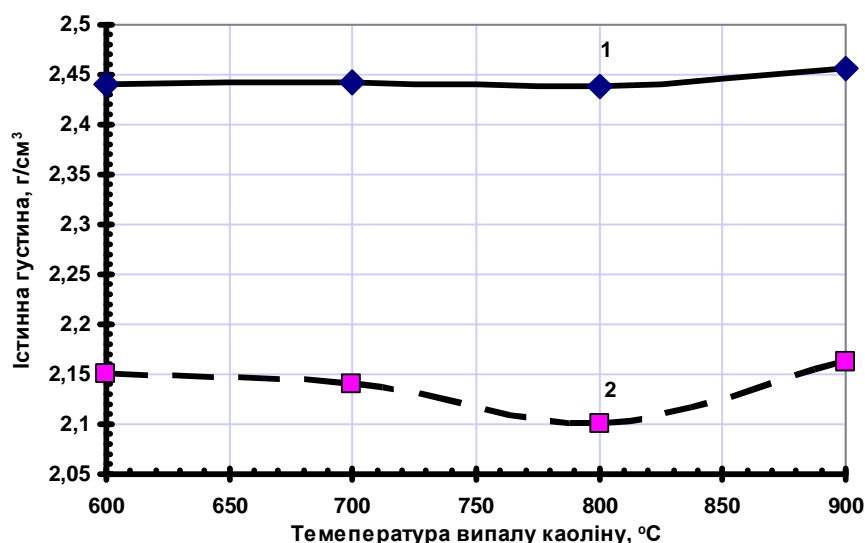


Рис. 2. Зміна істинної густини метакаолініту (1) та синтезованого продукту (2) залежно від температури випалу каоліну

За результатами визначення істинної густини розраховано вихід цеоліту, синтезованого з метакаолініту, отриманого за різних температур випалу (табл. 1).

Таблиця 1

Розрахункові значення виходу цеоліту NaA за істинною густиною

Температура випалу каоліну, °С	600	700	800	900
Вихід цеоліту, %	64	71	77	62

Аналіз даних табл. 1 показує вагомий вплив температури попередньої термоактивації каоліну на вихід цеолітової фази під час синтезу, причому збільшення температури випалу каоліну з 600 °С до 800 °С забезпечує зростання вмісту NaA цеоліту, а випал його при температурі 900 °С певною мірою гальмує цеолітоутворення. Такий характер фазоутворення, очевидно, пов'язаний із зростанням реакційної здатності дегідратованого каоліну до 800 °С та зменшенням активності метакаолініту на температурній межі його переходу в мулітову фазу.

При утворенні цеоліту в його структуру входить гідратований катіон натрію як неодмінний атрибут цеолітної структури, тому в інтерміцелярному середовищі після синтезу його вміст логічно повинен зменшуватися. Визначивши концентрацію NaOH в розчині, за результатами титрування проб фільтрату 0,1 н HCl можна встановити кількість зв'язаного луку при синтезі цеоліту і, як

наслідок, оцінити зміну виходу останнього. Особливістю титрування розчину після фільтрування є необхідність використання двох видів індикаторів – фенолфталеїну та метилоранжу, завдяки чому можна усунути похибку на результати нейтралізації як вільного в розчині NaOH, так і карбонізованої частини лугу. За вмістом незв'язаного Na₂O розраховували відносну кількість зв'язаного Na₂O щодо маси висушеного порошку після фільтрації (рис. 3).

Аналіз кривої зміни ступеня зв'язування Na₂O під час синтезу (рис. 3) показує аналогічний характер впливу температури випалу каоліну, як і для істинної густини та розрахованих значень виходу NaA цеоліту. Важливими є значно вищі значення відносного вмісту Na₂O в синтезованих порошках порівняно з теоретично можливою його кількістю в ідеальній комірці NaA цеоліту (16,9 мас. %). Така розбіжність, найімовірніше, є наслідком оклюзії алюмінату і силікату натрію всередині β-комірок, через малий розмір яких їх складно вилучити під час промивання водою. Вказані труднощі в ідентифікації цеолітових з використанням методики кислотно-основного титрування відзначає також Д. Брек [1].

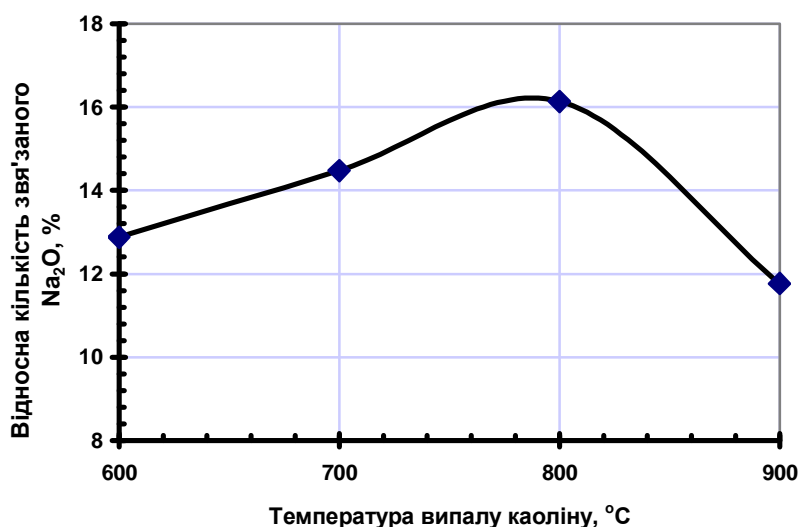


Рис. 3. Зміна кількості незв'язаного NaOH у процесі синтезу цеоліту залежно від температури обробки вихідного каоліну

Оскільки утворення цеоліту з метакаолініту умовно можна розглядати як приєднання кожним молекулою останнього одного моля Na₂O та 4,5 моля H₂O, то для кількісної оцінки виходу цеоліту при синтезі можна використати відносне збільшення маси вихідної наважки метакаолініту після завершення синтезу, промивання дистильованою водою до нейтральної реакції індикатора на OH-групи та обов'язкового висушування до постійної маси за температури 120 °C. Результати визначення збільшення маси, віднесеної до маси синтезованого порошку, та розрахований за цим показником вихід цеоліту наведені в табл. 2.

Таблиця 2

Оцінка виходу цеоліту під час синтезу за відносним збільшенням маси

Температура випалу каоліну, °C	600	700	800	900
Відносне збільшення маси, %	28,4	30,7	30,9	29,2
Вихід цеоліту, %	72,6	78,3	78,6	74,5

Кількість зв'язаного Na₂O при синтезі цеоліту з метакаоліну можна також оцінити за методикою визначення в.п.п., віднімаючи їх значення від встановленого приросту маси. Для цього з проби, щоб визначити збільшення приросту маси, беруть наважку, яку нагрівають в електропечі до 900 °C та після охолодження зважують до постійної маси. В результаті визначень встановлено, що найбільша величина в.п.п. характерна для проби цеоліту, отриманого з метакаолініту, ви-

паленого при 800 °С, а загальний характер кривої зміни в.п.п. (рис. 4) близький до розглянутих вище залежностей. Розраховані значення виходу цеоліту з використанням в.п.п. становлять залежно від температури випалу каоліну: 600 °С – 72 %, 700 °С – 76 %, 800 °С – 79 мас. %, 900 °С – 69 %.

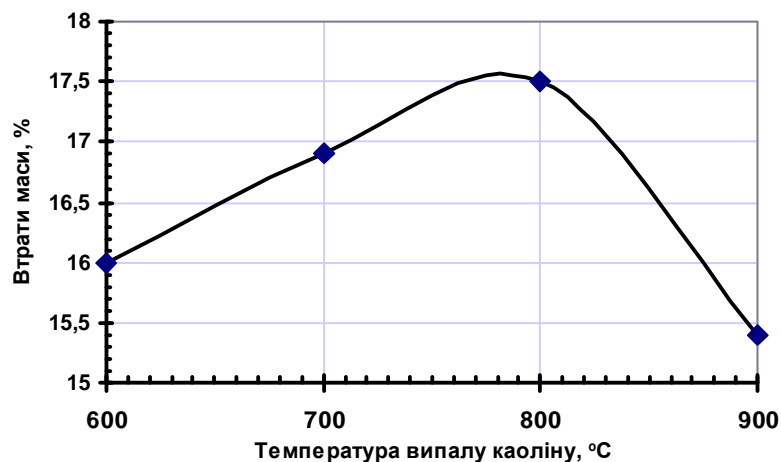


Рис. 4. Втрати маси під час прожарювання синтетичних зразків цеоліту залежно від температури обробки вихідного каоліну

Висновок

У роботі показано можливість отримання цеоліту NaA на основі доступного сировинного компонента – каоліну. Сукупністю фізико-хімічних методів аналізу встановлено кількісний вміст цільового продукту в синтезованих пробах. Досліджено вплив температури обробки вихідного матеріалу на ступінь цеолітоутворення в процесі синтезу.

1. Брек Д. В. Цеолитовые молекулярные сита [Текст] пер. з англ. – М. : Мир, 1976. – 768 с. 2. Патриляк, К. Адсорбционные свойства фожазитов, синтезированных *in situ* в каолиновых гранулах [Текст] / Патриляк К., Яковенко А., Патриляк Л., Выпирайленко В., Лебода Р., Скубишевска-Земба Я., Бартош П. Адсорбционные свойства фожазитов, синтезированных *in situ* в каолиновых гранулах // Катализ и нефтехимия. – 2000. – № 5–6. – С. 16–22. 3. Ultra high zeolite content FCC catalysts and method for making same from microspheres composed of a mixture of calcined kaolin clays [Текст]: пат. 5023220 USA. Dight L. B., Bogert D. C., Leskiewicz M. A.; заявник Engelhard Corporation. – № 07/538,606. Publ. 11.06.91. 4. Августинник, А.И. Керамика [Текст] / А. И. Августинник. – Л.: Стройиздат, 1975. – 592 с. 5. Федоров, Н. Ф. Лабораторный практикум по физической химии силикатов [Текст] / Н. Ф. Федоров, Т. А. Туник. – Л., 1987. – 183 с.