

# Technological Aspects of Zeolite Synthesis from Kaoline Raw Materials

Andrii Chverenchuk, Svitlana Kiriyanova,  
Ivan Solokha, Myron Pona,

Department of Chemical Technology  
of Silicate Materials, Lviv Polytechnic National University,  
12 S. Bandera Str., Lviv, UKRAINE  
E-mail: andriichverenchuk@gmail.com

The analysis of literature data on technical characteristics and application of various types of adsorbing materials has been carried out. The advantages of zeolites, compared to conventional adsorbents, are outlined. They include the simplicity of synthesis of sorption materials with predefined structure parameters and the possibility of their targeted modification. Various zeolites were characterized in comparison, which enabled narrowing the area of search for optimal zeolite materials, which could serve as a component of medical sorption applications. Synthetic zeolites of A, X and Y types turned out to be the ones. Taking into account the issue of supply with raw materials, it was shown that NaA zeolite can be obtained from enriched kaolin thermally treated beyond the completeness of dehydration process. The initial material metakaolin obtained by firing is characterized by enhanced reactivity; the mole ratio of the constituents of aluminosilicate fragment of metakaolin phase corresponds to type A zeolite, which is of high interest for further synthesis. X-ray phase analysis of the obtained zeolite sample revealed NaA zeolite to be the major crystalline phase containing insignificant quantities of hydro-sodalite derivative, P zeolite and  $\beta$ -quartz.

*Translated by Polyglot Translation Bureau  
<http://www.polyglot-lviv.com>*

# Технологічні аспекти синтезу цеолітів з каолінової сировини

Андрій Чверенчук, Світлана Кіріянова,  
Іван Солоха, Мирон Пона,

Кафедра хімічної технології силікатів,  
Національний університет “Львівська політехніка”,  
УКРАЇНА, м.Львів, вул. С. Бандери, 12,  
E-mail: andriichverenchuk@gmail.com

*Досліджено фазовий склад синтезованого цеоліту на  
основі збагаченого та дегідратованого каоліну*

**Ключові слова** – дегідратація, типи цеолітів, дифрактограми, сорбент.

## I. Вступ

В даний час у різних галузях техніки освоєно багато видів сорбційних матеріалів, серед яких пріоритетне застосування знаходять активовані вугілля і глини, неорганічні гелі (силікагель). Особливістю зазначених адсорбентів є те, що розміри пор в них змінюються в доволі широких межах і отримати матеріал з наперед заданою пористістю відомими технологічними прийомами практично неможливо. Це виключає можливості селективної сорбції окремих речовин. Особливої уваги заслуговують окрема група кристалічних алюмосилікатів – цеолітів, як природного так і штучного походження. Характерною відмінністю від інших груп адсорбентів є те, що вони завдяки наявності структурних пор в вузькому діапазоні розмірності в залежності від типу цеоліту здатні вбирати на мікрорівні виключно ті молекули адсорбату, які співрозмірні або менші від розмірів вхідних вікон в полієдричні порожнини структури. В зв'язку з цим цеолітам притаманна роль молекулярних сит в технології розділення, збагачення, осушення рідин та газів.

Цеоліти, як один з видів каркасних силікатних мінералів в загальному вигляді виражають емпіричною формулою  $M_{2/n}O \cdot Al_2O_3 \cdot xSiO_2 \cdot yH_2O$ , де катіоном виступають метали I-III груп, а також амонієві чи алкіламонієві катіони. Спектр ряду цеолітів можна розширити модифікуванням алюмосилікатного каркасу Ga-, Ge-, P-тетраедрами. Направлено витримуючи певні умови синтезу можна одержати окремі групи цеолітів із заданими структурними характеристиками з можливістю ефективного використання для поглинання, розділення, збагачення, осушки цілого ряду неорганічних та органічних речовин різної природи. Незважаючи на чисельні публікації питань синтезу та практичного використання цеолітів, обмеженими є відомості щодо їх використання в якості компонентів сорбційних ранозагоювальних пов'язок. Науковий і практичний інтерес при цьому представляють синтезовані цеоліти на базі доступної мінеральної сировини.

## II. Експериментальна частина

Для адсорбції органічних речовин та газів, що виділяються з ран на початкових стадіях загоювання, в якості адсорбенту бажано мати матеріал, який характеризується широким діапазоном загальної пористості і наявністю пор заданих розмірів на мікрорівні. Виходячи з цього, заслуговують уваги на окреме дослідження питання синтезу певних цеолітів в матриці неорганічного компонента капілярної пористості. Вибір типу цеоліту для сорбційних композицій необхідно проводити з врахуванням аналізу комплексу параметрів наведених, за даними Д. Брека [1], в таблиці.

### Порівняльна характеристика типів цеолітів

Тип цеоліту (група В.С.О.*)	Густина каркасу г/см <sup>3</sup>	Розмір вікон головних каналів, Å	Частка вільного об'єму см <sup>3</sup> / см <sup>3</sup>	Межа стійкості при нагріві, не вище °С
Анальцим (1, S4R)	1,85	2,6	0,18	700
Еріоніт (2, S6R)	1,51	4,3	0,35	750
А (3, D4R)	1,27	4,2	0,47	700
X, Y (4, D6R)	1,25-1,31	8,1	0,48-0,50	760
Нагроліт (5, T <sub>5</sub> O <sub>10</sub> )	1,76	2,6	0,23	565
Морденіт (6, T <sub>8</sub> O <sub>16</sub> )	1,70	3,9	0,28	800
Клиноптилоліт (7, T <sub>10</sub> O <sub>20</sub> )	1,71	3,5	0,34	750

\* Вторинна структурна одиниця, наприклад S4R – чотиричленне кільце.

Як видно з таблиці до найбільш відкритих структур належать цеоліти 3 і 4 груп, серед них слід відзначити X, Y та А типи синтетичних мінералів.

Синтез цеолітів в більшості випадків проводиться в гідротермальних умовах із вихідних сировинних компонентів, якими можна ввести алюмосилікатний мотив та катіон для стабілізації заряд каркасу. Як правило ними виступають NaOH, Al(OH)<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>AlO<sub>2</sub>, аморфний SiO<sub>2</sub> та ін. Враховуючи питання сировинного забезпечення при синтезі цеолітових фаз, був прийнятий до розгляду компонент, що за оксидним складом та мольним співвідношенням силікатної і алюмінатної складової близький до складу вказаних вище цеолітів – каолін сухого збагачення Глухівського родовища.

З метою підвищення реакційної здатності глинистого мінералу була проведена термообробка за температур 590 та 925 °С. При наведених температурах, як відомо, каолініт дегідратується і переходить в метастабільну, а значить і більш активну, фазу метакаоліну. Зазначимо, що мольне співвідношення Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:SiO<sub>2</sub> рівне 1:2, що відповідає емпіричній формулі цеоліту типу А Na<sub>2</sub>O·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub>·4,5H<sub>2</sub>O, дотримане в складі метакаолінових фази

Підготовлені зразки метакаоліну у виді порошку піддавали старінню на протязі 24 год при кімнатній температурі в розчині NaOH. При цьому забезпечувалося мольне співвідношення компонентів Na<sub>2</sub>O:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:SiO<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>O рівне 2-2,4:1:2:70-95. Після старіння гелю проводилася термообробка тривалістю 24 год за температури 93 °С. Отримані зразки відфільтровувалися, відмивалися від надлишкового розчину лугу до наближення значення рН промивної рідини рівного 7-8 та висушували в вакуумній сушарці.

## III. Результати дослідження та їх оцінка

Якість отриманого матеріалу оцінювали рентгенофазовим аналізом. Аналіз дифрактограм синтезованого матеріалу вказує на те, що основною кристалічною складовою є цеоліт типу NaA, який ідентифікується за характерними для нього дифракційними максимумами з d/n рівним 1,231; 0,870; 0,710; 0,550; 0,410; 0,371; 0,328; 0,298; 0,262 нм, типова формула даного цеоліту Na<sub>2</sub>O·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub>·4,5H<sub>2</sub>O з елементарною коміркою складу Na<sub>12</sub>[(AlO<sub>2</sub>)<sub>12</sub>(SiO<sub>2</sub>)<sub>12</sub>]·27H<sub>2</sub>O.

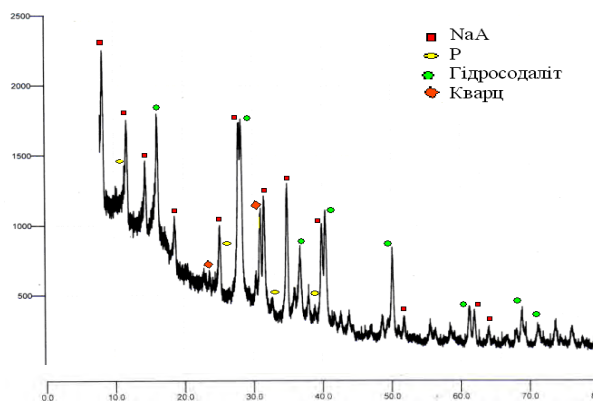


Рис. 1. Дифрактограма проби синтезованого цеоліту

На дифрактограмі фіксуються також максимуми 0,635; 0,366; 0,283; 0,258; 0,211; 0,176; 0,158 нм, які, на нашу думку, можна віднести до модифікації гідросодаліту Na<sub>6</sub>[(AlO<sub>2</sub>)<sub>6</sub>(SiO<sub>2</sub>)<sub>6</sub>]·4H<sub>2</sub>O. Необхідно відзначити присутність в синтезованій пробі цеоліту Р, який відноситься до першої структурної групи (d/n 0,710; 0,410; 0,317; 0,268 нм). Дифракційні максимуми при 0,334; 0,425 нм з впевненістю можна віднести до β-кварцу, як супутньої для каоліну природної домішки.

### Висновок

На основі збагаченого і дегідратованого каоліну показана можливість синтезу цеоліту типу NaA. Супутніми фазами є цеоліт Р, похідна гідросодаліту та β-кварцу.

### Література

- [1] Брек, Д. Цеолитовые молекулярные сита [Текст] пер. з англ. – М. : Мир, 1976. – 768 с.