

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ “ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА”

ЧВЕРЕНЧУК Андрій Іванович



УДК 661.183.1

ПОРИСТІ КЕРАМІЧНІ АДСОРБЕНТИ НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНОГО
ВИПАЛУ НА ОСНОВІ СИНТЕТИЧНИХ NaA І NaX ЦЕОЛІТІВ

05.17.11 – технологія тугоплавких неметалічних матеріалів

АВТОРЕФЕРАТ
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Львів – 2014

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана на кафедрі хімічної технології силікатів у Національному університеті “Львівська політехніка” Міністерства освіти і науки України.

Науковий керівник - доктор технічних наук, професор
Вахула Ярослав Іванович,
Національний університет “Львівська політехніка”,
завідувач кафедри хімічної технології силікатів.

Офіційні опоненти: доктор технічних наук, старший науковий
співробітник
Черняк Лев Павлович,
Національний технічний університет України
“Київський політехнічний інститут”,
професор кафедри хімічної технології
композиційних матеріалів

кандидат технічних наук,
Борщшин Ірина Дмитрівна,
Львівський державний університет безпеки
життєдіяльності,
доцент кафедри екологічної безпеки.

Захист відбудеться «20» жовтня 2014 року о 14⁰⁰ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 35.052.09 Національного університету “Львівська політехніка” за адресою: пл. Св. Юра, 9, м. Львів, ІХ навчальний корпус, ауд. 214.

З дисертацією можна ознайомитися у бібліотеці Національного університету “Львівська політехніка” за адресою: вул. Професорська, 1, м. Львів, 79013.

Автореферат розісланий “ ” вересня 2014 р.

Вчений секретар спеціалізованої
вченої ради Д 35.052.09
д. т. н., доцент



Я.Б. Якимечко

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Умовою ефективного проведення технологічних операцій розділення, збагачення та очищення рідких або газових середовищ є використання групи матеріалів, які за рахунок особливостей структури здатні до селективної сорбції молекул одного з компонентів суміші з метою подальшого хімічного перетворення або концентрування і вилучення з системи. Серед промислових зразків подібного спектра дії найбільш універсальне застосування в адсорбційній техніці знаходять мінерали цеолітової природи, зокрема синтетичні цеоліти структурних типів А (LTA) та X (FAU).

Зважаючи на високу вартість та зростаючі обсяги використання вказаних цеолітів, доцільним є пошук технологічних рішень, які забезпечать здешевлення технології їх синтезу. Поряд з тим, необхідно враховувати, що вони володіють обмеженою областю температурної стабільності, а також певною специфікою морфологічного характеру, зокрема тонкодисперсним станом, що в більшості випадків вимагає їх переведення в різні форми гранульованих матеріалів. Відтак вищенаведені особливості вимагають системного наукового та технічного підходу при вирішенні завдання отримання цеолітовмісних матеріалів з дотриманням ними всіх вимог за фізико-хімічними, адсорбційними, структурно-механічними та гранулометричними критеріями.

Одним із основних методів одержання гранульованих цеолітових матеріалів є виготовлення зразків різної форми з дисперсного порошку цеоліту та зв'язуючих компонентів, в результаті чого стає можливим одержання композиту, в якому цеолітова фаза зчеплена з частинками зв'язуючого та рівномірно розподілена в об'ємі зразка. При цьому ставляться особливі вимоги до даної групи матеріалів не тільки за показниками загальної адсорбційної здатності, але й міцності, пористості, хімічної стійкості та ін. У вирішенні даного питання практичний та науковий інтерес представляють керамічні адсорбенти, технологія виготовлення яких дозволяє направлено регулювати порові характеристики структури і досягнути необхідні фізико-технічні параметри випаленого матеріалу.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертація виконана в межах науково-дослідної роботи "Фізико-хімічні основи технології цеолітних адсорбентів на основі природних алюмосилікатів" за тематичним планом Міністерства освіти і науки України (2013-2014 рр. № 0112U007669) та відповідає науковому напрямку кафедри хімічної технології силікатів Національного університету "Львівська політехніка". У зазначеній роботі автор був виконавцем.

Мета роботи і задачі дослідження. Метою роботи є розроблення технологічних параметрів синтезу NaA та NaX цеолітів з вітчизняної каолінової сировини та отримання на їх основі за керамічною технологією формованих адсорбентів з заданими поровими характеристиками.

Для досягнення цієї мети необхідно вирішити наступні задачі:

- розробити технологічні параметри синтезу NaA і NaX цеолітів в системі $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ на основі термоактивованого каоліну;

- дослідити закономірності отримання гранульованих цеолітовмісних адсорбентів за керамічною технологією при використанні глинистого зв'язуючого;

- обґрунтувати та оптимізувати склади мас для забезпечення підвищеної міцності та одночасно формування високопористої структури композиту на основі синтетичного цеоліту та глинистого зв'язуючого при випалі не вище межі температуростійкості цеолітової фази;

- дослідити вплив складу мас на фізико-механічні та структурно-фізичні властивості цеолітовмісних композитів низькотемпературного випалу;

- розробити технологічні прийоми керування поровою структурою цеолітокерамічних композитів в діапазоні мікро-, мезо- та макропор;

- провести оцінку адсорбційної здатності цеолітокерамічних адсорбентів в технології очистки рідких середовищ та можливості використання для хроматографії складних газових сумішей.

Об'єкт дослідження: процес синтезу цеолітів з природної алюмосилікатної сировини і отримання на їх основі формованих адсорбентів.

Предмет дослідження: пористі керамічні адсорбенти низькотемпературного випалу на основі синтетичних NaA і NaX цеолітів.

Методи дослідження. Структуру та фазовий склад сировинних матеріалів та продуктів синтезу цеолітових фаз визначали за допомогою диференціально-термічного, рентгенофазового, електронно-мікроскопічного та ІЧ-спектроскопічного методів аналізу. Кількісний вихід цеолітової фази при синтезі оцінювали за результатами визначення істинної густини пікнометричним методом, втрат маси при прожарюванні (ВПП) та відносного приросту маси твердофазової складової реакційної системи, а також потенціометричного та полум'яно-фотометричного визначення кількості незв'язаних йонів Na^+ в маточному розчині. Фізико-хімічні та фізико-механічні показники гранульованих цеолітовмісних матеріалів визначали з використанням стандартних методик в технології кераміки. Сорбційні та структурно-фізичні властивості оцінювали за допомогою методів низькотемпературної адсорбції азоту (НТАА), спектрометрії та газової хроматографії. Оптимізація складів глинистого зв'язуючого, визначення кінетичних параметрів процесу цеолітоутворення та встановлення оптимальних умов хроматографування газової суміші "повітря – метан" проводили із застосуванням сучасного програмного забезпечення.

Наукова новизна отриманих результатів полягає в наступному:

- удосконалено та поглиблено наукові уявлення про синтез NaA і NaX цеолітів із вітчизняного каоліну високого ступеня впорядкованості структури;

- дістали подальший розвиток наукові-практичні основи кінетики цеолітоутворення в реакційній системі $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ на основі термоактивованого каоліну;

- вперше запропоновано використання принципів керамічної технології для одержання гранульованих і формованих пористих цеолітовмісних адсорбентів в умовах низькотемпературного випалу за рахунок глинистої зв'язки, поротворного і флюсууючого додатків;

- розкрито закономірності процесів структуроутворення при випалі системи “цеоліт – глина – флюс – клітковина”, які визначаються інтенсифікацією спікання за рахунок флюсуючого додатку та створенням високопористої структури композиту при вигорянні клітковини;

- запропоновано принципи регулювання порової структури цеолітокерамічних адсорбентів в діапазоні мікро-, мезо- та макропор введенням в склад композиту штучного гідроксиапатиту і зміною співвідношення інгредієнтів в складі сировинної маси системи «синтетичний цеоліт – гідроксиапатит – глина – флюс – клітковина».

Практичне значення одержаних результатів. У результаті проведення комплексу аналітичних та експериментальних досліджень розроблені цеолітовмісні адсорбенти, пористістю яких можна керувати шляхом зміни шихтового складу маси системи “синтетичний цеоліт – гідроксиапатит – глина – флюс – вигоряючий додаток”, що відкриває можливості найбільш ефективного їх використання для адсорбції широкого спектру речовин різної хімічної природи. Застосування керамічної технології дозволяє одержувати цеолітовмісні адсорбенти заданої форми і розмірів, які характеризуються достатньою міцністю та високою проникністю адсорбтиву в об’ємі матеріалу.

Гранульовані цеолітокерамічні адсорбенти, отримані в заводських умовах на ПрАТ “Вістовицька кераміка” та НВ ТЗОВ “Кокер”, пройшли промислові випробування та прийняті до впровадження в технологію очистки стічних вод від технологічного мастила на ТЗОВ “ПАНСЕМАЛ”, а також підтверджена ефективність їх використання в процесах очищення водного середовища від йонів амонію та білкових сполук і як стаціонарної фази для хроматографії газів.

Теоретичні та методологічні розроблення, наведені в дисертації, використано в курсі лекцій “Хімічна технологія тонкокерамічних виробів та технічної кераміки” при підготовці студентів за спеціальністю 7(8).05130104 “Хімічна технологія тугоплавких неметалевих і силікатних матеріалів” у Національному університеті «Львівська політехніка», а також в курсі лекцій “Проблемні питання сучасної біохімії” за спеціальністю 8.04010205 “Біохімія” і лекцій з “Молекулярної біології” та “Хімія білка” базового напрямку підготовки бакалаврів 6.040102 “Біологія” у Львівському національному університеті ім. Івана Франка.

Особистий внесок здобувача полягає у безпосередній участі у формулюванні задачі, самостійному виконанні експериментальних досліджень, обробці та аналізі експериментального матеріалу та у формуванні основних положень та висновків роботи.

Апробація результатів роботи. Основні положення та результати дисертації доповідались на національних та міжнародних науково-технічних конференціях: “Сучасні технології тугоплавких, неметалічних та силікатних матеріалів” (Харків, 2011); «Фізико-хімічні проблеми в технології тугоплавких неметалічних та силікатних матеріалів» (Дніпропетровськ, 2011, 2013); “Композиційні матеріали” (Київ, 2012); “Хімія та сучасні технології” (Дніпропетровськ, 2011); “Технология и применение огнеупоров и технической керамики в промышленности” (Харьков,

2013); “Хімія та хімічні технології 2011” (Львів, 2011); “Geodesy, Architecture and Constructions” (Lviv, 2013)

Публікації. За темою дисертації опубліковано 15 наукових праць, з них 5 статей у фахових науково-технічних виданнях, стаття у періодичному виданні України, яке включено до міжнародних наукометричних баз даних, 8 публікацій у матеріалах вітчизняних та міжнародних конференцій, патент України на винахід.

Структура та обсяг роботи. Основна частина дисертації викладена на 161 сторінках друкованого тексту і складається із вступу, п’яти розділів та загальних висновків. Повний обсяг дисертації становить 208 сторінок, включає 34 таблиці на 33 сторінках, 48 рисунків на 46 сторінках, список використаних джерел із 210 найменувань на 23 сторінках та 8 додатків на 19 сторінках.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ ДИСЕРТАЦІЇ

У **вступі** обґрунтовано актуальність дисертаційної роботи, сформульовано мету і задачі досліджень, зазначено найбільш важливі положення, що отримані автором і мають наукову новизну та практичну цінність.

Перший розділ присвячено критичному аналізу вітчизняних та зарубіжних літературних джерел з проблематики отримання і використання адсорбентів різної фізико-хімічної природи та визначено переваги цеолітовмісних матеріалів. Враховуючи особливості мінералогічного складу і структури природних цеолітів, обґрунтовано вибір як адсорбентів синтетичних цеолітів структурних типів А ($\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2\cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$) та X ($\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2,5\text{SiO}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$), які в серії алюмосилікатних цеолітів характеризуються високими значеннями структурної пористості та максимальною сорбційною ємністю, а також великими розмірами вхідних вікон в структурні пори, (відповідно 0,42-0,44 та 0,74-0,81 нм), що підкреслює їх пріоритетність для адсорбції широкого спектру органічних та неорганічних молекул. Проведено детальний аналіз процесів синтезу цеолітів з різних видів алюмосилікатної сировини та теоретично обґрунтовано доцільність використання природних алюмосилікатів, зокрема каолінових глин. Встановлено можливість синтезу цеолітів в об’ємі попередньо заформованих та термоактивованих глиняних гранул.

З врахуванням тонкодисперсного стану синтетичних цеолітів та необхідності їх гранулювання для можливості широкого промислового використання, розглянуто принципи формування гранул на основі дисперсного порошку цеоліту з вибором відповідних зв’язуючих компонентів. Аналізуючи ряд відомих технологічних зв’язуючих, запропоновано використання високопластичних глинистих матеріалів, що дає підстави для можливості формування та застосування керамічної технології для одержання цеолітовмісних адсорбентів.

У **другому розділі** наведено обґрунтування вибору вихідних матеріалів для синтезу цеолітів та виготовлення на їх основі гранульованих адсорбентів, описано структурно-фізичні, фізико-механічні, фізико-хімічні та адсорбційні методи дослідження властивостей сировини, напівфабрикатів та кінцевих продуктів.

Як основний компонент для синтезу цеолітів використано каолін сухого збагачення ПрАТ “Глуховецький гірничо-збагачувальний каоліновий комбінат” марки П-2. Оптимальні умови термоактивації каоліну та параметри синтезу цеолітів встановлювали за результатами визначення істинної густини (ГОСТ 19609.18-89), відносного приросту маси та ВПП твердофазової складової продуктів синтезу, а також потенціометричного (іономір рН-150МИ, Na ICE «ЕЛИС 112Na») та полум’яно-фотометричного (ПАЖ-2) визначення залишкової кількості NaOH в маточному розчині. Електронно-мікроскопічні дослідження проводили за допомогою мікроскопів EVO-40XPS (Oxford Instruments) та JCM-5000 (Nikon Corporation). Диференціально-термічний, рентгенофазовий та ІЧ-спектроскопічний аналіз здійснювали з використанням відповідно дериватографа Q-1500 D, дифрактометра ДРОН-3 та спектрометра Specord M80. Структурні властивості гранульованих цеолітовмісних адсорбентів (водопоглинання, середня та насипна густини, пористість) визначали за стандартними методиками ДСТУ Б.В. 2.7-42-97, а міцнісні - згідно ГОСТ 8462-85. Детальну оцінку порової структури цеолітовмісних матеріалів в області пустот з розмірами 1-200 нм здійснювали на аналізаторі сорбції газів Quantachrome NOVA 2200e при низькотемпературній адсорбції азоту з використанням спеціального програмного забезпечення NovaWin 2.1. Адсорбційну здатність цеолітокерамічних адсорбентів по відношенню до амонію, технологічного мастила та білкових сполук визначали з допомогою оптичних спектрометрів згідно стандартних методик.

У **третьому розділі** досліджено основні закономірності синтезу цеолітів типів А і Х в реакційних системах на основі продуктів дегідратації каоліну Глухівецького родовища, зокрема встановлено вплив режимів термоактивації вихідного каоліну на кристалізацію цеолітів.

Оптимальною умовою синтезу цеолітів є забезпечення лужного середовища, яке для NaA цеоліту відповідає мольному відношенню $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3=2,4$ при $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=2$ і $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3=70$; а для NaX цеоліту – $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3=3,1$ при $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=4$ і $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3=160$. При цьому необхідним є забезпечення стадії передсинтезаційного витримування відповідних реакційних систем “метакаолін-луг-вода” та “метакаолін-аморфний кремнезем-луг-вода” впродовж 24 год при нормальних умовах з подальшою гідротермальною кристалізацією цеолітової фази за температури 93,5 °C для NaA і 98,5 °C для NaX цеолітів.

За даними рентгенофазового аналізу реакційна суміш після стадії передсинтезаційного витримування характеризується рентгеноаморфністю, що вказує на відсутність новоутворених кристалічних фаз. Проте за термографічними та ІЧ-спектроскопічними дослідженнями проб після витримування та відмивання до нейтрального рівня рН промивних вод спостерігається часткове розпорядкування структури метакаолініту під дією луку з приєднанням молекул води, що відображається на кривій ТГ втратою 3 % маси до 680 °C (рис. 1, а) та наявністю на ІЧ-спектрах характерних смуг поглинання з максимумами при 1644 cm^{-1} і 3392 cm^{-1} (рис. 1, б).

Утворення цеолітів є результатом зв’язування алюмосилікатної складової, луку та води. Тому для якісної та кількісної оцінки виходу цеоліту при синтезі в

поєднанні з результатами рентгенографії та електронної мікроскопії використано гравіметричні методи визначення відносного приросту маси, втрат маси при прожарюванні та зміни істинної густини продукту синтезу, а також визначення кількості зв'язаного Na_2O . Розраховані за експериментальними даними значення вмісту цеолітової фази в продуктах синтезу (табл. 1) свідчать, що підвищений сту-

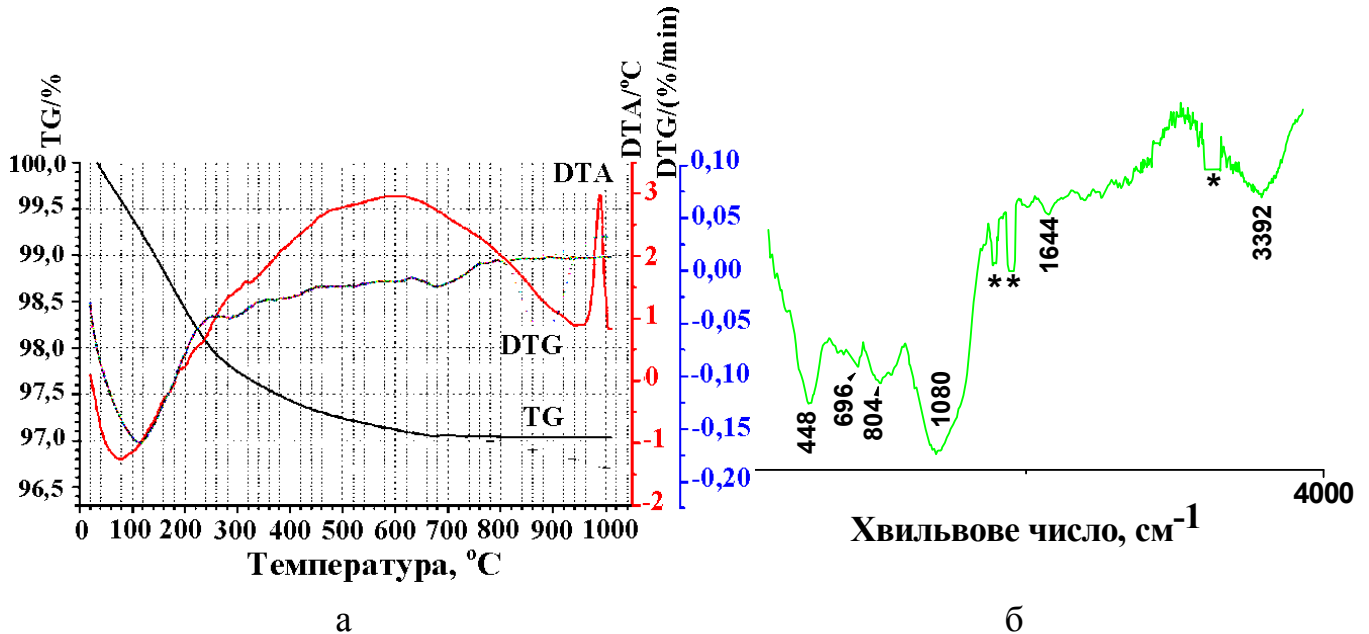


Рис. 1. Термограма (а) та ІЧ-спектр (б) метакаоліну ($T_{\text{вип.}}=800\text{ }^{\circ}\text{C}$) після стадії передсинтезаційної витримки реакційної суміші складу $2,4\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - 2\text{SiO}_2 - 70\text{H}_2\text{O}$ ($\tau = 24$ год.)

піль взаємодії алюмосилікату з лугом забезпечується при використанні метакаоліну (МТК), отриманого випалом каоліну при $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ тривалістю не менше 5 год. Вказані умови термоактивації каоліну є оптимальними і для синтезу NaX цеоліту.

Таблиця 1

Вплив температури випалу глухівецького каоліну на кількісний вміст в продуктах гідротермального синтезу NaA цеоліту

Вміст цеоліту, мас. %, при випалі каоліну за температури, $^{\circ}\text{C}$															
600				700				800				900			
66 ¹	68 ²	66 ³	70 ⁴	73 ¹	68 ²	70 ³	74 ⁴	77 ¹	79 ²	78 ³	77 ⁴	73 ¹	72 ²	74 ³	74 ⁴

Методика оцінки кількісного вмісту цеоліту:

1- відносний приріст маси $\Delta t/t$, %; 2 – втрати маси при прожарюванні, $\Delta t/t$, %; 3 – зміна істинної густини, g/cm^3 ; 4 – кількість зв'язаного луку, моль/моль МТК

За результатами РФА продуктів синтезу (рис. 2, б) в реакційної суміші виявлено утворення фази NaA цеоліту ($d/n= 1,229; 0,871; 0,711; 0,551$ нм та ін.). Мікроструктура синтезованого матеріалу (рис. 2, а) в основній масі представлена зернами кубічної форми розміром 5-6 мкм, а також незначною кількістю аморфізованих частинок нечіткої форми розміром менше 1 мкм, які належать до непрореагованих зерен метакаоліну.

Утворення NaA цеоліту підтверджується ІЧ-спектром продукту синтезу за появою смуг поглинання при 370, 464, 552, см^{-1} , які відповідають коливанням вторинних структурних елементів, а саме груп, що формують вхідні вікна та здвоєні кільця D4R структурного каркасу цеоліту. Трансформація метакоолініту в цеоліт супроводжується зникненням на ІЧ-спектрі смуги поглинання Si–O–Si зв'язку при 1080 см^{-1} та появою смуги Si–O–Al зв'язків при 975-1000 см^{-1} .

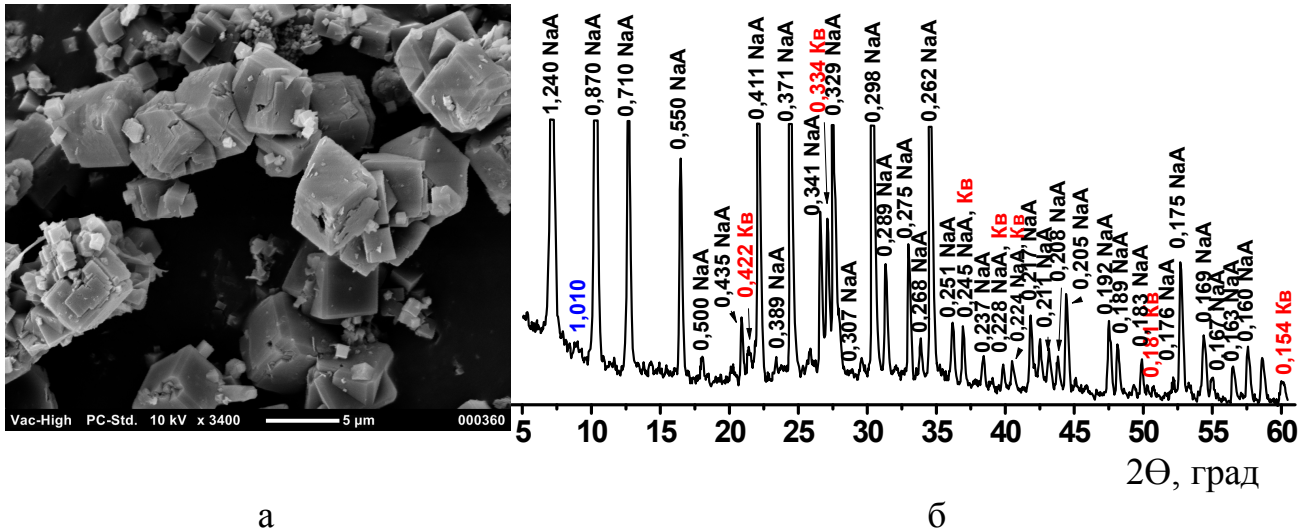


Рис. 2. Морфологія частинок (а) та дифрактограма (б) продукту синтезу NaA цеоліту

При отриманні NaX цеоліту продукти синтезу представлені кристалами октаедричної форми розміром 3-7 мкм та, порівняно з NaA цеолітом, значно більшою кількістю аморфної фази, розмір частинок якої не перевищує 3 мкм (рис. 3, а). Дифрактограма продукту синтезу (рис. 3, б) в реакційній системі “метакоолін – аморфний SiO_2 – луг – вода”, характеризується наявністю ліній, які відповідають NaX цеоліту ($d/n= 1,450$; 0,880; 0,750; 0,570 нм та ін.) при відсутності інших новоутворених кристалічних фаз.

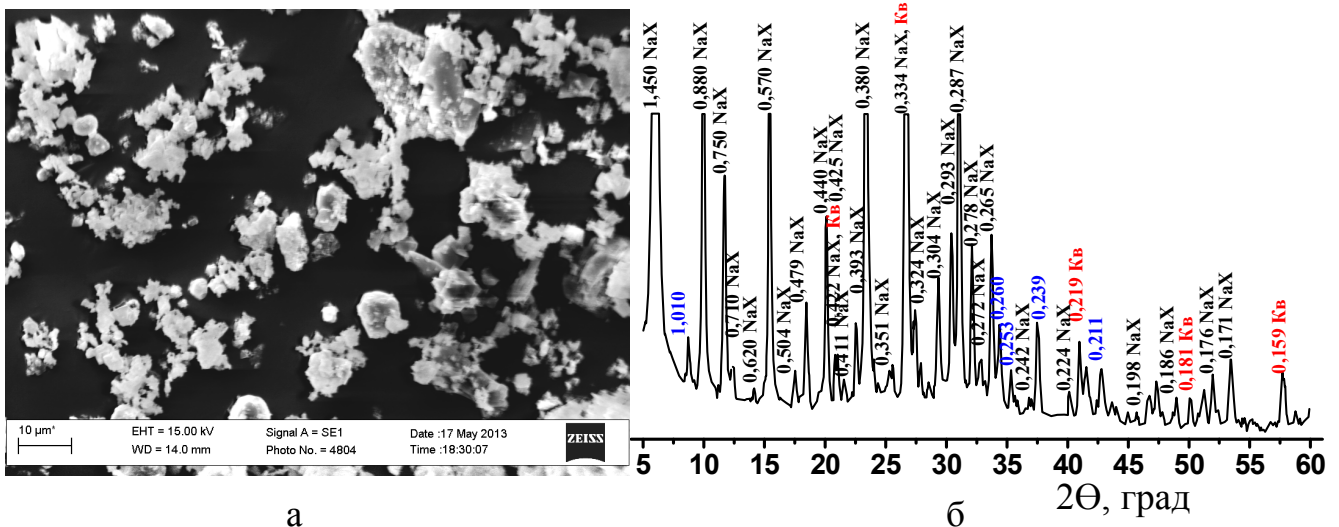


Рис. 3. Морфологія частинок (а) та дифрактограма (б) продукту синтезу NaX цеоліту

Дослідження впливу тривалості кристалізації на процеси цеолітоутворення показали, що найбільш інтенсивна взаємодія між метакаоліном та лугом проходить в перші 4 години синтезу, після чого реакція сповільнюється (рис. 4, а). Встановлено, що при синтезі NaA цеоліту процес цеолітоутворення практично завершується за 24 год з досягненням вмісту цеолітової фази в продуктах синтезу близько 80 %, в той час як для NaX цеоліту реакція протікає до 48 год, а вихід цеолітової фази є значно меншим і становить 53 %. Перевищення тривалості синтезу NaA цеоліту понад 24 год є недоцільним, оскільки виникає небезпека перекристалізації NaA цеоліту в гідросодаліт, який характеризується погіршеними сорбційними властивостями. Для синтезу NaX цеоліту оптимальним є ведення реакції впродовж не більше 40-48 год для запобігання утворенню філіпситу, температуростійкість якого не перевищує 530 °С.

Математичним обробленням залежностей кінетики кристалізації цеолітових фаз (рис. 4, а) визначено коефіцієнти рівняння Колмогорова для моделювання процесів цеолітоутворення в реакційних системах на основі метакаоліну:

$$Z = 1 - e^{-0,2622 \cdot t^{0,2369}} \quad \text{- NaA цеоліт;}$$

$$Z = 1 - e^{-0,4657 \cdot t^{0,4118}} \quad \text{- NaX цеоліт,}$$

де Z – кількісний вміст цеолітової фази в продукті синтезу, мас. %;
 t – тривалість кристалізації, год.

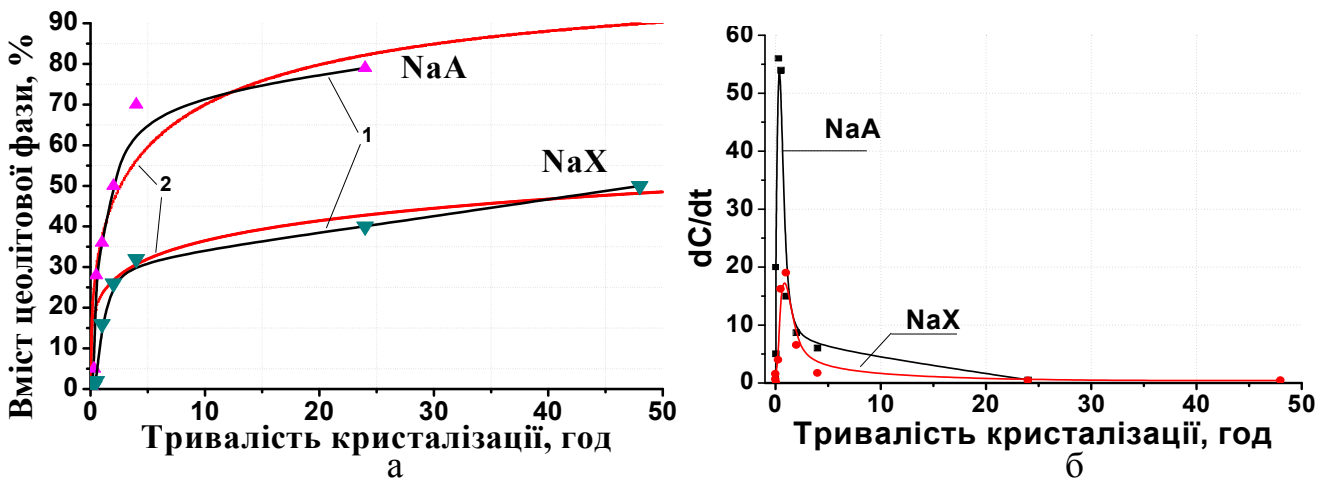


Рис. 4. Вплив тривалості кристалізації на вміст NaA і NaX цеолітів в продуктах синтезу (а) і швидкість реакції цеолітоутворення (б)

1 – за експериментальними даними;

2 – математичним моделюванням процесу

Аналізом побудованих кривих швидкостей утворення цеолітових фаз при синтезі (рис. 4, б) встановлено, що найбільш інтенсивно кристалізація відбувається в першу годину синтезу NaA та NaX цеоліту. Індукційний період реакції, який є характерним для синтезу цеолітів з гідрогелів, при веденні процесу синтезу з метакаоліну є відсутній, що дозволяє допустити початок реакції цеолітоутворення на стадії передсинтезаційного витримування на рівні розпорядкування його структури і початку зародкоутворення.

Четвертий розділ присвячено розробленню технології отримання гранульованих цеолітовмісних адсорбентів як *in situ* кристалізацією в об'ємі заформованих і випалених каолінових гранул, так і за керамічною технологією зв'язування глиною синтезованих тонкодисперсних NaA і NaX цеолітів, оптимізації складів мас, дослідженню пористості та структурно-фізичних властивостей випаленого матеріалу.

Дослідженнями особливостей цеолітоутворення в об'ємі попередньо заформованих зразків встановлено, що, як і для синтезу з дисперсного метакаоліну, оптимальною є термоактивація каолінових гранул при температурі не нижче 800 °С. При цьому вміст утвореної цеолітової фази є значно меншим порівняно зі зразками порошкового синтезу і для NaA цеоліту не перевищує 45 %, а для NaX цеоліту – 30 %.

За даними електронної мікроскопії структура гранул (рис. 5) характеризується наявністю значної кількості аморфізованої метакаолінової матриці та окремих ділянок новоутвореної цеолітової фази розміром кристалів 1-2 мкм, які переважно знаходяться на поверхні пор. При відсутності вільного об'єму в зразку метакаоліну ускладнюється доступ луку до реакційної поверхні та ріст кристалів цеоліту, що підтверджується також зниженням інтенсивності дифракційних максимумів цеолітових мінералів на дифрактограмах зразків *in situ* кристалізації, порівняно зі зразками порошкового синтезу.

Для інтенсифікації синтезу цеолітових мінералів *in situ* кристалізацією проведена поризація гранул до початку синтезу введенням до складу каоліну вигоряючого додатку у вигляді клітковини твердих злаків. Поризація каолінових гранул при випалі введенням навіть 20-30 % клітковини забезпечує збільшення вмісту цеоліту після синтезу не більше, ніж на 10 %.

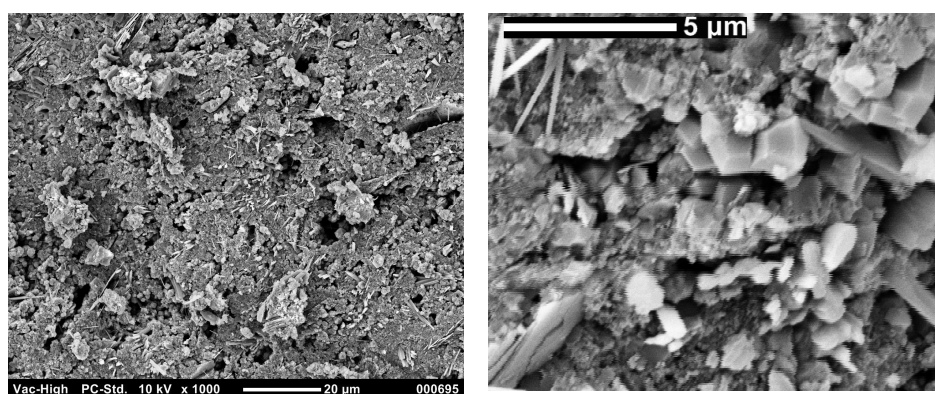


Рис. 5. Мікроструктура гранул *in situ* кристалізації NaA цеоліту з випаленого каоліну ($T = 800\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau_{\text{випр.}} = 5\text{ год.}$)

Особливістю матеріалів, отриманих за *in situ* кристалізацією, є їх схильність до саморуйнування при контакті з водою, незважаючи на високі показники міцності в сухому стані ($R_{3r} = 5,6\text{-}11,5\text{ МПа}$), що значною мірою обмежує технологічну прийнятність використання такої технології для одержання гранульованих цеолітовмісних адсорбентів.

Враховуючи зазначені особливості отримання формованих цеолітовмісних матеріалів за *in situ* кристалізацією, запропоновано технологію гранулювання тонкодисперсних синтетичних цеолітів з використанням глинистого зв'язуючого на основі глини Часів-Ярського родовища. Основними критеріями при виборі зв'язуючого слугували формувальні властивості маси та здатність спікатися за температур, які не перевищують межі температуростійкості NaA та NaX цеолітів. При цьому структура випаленого цеолітокерамічного композиту повинна бути пористою для забезпечення високої проникності адсорбтиву в об'ємі адсорбенту. Для досягнення належної поризації і покращення спікання в умовах низькотемпературного випалу (не вище 700 °С) системи “цеоліт – зв'язуче” запропоновано використання глинистого зв'язного, що містить вигоряючий додаток у вигляді клітковини твердих злаків та інтенсифікатор спікання – лугоборосилікатний флюс з $T_f=675$ °С.

Аналіз процесу спікання часів-ярської глини з додатком клітковини показує (рис. 6), що підвищення вмісту вигоряючого додатку до 30 % сприяє утворенню високопористої структури випаленого матеріалу, досягаючи збільшення майже в 3,5 рази величини водопоглинання. При цьому механічна міцність знижується більше, ніж в 2 рази.

Введення до глини флюсуєючого додатку (рис. 7) забезпечує при випалі інтенсифікацію її спікання пропорційно максимальній температурі випалу та вмісту топника, причому значно вагомішим є його вплив на показники міцності випаленого матеріалу. При вибраній температурі випалу 700 °С, з врахуванням необхідності збереження пористої структури випаленого зв'язуючого, прийнято вміст лугоборосилікатного флюсу в кількості 6 мас. %, завдяки якому водопоглинання зменшується з 19,4 до 17,0 %, а міцність зростає на 26,6 %, порівняно зі зразками без додатку топника.

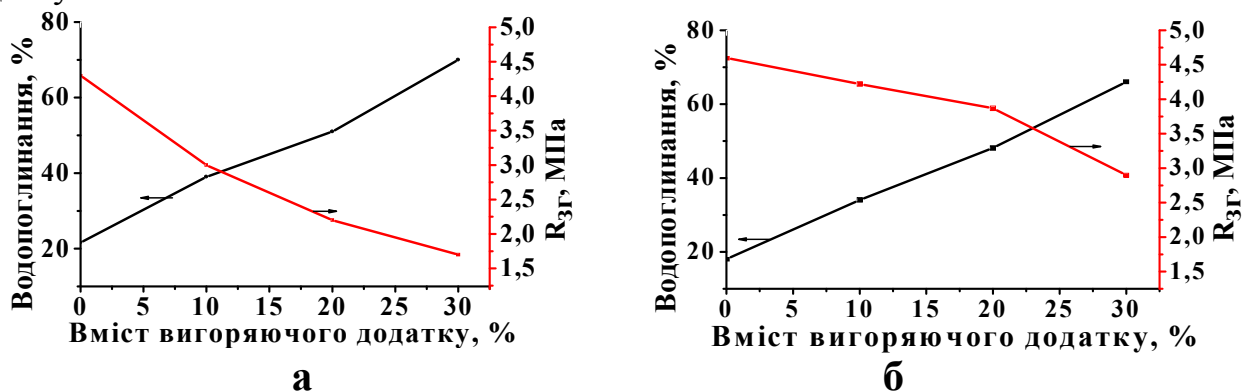


Рис. 6. Вплив вигоряючого додатку на водопоглинання та міцність випаленої глинистого зв'язуючого ($T_{\text{вип}}=700$ °С, $\tau_{\text{випр}}=2$ год.): а - без флюсу; б – з 6 %-вмістом флюсу

Аналіз результатів визначення сумісного впливу флюсуєючого та пороутворюючого додатків на водопоглинання та міцність випаленого глинистого зв'язуючого (рис. 6, б) і їх оброблення методом симплекс-решітчастого планування експерименту дозволили вибрати оптимальний склад зв'язуючого (індекс Зв-6) з вмістом, мас. %: 75,2 - глини часів-ярської, 4,8 - флюсу, 20 - клітковини, яке

забезпечує високопористу структуру (водопоглинання близько 50 %) і високу міцність (3,9 МПа) зразків.

Для отримання керамічного цеолітовмісного адсорбенту в виді композиту системи “цеоліт – зв’язуюче” запропонована шлікерна технологія приготування мас (табл. 2) на основі продуктів синтезу NaA і NaX цеолітів (надалі в тексті цеоліт) та випал за температури не вище межі температуростійкості цеолітової фази.

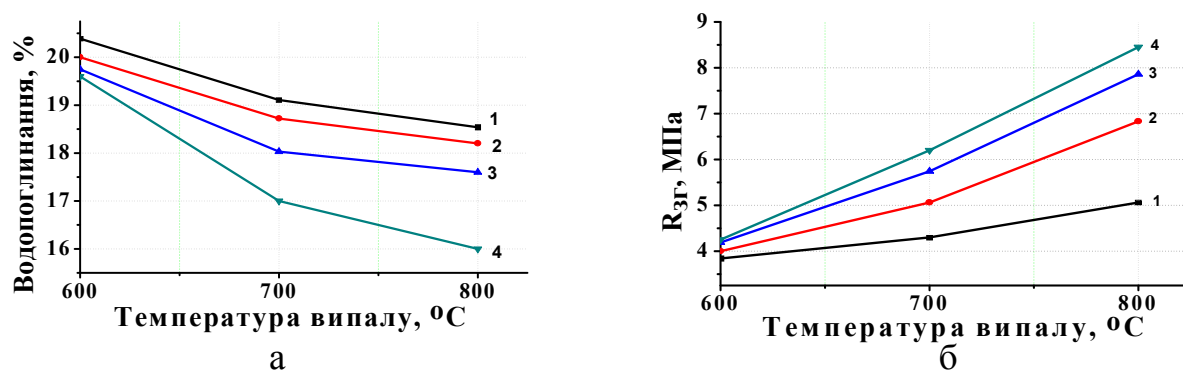


Рис. 7. Вплив температури випалу та вмісту флюсу (1- 0 %; 2 – 3 %; 3 – 6 %; 4 – 9 %) на водопоглинання (а) та міцність (б) випаленого зв’язуючого системи “глина-флюс”

За результатами впливу цеоліту та його вмісту на водопоглинання та міцність випалених цеолітокерамічних композитів (рис. 8) весь діапазон складів суміші можна поділити на три умовні ділянки, які відображають характерні зміни в структурі матеріалу при випалі: перша – вміст цеоліту 0-20 %, друга – 20-50 %, третя – 50-90 %. При цьому характер кривих є ідентичним для композитів на основі обох типів цеолітів, проте для зразків на основі NaX цеоліту значення як водопоглинання так і відкритої пористості є більшим, ніж для NaA цеоліту.

Таблиця 2

Склади мас і властивості цеолітокерамічних зразків

№ з/п	Шифр маси	Вміст компонентів, мас. %				ρ_c , г/см ³	P _{відкр.} , %
		глина	флюс	клітковина	цеоліт		
1	20Ц/80ЗВ-6	60,2	3,8	16,0	20,0	1,20*/1,23	44,5/47,9
2	30Ц/70ЗВ-6	52,6	3,4	14,0	30,0	1,29/1,30	49,0/51,1
3	50Ц/50ЗВ-6	37,6	2,4	10,0	50,0	1,27/1,26	49,2/51,3
4	60Ц/40ЗВ-6	30,1	1,9	8,0	60,0	1,15/1,12	48,9/50,4
5	80Ц/20ЗВ-6	15,0	1,0	4,0	80,0	0,95/0,90	53,5/58,1
6	90Ц/10ЗВ-6	7,5	0,5	2,0	90,0	0,89/0,83	65,6/65,9

* - в чисельнику значення композиту на основі NaA цеоліту, в знаменнику - NaX

Поступове збільшення в масах вмісту цеолітового компонента до 20 % супроводжується зменшенням на 8-10 % значення водопоглинання при одночасному зростанні показника міцності від 2,4-2,7 до 5,5-5,7 МПа. Такий характер кривої водопоглинання в цій області пов’язаний із зменшенням частки вигоряючого додатку як основного фактора створення при випалі макропористої структури композиту. Менша деструктивна дія продуктів вигоряння та армуючий вплив зерен

цеоліту в об'ємі випаленої глинистої матриці в кінцевому результаті обумовлює наростання міцності кераміки.

Друга ділянка відрізняється подальшим наростанням міцності до 7,3 МПа при 50 % вмісті цеоліту без суттєвої зміни водопоглинання. При співвідношенні цеоліт : зв'язуюче в межах від 1 : 4 до 1 : 1 в структурі композиту кількість глинистої зв'язуючої складової співрозмірна з загальною поверхнею цеолітових зерен, а зменшення вмісту вигоряючої складової компенсується суттєвим внеском частки структурних пор цеолітової фази в загальну пористість.

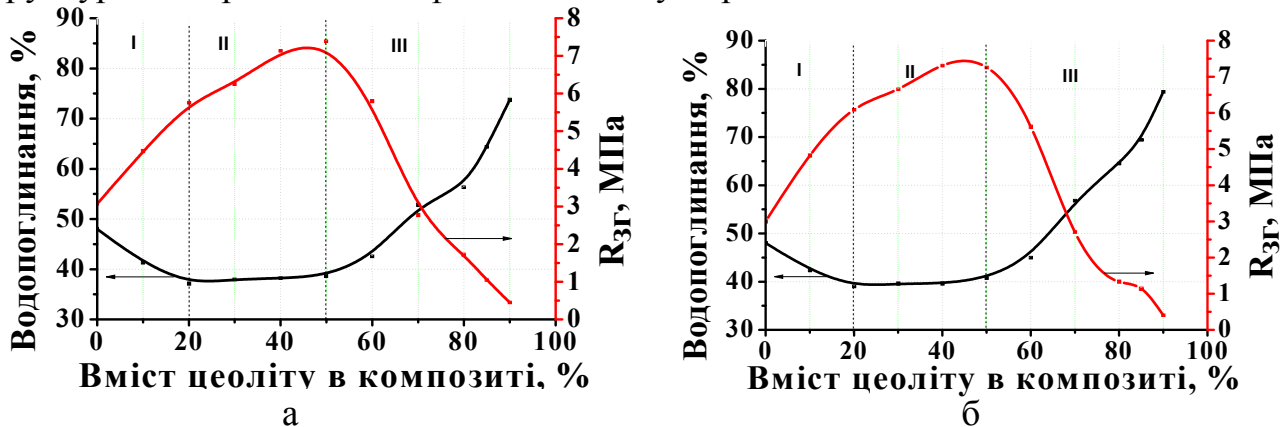


Рис. 8. Вплив вмісту цеоліту на водопоглинання та міцність композитів на основі: а – NaA цеоліту; б – NaX цеоліту

Збільшення вмісту цеоліту в складі маси понад 50 % (ділянка 3) призводить до зростання водопоглинання з одночасним зменшенням міцності, причому величина останньої не повинна бути нижчою за мінімальну допустиму межу (1 МПа). Зниження міцності цеолітокерамічного композиту, особливо при вмісті цеолітової складової вище 80 %, є результатом, того, що через низький вміст зв'язуючого при випалі формується структура матеріалу з “оголених” цеолітових зерен, які лише частково асоційовані з частинками глинистого компоненту. Враховуючи доцільність отримання високопористої структури адсорбенту з максимально можливим вмістом цеолітової складової при дотриманні необхідної міцності, оптимальною вибрано масу 80Ц/20Зв-6, що містить 80 % цеолітового компоненту і 20 % глинистого зв'язуючого, модифікованого пороутворюючим і флюсуєчим додатками. Випалені за 700 °С зразки з мас оптимального складу характеризуються водопоглинанням 58 і 53 % з показниками міцності 1,39 і 1,30 МПа для NaA та NaX цеолітів відповідно.

Результати електронно-мікроскопічних досліджень поверхні випалених композитів оптимального складу (рис. 9) вказують на подібність характеру структури кераміки на основі NaA та NaX цеоліту. Характерним для структури композитів є наявність системи каналних наскрізних пор, які забезпечуються газовиділенням при випалі продуктів термоокисної деструкції вигоряючого додатку в об'ємі глинистого зв'язуючого, а також наявністю пор на межі контакту зерен цеоліту між собою. На мікрофотографіях прослідковуються індивідуальні кристали цеолітової фази та окремі агрегати, які з'єднані між собою фрагментами поризованого глинистого зв'язуючого. Структура зразків характеризується присутністю достатньо великої кількості пор розміром до 5-8 мкм. Слід відзначити

утворення для композиту на основі NaA цеоліту корпускулярної пористої структури, в той час як у випадку NaX цеоліту вона наближається до змішаного корпускулярно-губчастого типу, що пов'язане з різною формою кристалів вихідних цеолітів і значно більшою кількістю залишкової аморфної фази в складі останнього.

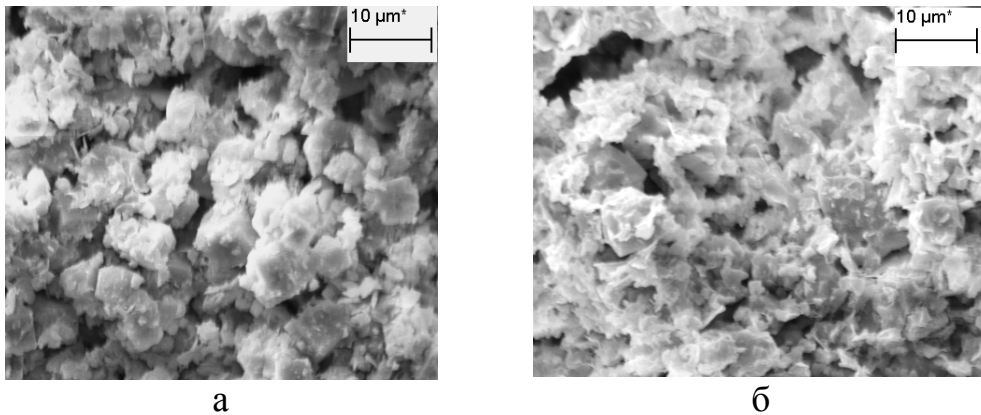


Рис. 9. Мікроструктура керамічного адсорбенту складу 80Ц/20Зв-6 на основі цеолітів: а - NaA; б - NaX

За результатами досліджень цеолітокерамічного адсорбенту (ЦКА) методом низькотемпературної адсорбції азоту (НТАА) отримано дані для оцінки порової структури в нижній ділянці розмірності пор (до 0,1 мкм). Через структурні особливості NaA цеоліту (розміри вхідних вікон співрозмірні з діаметром молекули N_2) дослідження проведені на зразках, що містять NaX цеоліт.

Ізотерма адсорбції дисперсного NaX цеоліту є типовою для мікропористих матеріалів (рис. 10, крива 1) та характеризується великою крутизною в ділянці низьких відносних тисків P/P_s і, за класифікацією Бранауера, відноситься до ізотерми I типу. Горизонтальний характер кривої адсорбції після досягнення максимуму при $P/P_s=0,1$ свідчить про наявність в структурі мікропор цеолітової фази.

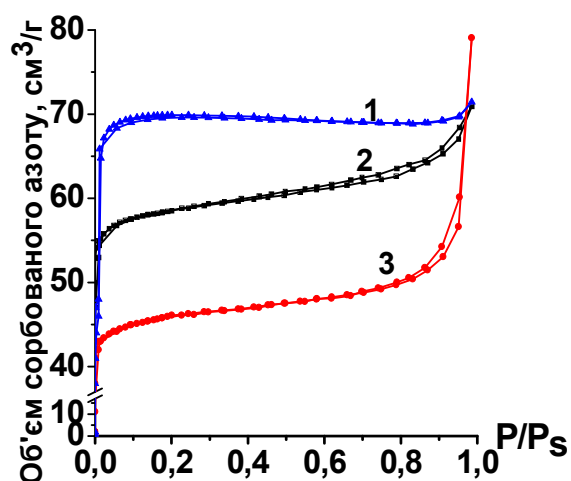


Рис. 10. Ізотерми адсорбції-десорбції азоту ($T = 77$ К) дисперсним NaX цеолітом, цеолітокерамічним композитом 80Ц/20Зв-6 (2), цеолітокерамічним композитом з додатком гідроксиапатиту 40Ц/40ГА/20Зв-6 (3)

Адсорбційна крива цеолітокерамічного композиту 80Ц/20Зв-6 проявляє деякі спільні риси з ізотермою адсорбції порошкоподібного цеоліту, проте відзначено ряд її особливостей (рис. 10, крива 2). В ділянці низьких відносних тисків спостерігається значна крутизна ізотерми, яка є типовою для NaX цеоліту та пов'язана зі зв'язуванням великої кількості адсорбтиву цеолітовою складовою композиту. При однакових відносних тисках на початковій ділянці ізотерми для керамічного адсорбенту питомий об'єм поглинутого азоту досягає $57,5 \text{ см}^3/\text{г}$ і становить 85 % максимальної величини адсорбції чистого цеоліту та є співрозмірним з масовою часткою NaX цеоліту в композиті. Другою характерною особливістю є збільшення від $58,45$ до $70,92 \text{ см}^3/\text{г}$ сорбції азоту композитним матеріалом при $P/P_s > 0,1$, що свідчить про значний вплив вторинної порової структури керамічного адсорбенту. При цьому на ділянці $P/P_s=0,45-0,99$ спостерігається вузький капілярно-конденсаційний гістерезис, присутність якого на ізотермі є прямим доказом існування в структурі матеріалу певної кількості мезопор.

В результаті оброблення даних десорбційної гілки ізотерми з допомогою рівнянь ВЖН (Barret-Joyner-Halenda) отримано інтегральні та диференціальні криві розподілу пор за розмірами в діапазоні від $1,14$ до 89 нм (рис. 11, а), характер яких підтверджує найбільший внесок цеолітової фази при формуванні порової структури отриманого композиту, в той час як частка мезо- ($0,002-0,050 \text{ мкм}$) і макропор розміром $0,050-0,089 \text{ мкм}$ є незначною.

Розрахунок загальної пористості і врахування частки пористості, визначеної за рівняннями ВЖН, дозволили оцінити цеолітокерамічний композит як високопористий матеріал, що містить 84,5 % макропор, 14,5 % мікропор і близько 1,0 % мезопор (рис. 12, а).

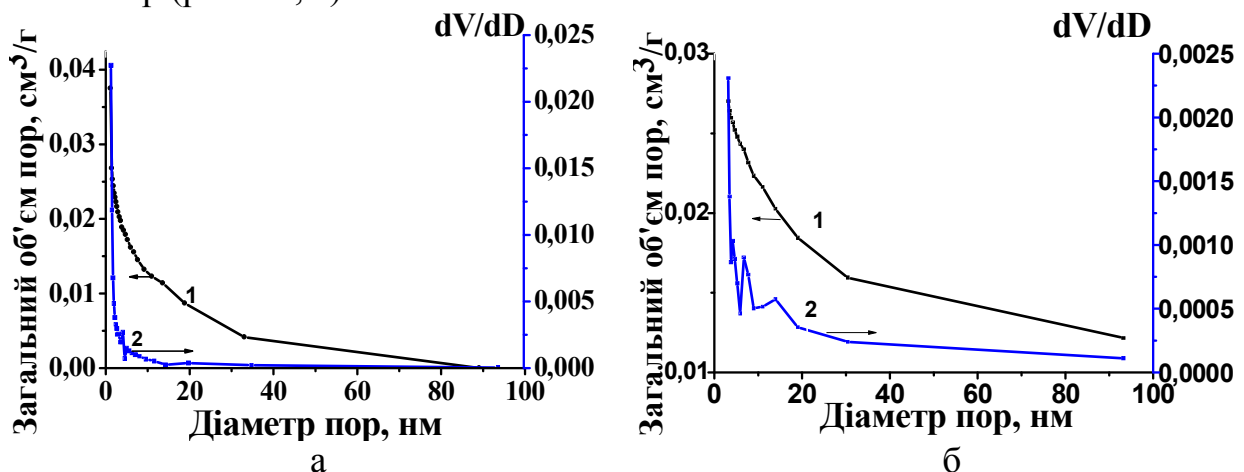


Рис. 11. Інтегральна (1) та диференціальна (2) криві розподілу пор за розмірами цеолітокерамічного композиту 80Ц/20Зв-6 (а) та цеолітокерамічного композиту з додатком гідроксиапатиту 40Ц/40ГА/20Зв-6 (б)

Ефективність використання адсорбентів підвищується збільшенням в структурі матеріалу частки мезопор, в зв'язку з чим запропоновано введення в склад цеолітокерамічного адсорбенту синтезованого гідроксиапатиту (ГАП). Нанорозмірні частинки гідроксиапатиту розміром до $0,1 \text{ мкм}$ формують окремі агрегати

величиною до 10 мкм, в об'ємі яких створюються порожнини мезопорового діапазону. За даними диференціально-термічного, рентгенофазового та електронно-мікроскопічного аналізів встановлено, що при нагріванні до температури 700 °С фазовий склад і структура гідроксиапатиту не зазнають суттєвих змін.

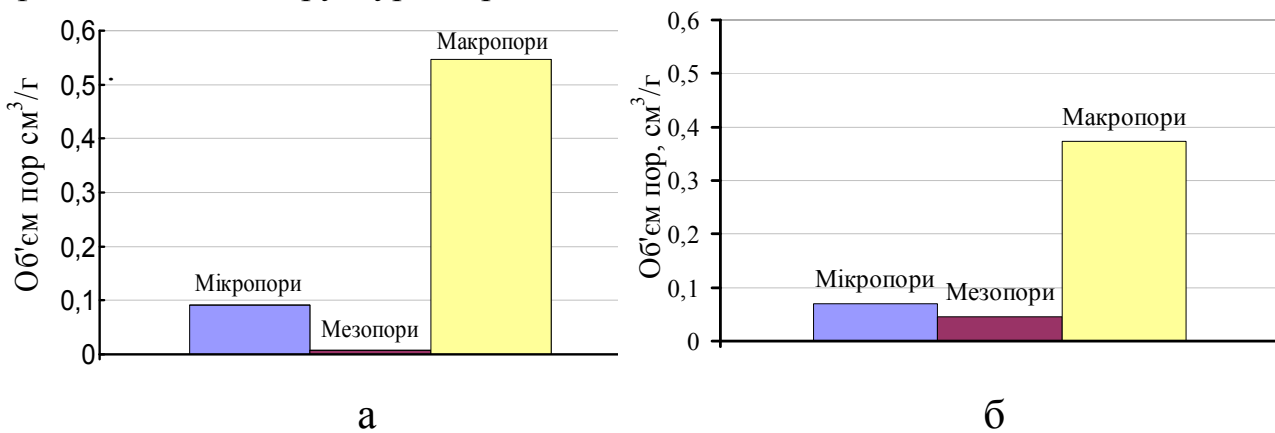


Рис. 12. Гістограми вмісту окремих груп пор в структурі загальної пористості в цеолітокерамічному композиті 80Ц/203в-6 (а) та цеолітокерамічному композиті з додатком гідроксиапатиту 40Ц/40ГА/203в-6 (б)

Аналіз та оброблення ізотерми адсорбції зразків (рис. 10, крива 3) з додатком гідроксиапатиту в кількості 40 мас. %, вказує на значне збільшення питомої поверхні пустот саме в мезопоровому діапазоні з відповідним зростанням їх об'єму від 1 до 9 % (табл. 3, рис. 12, 13). Виходячи з геометричних характеристик мезопор та враховуючи факт їх повного заповнення молекулами адсорбату, стає очевидною їх перевага, порівняно з мікропорами, за величиною адсорбційного об'єму.

Таблиця 3

Адсорбційні характеристики досліджуваних цеолітових матеріалів

Характеристика	NaX цеоліт	80Ц/203в-6	40Ц/40ГА/203в-6
Питома поверхня, м ² /г:			
-за методом БЕТ	256,7	219,0	173,3
-за Ленгмюром	306,2	254,5	-
Поверхня мікропор, м ² /г:			
-DR метод	302,6	254,1	160,7
Загальний об'єм пор (діаметром менше, нм) при P/P _s ≈ 0,99, см ³ /г	(d≤100,24)	(d≤100,36)	(d≤100,36)
об'єм мікропор, см ³ /г	0,111	0,101	0,122
-(DR метод)	0,108	0,091	0,070
-t-метод Хелсі	0,109	0,085	0,066
Середній розмір пор, нм	1,14	1,14	3,16

Адсорбційні характеристики матеріалів, розраховані за даними ізотерм адсорбції-десорбції, вказують на суттєву різницю структури порошкового NaX цеоліту, цеолітокерамічного композиту на його основі, а також композиту з гідроксиапатитом (табл. 3). В першу чергу спостерігається зниження величини

питомої поверхні при зменшенні в зразках вмісту цеолітової фази до 40 % (від 302,6 до 160,7 м²/г). Крім цього зростає частка нецеолітового (мезо- та макропори) діапазону пористості, про що свідчить збільшення різниці між загальним об'ємом пор розміром до 100 нм та об'ємом мікропор (від 0,003 до 0,052 см³/г), при цьому для зразка з додатком гідроксиapatиту характерне зміщення величини середнього розміру пор в область мезопор (від 1,14 на 3,16 нм). Також відзначена різниця в значеннях загальної питомої поверхні (173,3 м²/г) та питомої поверхні мікропор (160,7 м²/г) в адсорбенті складу 40NaX/40ГА/203в-6, що не характерно для цеолітокерамічного адсорбенту 80Ц/203в-6. Це свідчить, що в композиті з додатком ГАП близько 13 м²/г в структурі відповідає мезопоровій складовій, яка змінює якісний склад порової системи матеріалу.

Отримані пористі керамічні композити за рядом адсорбційних характеристик, а саме величиною питомої поверхні, загальним об'ємом пор, частками окремих груп пор, їх формою, розміром та природою, можна прирівняти до адсорбційних матеріалів групи силікагелів, природних мінеральних сорбентів, активного оксиду алюмінію та активованого вугілля. Розроблена технологія отримання цеолітокерамічних адсорбентів забезпечує отримання формованих виробів, пориста структура яких регулюється співвідношенням між інгредієнтами маси.

У п'ятому розділі наведено результати промислової апробації цеолітокерамічних адсорбентів. Розроблена технологія дозволила в промислових умовах провести синтез NaA, NaX цеолітів та ГАП і отримати в заводських умовах на їх основі гранульовані цеолітокерамічні адсорбенти. Випуск промислових партій цеолітів і ГАП проводили в умовах керамічного виробництва ТзОВ «КОКЕР», а випуск гранульованого адсорбенту – на ПрАТ «Вістовицька кераміка». В результаті отримано по 120 кг цеолітокерамічних адсорбентів складів 80NaA/203в-6, 80NaX/203в-6, 40NaX/40ГА/203в-6. Технологія виготовлення адсорбентів включає в себе попередню стадію сумісного розмелювання глини і флюсу до залишку на ситі №0063 не більше 0,5 % з отриманням шлікеру, до якого додається віддозована кількість попередньо синтезованих та диспергованих цеоліту та ГАП. Після досягнення гомогенності до шлікеру додається клітковина, маса перемішується і подається на зневоднення на фільтрпрес, із якого у виді пластичного тіста подається на вакуумний шнековий прес з формуванням гранул циліндричної форми діаметром 7 мм довжиною до 20 мм. Після завершення сушіння проводиться випал в камерній електричній печі впродовж 6 год при температурі 695 ± 5 °С.

Отримані матеріали апробовані в процесі адсорбційного очищення промивних вод від технологічного мастила, а також як адсорбційні матеріали для очищення білкових середовищ. Крім цього проведена лабораторна апробація ЦКА як катіонообмінників та стаціонарних фаз для газової хроматографії.

Апробація одержаного в заводських умовах адсорбенту підтвердила його високу ефективність при очищенні стічних вод від технологічного мастила на ТзОВ «ПАНСЕМАЛ», що підтверджується зменшенням рівня забрудника від 175 до 68,1 мг/л з досягненням адсорбційної ємності розробленого адсорбенту відносно технологічного мастила 108,2 мг/г .

На кафедрі біохімії ЛНУ ім. І. Франка встановлена висока сорбційна здатність розроблених матеріалів при адсорбції різних типів білків, зокрема альбуміну. Встановлено активність по відношенню до казеїну, гемоглобіну, сироватки крові та альбуміну на рівні 35,8-258,3 мг/г, що значно перевищує показники, одержані на силікагелі марки ШСМГ – (0,86 - 46,7 мг/г).

Проведена перевірка обмінної адсорбційної активності керамічного адсорбенту, а також встановлена можливість його використання для очищення природних вод від йонів амонію. Здійснення катіонообмінного вилучення йонів амонію з рідкого середовища є можливим завдяки цеолітовій складовій композиту, яка за рахунок особливостей будови каркасу забезпечує в 2 рази вищу іонообмінну ємність матеріалу, порівняно з природними цеолітами.

Розроблені адсорбенти пройшли апробацію при газохроматографічному аналізі складних газових сумішей. Порівняння хроматографічних показників розробленого цеолітокерамічного адсорбенту на основі NaX цеоліту з параметрами промислового молекулярного сита 13 X виявило його ефективність в якості стаціонарної фази хроматографічних колонок. Такий висновок можна зробити передусім за значеннями коефіцієнта селективності (K_c) 0,247 і 0,396 та роздільної здатності (R) 1,477 і 1,700 для сусідніх піків кисню і азоту цеолітокерамічного адсорбенту та промислового молекулярного сита 13 X відповідно.

ВИСНОВКИ

1. Запропоновано та розроблено нові підходи для більш повної реалізації технологічних можливостей синтезу цеолітів за рахунок використання вітчизняної каолінової сировини. Встановлено ефективність попередньої термоактивації глухівецького каоліну випалом при 800 °C впродовж не менше 5 год та включення в технологічну схему стадії передсинтезаційної витримки реакційної системи “метакаолін – луг – вода” тривалістю 24 год при отриманні NaA цеоліту та системи “метакаолін – аморфний кремнезем – луг – вода” – 72 год для NaX цеоліту.
2. Встановлено оптимальні умови гідротермального синтезу цеолітів, які при отриманні NaA цеоліту проводять за температури 93,5 °C тривалістю 24 год, що забезпечує вміст цеолітової фази в продуктах синтезу близько 80 %, а для досягнення максимального 53 %-вмісту фази NaX цеоліту доцільним є проведення її кристалізації при 98,5 °C впродовж 48 год.
3. Експериментально встановлено, що при отриманні гранульованих цеолітовмісних адсорбентів за технологією *in situ* кристалізації в метакаоліновій матриці вміст цеоліту в продуктах синтезу зменшується на 30-40 %, матеріал характеризується низькою пористістю, а гранули руйнуються в водному середовищі.

Встановлено, що введення до каоліну клітковини призводить до зростання пористості адсорбенту до 25-37 % зі значним зниженням міцності.

4. На основі аналізу результатів досліджень з врахуванням граничної температуростійкості цеолітових мінералів типів А та Х (700-760 °C) розроблений склад маси глинистого зв'язуючого, що містить пороутворюючий (клітковина твердих злаків) та флюсуєчий додатки в кількостях 20,0 та 4,8 мас.%, відповідно, для можливості гранулювання і формування масивних зразків з синтезованих

тонкодисперсних цеолітових порошоків за керамічною технологією з подальшим випалом за температури не вище 700 °С. Встановлено, що введення до глини вказаних додатків забезпечує високопористу структуру зв'язуючого після низькотемпературного випалу (водопоглинання до 50 %) та досягнення міцності на згин 3,9 МПа.

5. На основі комплексного аналізу концентраційного впливу інгредієнтів в системі «синтетичний цеоліт – глина – флюс – вигораючий додаток» на показники пористості та міцності випаленого композиту визначено оптимальний склад маси цеолітокерамічного композиту, що містить, мас. %: цеолітової складової - 80, глини часів-ярьської 15, флюсу - 1, клітковини – 4 та забезпечує досягнення в умовах низькотемпературного випалу формування високопористості структури матеріалу з показником відкритої пористості 53,5 і 58,1 % для NaA і NaX цеолітів, відповідно, та міцності не нижче 1 МПа.

6. За результатами РФА та електронної мікроскопії встановлено збереження цеолітових фаз після випалу в об'ємі цеолітокерамічних композитів, при цьому для зразків на основі NaA цеоліту типовим є корпускулярний тип порової структури, яка для NaX цеоліту є близькою до змішаного корпускулярно-губчастого типу. З використанням НТАА на зразках розроблених композитів на основі NaX цеоліту встановлено високі показники їх питомої поверхні (219,0 – 254,5 м²/г) при такому розподілі окремих категорій пор: мікропори цеолітової фази ($d_{\text{пор}} < 2$ нм) – 14,5 %, мезопори ($d_{\text{пор}} = 2-50$ нм) – 1 % та макропори ($d_{\text{пор}} > 50$ нм) – 84,5 %, що є основою високої адсорбційної здатності та проникності адсорбенту.

7. Теоретично обґрунтовано та експериментально підтверджено можливість керування поровою структурою цеолітокерамічних адсорбентів за рахунок введення в їх склад температуростійких фаз у формі гідроксиапатиту, що характеризується мезопористою структурою. Встановлено, що при синтезі ГАП формуються конгломерати розміром до 10 мкм, в об'ємі яких створюються мезопори за рахунок з'єднаних між собою первинних кристалітів величиною до 0,1 мкм. При введенні до складу цеолітокерамічного адсорбенту 40 % ГАП за рахунок цеолітової складової частка мезопор зростає в 6-7 разів, що дозволяє керувати поровою структурою розроблених матеріалів і, за даними НТАА, розширити їх сорбційні можливості.

8. За результатами досліджень здійснено випуск дослідно-промислової партії цеолітокерамічних адсорбентів в умовах роботи ПрАТ “Вістовицька кераміка”. Промислову апробацію здійснено на ТзОВ “ПАНСЕМАЛ” при очищенні води від технологічних мастил. Розроблені адсорбенти використані в якості адсорбційних матеріалів для очищення білкових середовищ в навчальному процесі ЛНУ ім. І. Франка, катіонообмінників при очищенні води та стаціонарних фаз для газової хроматографії на кафедрах аналітичної хімії та гідравліки і сантехніки НУ “Львівська політехніка”.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРАЦІЇ

1. Технологічні аспекти отримання керамічних адсорбентів на основі синтетичних цеолітів / І. В. Солоха, Я. І. Вахула, М. Г. Пона, А. І. Чверенчук // Східно-

- Європейський журнал передових технологій. – 2013. – №4/8 (64). – С. 48-55. (Розроблено оптимальні склади формувальних мас для виготовлення цеолітокерамічного адсорбенту та досліджено його порову структуру) (Стаття у виданні України, яке включено до міжнародних наукометричних баз (Російський індекс научного цитування (РИНЦ), Index Copernicus, EBSCO, Ulrich's Periodicals Directoty, DRIVER, Bielefeld Academic Search Engine (BASE), WorldCat, Directory of Open Acces Journals (DOAJ), ResearchLib, American Chemical Society, Directory Indexing of International research Journals)).
2. Отримання пористих керамічних гранул в якості компонента ранозагоювальних пов'язок / І. В. Солоха, М. Г. Пона, А. І. Чверенчук, О. М. Сірий // Східно-Європейський журнал передових технологій. – 2011. – №5/6 (53). – С. 43-46. (Проведено синтез порошкоподібного гідроксиапатиту та встановлено вплив його вмісту в складі пористих гранул на їх структуру).
3. Технологічні аспекти отримання керамічних імплантантів на основі кальцій-фосфатних мінералів / І. В. Солоха, О. М. Сірий, М. Г. Пона, А. І. Чверенчук, З.І.Боровець / Вісник Національного університету “Львівська політехніка” Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2011. – № 700. – С. 116-122. (Досліджено фазові та морфологічні перетворення під час нагрівання синтетичного гідроксиапатиту в присутності різних додатків).
4. Синтез цеоліту типу NaA з каоліну та кількісна оцінка його виходу / І.В. Солоха, М.Г. Пона, А.І. Чверенчук, О.В. Кобрин // Вісник Національного університету “Львівська політехніка” Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2012. – № 726. – С. 323 – 328. (Теоретично обґрунтовано застосування комплексу аналітичних методик для оцінки кількості цеолітової фази в продуктах синтезу).
5. Чверенчук А.І. Кінетична характеристика процесу цеолітоутворення з термоактивованого каоліну / А.І. Чверенчук // Технологический аудит и резервы производства. – 2012. – № 3/2 (5). – С. 31-32.
6. Солоха І.В. Аспекти кристалізації цеоліту А в формованих каолінових гранулах / І.В. Солоха, А.І. Чверенчук, Я.І. Вахула // Вісник Національного університету “Львівська політехніка” Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2013. – № 761. – С. 330 – 335. (Встановлено особливості кристалізації цеоліту в масивному об'ємі алюмосилікату та запропоновано шляхи її інтенсифікації).
7. Пат. 106437 Україна, МПК⁷ C01B 39/02, C01B 39/22, C01B 39/20, B01J 20/18, B01J 20/00, B01D 15/00. Маса для одержання гранульованого адсорбенту / Я.І. Вахула, А.І. Чверенчук, І.В. Солоха, М.Г. Пона, З.І. Боровець; заявник і патентовласник НУ “Львівська політехніка”. - № а201302751 заявл. 05.03.2013, опубл. 26.08.2014, Бюл. № 16. (Запропоновано принцип модифікування порової структури цеолітокерамічних адсорбентів шляхом введення в їх склад мезопористого гідроксиапатиту).
8. Чверенчук А.І. Вплив технологічних параметрів на мікроструктуру і капілярне всмоктування керамічних гранул / А.І. Чверенчук, І.В.Солоха, М.Г. Пона // Сучасні технології тугоплавких, неметалічних та силікатних матеріалів: матеріали II міжнар. конф. студ., асп. та мол. вчених, 23-24 березня 2011 р.: тези доп. – м. Харків, 2011. – С.19-20. (Запропоновано методику якісної оцінки порової структури матеріалу).

9. Чверенчук А.І. Структура і властивості керамічних гранул для аплікаційних пов'язок / А.І. Чверенчук, І.В. Солоха, М.Г.Пона // Хімія та сучасні технології: матеріали V міжнар наук.-техн. конф. студ., асп. та мол. вчених, 20-22 квітня, 2011 р.: тези доп. – Дніпропетровськ, 2011. – С. 51-52. (досліджено структуру керамічних гранул з додатком гідроксиапатиту та передбачено можливість їх використання як аплікаційні пов'язки).
10. Солоха І.В. Синтез цеоліту типу NaA на основі каолінової сировини / І.В. Солоха, М.Г.Пона, А.І. Чверенчук / Фізико-хімічні проблеми в технології тугоплавких неметалевих та силікатних матеріалів: матеріали укр. наук.-техн. конф. з міжнар. участю, 11-12 жовтня 2011 р.: тези доп. – Дніпропетровськ, 2011. – С.6. (Проведено аналіз основних видів алюмосилікатної сировини для синтезу цеолітів та відзначено пріоритетність природних алюмосилікатів каолінової групи).
11. Чверенчук А. Технологічні аспекти синтезу цеолітів з каолінової сировини / А. Чверенчук, С. Кіріянова, І. Солоха, М. Пона // Хімія та хімічні технології 2011: матеріали II міжнар. наук. конф. студ., асп. і мол. вчених, 24-26 листопада 2011 р.: тези доп. Львів, 2011. – С. 238-239. (Обґрунтовано пріоритетність синтезу цеоліту структурного типу А з вітчизняної каолінової сировини).
12. Солоха І.В. До питання кількісної оцінки виходу NaA цеоліту синтезованого з метакаолініту / І.В. Солоха, М.Г. Пона, А.І. Чверенчук // Композиційні матеріали: матеріали VI міжнар. наук.-техн. WEB-конф., квітень 2012 р.: тези доп. – Київ, 2012. – С. 17-18. (Встановлено ефективність застосування комплексних гравіметричних методів для оцінки кількісного вмісту NaA цеоліту в продуктах гідротермального синтезу з метакаоліну).
13. Чверенчук А.І. Особливості порової структури керамічних цеолітвмісних адсорбентів / А.І. Чверенчук, І.В. Солоха, М.Г. Пона // Фізико-хімічні проблеми в технології тугоплавких неметалевих та силікатних матеріалів: матеріали міжнар. наук.-техн. конф., 8-9 жовтня 2013 р.: тези доп. – Дніпропетровськ, 2013. – С.31-32. (Розраховано кількісний вміст окремих груп пор в цеолітокерамічному адсорбенті з додатком гідроксиапатиту).
14. До питання кристалізації цеоліту типу А в аморфних алюмосилікатних гранулах / Я.І. Вахула, А.І. Чверенчук, І.В. Солоха, М.Г. Пона // Технология и применение огнеупоров и технической керамики в промышленности: матеріали міжнар. наук.-техн. конф., 16-17 квітня 2013 р.: тези доп. – Харків, 2013. – С.70-72. (Встановлено закономірності утворення цеолітових фаз в попередньо заформованих та термооброблених каолінових гранулах. Запропоновано способи інтенсифікації цеолітоутворення за рахунок додаткової поризації вихідних матеріалів введенням в їх склад вигораючих додатків).
15. Ammoniacal nitrogen removal from groundwaters using natural and synthetic zeolites / O. Matsiyevska, A. Chverenchuk, S. Soprunko, B. Pidlisny, R. Bereziuk // Geodesy, Architecture and Constructions 2013: proceedings of the 5th int. scient. conf. young scient., november 21-23, 2013 : abstract. – Lviv, 2013. – pp. 66-67. (Встановлено іонообмінну здатність цеолітокерамічного адсорбенту на основі NaA цеоліту відносно до іонів NH_4^+).

АНОТАЦІЯ

Чверенчук А.І. Пористі керамічні адсорбенти низькотемпературного випалу на основі синтетичних NaA і NaX цеолітів. – На правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.11 – технологія тугоплавких неметалічних матеріалів. – Національний університет “Львівська політехніка” Міністерства освіти і науки України, Львів, 2014.

Дисертаційна робота присвячена розробленню основ технології синтезу штучних цеолітових мінералів структурних типів А (LTA) та Х (FAU) з вітчизняної каолинової сировини високого ступеня кристалічності шляхом направленою керування процесами гідротермального синтезу та отримання на їх основі гранульованих адсорбційних матеріалів за рахунок використання комплексних додатків, що забезпечують необхідні адсорбційні та експлуатаційні властивості.

Встановлено умови одержання гранульованих цеолітокерамічних адсорбентів за рахунок виявлених закономірностей формування їх структури і фазового складу.

Визначено оптимальні склади мас в системі “цеоліт – глина – флюс – клітковина”, що дозволило отримати цеолітокерамічні адсорбенти з високими показниками пористості при дотриманні ними прийнятних міцнісних характеристик.

Показано можливість керованого регулювання порової структури розроблених адсорбентів за рахунок введення в склад сировинної маси мезопористого синтетичного гідроксиапатиту та зміни співвідношення інгредієнтів суміші. Здійснено промислову апробацію розроблених цеолітовмісних адсорбентів.

Ключові слова: синтетичні цеоліти, гранульовані цеолітокерамічні адсорбенти, низькотемпературний випал, тримодальна порова структура, гідроксиапатит.

АННОТАЦИЯ

Чверенчук А.И. Пористые керамические адсорбенты низкотемпературного обжига на основе синтетических NaA и NaX цеолитов. – На правах рукописи.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук за специальностью 05.17.11 – технология тугоплавких неметаллических материалов. – Национальный университет “Львовская политехника” Министерства образования и науки Украины, Львов, 2014.

Диссертационная работа посвящена разработке основ технологии синтеза искусственных цеолитовых минералов структурных типов А (LTA) и Х (FAU) с отечественного каолинового сырья высокой степени кристалличности путем направленного управления процессами гидротермального синтеза и получения на их основе гранулированных адсорбционных материалов за счет использования комплексных приложений, обеспечивающих необходимые адсорбционные и эксплуатационные свойства.

Установлены условия получения гранулированных цеолитокерамических адсорбентов за счет выявленных закономерностей формирования их структуры и фазового состава.

Определены оптимальные составы масс в системе "цеолит - глина - флюс - клетчатка", что позволило получить цеолитокерамические адсорбенты с высокими показателями пористости при соблюдении ими приемлемых прочностных характеристик.

Показана возможность управляемого регулирования поровой структуры разработанных адсорбентов за счет введения в состав сырьевой массы мезопористого синтетического гидроксипатита и изменения соотношения ингредиентов смеси. Осуществлено промышленную апробацию разработанных цеолитосодержащих адсорбентов.

Ключевые слова: синтетические цеолиты, гранулированные цеолитокерамические адсорбенты, низкотемпературный обжиг, трехмодальная поровая структура, гидроксипатит.

SUMMARY

Chverenchuk A.I. Low-temperature fired porous ceramic adsorbents on basis of synthetic NaA and NaX zeolites. - As a manuscript.

Thesis is to obtain scientific degree of PhD in Technical Sciences by speciality 05.17.11 – technology of heat-resistant non-metallic materials. – Lviv Polytechnic National University of Ministry of education and Science of Ukraine, Lviv, 2014.

Thesis is devoted to the elaboration of basis of synthesis technology of artificial zeolite minerals of structural types A (LTA) and X (FAU) on the basis of natural kaolin raw materials of high level of crystallinity and selection of efficient ways to attain on their base granulated adsorbent materials with specified structure parameters.

The optimum conditions of kaolin thermo-preparation have been determined, which allows receiving zeolite products with high qualitative and quantitative characteristics during hydrothermal synthesis. The kinetic regularities of the zeolite forming processes in reactionary systems on the basis of kaolin burning products at the temperature of 800 C have been obtained.

It has been researched that there is a possibility to attain granulated zeolite-fitting materials by methods of in situ crystallization in silica-alumina matrix and by conventional ceramic technology using clay binder.

As a result of the research, it has been identified that the method of crystallization of zeolite phases in situ in beforehand formed and fired kaolin granules is not effective, inasmuch as after the final stages of synthesis the received materials have low water repellency. Moreover, it has been denoted that there is low quantitative content of zeolite as well as noticeable decline of permeability in granules. Due to detected technological limitations of the crystallization method in situ, the preference was given to the technology of granulation of synthesized zeolite powders with the help of binding agents.

As a main component for binding fine crystal zeolites of NaA and NaX types, highly plastic clay of the area of Tchasov-Jarskiy deposits has been used. Due to the disposition of the clay to create densely sintered structure, and considering danger of screening the surface of zeolite crystals by its particles, the set of measurements to change its properties has been used with the help of additional components' utilization. The optimum content of clay binder has been ascertained; which is modified by porous-forming and fluxing

additives, thus, it allowed elaborating of the forming masses from which firing at the temperature not higher than the limits of temperature stability of zeolite phases, granulated zeolite ceramic adsorbents have been obtained with high indicators of porosity and necessary mechanical strength.

Using standardized methods in ceramic technology to control structural physical and physico-mechanical parameters, the optimum conditions of modification of binding agent and its correlation with the zeolite component have been determined which allow to get the adsorbent with the proper parameters of firmness, sorbing capacity and porosity. According to the data of electronic microscopy of the composites of optimum composition the following has been specified: their structure belongs to the corpuscular type and represented by the individual crystals and units of zeolite phase which are linked between each other with the help of fragments of porosities clay binding. The results of low temperature adsorption of nitrogen indicate that the formation while smelting highly porous materials with the highly specific area and predominance of pores of the two groups of denomination: micropores and macropores. Hence, received materials thanks to the obvious sorbing properties and inherent to the zeolite phase of molecule sieve effect, can be used in the range of selective adsorbing processes, such as division of carbohydrate mixtures, deeply drying of gases and others.

The conducted researches are directed to improve the efficiency of elaborated zeolite ceramic adsorbents at the expense of creation of the cavities of mesoporous denomination at the volume of their porous system. The possibility of controlled regulation of porous system of elaborated adsorbents has been proved at the expense of introducing raw material masses of mesoporous synthetic hydroxyapatite in the content and changes in correlation of ingredients of the mixture.

According to the results of the studies, the researching industrial set of zeolite ceramic adsorbents has been released. Industrial approbation went through starting from technological greases during the water refinement. Elaborated adsorbents were used as adsorbent material for refining protein environment in education process at Lviv National University of Ivan Franko; cation-exchangers while water purification process and stationary phases for gas chromatography at the departments of analytical chemistry and hydraulics and plumbing at Lviv Polytechnic National University.

Key words: synthetic zeolites, granulated zeolite ceramic adsorbents, low temperature burning, triple modal porous structure, hydroxyapatite.