

А. І. Чверенчук

КІНЕТИЧНА ХАРАКТЕРИСТИКА ПРОЦЕСУ ЦЕОЛІТОУТВОРЕННЯ З ТЕРМОАКТИВОВАНОГО КАОЛІНУ

Досліджено процеси ізотермічної кристалізації NaA- і NaX-цеолітів з термоактивованого каоліну в гідротермальних умовах при атмосферному тиску і вивчено кінетичні закономірності утворення цеолітової фази від тривалості передсинтезаційної витримки реакційної суміші та часу кристалізації.

Ключові слова: цеоліт, термоактивований метакаолін, NaA-, NaX-цеоліти.

1. Вступ

Робота присвячена визначенню параметрів синтезу цеоліту типу NaA та NaX з термоактивованого каоліну в умовах гідротермального синтезу при атмосферному тиску. Утворення мінералів класу цеолітів при взаємодії природних алюмосилікатів, зокрема дегідратованого каоліну, з лугом пов'язане з протіканням складних фізико-хімічних процесів і дає підстави розглядати таке питання як предмет дослідження хімічної технології. Найбільш широке використання як природних так і штучних мінералів даної групи мають матеріали в якості промислових адсорбентів та каталізаторів. При цьому такі матеріали представлені тонкодисперсними синтезованими порошками або гранулами заданої дисперсності чи масивними композитами різної форми. Як науковий так і практичний інтерес представляють цеолітовмісні матеріали, структура яких, крім структурної цеолітової пористості, характеризується наявністю певної кількості мезопор та макропор. Тому перспективи має синтез цеолітової фази в неорганічній матриці. Економічно обґрунтованим для одержання матеріалів з широким спектром пористості є використання синтезу цеоліту з природних алюмосилікатів, серед яких найбільш придатними є глинисті породи каолінової групи. Оскільки експлуатаційні характеристики таких матеріалів залежать від вмісту цеоліту та матеріалу матриці, то для можливості направленою регулювання порової структури актуальним постає питання вивчення кінетичних закономірностей цеолітоутворення при взаємодії природного алюмосилікату з лугом.

2. Постановка проблеми

Утворення цеолітів з природних алюмосилікатів в значній мірі залежить від виду сировинних матеріалів, їх чистоти та ступеня кристалічності. При розгляді питання цеолітоутворення з каолінів перевагу доцільно віддати вибору каоліно-

вої сировини меншого ступеня кристалічності та попередньо провести його аморфізацію випалом в температурному інтервалі від 600 до 900 °С. При цьому потребує окремого вивчення питання взаємодії метакаоліну з лугом як на стадії передсинтезаційної витримки так і безпосередньо в процесі гідротермального синтезу.

3. Основна частина

3.1. Аналіз літературних джерел по темі дослідження. Серед представників класу алюмосилікатів цеолітам належить особливе місце через особливості структури і вмісту в них певної кількості «цеолітової» води, яка виділяється при нагріванні в широкому температурному інтервалі [1]. Саме завдяки останньому та наявності в їх структурі лужних катіонів була виявлена ефективна дія при додаванні природних мінералів даної групи до полімінеральних глинистих порід для отримання штучних легких заповнювачів бетону [2, 3, 4, 5, 6, 7]. Поряд з покращенням спучування, було досягнуто підвищення міцності та термостійкості керамзитових гранул. Вказана сфера застосування природних цеолітів обумовлює повну аморфізацію структури природного кліноптилоліту, що забезпечує утворення при випалі рідкої фази оптимальної в'язкості через перевищення границі температуростійкості цеолітних мінералів.

Використання природних цеолітів в якості адсорбентів та каталізаторів має обмеження через недостатню фазову чистоту і недостатню структурну пористість. У зв'язку з цим перевагу слід віддавати синтетичним мінералам даної групи. В роботах [8, 9, 10] представлені результати досліджень процесу синтезу цеоліту типу NaA з каоліну Глухівецького родовища. Наведені в них дані та вироблені методики дослідження були використані для експериментальної оцінки кінетики цеолітоутворення.

3.2. Результати досліджень. Серед різних цеолітів стабільні і найкращі порові характеристики мають

синтетичні зразки типів А, Х, У. Вони утворюються в системі $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ при певних атомарних співвідношеннях Si/Al при обов'язковому надлишку лужного компоненту. При синтезі таких цеолітів з метакаоліну через їх метастабільність існує небезпека їх перекристалізації в інші форми цеолітів типу Р і HS, які характеризуються значно меншим об'ємом пор. Такий перехід може відбуватися в реакційній суміші при синтезі, що потребує визначення граничної тривалості синтезу кожного типу цеоліту. Процес синтезу цеолітів з метакаоліну передбачає стадію передсинтезаційної витримки, тривалість якої незначно впливає на максимальний вихід цеоліту при синтезі та повинна становити не менш 8–10 год. Позитивний вплив передсинтезаційної витримки можна пов'язати з більш повною деструкцією структури метакаоліну лугом і виникненням мікрогетерогенних областей, як майбутніх центрів кристалізації фази цеоліту.

Синтез цеолітів передбачає гідротермальну обробку при атмосферному тиску підготованих проб за температури 94 °С. Для синтетичного зразка типу NaA тривалість синтезу для досягнення виходу продукту не менше 80 % повинна становити не менше 2 годин. Збільшення тривалості синтезу до 16 год. забезпечує досягнення виходу до 98 %. Подальше збільшення тривалості синтезу не змінює кількісний показник виходу цеоліту, а після 40–48 процесу починається перекристалізація NaA-цеоліту в фази Р і HS цеолітів.

При одержанні NaX інтенсивність цеолітоутворення є дещо меншою і процес синтезу потребує більшої тривалості. Такі особливості пов'язані з вищим вмістом в системі силікатної складової. Досягнення вмісту цеоліту в синтезованій системі в межах 98 % досягається за 24 години, а тенденція до трансформації в інші форми цеолітів виявлена після 50 год. синтезу.

Література

1. Термические исследования процессов разложения цеолитсодержащих пород в различных средах [Текст] : тез. докл. X Всесоюзного совещания по термическому анализу (сент. 1989). — Ленинград. — 1989.
2. Исследование процесса термopодготовки при производстве керамзита из цеолитсодержащих туфоаргилитов по сухой технологии [Текст] : тез. докл. респ. науч.-техн. конф. «Экономия и рациональное использование сырьевых, топливно-энергетических и других материальных ресурсов в строительстве». — Харьков, 1986.
3. Солоха И. В. Использование цеолитсодержащих пород в производстве керамзитового гравия [Текст] / И. В. Солоха, Р. И. Семенов, Г. А. Цюшок // Межвузовский сборник «Резервы производства строительных материалов». — 1988. — Белгород.
4. Легкие заполнители для бетонов на основе цеолитовых пород [Текст] / И. В. Солоха, Р. И. Семенов // В книге «Развитие технологии и повышения качества строительных материалов в разработках молодых ученых и специалистов». — Киев : МПСМ УССР, 1988.
5. Керамзитовый гравий улучшенного качества с использованием отходов ТЭЦ и цеолитсодержащих пород [Текст] : тезисы докладов 11 научно-технической конференции молодых ученых и специалистов. — Белгород, 1987.
6. Отсевы дробления цеолитсодержащих туфоаргилитов эффективное керамзитовое сырье [Текст] : Тезисы докладов 11 научно-технической конференции молодых ученых и специалистов — Белгород, 1987.
7. Солоха И. В. Использование шлаков ТЭС и цеолитовых пород в производстве керамзитового гравия [Текст] / И. В. Солоха, Р. И. Семенов, О. К. Езерская // Вестник Львовского политехнического института. Серия: Химия, технология веществ и их применение. — 1989. — № 231. — С. 100–101.
8. Синтез цеоліту типу NaA на основі каолінової сировини [Текст] : тез. доп. укр. наук.-техн. конф. «Фізико-хімічні проблеми в технології тугоплавких неметалевих та силікатних матеріалів» з міжнародною участю (жовтень 2011). — Дніпропетровськ. — 2011.
9. Технологічні аспекти синтезу цеолітів з каолінової сировини [Текст] : матеріали II міжн. конф. молодих вчених ССТ-2011, 24–26 листопада 2011 р., м. Львів. — Львів : Видавництво Львівської політехніки, 2011. — 288 с.
10. До питання кількісної оцінки виходу NaA цеоліту синтезованого з метакаолініту [Текст] : матеріали VI міжнародної науково-технічної конференції «Композиційні матеріали», травень 2012 р., м. Київ / укл. Мельник Л. І. — Київ : 2012. — 219 с.

КИНЕТИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ПРОЦЕССА ЦЕОЛИТООБРАЗОВАНИЯ ИЗ ТЕРМОАКТИВИРОВАННОГО КАОЛИНА

А. И. Чверенчук

Исследованы процессы изотермической кристаллизации цеолита типа NaA и NaX в гидротермальных условиях при нормальном давлении. Изучены кинетические закономерности образования цеолитной фазы в зависимости от длительности предсинтезационной выдержки реакционной смеси и времени кристаллизации.

Ключевые слова: цеолит, термоактивированный метакаолин, NaA-, NaX-цеолиты.

Андрей Иванович Чверенчук, аспирант кафедры химической технологии силикатов Национального университета «Львовская политехника», тел.: (097) 860-16-48, e-mail: andriichverenchuk@ukr.net.

KINETIC CHARACTERISTIC OF ZEOLITEFORMING PROCESS FROM THERMOACTIVATED KAOLINE

A. Chverenchuk

Results of investigation zeolite NaA and NaX isothermic crystallization process in hydrothermal conditions are represented in current article. Studied kinetical regularities of occurrence zeolite phase in dependence from the time of crystallization and presynthetic exposure of reation mixture.

Keywords: zeolite, thermoactivated kaoline, NaA-, NaX-zeolites.

Andrii Chverenchuk, graduate student of Department of Chemical Technology of Silicates, Lviv Polytechnic National University, tel.: (097) 860-16-48, e-mail: andriichverenchuk@ukr.net.