

Получаване на Zeolite NaX

Иван Петров, Иван Пейчев, Тодор Михалев

Obtaining of Zeolite NaX: *Studies have associated with obtaining synthetic zeolite type X, Linde X or molecular sieve 13X, belonging to the class of zeolite (FAU) - Faujasite . Studied a possibility of synthesizing Zeolite NaX with the main raw material - Bulgarian kaolin (type Bo Extra Kaolin AD). Synthesis of Zeolite NaX involves first obtaining granules of a plant operating according to the method of "fluid bed" , and after the final processing including crystallization. Sintesiraniya Zeolite Z3 is examined by the methods of XRD, DTA / TGA, SEM and IR spectroscopy proved that it has a structure of Zeolite NaX.*

Key words: *Zeolite NaX, synthesis of zeolites, Ion exchange of the zeolites, fluid bed tehnology.*

ВЪВЕДЕНИЕ

Изследванията свързани с получаване на синтетични зеолити тип X, Linde X или молекулно сито 13X, принадлежащи към зеолитния клас (FAU) – Faujasite, в днешно време са насочени основно към използването на евтини или отпадъчни изходни материали, както и прилагане на съвременни високо ефективни методи за тяхното получаване.

В минерала каолинит отношението на Si/Al е около единица, което предполага лесно да бъде използван като удобна изходна суровина за синтеза на ниско силициеви зеолити (например Zeolite NaA), докато за синтезиране на Zeolite X, тази суровина вече се оказва сравнително ограничена. Независимо от това много автори докладват за получаване на Zeolite X, като предпочитат изходна суровина каолин [1-3].

В [4] се съобщава за получаване на Zeolites NaX от Kerala Kaolin (Индия). Зеолитът се получава от метакаолинизация на изходната суровина и следваща кристализация. Тъй като отношението на Si/Al в изходния продукт е около единица, се налага добавяне на допълнително количество силициев диоксид или деалуминизация (чрез киселинно излугване) или в присъствието на някои комплексобразуватели на алуминия [5,6]. Наблюдавано е, че допълнителни минерали като кварц и слюда присъстващи в каолина остават непокътнати по време на матакаолинизирание и не пречат при следващо преобразуване на зеолит [7].

ИЗЛОЖЕНИЕ

Целта на настоящото проучване е получаване на гранулиран синтетичен Zeolites NaX (Zeolite X, NaX, Linde X или молекулно сито 13X), от български каолин (тип Bo Extra на Каолин АД [1-3]), с използване на инсталация за гранулиране тип "кипящ слой" [8-10].

Изходни материали за получаване на Zeolite NaX: Каолин (Bo Extra на Каолин АД)[9,10]; NaOH, LiOH и Al(OH)₃ Merck, чистота > 99 %; SiO₂ аморфен (Silika, fumed – SIGMA).

Технологичните етапи за получаване на Zeolite NaX включват: метакаолинизация на изходния каолин; изготвяне на изходни смеси за гранулиране; гранулиране - на инсталация тип "кипящ слой"; зеолитизиране на гранулирания материал; окончателна обработка и опаковане на Zeolite NaX.

Метакаолинизацията на изходната суровина се проведе при температура 650°C на тричасова изотермична задръжка в съответствие с предварително отработена технология посочена в [10,12].

Изходните керамични прахове за гранулиране се получават в количествени съотношения на изходните компоненти посочени в съответствие с таблица 1. Метакаолинизирания продукт се смесва на сухо с аморфен SiO₂ до хомогенна смес. Към тази смес се прибавя воден разтвор на натриев алумосиликатен разтвор. Този

разтвор се получава от два пресни предварително подготвени разтвори на натриев силикат (SS) и натриев алуминат (SA).

Натриев силикат (SS) се получава така, че концентрацията на SiO_2 в разтвора е 160-170 g/L, а на Na_2O - 60-65 g/L. В разтвора на натриев алуминат (SA) концентрацията на Al_2O_3 е 210-220 g/L, а на Na_2O - 300-320 g/L. Всеки от така приготвените разтвори се подлага на термична обработка при температура 90°C с постоянно хомогенизиране и рефлукс

Получените разтвори и керамичната смес се смесват в определени количества и се разбъркват в продължение на 1 час в специален миксер при температура $50-70^\circ\text{C}$. Следва внимателно обезводняване и хомогенизиране.

Следващият етап е гранулиране на така подготвените аморфни смеси на инсталация за гранулиране тип "кипящ слой" по технологията посочена в [8,9].

Таблица 1. Изходни керамични смеси за гранулиране

Zeolite, index	MK(650), g	Amorphous SiO_2 , g	SS, ml	SA, ml
Z ₁	100	18	90	42
Z ₂	100	17	85	45
Z ₃	110	19	95	43
Z ₄	110	18	80	45
Z ₅	110	20	95	40

Това позволява едновременно смесване и изсушаване (до $60-80^\circ\text{C}$) на керамични смеси, подготовка и разделяне на гранули с размери от 2 до 4 мм. Получени са гранули с геометрично неправилна овална форма, които не отделят прах, имат компактна структура и сравнително ниска устойчивост на износване.

Получените гранули се сушат при температура до $70-90^\circ\text{C}$ при условия в "кипящ слой". След това същите се подлагат на топлинна активация в муфелна пещ при температура 720°C в продължение на 1 ч, за да се постигне първоначална якост на гранулите, тъй като те трябва да се обработват допълнително.

Следващият етап е много отговорен, тъй като при него се осъществява кристализацията (зеолитизирането) на гранулираната аморфна смес. Това се извършва, като се използват предварително приготвени кристализационни разтвори, съдържащи: воден разтвор на NaOH, воден разтвор на LiOH и SS. Разтворите на NaOH и LiOH се получава така, че концентрацията по отношение на Na_2O е 260 g/L и 200 g/L по отношение на Li_2O . Примерни състави на кристализацията решения са представени в Таблица 2.

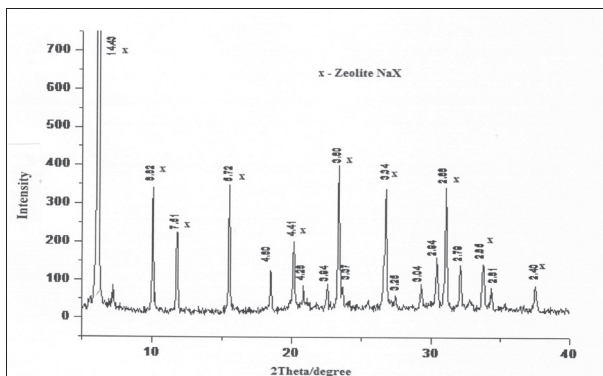
Таблица 2. Състави на кристализационни разтвори

Разтвори, index	Разтвор на NaOH, ml	Разтвор на LiOH, ml	SS, ml
R ₁	100	4	25
R ₂	100	6	30
R ₃	110	4	30
R ₄	120	6	30
R ₅	130	6	35

Съотношението между аморфната смес и разтворът за кристализация е от 1 до 5. Кристализация (зеолитизация) се осъществява за 30-40 h при температура от $95-100^\circ\text{C}$, в специален съд с бавно разбъркване и рефлукс. Зеолитизираните гранули внимателно се промиват многократно с дейонизирана вода, сушат се (140°C , 4 h) и обработват термично (720°C , 2 h) до пълно обезводняване.

Една от техническите особености при синтеза на този зеолит е използването на литиев хидроксид като добавка в алкалните разтвори за кристализация (зеолитизация) на аморфната гранулирана маса. Кристализацията се извършва при изотермични условия (температура $95 \pm 5^\circ\text{C}$, за повече от 30 h) в зависимост от концентрацията на натриев хидроксид и количеството на добавката от литиев хидроксид в кристализация разтвор. Същността на това решение е, че добавянето от литиев хидроксид в алкалния разтвор позволява създаване на по-добри условия за кристализация на фожазитова структура при кристализация в хидротермална среда. Литиевите йони, които са със значително по-малък радиус йон от натриевите йони, по-лесно проникват в порите на гранулата и едновременно с това по-ефективно се транспортира вода, съдържаща се в хидратното покритие. Това, от своя страна, служи като добро средство за транспорт на натриеви йони. По този начин, добавката в алкалния разтвор за кристализация позволява получаването на Zeolite NaX, с кристални фаза с високо чистота. Това на практика улеснява реализацията на химическото равновесие по отношение на крайния продукт и помага за намаляване времето на кристализация, и намаля концентрацията на алкалните компоненти в кристализационните разтвори.

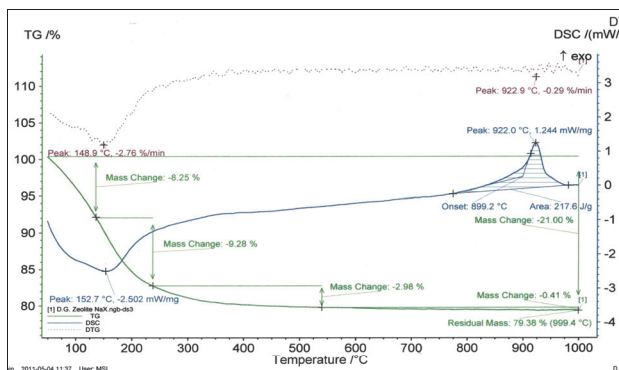
На Фиг.1 е показана дифрактограма на синтезиран Zeolite NaX, където са използвани JCPDS файлове за автоматично признаване на кристалните фази.



Фиг.1. XRD на Zeolite Z_3 (зеолитизация - R_2 , 95°C , 36 h)

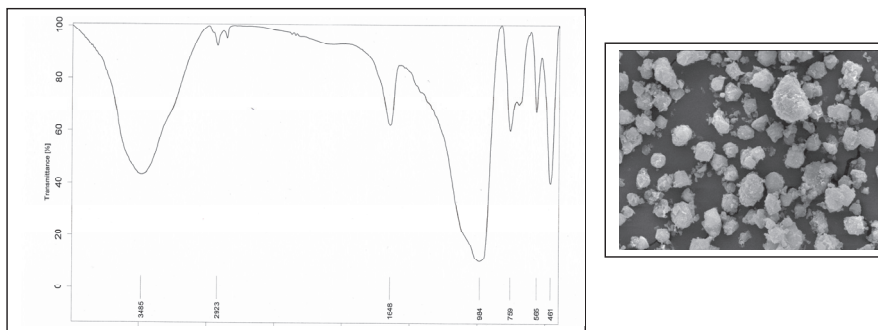
От дифрактограмата може да се види че основната кристални фаза е Zeolite NaX и в малки количества Кварц (SiO_2) и Андалузит [$\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_0$].

На Фиг.2 са показани резултатите от проведените DTA / TGA проучвания на Zeolite Z_3 (зеолитизация - R_2 , 95°C , 36 h). От графичните зависимости на TGA може да се види, че материала понижава повече от 20% от теглото си при нагряване до 500°C , който се счита за достатъчно, за да се заключи, че в структурата си притежава значителни количества вода. Над тази температура, тегловните загуби са само 0.40%, което означава, че полученият продукт е структурно стабилен. Това е важна характеристика за зеолит, който трябва да се използва като сорбент или катализатор. Установено е, че синтезираният зеолит е структурно стабилен до 900°C , след което се формира нова шпинелоподобна фаза над тази температура.



Фиг.2. DTA / TGA на Zeolite Z₃ (зеолитизация - R₂, 95 °C, 36 h)

На фиг.3 са показани резултати от изследвания на IR спектроскопия и SEM на Zeolite Z₃ (зеолитизация - R₂, 95 °C, 36 h). От получените резултати може да се види, че полученият продукт има структурата на Zeolite NaX.



Фиг.3. IR спектър и SEM на Zeolite Z₃ (зеолитизация - R₂, 95 °C, 36 h)

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучена е възможност за синтезиране на Zeolite NaX с основна суровина - български каолин (тип Во Extra на Каолин АД). Синтезът на Zeolite NaX включва предварително получаване на гранули на инсталация, работеща по метода на "кипящ слой" и следваща окончателна обработка включваща кристализация (зеолитизация) на продукта. Експериментални резултати дават основание да се направят следните по-важни заключения:

- изследвани и е установени са условията за термична обработка на изходния материал от български каолин (марка Во Extra на Каолин АД) като е доказано, че температура 650°C и задръжка 2 часа е подходяща за метакаолинизация на основната суровина за синтез на Zeolite Z₃ (зеолитизация - R₂, 95 °C, 36 h);

- използваната инсталация, работеща по метода на "кипящ слой", е подходяща за целта и дава възможност за получаване на подходящи гранули (тип „Blackberry“) с предпочитан размер 2-4 мм.;

- разработени са пет аморфни керамични смеси, съдържащи метакаолин, аморфен SiO₂, разтвори на натриев силикат и натриев алуминат, установено е, че най-подходящ за целта е състав Zeolite Z₃;

- изследвани са пет кристализиращи реактивни разтвори, съдържащи натриев хидроксид и литиев хидроксид като добавка, доказана е ролята на добавката от за оптимизиране процеса на кристализация и за постигането на фаза с високо чистота на синтезирания зеолит;

- доказано е, че най-подходящи условия за хидротермална кристализация (зеолитизация) на гранули се постига при реактивен разтвор R₂, на температура 95 °C за 36 h;

- продукт Zeolite Z₃ (зеолитизация - R₂, 95 °C, 36 h) се изследва по методите на XRD, DTA/TGA, SEM и IR спектроскопия, като се доказва, че същият е със структура на Zeolite NaX.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Borthakur P., S.N. Dutta, G.C. Bhattacharya, and M.S. Iyengar, Ind. J. Technol. 17, 162 (1979).
- [2] Lucas A., M.A. Uguina, I. Covian, and L. Rodriguez, Ind. Eng. Chem. Res. 31, 2134 (1992).
- [3] Basaldella E., A. Kikot, and J.C. Tara. Latin American Applied Research 25, 55 (1995).
- [4] Chandrasekhar S., P.N. Pramada, Investigation on the Synthesis of Zeolite NaX from Kerala Kaolin, Journal of Porous Materials 6, 283–297 (1999).
- [5] Kuhl G., Molecular Sieve Zeolites 1., Adv. Chem. Series, 101 (American Chemical Society, Washington D.C, 1971), p. 63.
- [6] Scott G., A.G. Dixon, A. Sacco Jr., and R.W. Thompson in Zeolites: Facts, Figures and Future, edited by P.A. Jacobs and R.A. van Santen (Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, 1989), p. 363.
- [7] Murat M., A. Amokrane, J.P. Bastide, L. Montanaro, Synthesis of zeolites from thermally activated kaolinite. Some observations on nucleation and growth. *Clay Miner.* 27, (1992), p.119–130.
- [8] Georgiev D., B. Bogdanov, Y. Hristov, I. Markovska, Synthesis of NaA Zeolite from Natural Kaolinite, Oxidation Communications 34, No 4, 2011, 812–819.
- [9] Georgiev D., B. Bogdanov, Y. Hristov, I. Markovska, I. Petrov, Synthesis of NaA zeolite from natural kaolinite, Book of zeolite 2010 8th international conference, July 2010 Sofia, Bulgaria, 95-97.
- [10] Georgiev D., B. Bogdanov, K. Angelova, I. Markovska, Y. Hristov, Synthetic Zeolites - Structure, Classification, Current Trends in Zeolite Synthesis. (Review). Scientific Conf., Stara Zagora, 4-5 June 2009, v. 7, p. 1-5.
- [11] Georgiev D., B. Bogdanov, Y. Hristov, I. Markovska, K. Angelova, Synthesis of NaA Zeolite, Proc. of 12th Int. Conf. on Mechanics and Technology of Composite Materials, 22-24 Sept. 2009, Varna, Bulgaria, p. 41-46.
- [12] Georgiev D., B. Bogdanov, I. Markovska, Y. Hristov and D. Stanev, Investigation on the crystal structure of zeolite NaA and modeling the sorption kinetics of Cu(II) ions from aqueous solution, Book of ISIC18 international symposium on industrial Crystallization, Zurich, 2011, 260-262.

За контакти:

Докторант Иван Петров, Катедра "Технология на материалите и материалознание", Университет „Проф. д-р Асен Златаров“, Бургас, тел.: 056717347, e-mail: bulmarine@abv.bg

Докладът е рецензиран.