

ПОЛУЧАВАНЕ НА ЗЕОЛИТ NaA С ФАЦЕТИ

Ив. Петров, Т. Михалев

*Университет „Проф. д-р Ас. Златаров”
8010 Бургас, България, e-mail: bulmarine@abv.bg
Катедра „Технология на материалите и материалознание”*

OBTAINING OF ZEOLITE NaA WITH FACET

Iv. Petrov, T. Mihalev

*Prof. Dr. Ass. Zlatarov University
8010 Burgas, Bulgaria, e-mail: bulmarine@abv.bg
Department Material Science*

ABSTRACT

Zeolites are known to be one of the most common groups of interest and minerals of the earth. Until today received a large number of synthetic zeolites and similar compositions (about 206), most of them have no natural analogues. Compared with the natural zeolites, synthetic zeolites have significant advantages such as: homogeneity of phase composition, a high degree of purity, uniform pore size and better ion-exchange properties.

The object of this research work is the synthesis and characterization of zeolite type A. The purpose of the work is to develop suitable formulations for obtaining zeolite NaA; to select an appropriate methodology for its synthesis, to study the conditions for obtaining zeolite NaA, in laboratory conditions to investigate and identify the main crystal phases of the synthesized material to characterize the basic properties of the resulting material.

To obtain a zeolite NaA is chosen method of sol-gel technology. Sol - gel process for the synthesis of zeolite NaA, comprising the following steps: pre-processing the raw materials, the development of the starting gel mixture; synthesis autoclave reactor, washing and activation of the resultant zeolite. Feedstock to produce zeolite NaA pure reagents are used. This method is preferred because the use pure raw materials and the products obtained are homogeneous phases at lower temperatures and pressures.

The developed technology for the preparation of zeolite NaA under the method of sol-gel technology comprises: obtaining two sol-gel solution (at a temperature of 60-90 °C to reflux), and synthesizing a final treatment (washing, drying and activation) of zeolite.

In the methods of IR, XRD and SEM was studied the structure of the obtained synthetic product, and the results were compared to those of zeolite NaA, prepared by hydrothermal synthesis. It was found that: the synthetic product obtained by sol-gel technology is a pure crystalline phase, the obtained crystalline entities are equal to a 2-3µm; single crystals are correct cube facet with the edges.

Key words: *Zeolite A, synthetics zeolites, sol-gel, structure of zeolite, synthesis of zeolite.*

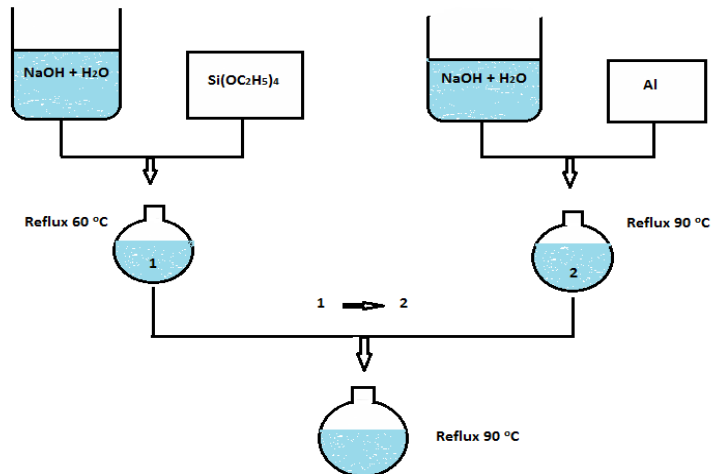
От средата на миналия век. са започнали систематични проучвания върху синтеза на различни зеолити. До днес са получени голям брой синтетични зеолити и подобни композиции, като повечето от тях нямат природни аналози /1-3,11/. В сравнение с природните зеолити, синтетичните зеолити имат значителни предимства като: еднородност на фазовия състав, висока степен на чистота, еднакъв размер на порите и по-добри йонообменни свойства /13,14/. По данни на IZA - International Zeolite Association, до сега са открити и изследвани около 45 природни зеолити и получени голям брой (над 206) синтетични подобни композиции, като повечето от тях нямат природни аналози 12/.

Метода на зол-гелната технология за синтез на зеолит А се предпочете поради това, че се използват чисти суровини и получения продукт е с хомогенни фази, получени при по-

ниски температури и налягане. Формулата на изходните материали на зеолита е $\text{Na}_{12}[(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12} \cdot 27\text{H}_2\text{O}]$.

Изходни суровини: Tetraethoxysilane $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, Aldrich, чистота >99 %; Алуминий на прах, чистота 99.9 %; Натриев хидроксид (NaOH), пелети, Merck, чистота > 99 %; Дейониизирана вода.

На фиг. 1 е показана работната схема за получаване на зеолит NaA по метода на зол-гелната технология.



Фиг. 1. Работна схема за получаване на зеолит NaA по зол-гелната технология

За целта се подготвя изходен гел, който се приготвя от два работни разтвора както следва:

Разтвор А: 5,93g NaOH се разтваря в 150 ml дейониизирана вода, като към тях се прибавя 7,72g $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$. Този разтвор се хомогенизира с рефлукс в продължение на три часа при температура 60°C.

Разтвор В: 5,93g NaOH се разтваря в 150 ml дейониизирана вода. Към полученият разтвор внимателно се прибавя 2 g алуминиев прах. Разтвора се хомогенизира с рефлукс в продължение на три часа при температура 90°C. Същият е готов когато се избистри видимо.

За приготвяне на окончателния изходен гел, разтвор А се внася внимателно в разтвор В, при постоянно разбъркване. Изходният гел се хомогенизира 30 min на стайна температура, след което се подлага на термообработка при 90°C при постоянно разбъркване и с рефлукс в продължение на 16 часа.

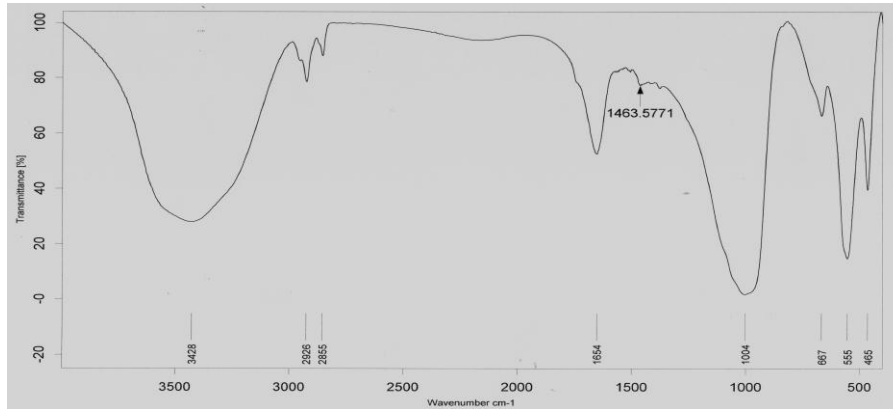
Следва окончателната обработка на зеолита. Този етап при синтез на зеолитите е изключително отговорен и включва промиване, изсушаване и активиране на кристализирания продукт. Промиването се провежда с дейониизирана вода с цел да се премахне излишното количество на натриеви съединения, нереагирани при синтез на основната кристална маса. На практика това става с многократно промиване с загрята до 90°C дейониизирана вода при непрекъснато хомогенизиране на суспензията. След всяко промиване следва центрофугиране. Това продължава до тогава докато се постигне понижение до pH 7-8 на системата. Целта на тази операция е да се „освободят“ каналите и порите на зеолита.

Сушенето на промитите зеолити се извършва във вакуум сушилен шкаф при 90°C в продължение на 12 часа, като зеолитът е нанесен на тънък пласт в стъклен съд. Активирането на зеолита се извършва, чрез термообработка с цел окончателно премахване на водата от зеолита. Това става в муфелна пещ при температура 550-600°C с времетраене до

2 часа. Всяко отклонение от технологичните параметри води до понижаване крайните качества на зеолитите.

Полученият продукт беше изследван с методите XRD, IR спектроскопия и електронна микроскопия. Това беше направено, за да се установят структурните характеристики на получения синтетичен зеолит, като същите се сравнят с аналогични данни на зеолит А, получен по хидротермален метод от каолин / 4-6/.

На фигура 2 са показано изследване на IR спектроскопия на зеолит NaA получен по зол-гелната технология.



Фиг. 2. IR спектър на зеолит NaA получен по метода на зол-гелната технология

На таблица 1 са показани сравнителни данни за IR вибрационните честоти на експериментално получените резултати за синтезирания зеолит по метода на зол-гелната технология и подобни данни от литературата /4,5/ за зеолит NaA, получен по хидротермален метод.

Таблица 1. IR вибрационни честоти на зеолит (зол-гел) и такива от литературни данни

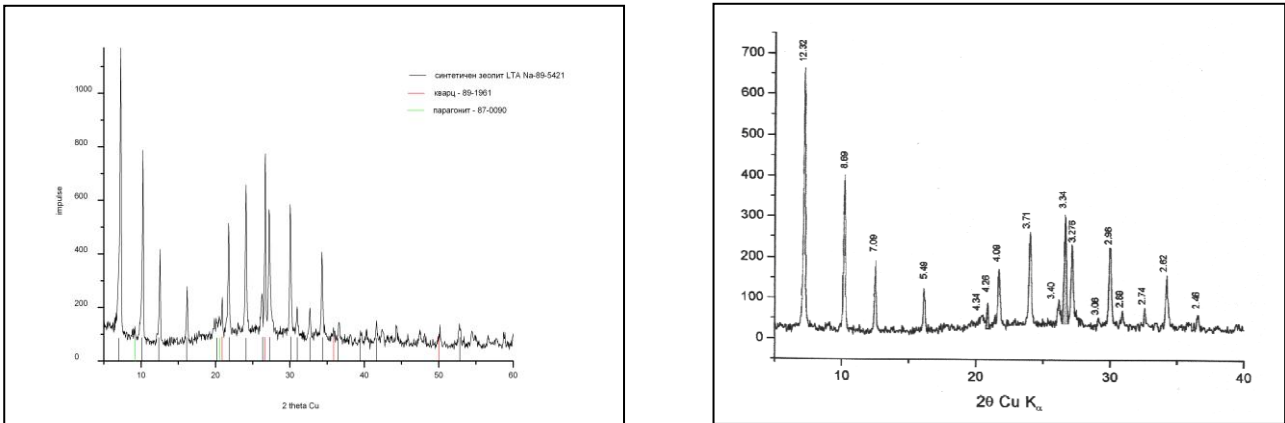
| Zeolite A zol-gel Frequency (cm ⁻¹) | Данни от литературата / 4,5/ Frequency (cm ⁻¹) |
|---|--|
| 3428 | 3486 |
| 1654 | 1658 |
| 1004 | 999 |
| 667 | 671 |
| 555 | 554 |
| 465 | 464 |

Ясно се вижда, че синтезирания зеолит по зол-гелната технология има IR вибрационните честоти съпоставими с тези на същия, получен по хидротермалния метод. До 667cm⁻¹, се забелязват вибрационните честоти, на зеолитообразуващите групи Al-O.

Над 1000 cm⁻¹ следват такива, които показват връзките Si-O-Al в TO₄ тетраедрите (T=Si or Al). На лявата част на IR spectra се виждат добре оформени пикове при около 3428 cm⁻¹ и 1654 cm⁻¹, които характеризират зеолитната вода. От експериментално получения IR спектър се доказва формирания зеолит NaA, поради съвпадение на IR вълни при 667, 555 и 465 cm⁻¹ със спектъра на зеолит NaA получен по хидротермалния метод от каолин.

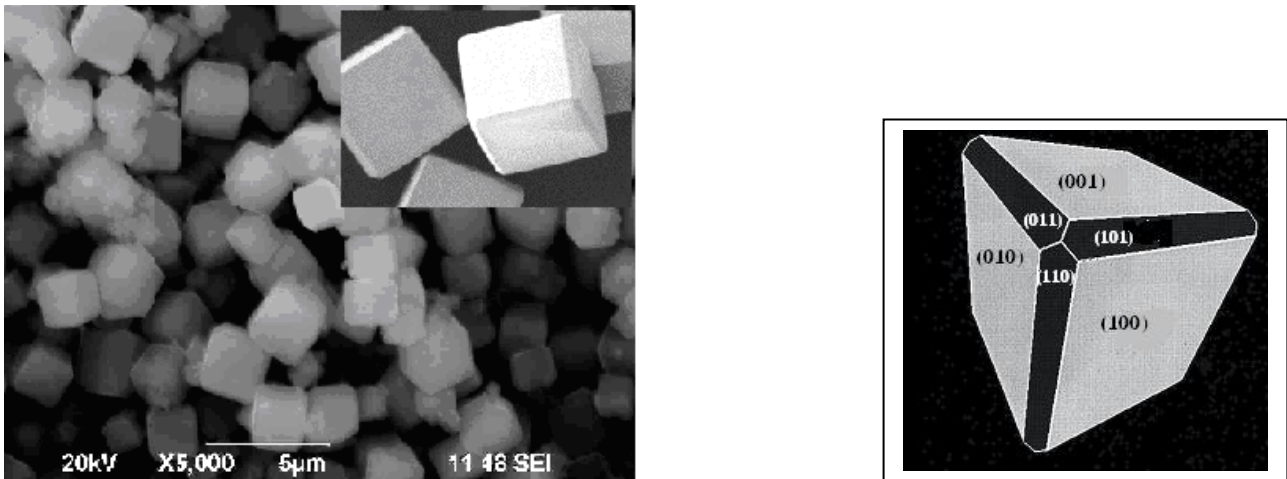
На фигура 3 са показани дифрактограмите на зеолит NaA получен по зол-гелната технология и на такъв получен по хидротермален път от каолин. Ясно се вижда, че зеолита

получен по зол-гелната технология не съдържа допълнителни кристални фази. Това е в резултат от това, че той е получен от чисти изходни суровини. При дериватограмата на продукта, получен от каолин по хидротермален път /7-10/ освен освен зеолит LTA Na (89-5421), съществуват в минимално количество допълнителни фази от Кварц (89-1961) и Парагонит (87-0090).



Фиг.3. Зеолит NaA, получен по зол-гелната технология и по хидротермален метод

На фигура 4 е показана фотография на извършена сканираща електронна микроскопия на синтезирания зеолит NaA по зол-гелната технология, както и схема на единичен кристал на получения зеолит. Ясно се виждат получените кристалните образувания които са с еднакви размери (2-3 μm) на зеолит NaA които са с фацети по ръбовете.



Фиг. 4. SEM на Зеолит NaA получен по зол-гелната технология и схема на единичен кристал на получения зеолит

Проведените изследвания от научната работа дават основание да се направят следните по-важни изводи:

- Изследвана е възможността за получаване на синтетичен зеолит NaA с формула $\text{Na}_{12}[(\text{AlO}_2)]_{12}(\text{SiO}_2)_{12} \cdot 27\text{H}_2\text{O}$, по метода на зол-гелната технология. Получен е продукт с доказана структура на зеолит NaA, което се потвърди от проведените изследвания чрез XRD, IR и SEM.

- Разработена е технология за получаване на зеолит NaA по метода на зол-гелната технология включваща: получаване на два зол-гелни разтвора (при температури 60-90°C с рефлукс с непрекъснато интензивно хомогенизиране), синтезиране и окончателна обработка (промиване, изсушаване и активиране) на зеолита.
- По методите на IR, XRD и SEM е изследвана структурата на получения синтетичен продукт, като резултатите са сравнени с тези на Zeolite NaA, получен по хидротермалният синтез. Установено е, че: синтетичния продукт получен по зол-гелната технология е с по-чиста кристална фаза в сравнение с този получен по хидротермален път от натурален български каолин; получените кристални образувания са еднакви с размери 2-3 µm; единичните кристали са правилни кубове които са с фацети по ръбовете.

Литература

1. Barrer, R.M. Hydrothermal Chemistry of Zeolites, Academic Press, London, UK, 1982; pp 360.
2. Breck, D. W. Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry and Use; John Wiley and Sons, London, UK, 1974; pp 4.
3. Bekkum, V. H.; Flanigen, E.M.; Jacobs, P.A.; Jansen, J.C. Introduction to Zeolite Science and Practice; 2nd. Revised Edn., Elsevier, Amsterdam, 1991; pp 13-34. 42, p.446-454
4. D. Georgiev, B. Bogdanov, Y. Hristov, I. Markovska, Synthesis of NaA Zeolite from Natural Kaolinite, Oxidation Communications 34, No 4, 2011, 812–819.
5. D. Georgiev, 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.
6. Georgiev D., B. Bogdanov, K. Angelova, I. Markovska, Y. Hristov, Synthetic Zeolites - Structure, Classification, Current Trends in Zeolite Synthesis. (Review). Int. Scientific Conf., Stara Zagora, 4-5 June 2009, v. 7, p. 1-5.
7. 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.
8. 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.
9. Georgiev, D, B. Bogdanov, I. Markovska, Y. Hristov, NaX Zeolite Synthesized in Fluidized Bed Reactor, Proceedings of the 12th Conference of the European Ceramic Society – ECerS XII Stockholm, Sweden – 2011.
10. Georgiev, D., B. Bogdanov, Y. Hristov, I. Markovska, Iv. Petrov, NaA zeolite synthesized in fluidized bed reactor, 15th International Metallurgy & Materials Congress (IMMC 2010), Istanbul, November 11th-13th, 2010.
11. Meier, W. M.; Olson, D. H., Atlas of Zeolites Structure Types; 2nd Ed.; Butterworth and Co 1987.
12. <http://www.iza-structure.org/databases/>.
13. Никова М.И., Петрова И.В., Углеродные сорбенты и их применение в клинической медицине, Фэн - Наука, 2012, 5, 15-16.
14. Никова М.И., Петрова И.В., Сорбены для очистки биологических жидкостей от тяжелых металлов, Фэн - Наука, 2012, 12, 11-14.