

І.В. Солоха, А.І. Чверенчук, Я.І. Вахула
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра хімічної технології силікатів

АСПЕКТИ КРИСТАЛІЗАЦІЇ ЦЕОЛІТУ А В ФОРМОВАНИХ КАОЛІНОВИХ ГРАНУЛАХ

© Солоха І., Чверенчук А., Вахула Я., 2013

Досліджено ізотермічну кристалізацію цеоліту А в гранулах з термообробленого каоліну. Визначено оптимальні умови термоактивації та модифікування вихідного алюмосилікату для забезпечення максимального утворення цеолітової фази.

Ключові слова: цеоліт А, кристалізація *in situ*, алюмосилікатні гранули.

The isothermal crystallization of zeolite A in calcined kaolin granules is researched. For providing maximum creation of zeolite phase the optimal conditions of thermal treatment and modification of initial aluminosilicate is determined.

Key words: zeolite A, *in situ* crystallization, aluminosilicate granules.

Постановка проблеми. Матеріали на основі синтетичних цеолітів широко застосовують у багатьох технологічних процесах. Тому, залежно від конкретних умов використання, до них ставляться особливі вимоги з низки якісних показників цеолітвмісних матеріалів. У цьому разі найважливішими є забезпечення необхідної механічної міцності, розвиненої порової структури, більш високих дифузійних характеристик, оптимальної гранулометрії та ін. Поставлені цілі, як правило, досягаються формуванням гранул з дисперсного порошку цеоліту та зв'язуючих компонентів або процесом утворення фази цеоліту в попередньо сформованих та оброблених алюмосилікатних гранулах. Наведені способи мають низку переваг та недоліків. Так, під час формування гранульованого зразка в системі “цеоліт–зв'язка” складно забезпечити оптимальні параметри міцності. В ряді адсорбційних та каталітичних процесів можливе інтенсивне зношування матеріалів, що ставить вимогу підвищених експлуатаційних характеристик. Вирішення цієї проблеми можливе формуванням цеолітів безпосередньо в алюмосилікатній матриці (*in situ*).

Обґрунтованими сировинними компонентами для виконання зазначеного процесу є природні алюмосилікати каолінітової групи. Їх формують у гранули заданої форми та попередньо випалюють, для підвищення реакційної здатності. Умови термоактивації у цьому разі залежать від природи використаної глинистої складової та потребують окремого вивчення. Отримані продукти на наступній стадії піддаються гідротермальному обробленню.

Кристалізація цеолітів у неорганічній матриці здійснюється ізотермічним витриманням у гідротермальних умовах зразків вихідного алюмосилікату в розчині луку. Під час процесу відбувається докорінна перебудова порової структури, яка веде до зростання міцності матеріалу. До того ж мають місце труднощі в кристалізації цільової фази, пов'язані з обмеженим простором, у якому відбувається взаємодія. Зокрема, утворення цеоліту не відбувається повною мірою через гальмування росту кристалів у каркасі аморфізованої глини. Отже, пошук технічних рішень, які б забезпечили сприятливі умови для кристалізації цеолітової фази у вихідних зразках з алюмосилікату є об'єктом досліджень цієї роботи.

Аналіз досліджень та публікацій. У літературі процес кристалізації цеоліту в матриці з глини представлений у вигляді трьох послідовних стадій: формування зразків алюмосилікату, їх термообробка та синтез цільової фази в гідротермальних умовах [1–3]. Процес формування гранул може проводитися різними способами, наприклад розпилювальним сушінням глинистих суспензій

[4] чи пластичним способом. У цьому разі, в деяких випадках, передбачено додавання до маси певних додатків, які можуть структурувати отримані гранули і, надалі, інтенсифікувати процес цеолітоутворення під час синтезу [5]. Термообробка гранул проводиться у широкому температурному інтервалі 590–1100 °С, для підвищення їх реакційної здатності [3]. Етап гідротермальної обробки реакційних сумішей передбачає стадію передсинтезаційної витримки для формування зародків кристалізації та стадію безпосереднього синтезу цеолітного мінералу за підвищених температур [6].

Мета роботи: дослідити процес утворення цеоліту А в каоліновій матриці та визначити оптимальні умови його проведення.

Експериментальна частина та результати досліджень. Кристалізація цеоліту А задовільно відбувається з продуктів аморфізації природних глинистих мінералів, таких як каоліни. Істотної різниці в механізмі утворення цільової фази з дисперсних випалених каолінів чи в масивних термооброблених зразках немає, хоча, в останньому випадку, мають місце вищезазначені обмеження. Випалені продукти, що представлені метастабільною фазою метакаолініту, характеризуються підвищеною реакційною здатністю. Термообробка глини проводиться вище межі дегідратації основних мінералів, завдяки цьому відбувається руйнування шаруватої структури глини з утворенням дрібних фрагментів алюмосилікату. З підвищенням температури аморфізації глинистих мінералів процес, як правило, інтенсифікується. Тому, можлива залежність між температурою активації каоліну та кількістю фази цеоліту, що утворюється в процесі гідротермальної обробки.

Під час поміщення гранул алюмосилікату в лужний розчин та нагрівання реакційної суміші створюються сприятливі умови для переходу метастабільних фаз у впорядкованіші структури цеолітового типу. Ріст кристалів цеоліту відбувається на поверхні взаємодії алюмосилікату з лужним компонентом. Із збільшенням площі контакту цей процес повинен відбуватися вільніше. Проте збільшення поверхні взаємодії має обмеження, оскільки у разі зменшення середнього розміру пор у гранулах до певної критичної межі кристалізація цеолітів унеможлиблюється [7]. У такому разі використовуються поризуючі добавки з прогнозованою дією.

У роботі було поставлено два завдання: визначити оптимальну температуру випалу гранул та дослідити вплив їх порової структури на процес кристалізації цеолітового мінералу в матриці з каолінової глини. Для цього готувалися пластичні маси як з чистого каоліну, так і каоліну з вмістом вигоряючого додатку, з яких відформовані модельні зразки у вигляді балочок розмірами 10×10×80 мм. Склади мас приведені в табл. 1. Отримання зразків правильної геометричної форми дасть змогу кількісно оцінити міцнісні характеристики кінцевого продукту.

Таблиця 1

Склади мас для виготовлення алюмосилікатних гранул

Маса	Вміст компонентів, мас. %	
	каолін глухівський	клітковина
К-0	100	—
К-10	90	10
К-20	80	20
К-30	70	30

Як глинистий компонент використаний глухівський каолін, доцільність вибору якого зазначена в наших попередніх роботах [8, 9]. Вигоряючим додатком слугувала клітковина з розміром частинок 20–60 мкм. Відформовані зразки висушувалися та піддавалися випалу. Одержані продукти направлялися на кристалізацію в гідротермальних умовах. Склади реакційних сумішей та параметри процесу вибрані відповідно до умов утворення цеоліту А та детально розглянуті нами в

попередній публікації [8]. Визначення впливу температури випалу гранул та їх порової структури на утворення цеоліту здійснювали оцінкою якісних та кількісних параметрів отриманих цеолітвмісних продуктів.

На першому етапі роботи визначався вплив температури обробки каолінових гранул на процес цеолітизації. Для цього висушені зразки з каоліну випалювали до температур 600, 700, 800, 900 °С з витримкою 2 год. Далі проводилася кристалізація, після якої продукти відмивалися від надлишку луку та висушували. Дослідження цеолітизованих балочок проводили з використанням електронної мікроскопії, рентгенофазового аналізу та стандартними фізико-механічними випробуваннями силікатних матеріалів.

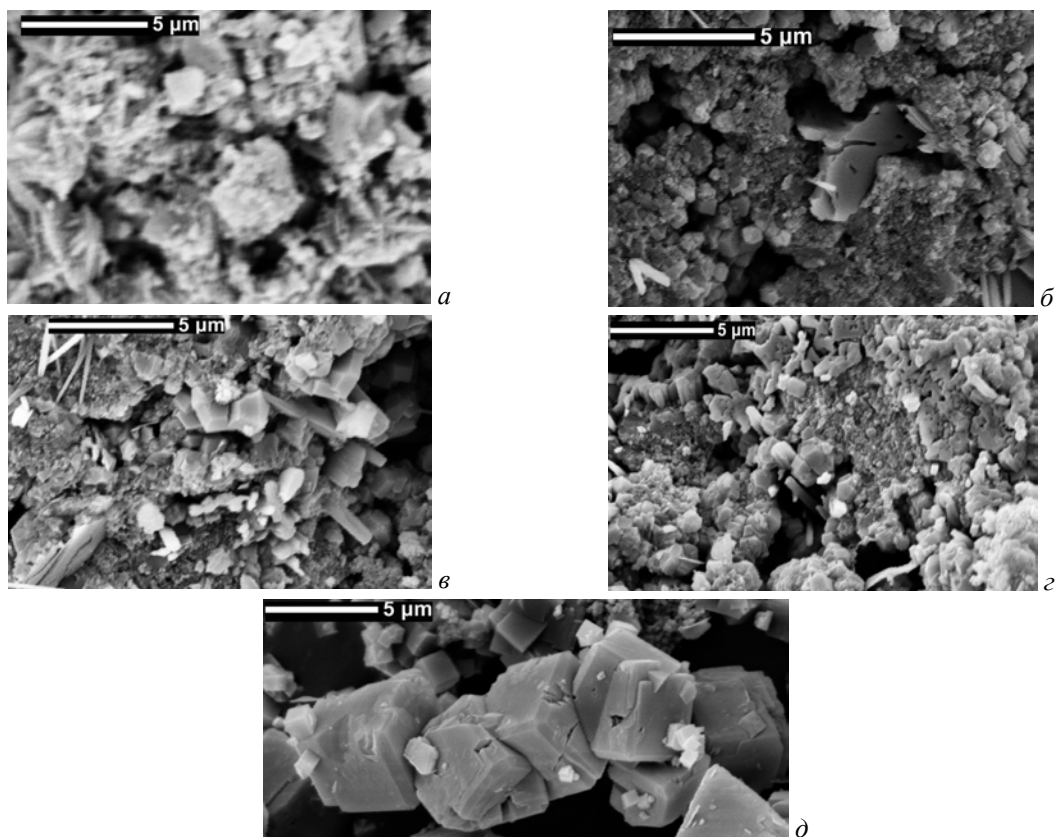


Рис. 1. Мікроструктура цеолітизованих масивних зразків каоліну термооброблених за 600 °С (а), 700 °С (б), 800 °С (в), 900 °С (г) та порошку цеоліту синтезованого з дисперсного каоліну (Твип=800 °С)

На рис. 1 подані мікрофотографії цеолітизованих зразків складу К-0 різної температури випалу. Для кращого розуміння процесу цеолітоутворення у балочках випаленої глини до розгляду долучено зразок цеоліту, синтезований в ідентичних умовах з дисперсного каоліну термообробленого за 800 °С. Аналізуючи дані мікрофотографій, встановлено утворення кубічних кристалів цеоліту А у всіх зразках з термообробленого каоліну. Характерно, що з підвищенням температури випалу зростає вміст кристалічних продуктів, при цьому розмір одиночних кристалів зростає. Розміри кристалів цеоліту варіюють у широкому інтервалі (0,1–2 мкм) і є значно меншими від частинок цеоліту, утворених з дисперсного каоліну (3–5 мкм). На рис. 1, а спостерігається одночасна присутність цеолітової та непрореагованої метакаолінової фаз, що свідчить про знижену схильність до переродження у цільовий продукт. Продукти, синтезовані з алюмосилікату, випаленого за 700–900 °С, характеризуються відсутністю шаруватих уламків глинистого компоненту або їх наявністю у вигляді поодиноких включень. Зазначимо, що утворення фази цеоліту відбувається на поверхні порової структури. Це підтверджує загальноприйняті теоретичні положення про найбільшу активність поверхні в процесах перекристалізації. Також спостерігається утворення дрібнопористої матриці без видимих ознак наявності частинок з

характерною огранкою. На основі мікрофотографій закристалізованих зразків можна зробити висновок, що для одержання цеолітвмісних матеріалів за допомогою їх кристалізації в гранулах з каоліну доцільно проводити термоактивацію глинистого компонента в температурних межах 700–900 °С.

Для повнішого аналізу цеолітизованих гранул виконано рентгенографічні дослідження масивного зразка на основі каоліну термообробленого за 800 °С. До порівняння, також, був прийнятий зразок цеоліту, отриманий з дисперсного каоліну, підготовленого за ідентичних умов. Результати аналізу подані на рис. 2. Як бачимо з рисунка, для проби цеоліту, синтезованого в матриці з глини (дифрактограма б), характерні дифракційні максимуми з властивими фазі цеоліту величинами $d/n = 1,229; 0,871; 0,711; 0,551; 0,417; 0,371; 0,329; 0,298; 0,262$ нм. Проте, порівнюючи інтенсивності основних піків цеолітизованого масивного зразка та цеоліту, отриманого з дисперсного каоліну, можна підмітити меншу інтенсивність максимумів у продукті кристалізації *in situ*. Це свідчить про нижчий його вміст у гранулах алюмосилкату. Тобто, в процесі кристалізації метакеолинова фаза меншою мірою піддається цеолітизації.

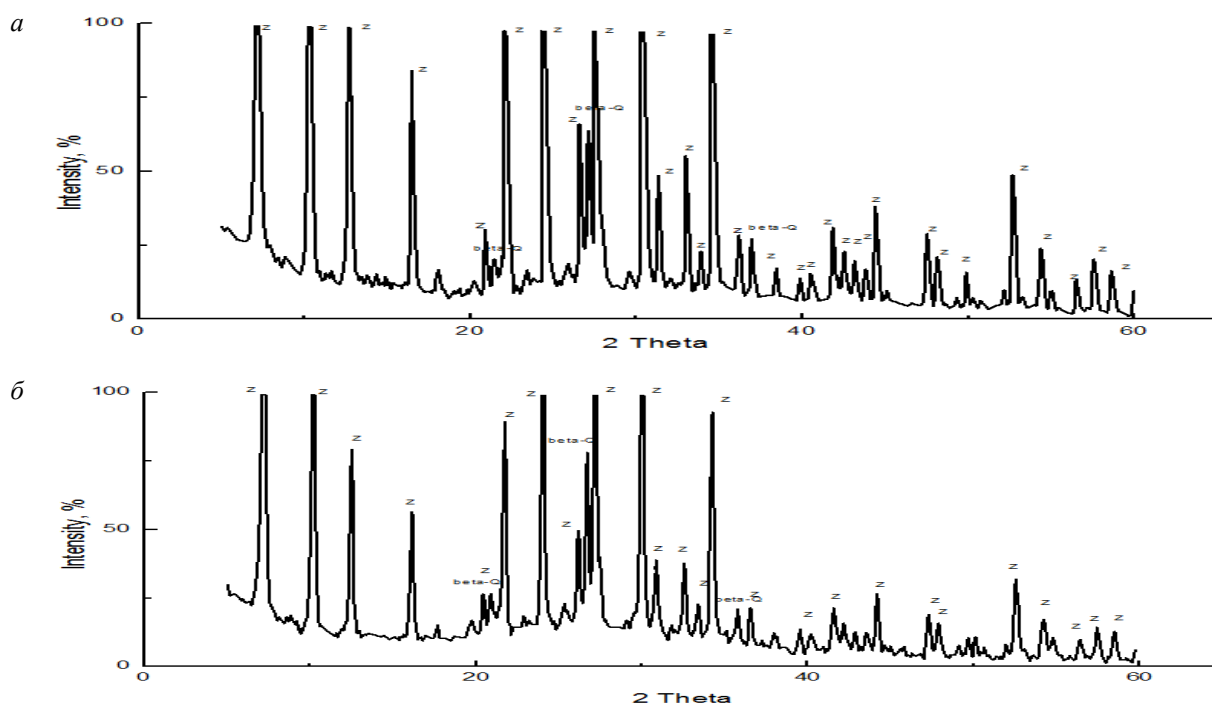


Рис. 2. Дифрактограми цеолітових зразків, синтезованих з дисперсного каоліну (а) та у каоліновій балочці (б), випалених за 800 °С

Для подолання обмежень під час утворення цеолітів у матриці з глини був проведений другий етап роботи з встановлення впливу пористої структури каолінових гранул на хід процесу цеолітизації. Приготовані модельні зразки з різним вмістом вигоряючого додатку висувувалися та піддавалися випалу за температури, яка сприяє максимальному переродженню вихідного метакеолину в цеоліт. За наведеними вище результатами, встановлено, що попередню термоактивацію глинистої субстанції доцільно проводити за температури 800 °С. У цьому разі необхідно забезпечити ізотермічну витримку тривалістю 2 год. За вказаних умов відбувається повний розклад вигоряючого додатку та утворюється алюмосилкатна структура з підвищеною пористістю. Безпосередньо після випалу отримані масивні зразки метакеолину напрямлялися на гідротермальну обробку за сталих умов. Отримані продукти піддавалися аналізу для оцінки їх фізико-механічних показників (табл. 2).

Аналізуючи дані, наведені в табл. 2, можна відмітити, що в процесі гідротермальної кристалізації відбуваються значні зміни в поровій структурі гранул алюмосилкату. Величини

водопоглинання, середньої густини та відкритої пористості зразків свідчать про перебудову макропористої структури, сформованою продуктами аморфізації каоліну, в структуру з переважаючим вмістом пор менших розмірів. При цьому спостерігається значне зростання міцності цеолітизованого матеріалу, яке, ймовірно, викликане збільшенням кількості контактів між новоутвореними частинками цеоліту та непрореагованою алюмосилікатною фазою. Досягнені величини міцності зразків після синтезу є в 3–4 рази більшими порівняно з вихідними, що може забезпечити їхню зносостійкість в агресивних умовах експлуатації.

Таблиця 2

Фізико-механічні показники цеолітних матеріалів, отриманих кристалізацією in situ в каоліновій матриці

Показник	W, %	$\rho_{\text{сер}}$, г/см ³	Пвідкр, %	Rзг, МПа	ВПП, %
К-0 (після випалу)	36,04	1,32	47,52	2,36	0,12
К-0	9,45	1,76	16,63	8,18	11,02
К-10	10,00	1,61	16,11	11,5	12,37
К-20	17,41	1,47	25,60	9,31	13,23
К-30	29,36	1,27	37,20	5,61	12,50
Синтетичний Цеоліт А (порошок)	–	–	–	–	17,97

Заслугує уваги зміна величини втрат під час прожарювання для цеолітизованих зразків різної пористості. В попередній роботі [8] показана можливість проводити оцінку кількісного вмісту цеолітової фази з використанням цього методу. Потрібно зазначити, що за додаткової поризації вихідного алюмосилікату відбувається зростання величини ВПП з 11 до 13,3 %. Тобто, у вільнішому просторі кристалізація цеоліту проходить значно легше.

Висновок. У роботі показано можливість отримання масивних зразків цеоліту А кристалізацією in situ у формованих алюмосилікатних гранулах. Проведено дослідження, на основі яких прийняті заходи для підвищення вмісту цільового продукту в синтетичному матеріалі. За додаткової поризації гранул вихідного алюмосилікату відбувається повніша кристалізація цільового продукту.

1. Косолапова А.П. Исследование процесса образования цеолитной структуры при кристаллизации аморфных алюмосиликатных гранул [Текст] / А.П. Косолапова, Н.Ф. Мегедь, Я.В. Мирский // Сб. науч. тр. ГрозНИИ. – Вып. XXVI, часть первая. – Грозный, 1974. – 175 с.
2. Ultra high zeolite content FCC catalysts and method for making same from microspheres composed of a mixture of calcined kaolin clays [Текст]: пат. 5023220 USA. Dight L.B., Bogert D.C., Leskiewicz M.A., ; заявник Engelhard Corporation. – № 07/538,606. Publ. 11.06.91.
3. Брек Д.В. Цеолитовые молекулярные сита [Текст] пер. з англ. – М. : Мир, 1976. – 768 с.
4. Мирский Я.В. Опытнo-промышленное получение микросферического цеолита типа MgA. [Текст] / Я.В. Мирский, Н.Ф. Мегедь, И.Л. Александрова // Сб. науч. тр. ГрозНИИ. – Вып. XXVI, часть первая. – Грозный, 1974. – 175 с.
5. Сировинна суміш для виготовлення цеолітів типу А [Текст]: пат. 15055 Україна: МПК7 C01B 39/00 / Жуковін В.І., Заявник і патентовласник ДК “Укргазвидобування” НАК “Нафтогаз України”. – № 200511256; заявл. 05.12.05; опубл. 15.06.06, Бюл. № 6. – 4 с.
6. Патриляк К. Адсорбционные свойства фожазитов, синтезированных in situ в каолиновых гранулах [Текст] / К. Патриляк, А. Яковенко, Л. Патриляк, В. Вытирайленко, Р. Лебода, Я. Скубишевска-Земба, П. Бартош Адсорбционные свойства фожазитов, синтезированных in situ в каолиновых гранулах // Катализ и нефтехимия. – 2000. – № 5–6. – С. 16–22.
7. Косолапова А.П. Влияние пористой структуры на процесс кристаллизации шариковых цеолитов, не содержащих связующих веществ [Текст] / А.П. Косолапова, Н.Ф. Мегедь, Я.В. Мирский // Сб. науч. тр. ГрозНИИ. – Вып. XXVI, часть первая- Грозный, 1974. – 175 с.
8. Солоха І.В. Синтез цеоліту типу NaA з каоліну та

кількісна оцінка його виходу [Текст] / І.В. Солоха, М.Г. Пона, А.І. Чверенчук, О.В. Кобрин // Вісник Національного університету "Львівська політехніка". Серія: Хімія, технологія речовин та їх застосування. – № 726. – 2011 р. – С. 323–328. 9. До питання кількісної оцінки виходу NaA цеоліту синтезованого з метаколініту [Текст] : тез. доп. VI міжн. наук.-техн. WEB-конференції "Композиційні матеріали" (трав. 2012) / відп. ред. Л.І. Мельник. – К., 2012. – 219 с.

УДК 621.78(075.8)

Т.Б. Жеплинський, О.К. Серкіз
Національний університет "Львівська політехніка",
кафедра хімічної технології силікатів

МІКРОТВЕРДІСТЬ ПОВЕРХНЕВИХ ШАРІВ ГАРТОВАНОГО СКЛА

© Жеплинський Т.Б., Серкіз О.К., 2013

Досліджено величину мікротвердості поверхневих шарів листового шестиміліметрового флоат-скла, гартованого контактним і повітряним методом, за допомогою травлення у суміші фторидної і сульфатної кислот. Встановлено, що величина мікротвердості залежить від методу гартування і товщини стравленого шару. Вибрано оптимальні параметри вимірювання величини мікротвердості шестиміліметрового листового флоат-скла та вказано, за якої товщини стравленого шару відбувається релаксація залишкових напружень.

Ключові слова: мікротвердість, умови вимірювання, методи гартування, навантаження на індентор, листове флоат-скло, травлення, релаксація напружень.

The value of microhardness of the surface layers of 6 mm float glass, tempered by contact and by air method by etching in a mixture of fluoride and sulfuric acids, is researched. It was established that the microhardness value depends on the method of tempering and thickness of the etched layer. The optimal parameters of the microhardness measure of 6 mm float glass are selected and thickness of the etched layer which causes the relaxation of residual tensions is indicated.

Key words: microhardness, measurement conditions, tempering methods, load on the indenter, float glass, etching, relaxation of tensions.

Постановка проблеми. Останнім часом все більше уваги приділяється питанням, пов'язаним з поверхнею листового скла, оскільки стан поверхні визначає основні експлуатаційні властивості цього конструктивного матеріалу [1]. Існує велика кількість методів підвищення міцності і покращення якості поверхні листового скла, одним із найпоширеніших з яких є гартування [2]. Серед різноманітних способів утворення на поверхні скла гартувальних напружень особливої уваги заслуговує енергоощадний контактний метод гартування скла [3, 4].

Для прогнозування потенційної експлуатаційної надійності скляних виробів використовуються різні експрес методи, вони дають можливість контролювати міцність скла на основі лише одного зразка, водночас як для визначення механічної міцності стандартними методами необхідно щонайменше 30–50 зразків. Тут найбільший інтерес представляє дослідження мікротвердості поверхні, оскільки вона дає змогу оцінити зв'язок механічних властивостей скла з їх будовою і не залежить від наявності поверхневих дефектів [5]. У роботі Іванова і Державіна [6] була встановлена кількісна залежність між міцністю і величиною мікротвердості.

У цій роботі дослідження мікротвердості скла поєднане із пошаровим травленням скла за допомогою суміші фторидної та сульфатної кислот. Це дає можливість ширше описати і порівняти властивості та структуру скла, гартованого традиційним повітряним методом і найперспективнішим контактним методом.