

УДК 66.084.8

Еранская Татьяна Юрьевна

Институт геологии и природопользования ДВО РАН

г. Благовещенск, Россия

E-mail: taerta@mail.ru

Eranskaya Tatiana Yurievna

Institute of Geology and Management, FEB RAS

Blagoveshchensk, Russia

E-mail: taerta@mail.ru

**УЛЬТРАЗВУКОВАЯ АКТИВАЦИЯ СИНТЕЗА ЦЕОЛИТА
(В ЛАБОРАТОРНЫХ УСЛОВИЯХ)**

**ULTRASONIC ACTIVATION OF ZEOLITE SYNTHESIS
(IN LABORATORY CONDITIONS)**

Аннотация. При ультразвуковой активации синтеза цеолита из метакаолинита, полученного дегидратацией каолинового концентрата, в растворе едкого натра обнаружено, что при длительном воздействии на пульпу образуются не только зародыши, но и правильная кристаллическая структура цеолита во всем ее объеме. Минимальное время ультразвуковой цеолитизации составляет 60 мин. В результате проведенных исследований сделано предварительное заключение об отсутствии необходимости последующего автоклавного синтеза, что позволяет сократить общее время на производство цеолита NaA до двух суток.

Abstract. During ultrasonic activation of the synthesis of zeolite from metakaolinite obtained by dehydration of kaolin concentrate in a solution of caustic soda, it was found that with prolonged exposure to the pulp, not only embryos are formed, but also the correct crystalline structure of zeolite in its entire volume. The minimum time for ultrasonic zeolization is 60 minutes. As a result of the conducted research, a preliminary conclusion was made that there was no need for subsequent autoclave synthesis, which reduces the total time for the production of NaA zeolite to 2 days.

Ключевые слова: цеолит, метакаолинит, ультразвуковой синтез.

Key words: zeolite, metakaolinitis, ultrasonic synthesis.

Существующая технология производства искусственных цеолитов из алюмосиликатов, в том числе из метакаолина, полученного методом дегидратации каолина, состоит из автоклавного синтеза гелеобразного или аморфного алюмосиликатного компонента с гидроксидом щелочного металла, формирования и термической обработки гранул, гидротермальной кристаллизации. На синтез и гидротермальную кристаллизацию приходится значительная часть времени технологического процесса. Каждый из этих этапов может длиться от нескольких часов до 2-3-х суток.

Существует ряд способов сократить временные затраты. Например, для ускорения синтеза используют различные методы активации процесса. Чаще всего в автоклав вводят коллоидную затравку с уже имеющимися центрами кристаллизации или зародышами того цеолита, который необходимо получить. В последнее время активно применяют метод предварительной ультразвуковой обработки компонентов смеси, что позволяет значительно сократить время последующего автоклавного синтеза. По данным литературных источников, 10-15-минутная предварительная ультразвуковая активация позволяет снизить затраты времени на автоклавный синтез до 40% [1].

Данный метод [2, 3, 4] основан на известных эффектах в жидкости, возникающих в процессе ультразвуковой кавитации, – образование и последующий коллапс кавитационных пузырьков, сверхвысокие давления (до 100 МПа [5]) и температура (до 2000°C [6]) в зоне схлопывания пузырьков, массовое разрушение кристаллической структуры исходных компонентов, образование большого количества ионизированных частиц и свободных радикалов, локальный нагрев в зоне схлопывания пузырьков, приводящий к нагреву всей массы образца, интенсивный массоперенос. Всё перечисленное способствует интенсификации взаимодействия между реагентами в пульпе, разрыву связей Si-O-Si и Al-O-Al, образованию и росту зародышей нового кристаллического соединения, т.е. синтезу цеолита.

В настоящих исследованиях поставлена задача использовать ультразвуковую обработку не только как активатор процесса синтеза, но и как основной способ синтеза цеолита, т.е. выполнить синтез цеолита методом ультразвуковой активации, исключив автоклавный этап, и определить необходимое время для завершения данного процесса.

Эксперимент выполнялся на действующей ультразвуковой лабораторной установке. Максимальная потребляемая мощность аппарата – 1000 ВА, частота механических колебаний торцевой поверхности рабочего инструмент – $20 \pm 2,0$ кГц. В генераторе ультразвуковых колебаний не предусмотрена возможность регулировки параметров, кроме изменения периода работы. Реагентом химического взаимодействия является метакаолин, полученный путем термической дегидратации каолинового концентрата, едкого натра и оксида алюминия. Соотношение компонентов пульпы $6\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7$: 12NaOH : $2\text{Al}_2\text{O}_3$. Время ультразвуковой обработки составляло 15, 30, 60, 90, 120 мин.

В результате 15- и 30-минутного воздействия произошла неполная цеолитизация образцов. Определено, что минимальный период для образования кристаллической структуры цеолита во всей массе реагентной смеси – 60 мин. Последующие операции – формирование и термическая обработка гранул, термохимическая кристаллизация, промывка и сушка образца – соответствуют традиционной технологии получения цеолита NaA из каолина.

На рис. 1 и 2 приведены дифрактограммы и характерные фотографии образцов, подвергнутых ультразвуковой обработке в лабораторной установке в течение 1 часа. На рис. 1а и 2а – образец после ультразвуковой обработки, на рис. 1б и 2б – тот же образец после полного выполнения технологического процесса. В обоих случаях аморфная фаза отсутствует, а кристаллическая структура соответствует цеолиту NaA.

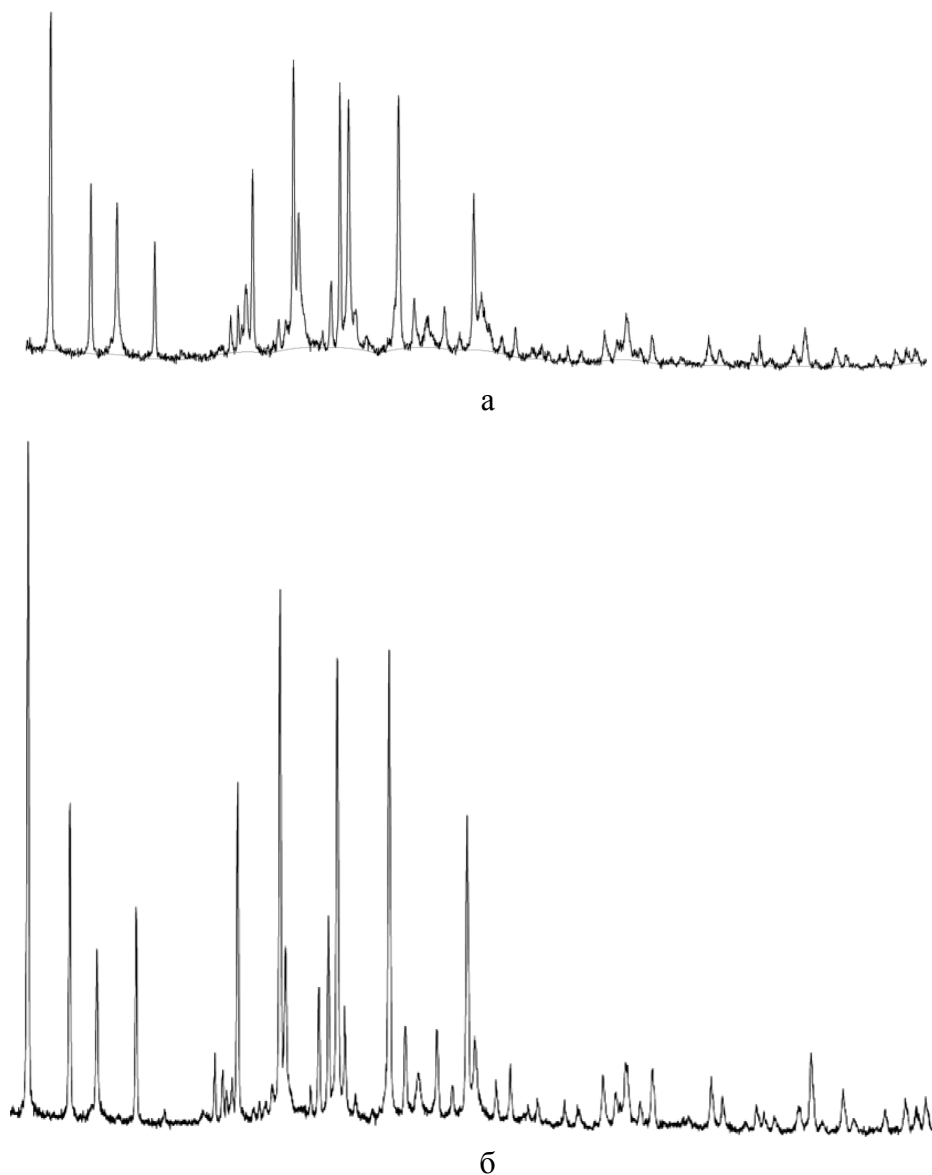


Рис. 1. Дифрактограммы образцов.

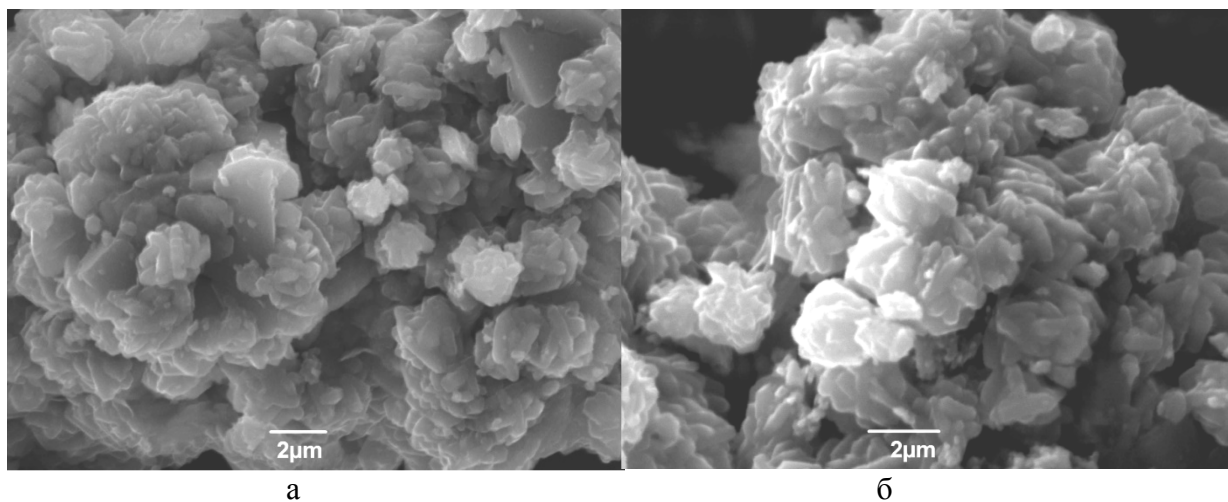


Рис. 2. Характерные фотографии образцов.

Несмотря на то, что используемое ультразвуковое оборудование имеет малую мощность, полученные результаты вполне сравнимы с опубликованными в ряде статей. Например, в [1] определено, что именно 60 мин – оптимальное время для получения цеолита NaA. Мощность установки, на которой проводились эксперименты, составляет 30 Вт, а исходные реагенты несколько отличаются от используемых в настоящих опытах.

Данные исследования находятся на начальном этапе, поэтому делать заключение о создании новой технологии преждевременно. Требуется подтверждение правильности предварительных выводов путем дополнительных исследований и анализов. Например, необходимо определить степень кристалличности полученной структуры, а также размер цеолитных пор методом рентгеноструктурного анализа как для вещества после активации, так и готового продукта.

В перспективе данные исследования могут позволить говорить о возможности исключить автоклавный синтез не только в лабораторных, но и в промышленных условиях.

1. Dewes, R.M., Mendoza, H.R., Pereira, M.V.L., Lutz, C., Van Gerven, T. Experimental and numerical investigation of the ultrasound on the growth kinetics of zeolite A // *Ultrasonics Sonochemistry*, 2022. – V. 82. – P. 1-7.

2. Siew Ng, T.Y., Chew, T.L., Yeong, Y.F. Synthesis of small pore zeolite via ultrasonic-assisted hydrothermal synthesis // *Materials Today: Proceedings*. – 2019. – №16. – P. 1935-1941.

3. Khaleque, A., Alam, M.M., Hoque et al. Zeolite synthesis from low-cost materials and environmental applications: A review // *Environmental Advances*. – 2020. – №2. – P. 1-24.

4. Еранская, Т.Ю. Получение цеолита с использованием ультразвука // *Вестник АмГУ. Серия «Естественные и экономические науки»*. – 2023. – С. 80-82.

5. Бушуев, Ю.Г. Цеолиты. Компьютерное моделирование цеолитных материалов. – Иваново: Иван. гос. хим.-технол. ун-т, 2011. – 104 с.