

Р. І. Семенен, А. С. Данельська

Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра хімічної технології силікатів
roman.i.semehen@lpnu.ua

ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ЗАСАДИ ТЕХНОЛОГІЇ ВИРОБНИЦТВА АДСОРБЕНТІВ СИЛІКАТНОЇ ПРИРОДИ

<https://doi.org/1023939/ctas2025.01.054>

Описано вплив температури термоактивування на порові характеристики цеолітів Сокирнецького родовища та місцевої туфовидної породи за температур 600, 800 та 1000 °С на сорбційні властивості матеріалів за умов поглинання води. Розроблено ряд складів мас для виготовлення адсорбентів за керамічними технологіями. Досліджено вплив температури випалу на характер формування порової структури матеріалів. Розроблено склад маси на основі цеоліту, бентоніту та місцевої сірої глини з додаванням тонкомеленої клітковини, з якої шляхом випалу за температури 800 °С одержано адсорбент з пористістю 46,50 %. Розроблені матеріали апробовано у промислових умовах ТОВ “ПОЛІКЕМ” як адсорбенти для поглинання води при виробництві алкідного лаку “Алкідокс 270”.

Ключові слова: адсорбенти, цеоліти, бентоніт, полімінеральні глини, термоактивування, випал, водопоглинання, загальна пористість, середня густина.

Вступ

Адсорбенти силікатної природи сьогодні широко застосовують в різних галузях промисловості, включаючи очищення води, нафтохімію та харчову промисловість. Завдяки своїй високій питомій поверхні, розвиненій пористій структурі та можливості модифікації вони ефективно адсорбують різні речовини, що робить їх незамінними у процесах очищення [1].

Для підвищення адсорбційної здатності силікатних матеріалів використовують різні методи активізації, зокрема, кислотну, лужну та термічну обробку. Кислотна активація дозволяє збільшити кількість активних центрів і змінити хімічний склад поверхні, проте може призводити до руйнування структури та вимивання корисних компонентів [2]. Лужна обробка сприяє утворенню додаткових пор та зміцненню каркасної структури, однак у певних випадках може викликати агломерацію частинок [3].

Термічне активізування є одним із найефективніших методів модифікації силікатних адсорбентів, оскільки воно дозволяє контролювати фазові перетворення, регулювати пористість і створювати активні центри без застосування агресивних хімічних реагентів. Високотемпературна обробка (від 400 до 1000 °С) дозволяє

видалити фізично і хімічно зв'язану воду, стабілізувати структуру матеріалу та підвищити механічну міцність. Основним недоліком термоактивації є високі енергетичні витрати, проте цей метод забезпечує стабільні характеристики адсорбентів та їхню тривалу ефективність у сорбційних процесах [4].

Адсорбенти силікатної природи є об'єктом багатьох наукових досліджень, але більшість із них зосереджені на звичайних методах їхньої модифікації, таких як кислотна або лужна активація [5]. Попередні дослідження виявили, що кислотна обробка ефективно збільшує питому поверхню адсорбентів, проте може призводити до деструкції каркасної структури матеріалу, що знижує його стабільність при багаторазовому використанні [6]. В свою чергу, лужна активація забезпечує додаткову пористість, але вимагає тривалого часу обробки та високої кількості реагентів, що ускладнює промислову реалізацію цього процесу [7].

Новизна цієї роботи полягає в детальному аналізі та обґрунтуванні технологічних режимів термічної активації як ефективного методу модифікації адсорбентів силікатної природи та розроблення нових складів мас за керамічними технологіями. На відміну від хімічних методів,

термічна обробка дозволяє регулювати пористу структуру матеріалу без використання агресивних хімічних реагентів, що робить процес екологічно безпечним та економічно вигідним [8].

Існує декілька принципів у обґрунтуванні природи адсорбційної здатності матеріалів, зокрема, використання матеріалів силікатної природи, які у природному стані проявляють адсорбційну здатність, що базується на природному характері типу структури і пористої будови матеріалів. До таких адсорбентів відносять алюмосилікати шаруватої будови, зокрема, глини монтморилонітового складу [1, 2], матеріали з розвинутою пористою структурою кільцевого типу, такі як цеоліти [1, 2]. Водночас у природі є багато матеріалів із змішаною структурою та полімінеральним складом. Це, зокрема, глини, які за класичної керамічної технології здатні утворювати керамічний черепок з доволі широким спектром пористості, наприклад, керамічна цегла, пориста структура якої змінюється в доволі широкому діапазоні в межах 8–30 %.

Метою роботи є дослідження впливу фізико-хімічних властивостей природних силікатних матеріалів та технологічних факторів на процеси та характер формування пористої структури адсорбентів силікатної природи на основі природних алюмосилікатів.

Матеріали і методи досліджень

Як сировину використовували цеолітовий туф Сокирницького родовища Закарпатської області та туфову породу місцевого родовища.

Бентонітову глину, відповідно до ТУ У14.2-00223941-006:2010, яку передбачається використати як адсорбент для вологи.

Як алюмосилікатний матеріал з полімінеральним складом використано місцеву глину сірого кольору, яку використовують у виробництві стінової кераміки ТОВ “ГОЛДКЕРАМІКА”, СВП “ЗАВОДПРОМКЕРАМ”.

У роботі використовували клітковину, у вигляді дрібнодисперсного порошку, що відповідає вимогам ДСТУ 46.004-99.

Фазовий аналіз зразків виконано за рентгенограмами, отриманими на дифрактометрі Aeris Research компанії PANalytical (CuK α -випромінювання).

Термогравіметричні дослідження проводили з використання аналізатора Mettler Toledo Thermal Analysis System TGA-2.

Адсорбційну здатність досліджуваних матеріалів оцінювали за значенням водопоглинання, визначення якого проводили за стандартною методикою відповідно до ДСТУ Б.В. 2.7-42-97 “Методи визначення водопоглинання, густини і морозостійкості будівельних виробів та матеріалів”.

Міцнісні характеристики визначали на натурних, дослідних зразках за методикою визначення границі міцності на стиск з використанням розривної машини типу МР-500.

Результати досліджень та їх обговорення

Дослідження структури та властивостей цеолітів виявили, що вони представляють собою дрібнопористу структуру із загальною пористістю до 32,08 %, з яких 20,97 % становлять пори відкритого типу. Зокрема, за нормальних умов водопоглинання цеолітів становить 11,02 %. Характерний тип мікроструктури цеолітів подано на рис. 1.

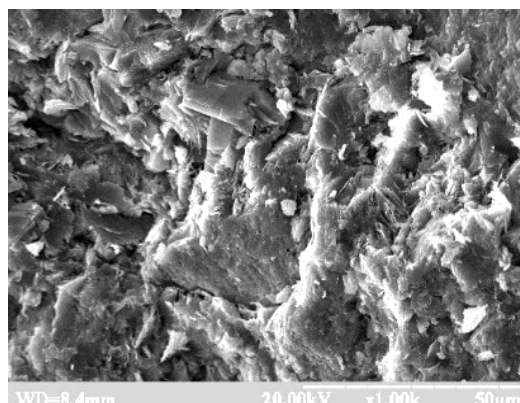
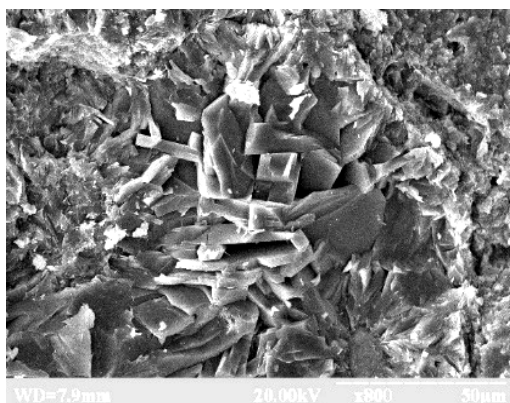


Рис. 1. Мікроструктура цеолітового туфу

Туфовидна порода, використана в роботі, є дрібнопористим літологічним утворенням масивної текстури, дрібнокристалічної структури, блідо-сірого кольору. Її середня густина становить $2,11 \text{ г/см}^3$, істинна густина – $2,65 \text{ г/см}^3$, водопоглинання – 9,00 %, загальна пористість – 23,27 %, з них 18,99 % – це відкрита пористість.

Пори каналного типу. Порода складається з кальциту в кількості 56,7 %, кварцу (20,7 %) та

його модифікації у вигляді тридиміту (9,2 %), мусковіту (7,5 %), а також кліноптилоліту (5,9 %). Дифрактограму породи подано на рис. 2. Дрібнопористий тип порової структури породи та наявність кліноптилоліту дає підстави до її використання як адсорбенту.

Результати досліджень адсорбційної здатності цеолітового туфу та породи за водопоглинанням залежно від температури термоактивування подано на рис. 3.

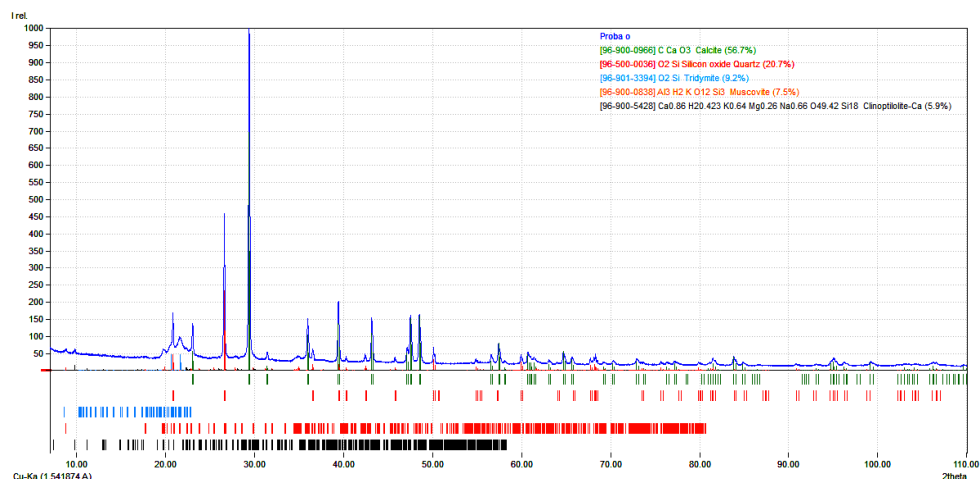


Рис. 2. Дифрактограма туфовидної породи

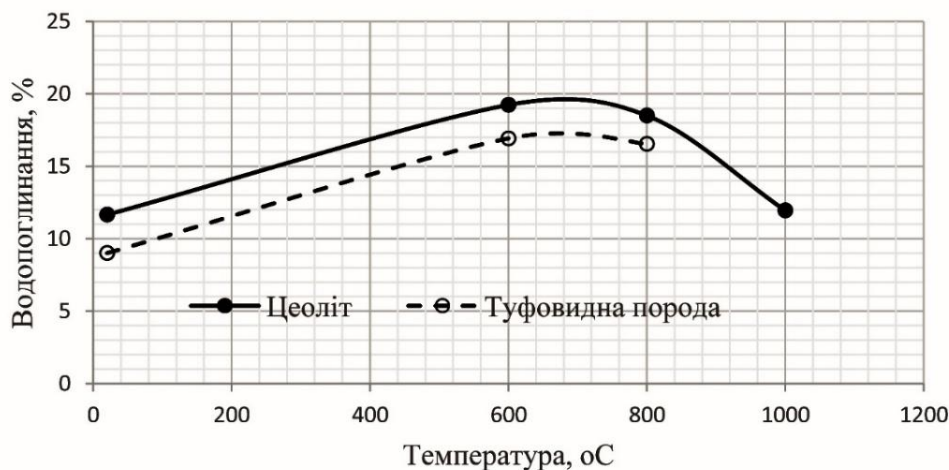


Рис. 3. Вплив температури термоактивування на водопоглинання дослідних зразків

Водопоглинання цеоліту та породи за нормальних умов відповідно становить 11,02 % та 9,00 %, що є незначним та недостатнім для їх ефективного використання як адсорбентів. Термоактивування матеріалів, проведене за температур 600, 800 та 1000 °С, дозволяє збільшити об'єм порової структури. Встановлено, що для цеоліту термоактивування за 800 °С дозволяє збільшити водопоглинання до 18,49 %, а для

породи – до 16,54 %. За умов збільшення температури до 1000 °С цеоліти спікаються, що зумовлює зменшення значення водопоглинання. Зразки породи, термоактивовані за температури 1000 °С, зберігають свою цілісність. Їх середня густина становить $2,13 \text{ г/см}^3$, а загальна пористість – 19,62 %. Однак при водонасиченні зразки руйнуються, що пов'язано з об'ємними напруженнями у матеріалі за рахунок активної гідrataції про-

дуктів термодеструкцій породи. Зокрема, оксиду кальцію, що утворився в результаті часткової декарбонізації породи.

Враховуючи вищезазначене, встановлено, що термоактивування цеоліту та туфовидної породи не дає значного ефекту в збільшенні об'єму їх пористої структури.

З метою розроблення адсорбентів з більшою адсорбційною ємністю та з високими міцнісними характеристиками запропоновано здій-

снювати технологічну підготовку мас та формування структури цих матеріалів за керамічними технологіями. Як пластичний компонент мас використано місцеву глину та бентоніт [10].

Глина – це однорідна пластична маса з кар'єрною вологістю 18,00–19,50 %, малозапіночена, з числом пластичності 7–10, за мінералогічним складом вона гідрослюдистого складу, що встановлено в результаті диференціально-термічного та рентгенофазового аналізів (див. рис. 4 і 5).

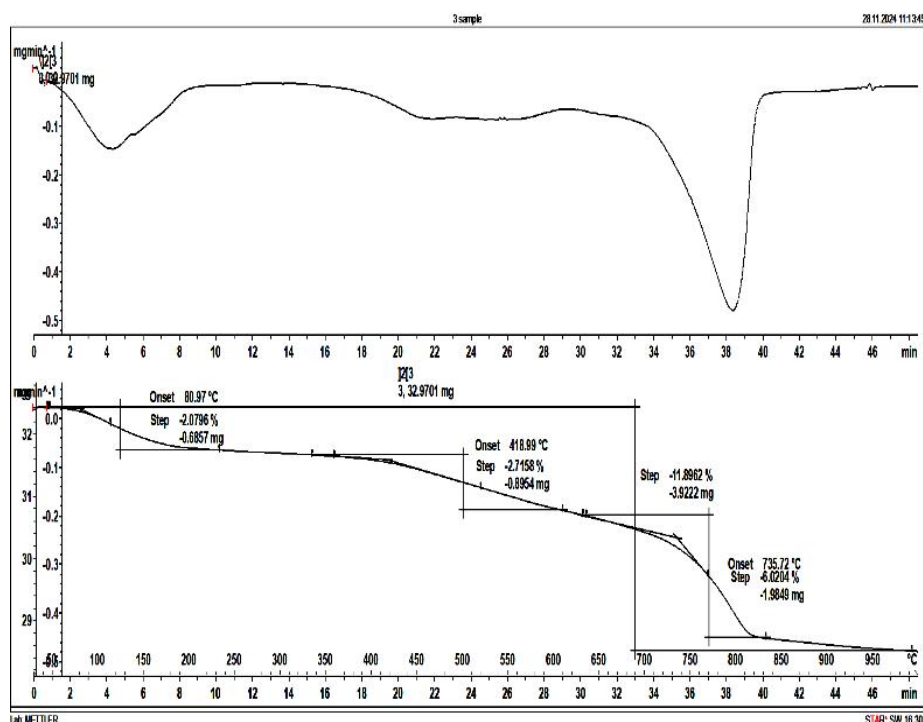


Рис. 4. Результати диференціально-термічного аналізу проби сірої глини

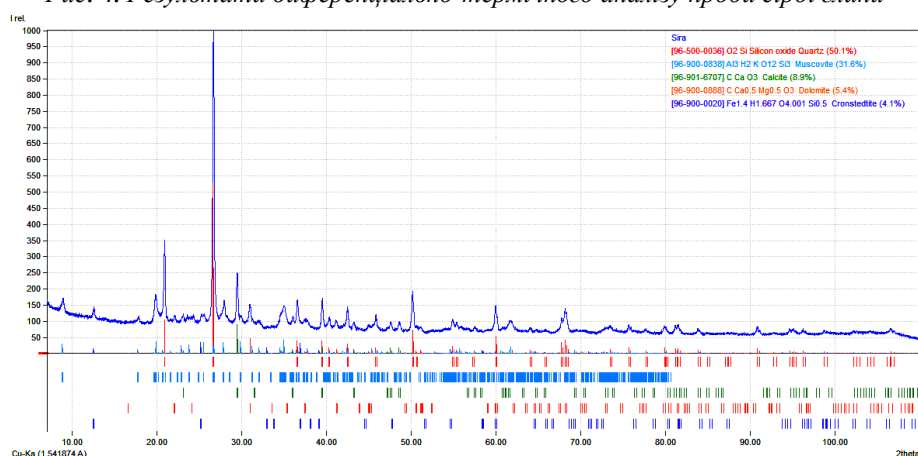


Рис. 5. Дифрактограма сірої глини

За результатами диференціально-термічного аналізу глини в процесі її нагрівання спостерігаємо втрату фізично зв'язаної води з макси-

мумом за температури 120 °C в кількості 2,08 %, втрату хімічно-зв'язаної води в широкому температурному інтервалі від 422 до 540 °C в

кількості 2,08 % та розкладу кальциту в температурному інтервалі 708–830 °С з втратами 6,02 %. Характер виділення хімічно зв'язаної води вказує на завершеність процесу глиноутворення в цьому виді глин, це підтверджують дані рентгенофазного аналізу.

Для виготовлення таких систем було розроблено керамічні маси, в яких вміст цеолітового туфу змінювали в межах 3575 мас. %, а сірої глини – в межах 20–60 мас. %. Склади досліджуваних мас подано у таблиці.

Масу готували шлікурним сумісним способом, розмелюючи сировинні матеріали у кульовому млині за вологості 45 % та співвідношення М:К 1,0:1,9. Розмелювання здійснювали протягом 7 год, продукт мелення характеризувався тониною мелення, що становить 7,0 мас. % на ситі

№ 0,063. Слід зазначити, що шлікер із розроблюваних мас за вище зазначених умов не проявляє добрих реологічних властивостей і є доволі густою сметаноподібною масою. Це, ймовірно, пов'язано із здатністю до вилугування у водному середовищі цеолітовмісного компоненту та коагулятивною дією іонів Ca^{2+} , що містяться у глині. Для подальшого використання шлікер висушували за температури 110 °С до постійної маси та розмелювали до порошкоподібного стану, що характеризується повним проходом через сито 1,0 мм. Зразки формували пластичним способом у формі циліндра діаметром та висотою 10 мм. Зразки висушували за нормальних умов та випалювали за температур 600, 800 та 1000 °С. Результати досліджень подано на рис. 6.

Шихтові склади мас

№ з/п	Назва компоненту	Шифр маси	
		Ма -1	Ма -2
1	Сіра глина	20	60
2	Бентоніт	5	5
3	Цеолітовий туф	75	35

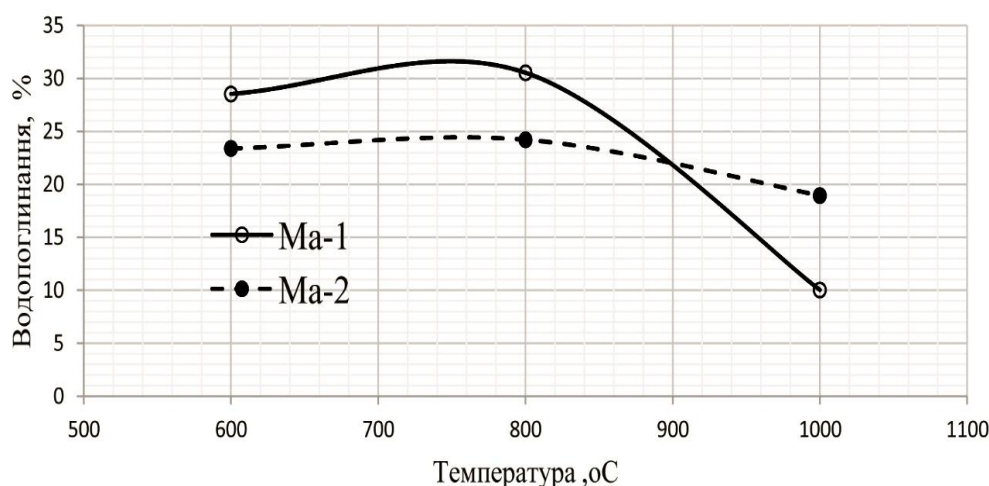


Рис. 6. Вплив температури випалу на водопоглинання зразків

Встановлено, що збільшення температури призводить до збільшення порової структури зразків з двох мас. Найбільшим значенням пористості характеризуються зразки, випалені за температури 800 °С. Зокрема, для зразків з маси Ма-1 водопоглинання становить 30,53 %, а для Ма-2 – 24,21 %. Збільшення температури випалу

до 1000 °С сприяє інтенсифікуванню процесів спікання керамічних мас, а відповідно – і зменшенню їх порової структури [11, 12]. Для оцінювання сорбційної здатності матеріалів на основі досліджуваних мас методом екструзії сформовано матеріал у вигляді порожнистих циліндрів зовнішнім діаметром 10 мм, а

внутрішнім – 4 мм, з довжиною 8–9 мм. Така форма забезпечує значну площу поверхні матеріалу.

Випал зразків проводили за температури 800 °С з витримкою 1 год. Загальний вигляд одержаного матеріалу подано на рис. 7.



Рис. 7. Загальний вигляд керамічного адсорбенту із розроблених складів маси Ма-1м

Дослідженнями встановлено, що матеріал на основі маси Ма-1 має водопоглинання 28,61 %, середню густину – 1,45 г/см³, загальну пористість – 45,28 %, з них 41,48 % – відкриті пори.

Враховуючи особливості керамічної технології та потенційний характер маси, розроблено масу Ма-1м, до складу якої додано 10 мас. % дрібнодисперсної клітковини з розміром зерен менше 0,08 мм. Технологічні умови формування та випалу є аналогічними до попередніх. В результаті дослідження властивостей випалених зразків встановлено, що додавання дрібнодисперсної клітковини суттєво збільшує пористість матеріалу.

Для зразків, випалених за температури 800 °С, водопоглинання становить 46,50 % при середній густині – 1,16 г/см³, загальна пористість яких становить 56,23 %, а 53,94 % – це відкрита пористість. Характер пор має каналну будову. Ці параметри адсорбційного матеріалу співставні з параметрами матеріалу, синтезованого на основі штучних цеолітів [9], водопоглинання яких становить 50,0 %.

Дослідження міцнісних характеристик проводили шляхом визначення границі міцності на стиск. Встановлено, що зі збільшенням температури випалу спостерігається прямопропорційна залежність зростання міцності. Наявність цеоліту сприяє більш інтенсивному збільшенню міцності, що, ймовірно, пов'язано з його флюсоючою дією цеоліту за рахунок наявності значної кількості лужних оксидів та кластичної складової. Зокрема, міцність зразків, випалених за температури 800 °С з маси Ма-1, становить 175 кгс/см², а з маси Ма-1м – 145 кгс/см².

Адсорбційні властивості термостатованих матеріалів апробовано у промислових умовах ТОВ “ПОЛКЕМ”. Зокрема, при виробництві алкідного лаку “Алکیدокс 270” з метою його зневоднення. Матеріал вводили як у вигляді дрібнодисперсних порошків з розміром частинок, що характеризується повним проходом через сито 0,08 мм, так і у вигляді гранул і порожнистих циліндрів. У ході досліджень встановлено достатню ефективність матеріалу як адсорбенту для поглинання води. Доведено, що температура термостатування та тривалість цього процесу суттєво впливають на адсорбційну здатність матеріалу та кінетику процесу зневоднення [13].

Висновки

Отже, в результаті роботи визначено технологічні параметри термоактивування адсорбентів на основі цеоліту та місцевої туфової породи. Розроблено склади мас та досліджено технологічні параметри виготовлення адсорбентів на їхній основі. Встановлено, що для одержання адсорбентів за методами їх термоактивування із значними сорбційними властивостями слід враховувати особливості їхнього хіміко-мінералогічного складу, а також використовувати технологічні прийоми, такі як використання певного типу вигоряючих додатків, що дасть можливість одержати матеріал із заданими властивостями.

References

1. Liu, T., Qi, W., Nie, L., & Wang, B. (2025). Synthesis of sandwich-structured zeolite molecular sieves and their adsorption performance for volatile hydrocarbons. *Materials*, 18(8), 1758. <https://doi.org/10.3390/ma18081758>
2. Bergaya, F., & Lagaly, G. (Eds.). (2013). *Handbook of clay science* (2nd ed.). Elsevier.

3. Baerlocher, C., McCusker, L. B., & Olson, D. H. (2007). *Atlas of zeolite framework types* (6th ed.). Elsevier.
4. Franus, M., Bandura, L., & Franus, W. (2014). Modification of the lightweight aggregate with the use of spent zeolite sorbents after the sorption of diesel fuel. *Chemistry & Chemical Technology*, 8(3), 299–304.
5. Humnytskyi, Ya. M., & Sabadash, V. V. (2022). *Adsorbtsiia; systema pryrodnoi adsorbent – ridka faza* [Adsorption; natural adsorbent–liquid phase system]. Vydavnytstvo Lvivskoi Politekhniky. [in Ukrainian]
6. Adamson, D., & Schwarz, J. A. (2017). *Surface chemistry of porous materials: Fundamentals and applications*. Wiley-VCH.
7. Christmann, K. (2013). *Introduction to surface physical chemistry*. Springer.
8. Rouquerol, F., Rouquerol, J., Llewellyn, P., Maurin, G., & Sing, K. S. W. (2013). *Adsorption by powders and porous solids: Principles, methodology and applications* (2nd ed.). Academic Press.
9. Krishna, R., & Kärger, J. (2015). *Adsorption and diffusion in nanoporous materials*. Springer.
10. Vasudevan, S., & Kumar, A. (2023). Recent advancements in hydrothermal synthesis of zeolites: A review. *Materials Today Chemistry*, 27, 101072. <https://doi.org/10.1016/j.mtsust.2024.101065>
11. International Zeolite Association. (2025). *Database of zeolite structures*. Retrieved April 27, 2025. URL: <https://www.iza-structure.org>
12. Rakyska, T. L., Kiose, T. O., Truba, A. S., & Raskola, L. A. (2018). *Fizyko-khimichni vlastyvoli pryrodnykh sorbentiv ta metalokompleksnykh katalizatoriv na yikh osnovi* [Physicochemical properties of natural sorbents and metal complex catalysts based on them]. Odeskyi natsionalnyi universytet imeni I. I. Mechnykova. [in Ukrainian]
13. Baranskyi, V. A., & Dubinina, Ye. P. (2018). *Osnovy khimii aliumosylikativ* [Fundamentals of aluminosilicate chemistry]. Naukova dumka. [in Ukrainian]

R. I. Semegen, A. S. Danel'skaya

National University “Lviv Polytechnic”,
Department of Chemical Technology of Silicate Materials

PHYSICAL AND CHEMICAL PRINCIPLES OF TECHNOLOGY OF PRODUCTION OF ADSORBENTS OF SILICATE NATURE

This study investigates the effect of thermoactivation temperature on the pore characteristics of zeolites from the Sokyrnytsia deposit and local tuffaceous rock at 600, 800, and 1000 °C, as well as on the sorption properties of the materials under water absorption conditions. A series of compositions for adsorbent production using ceramic processing techniques has been developed. The influence of firing temperature on the formation of the porous structure of the materials has been examined. A formulation comprising zeolite, bentonite, and local gray clay, supplemented with finely ground cellulose, was designed. Upon firing at 800 °C, an adsorbent with a porosity of 46.50 % was obtained. The developed materials were tested under industrial conditions at LLC “POLIKEM” for water absorption applications in the production of alkyd varnish “Alkydox 270”.

Keywords: adsorbents, zeolites, bentonite, polymineral clays, thermoactivation, firing, water absorption, total porosity, bulk density.