

UTICAJ PROCESNIH PARAMETARA NA KAPACITET SORPCIJE VODE 4A ZEOLITA

Mladen Janković², Anđelko Tanasijević¹, Radislav Filipović², Mitar Perušić¹
mperusic@teol.net

¹Univerzitet u Istočnom Sarajevu, Tehnološki fakultet, 75400 Zvornik, Republika Srpska, BiH

²Fabrika „Alumina“, 75400 Zvornik, Republika Srpska, BiH

Izvod

U radu je ispitivan uticaj procesnih parametara na sorpcione karakteristike zeolita 4A. Posmatrani procesni odnose se na uticaj temperature kristalizacije, uticaj vremena kristalizacije i uticaj koncentracije Na₂O. Paralelno sa ispitivanjem uticaja ovih parametara na kapacitet sorpcije vode zeolita 4A, što je bio primarni cilj, analiziran je njihov uticaj na kapacitet adsorpcije dibutilftalata (DBF) sintetisanih prahova kao i kristaličnost i prosječnu veličinu dobijenih čestica zeolita. Dobijeni rezultati pokazuju da kapacitet sorpcije vode zeolita 4A raste sa porastom temperature i vremena kristalizacije, a opada sa porastom koncentracije Na₂O. Uticaj datih parametara na adsorpciju DBF, kao i na srednju veličinu čestica je manje izražen. Kristaličnost takođe pokazuje značajnu zavisnost od temperature.

Ključne riječi: parametri, sinteza, sorpcija, zeolit, 4A.

1. UVOD

Zeoliti predstavljaju grupu materijala sa sve većom primenom u različitim oblastima ljudskih aktivnosti uključujući i prije svega nekoliko veoma bitnih industrijskih procesa u kojima su pojedine vrste zeolita postale gotovo nezamenljive. Razlog za tako veliki značaj zeolita jeste njihova karakteristična kristalna struktura koja im omogućava posjedovanje izuzetnih sorpcionih, a takođe i jonoizmjenjivačkih i katalitičkih osobina. Od velikog broja različitih tipova zeolita, zeolit 4A se od svoje prve sinteze i uvođenja u industrijsku upotrebu '50-ih godina prošlog veka, do danas zadržao kao tip zeolita koji se najviše upotrebljava.

Struktura zeolita, njegova svojstva (veličina i oblik čestica, raspored veličina) kao i prethodno navedene osobine u mnogome zavise od vrednosti procesnih parametara tokom sinteze zeolita, kao što su temperatura dodavanja reakcionih komponenti, temperatura kristalizacije, vrijeme ukapavanja i kristalizacije, koncentracija i odnos silikatne i aluminatne vrste u sistemu za sintezu, pH vrijednost u sistemu idr. Zbog toga je uticaj različitih procesnih parametara na osobine, kako zeolita 4A tako i drugih vrsta zeolita, često istraživani dokumentovan u literaturi. Predmet rada upravo je istraživanje uticaja temperature kristalizacije, vremena kristalizacije i koncentracije natrijumaluminata (izražene preko koncentracije Na_2O) na sorpcioni kapacitet zeolita 4A, izražen preko kapaciteta sorpcije vode kao bitnog faktora za samu primjenu datog zeolita, te mogućnosti kontrole procesa i kvaliteta dobijenog proizvoda optimizacijom ovih parametara. Za širu analizu posmatran je i uticaj navedenih parametara na sorpcione karakteristike, analiziran je i njihov uticaj na sorpciju dibutilftalata (DBF) kao i kristaličnosti veličinu zrna 4A zeolita.

2. EKSPERIMENTALNI DIO

Eksperimentalni rad koncipiran je u dva dijela, prvi dio obuhvatao je sinteze zeolita 4A pri različitim vrijednostima navedenih uslova u okviru čega je ukupno izvedeno 9 sinteza. Sinteze su izvođene u vodenom kupatilu pomoću koga je održavana temperatura kristalizacije. Pri izvođenju sinteza temperatura kristalizacije je mijenjana u intervalu od 78°C do 88°C , koncentraciju Na_2O u rastvoru u intervalu od 71,92 do 90,52 g/l i vrijeme kristalizacije u intervalu od 120 do 240 minuta. Drugi dio obuhvatao je ispitivanje osobina uzoraka zeolita 4A dobijenih u sintezama uključujući i ispitivanje kapaciteta sorpcije vode uzoraka, kapaciteta adsorpcije dibutilftalata (DBF), kristaličnosti i srednje veličine čestica, te razmatranje njihovih vrednosti u funkciji procesnih parametara karakterističnih za odgovarajuću sintezu.

Od standardnih metoda, vršeno je određivanje konstitucione vode, sadržaja i slobodnog SiO_2 , ukupnog sadržaja i slobodnog Al_2O_3 , JIK-a, zatim adsorpcije ulja i sorpcije vode. Metoda adsorpcije ulja zasniva se na određivanju adsorpcije ulja na osnovu adsorpcije dibutilftalata (DBF) na česticama zeolita. Kapacitet sorpcije vode se u ovom slučaju određuje metodom vakuuma na temperaturi 20°C . Obzirom na cilj rada i uticaj osnovnih procesnih parametara sinteze zeolita 4A na sorpcioni kapacitet zeolita izražen kapacitetom sorpcije vode (WSC, od engl. – *Water Sorption Capacity*), a s druge strane da je kapacitet sorpcije vode zeolita 4A jedna je od najznačajnijih osobina za njegovu komercijalnu upotrebu, te je i poznavanje njegove zavisnosti od pojedinih uslova sinteze ključno za dobijanje proizvoda zadovoljavajućih karakteristika. Iz ovog razloga, izvedeni su i odgovarajući uslovi sinteze, odnosno procesni parametri čiji je uticaj ispitivan bili su:

- temperatura kristalizacije ($t_{kr.}$),
- koncentracija Na_2O u filtratu ($C_{\text{Na}_2\text{O}}$),
- vrijeme kristalizacije ($\tau_{kr.}$).

Za izvođenje sinteza korištene su sirovine:

- natrijumsilikat (vodenostaklo),
- natrijumatuminat,
- filtratzeolita.

Sve korištene polazne sirovine su tačno definisanog sastava i količina.

3. REZULTATI I DISKUSIJA

Prioritetno je ispitivan uticaj različitih procesnih parametara kao što su temperatura, koncentracija Na_2O u rastvoru i vrijeme kristalizacije, na kapacitet sorpcije vode kod zeolita 4A (WSC). Analiziran je i uticaj posmatranih procesnih parametara i na druge osobine sintetisanih prahova, i to srednji dijametar (d_{sr}) i raspodela veličine čestica kao i kapacitet adsorpcije ulja izražen preko kapaciteta adsorpcije dibutifalata (A_{DBF}). Rezultati u skladu sa navednim prikazani su u tri dijela zavisno od analiziranog parametra.

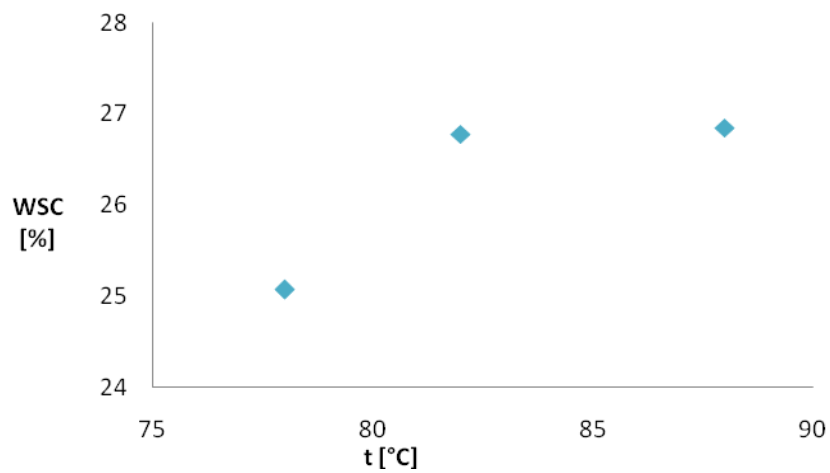
Uticaj temperature kristalizacije. Uticaj temperature na osobine sintetisanog praha ispitivan je na osnovu tri sinteze, svake pri različitoj temperaturi a pri stabilnim (konstantnim) ostalim parametrima.

Tabela 1. Rezultati uticaja temperature na osobine zeolita 4A

Broj sinteze	$t_{kr.}$ [°C]	$\tau_{kr.}$ [min]	c (Na_2O) [g/l]	WSC [%]	A_{DBF} [g/g]	d_{sr} [μm]
1	78	120	71.6	25.07	0.70	3.26
2	82	120	72.22	26.78	0.80	3.45
3	88	120	71.92	26.85	0.80	4.10

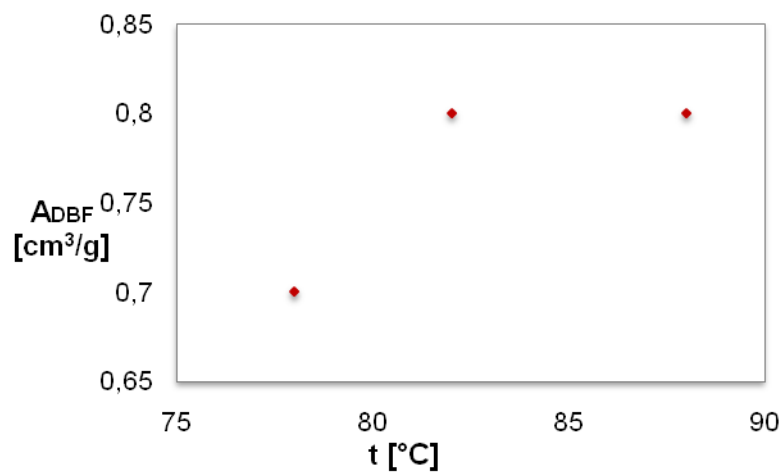
Na osnovu dobijenih rezultata (Tab. 1), jasno se vidi da temperatura značajno utiče na osobine sintetisanog praha kao što us sorpcioni kapaciteti veličina čestica a povezano sa veličinom čestica i na adsorpciju ulja.

M. Janković, A. Tanasijević, R. Filipović, M. Perušić

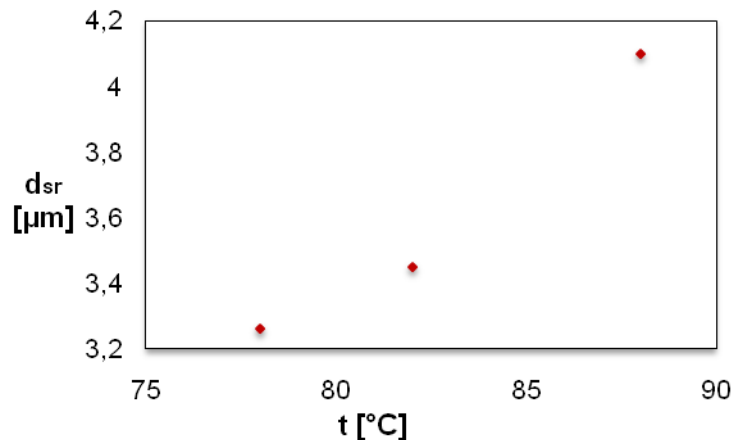


Slika 1. Uticaj temperature na kapacitet sorpcije vode kod sintetisanih prahova 4A zeolita

Sa porastom temperature raste i sorpcioni kapacitet vode kod sintetisanog praha (Sl. 1), dok je uticaj temperature na veličinu čestica i adsorpciju ulja. Dobijeni rezultati ukazuju da sa porastom temperature raste i brzina rasta kristala kao i brzina kristalizacije. Kada je u pitanju srednji dijametar čestica rezultati pokazuju da on raste sa povećanjem temperature ali smatramo da se ovaj fenomen mora još dodatno ispitati na većem broju sinteza što će biti predmet daljih istraživanja.



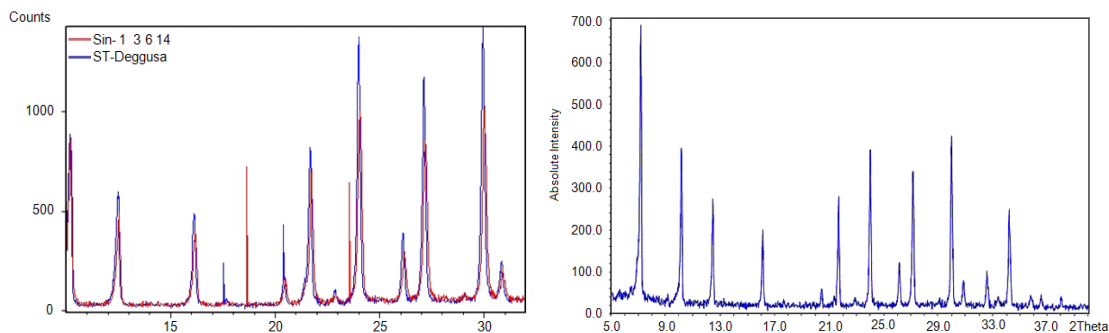
a)



b)

Slika 3. Uticaj temperature na kapacite tadsorpcije ulja kod sintetisanih prahova 4A zeolita (a) i srednji dijаметar čestica kod sintetisanih prahova 4A zeolita (b)

Uticaj temperature na kristaličnost dobijenih prahova prikazan je na X-ray dijagramima sa slika4., gde se može vidjeti da je kristaličnost praha sintetisanog na temperaturi 78°C oko 85,3% a praha sintetisanog na temperaturi 88°C 116% u odnosu na posmatrani standard (koji ne predstavlja i maksimalni iznos kristaličnosti). Ovi rezultati ukazuju na činjenicu da je nanižoj temperaturi potrebno duže vrijeme kristalizacije.



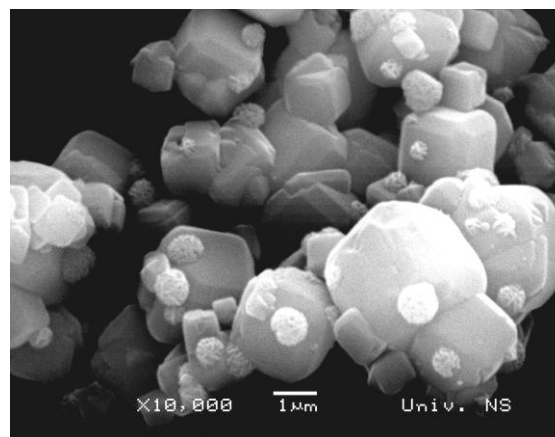
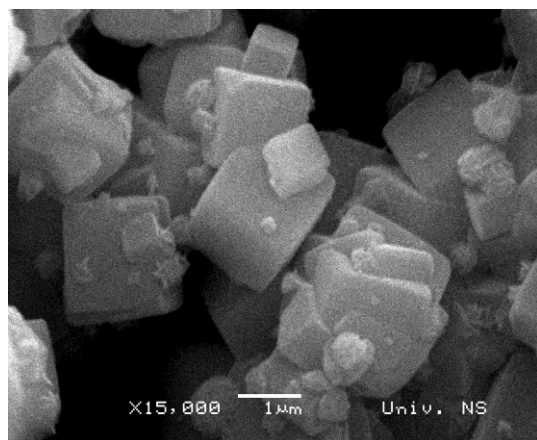
Slika 4. Kristaličnost praha sintetisanog na temperaturi 78°C i 88°C

Uticaj koncentracije Na_2O u rastvoru. Koncentracija Na_2O u rastvoru se može prikazati na nekoliko načina, u radu je prikazana preko koncentracije Na_2O u filtartu (matičnom rastvoru) nakon završetka sinteze obzirom da u principu, u toku sinteze izreaguju skoro upotpunosti Al_2O_3 i SiO_2 dok Na_2O ostaje u suvišku.

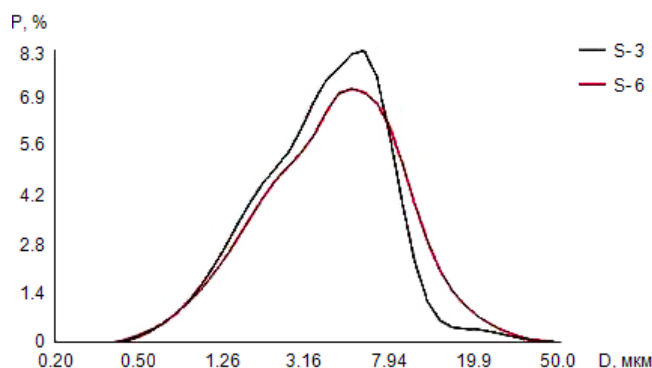
Tabela 2. Rezultati uticaja koncentracije Na_2O na osobine zeolita 4A

Broj sinh.	$t_{kr.}$ [°C]	$\tau_{kr.}$ [min]	c (Na_2O) [g/l]	WSC [%]	A (DBF) [g/g]	d_{sr} [μm]	JIK [gCa O/g]
3	88	120	71.92	26.85	0.80	4.1	158
4	88	120	74.40	26.95	0.80	3.95	150
5	88	120	90.52	23.5	0.75	3.9	174
6	88	120	90.21	24.05	0.80	3.85	172

Na bazi prikazanih rezultata (Tab. 2.) pri konstantnoj temperaturi i vremenu kristalizacije sa povećanjem sadržaja Na_2O u rastvoru smanjuje se kapacitet sorpcije vode zeolita 4A. Takođe se može primijetiti i neznatno smanjenje srednjeg prečnika sintetisanih čestica. U pogledu adsorpcije ulja nije primijećen značajan uticaj. Pretpostavlja se da je za uočeno smanjenje kapaciteta sorpcije vode 4A zeolita, razlog to što povećana koncentracija Na_2O utiče na to da se prilikom procesa kristalizacije stimuliše kristalizacija sodalitske forme, a takođe se uzrokuje i promjena u obliku kristala pri čemu se umjesto kubične forme dobijane što zaobljenija forma (SI.5) na kojoj su jasno vidljivi „ljuspasti slojevi“. Pored toga, postoji vjerovatnoća da u ovakvim uslovima može doći i do pojave zeolita P (NaP) u tragovima koji i u prisustvu od 1-1,5% može značajno smanjiti sorpcioni kapacitet zeolita 4A, odnosno djeluje kao inhibitor procesa sorpcije vode.



Slika 5. SEM uzorka sintetisanog praha pri višoj koncentraciji Na_2O (sinteza 5, koncentracija Na_2O 90,52 g/l) i nižoj koncentraciji Na_2O (sinteza3, koncentracija Na_2O 71,92 g/l)



Slika 6. Raspodela veličine čestica sintetisanog praha (sinteze 3 i 6, — koncentracija Na_2O 71,92 g/l, — koncentracija Na_2O 90,21 g/l)

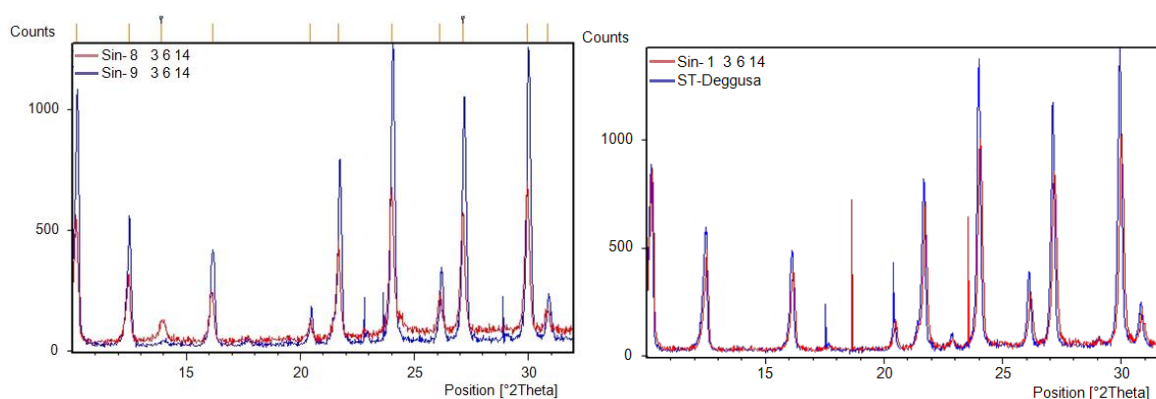
Može se smatrati da je smanjenje prečnika čestica sa porastom koncentracije Na_2O uzrokovano povećanom rastvorljivošću nukleusa, čime se usporava proces kristalizacije i rasta čestica. Krive raspodjele veličine čestica pokazuju maseni udeo, R [%], čestica određenog dijametra, D [μm], u uzorcima zeolita dobijenim iz odgovarajućih sinteza.

Uticaj vremena kristalizacije. Uticaj vremena kristalizacije na osobine sintetisanih prahova ispitavane su na dva načina. Kod prvog načina su svi drugi parametri održavani konstantnim a menjano je vrijeme kristalizacije (sinteze 1 i 7), dok smo kod drugog načina vršili naknadno dodavanje aluminatnog rastvora u suvišak vodenog stakla i ostavljali da se dovrši proces kristalizacije (sinteze 8 i 9). Takođe je menjano i vrijeme kristalizacije nakon dodavanja korekcione količine natrijumaluminata. Dodatna količina natrijumaluminata dodavana je nakon 120 min., a kristalizacija je trajala od 180- 240 minuta. Dobijeni rezultati su prikazani u tabeli 3.

Tabela3. Rezultati sintetisanih prahova sa različitim vremenom kristalizacije

Broj sinteze	$t_{kr.}$ [°C]	$\tau_{kr.}$ [min]	c (Na_2O) _{filtr.} [g/l]	WSC [%]	A (DBF) [g/g]	d_{sr} [μm]
1	78	120	71.60	25.07	0.70	3.26
7	78	180	71.54	27.02	0.75	3.90
8	88	180	63.86	17.70	1.00	6.41
9	88	240	70.68	27.45	0.75	7.45

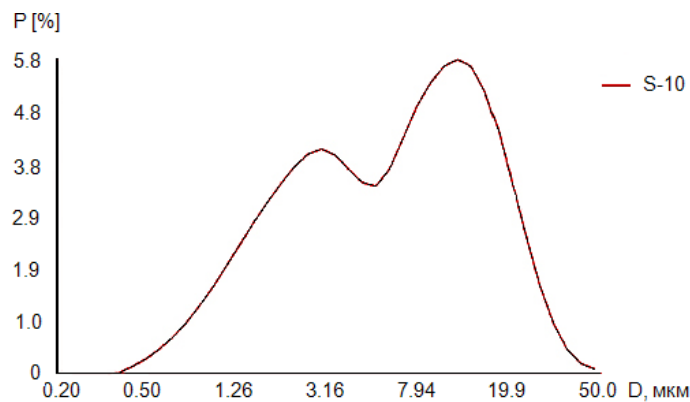
Kao što se iz prikazanih rezultata vidi, sa produženjem vremena kristalizacije povećava se i kapacitet sorpcije vode (SI.7) a takođe je primećeno i neznatno povećanje srednjeg prečnika čestica sintetisanog praha. Kada je u pitanju adsorpcija ulja vidljivo je da se na nižoj temperaturi (78°C) sa povećanjem vremena kristalizacije povećava i adsorpcija ulja, s tim što, kako nije bilo značajnije promene u kristaličnosti, nivo povećanje adsorpcije nije značajno. Na višoj temperaturi (88°C) to nije slučaj, a pretpostavljamo da je razlog tome što na višoj temperaturi pri kraćem vremenu sinteze nije bilo dovoljno vremena za kristalizaciju nakon dodavanja korekcione količine natrijumaluminata, te us u tom slučaju nastale kristalne forme sa povišenom adsorbicijom ulja. Ove pretpostavke nam potvrđuju i rezultati X-ray difrakcione analize.



Slika 7. Difraktogram sintetisanih prahova u zdodavanje korekcion ekoličine natrijumaluminata (— nakon 180 min, — nakon 240 min), privremenu kristalizacije 120 min na 78°C (— sinteza 1, — standard)

U toku vremena kristalizacije od 180 minuta (60 minuta nakon dodavanja korekcione količine natrijumaluminata) dobijena je kristaličnost 49.15% dok je u toku vremena kristalizacije od 240 minuta (120 minuta nakon dodavanja korekcione količine natrijumaluminata) dobijena kristaličnost 90.47%.

Kada je u pitanju kristaličnost sintetisanih prahova na nižim temperaturama (78°C) može se zaključiti da je potrebno duže vrijeme od 2 sata da bi se dobila zadovoljavajuća kristaličnost. Nakon 120 minuta dobijena je kristaličnost 85,3% a sa produženjem vremena kristalizacije na 180 minuta dobijena je kristaličnost 86,06 %.



Slika 8. Raspodela veličine čestica kod uzorka dobijenog uz naknadno dodavanje natrijumatnogatnog rastvora (sinteza 10)

Ovi rezultati nam pokazuju da ni sa produženjem vremena sa 120 na 180 minuta nije došlo do značajnije promene kristaličnosti te da je na nižim temperaturama potrebno znatno duže vrijeme za kristalizaciju, 4-5 sati. Prikazana je raspodjela veličine čestica sintetisanog praha (Sl. 8, sinteza 10) gde se može vidjeti da usled naknadnog dodavanja aluminatnog rastvora dobija sebimodalna raspodelu veličine čestica. Prilikom nastajanja novih centara kristalizacije dolazi istovremeno do formiranja novih čestica kao i do povezivanja postojećih čestica u velike aglomerate za razliku od sinteza kada je vršeno dodavanje natrijum aluminatnog rastvora u jednoj fazi.

4. ZAKLJUČAK

Na osnovu izvedenih eksperimenata i dobijenih rezultata možemo izvesti sledeće zaključke, da kapacitet sorpcije vode raste sa porastom temperature. Takođe je uočen i porast kapaciteta adsorpcije dibutilftalata sa porastom temperature između prve dve sinteze. Brzina rasta kristala kao i brzina kristalizacije povećavaju se sa porastom temperature kristalizacije. Usled toga, sa temperaturom se povećava i srednja veličina čestica sintetisanog praha. Može se vidjeti da kristaličnost dobijenih prahova takođe se povećava sa porastom temperature. Nanižoj temperaturi potrebno je znatno duže vrijeme kristalizacije za postizanje značajnijeg porasta kristaličnosti. Kapacitet sorpcije vode opada sa povećanjem sadržaja Na_2O u rastvoru. Na bazi provedenih ispitivanja nije uočen značajan uticaj sadržaja Na_2O u rastvoru na adsorpciju dibutilftalata. Kapacitet sorpcije vode raste sa produžavanjem vremena kristalizacije. Srednja veličina čestica sintetisanih prahova se neznatno smanjuje sa porastom sadržaja Na_2O u rastvoru, dok se s druge strane neznatno povećava sa porastom vremena kristalizacije.

LITERATURA

- [1] J.R. Ugal, K.H. Hassan, I.H.Ali, I.H., Preparation of Type 4A Zeolite from Iraqi Kaolin: characterization and properties measurements, *Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences*, [online] Vol. 9 (2010) 1-8.
- [2] B. Subotić, J. Bronić, T. Antonić-Jelić, Nukleacija zeolita - fikcije i stvarnost, Institut "Ruđer Bošković" - Zagreb, Prvi hrvatski zeolitni simpozij s međunarodnim sudjelovanjem, Split, Hrvatska, 26-27. Septembar 2008.
- [3] R. Von Ballamoos, J.B. Higgins, M.M.J. Treacy (eds.), Butterworth-Heinemann, Boston, MA, (1992) pp. 321-328.
- [4] A.Tanasijević, M.Perušić, R.Filipović, M.Radić, D.Kešelj, D.Lazić, Optimization of the synthesis parameters of NaA zeolite, *Contemporary Materials Book of Abstracts, ANURS*, (2013)pp.67.
- [5] S.P. Zhdanov, N.N. Feoktissova, L.M. Vtjurina, In: G. Ohlmann, H. Pfeifer, R. Fricke, et.al., *Catalysis and Adsorption by Zeolites, Studies in Surface Science and Catalysis Vol. 65.*, Amsterdam: Elsevier, (1991) pp. 287-276.
- [6] S. Bosnar, J. Bronić, I. Krznarić, B. Subotić, Influence of the concentrations of aluminium and silicon in the liquid phase on the growth kinetics of zeolite A and X microcrystals, *Croatica Chemica Acta* 78, (2005) pp.1-8.

INFLUENCE OF 4A ZEOLITESYNTHESIS PROCESS PARAMETERS ON WATER SORPTION CAPACITY

Mladen Janković², Anđelko Tanasijević¹, Radislav Filipović², Mitar Perušić¹
mperusic@teol.net

¹University of East Sarajevo, Faculty of Technology, 75400 Zvornik, Republic of Srpska, B&H

²Factory „Alumina“, 75400 Zvornik, Republic of Srpska, B&H

Abstract

This paper studies the effect of process parameters on the sorption characteristics of zeolite 4A. The observed process are related to the influence of crystallization temperature, crystallization time and influence concentrations of Na₂O. In parallel with the examination of the impact of these parameters on the capacity of water sorption of zeolite 4A, which was the primary goal, are analyzed influence on the adsorption capacity of dibutyl phthalate (DBF) synthesized powders as well as crystallinity and average size of the resulting particles of the zeolite. The results show that the capacity of water sorptione zeolite 4A increases with temperature and crystallization time, and decreased with increasing concentrations of Na₂O. The influence of given parameters DBF adsorption, and the mean particle size is less prominent. Crystallinity also shows a significant dependence on temperature.

Keywords: parameters, synthesis, sorption, zeolite, 4A.

