

OCENA PRODUKTÓW ALKALICZNEJ AKTYWACJI METAKAOLINU ORAZ HALOIZYTU POPRZEZ OBSERWACJE SEM

EVALUATION OF PRODUCTS AFTER ALKALINE ACTIVATION OF METAKAOLIN AND HALLOYSITE BY SEM STUDY

Michał Łach

Politechnika Krakowska im. Tadeusza Kościuszki

Wydział Mechaniczny

Instytut Inżynierii Materiałowej

ul. Jana Pawła II 37

31-864 Kraków

e-mail: michallach85@o2.pl

Abstract: The paper presents a brief description of clay materials such as kaolinite and halloysite. In order to improve their sorption properties their properties and methods of activation are presented. The results of alkaline activation of two minerals: metakaolin and halloysite are shown. Alkaline activation process is performed with different parameters. The paper presents the results of the morphology obtained by the synthesis of the materials and the results of their chemical composition. As a result of the processes of alkaline activation of tested materials different phases in chemical composition and morphology were obtained. The best results were obtained for metakaolin with activation with a solution of 10M, for halloysite with activation of 5M solution. The results testify to obtain fraction of zeolite in the materials tested.

Keywords: zeolite synthesis, alkaline activation, metakaolin, halloysite.

Wprowadzenie

Minerały takie jak kaolinit czy haloizyt znajdują coraz szersze zastosowania w wielu gałęziach przemysłu. Są one naturalnymi sorbentami mineralnymi i charakteryzują się dobrymi właściwościami sorpcyjnymi [1]. Metakaolinit jest bezwodną formą kaolinitu powstałą w wyniku jego dehydroksylacji. Sam kaolinit jest naturalnym minerałem, szeroko rozpowszechnionym w przyrodzie. Występuje on jako składnik kaolinów i innych surowców ceramicznych. W czasie ogrzewania kaolinit traci w temperaturze około 100°C wodę, która jest w nim zaabsorbowana. W temperaturze około 600°C dochodzi do jego dehydroksylacji, natomiast w temperaturze 1000°C kaolinit rozpada się na mullit i krzemionkę [2]. Haloizyt jest minerałem z tej samej grupy co kaolinit. Podczas długotrwałego suszenia, traci on wodę już w temperaturze 60°C i przechodzi w metahaloizyt. Posiada on wówczas skład

chemiczny niemal identyczny z kaolinitem [3]. Jest on podobnie jak metakaolin formą bezwodną w porównaniu do innej jego odmiany – hydrohaloizytu [2]. Minerały takie posiadają zdolność wymiany jonowej, adsorpcji cząstek, a także stanowią one często katalizatory różnych reakcji. Możliwości ich zastosowań są bardzo szerokie, zarówno jeżeli chodzi o metakaolin jak i haloizyt. W wyniku badań kopaliny z kopalni „Dunino” stwierdzono przydatność tego rodzaju materiału do fasadowych farb dyspersyjnych a także farb antykorozyjnych [4]. Haloizyt może być także stosowany do filtracji powietrza zanieczyszczonego amoniakiem. Zdolność adsorpcji amoniaku zmniejsza się w zależności od obróbki haloizytu w kolejności: haloizyt aktywowany>haloizyt surowy>haloizyt prażony [5]. Aby poprawić właściwości materiałów ilastych często stosuje się modyfikacje kwasowe, solami lub poprzez obróbkę termiczną. Adsorbenty takie np. po modyfikacji chemicznej charakteryzują się

bardzo dobrymi właściwościami powierzchniowymi (bardzo duże wartości powierzchni właściwej), sorpcyjnymi i jonowymiennymi. Adsorpcja np. benzenu i chloroformu na tak przygotowanych materiałach jest porównywalna z adsorpcją na mineralnych adsorbentach handlowych [6]. Często materiały takie poddaje się również alkalicznej aktywacji w celu uzyskania materiałów zeolitowych. Zeolity są krystalicznymi związkami glinokrzemianowymi o bardzo rozwiniętej wewnętrznej strukturze, która może osiągnąć nawet kilkaset m²/g. To sprawia, że są bardzo dobrymi sorbentami, katalizatorami oraz materiałami jonowymiennymi. Posiadają one regularną i powtarzalną strukturę porów i kanałów wewnętrznych. Dlatego właśnie zeolity często nazywane są sitami molekularnymi. Empiryczny wzór zeolitów można zapisać w następujący sposób: M_{2/n} * Al₂O₃ * xSiO₂ * yH₂O gdzie: M- kation metalu np. Na, K, Mg, Ca [7]. Złoża zeolitów naturalnych są przedmiotem intensywnej eksploatacji, natomiast technologie otrzymywania zeolitów syntetycznych, rozwijane od wielu lat, umożliwiają produkcję materiałów o ściśle

zdefiniowanych właściwościach dostosowanych do różnych aplikacji [8].

Cel i zakres pracy

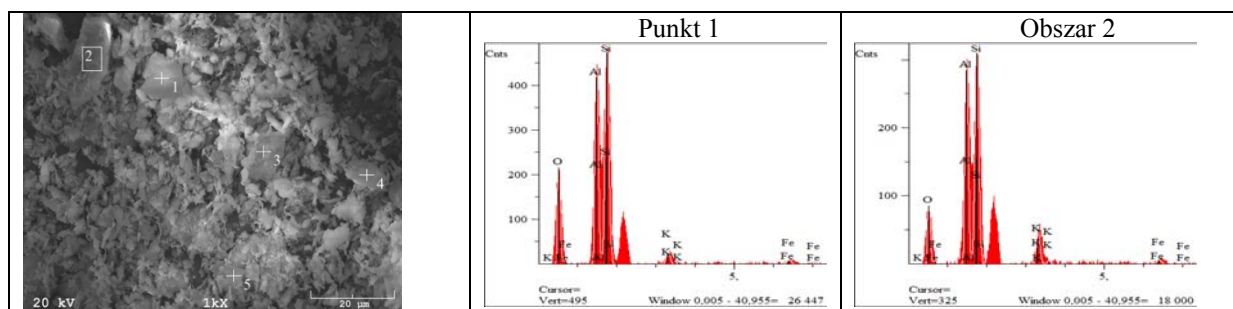
Celem pracy jest przedstawienie sposobu modyfikacji minerałów ilastych takich jak metakaolin oraz haloizyt poprzez alkaliczną aktywację – syntezę niskotemperaturową. W pracy przedstawiono metodę syntezy zeolitów z takich minerałów wraz z parametrami procesu. Proces aktywacji został przeprowadzony przy różnych stężeniach wodorotlenku sodu. Przedstawiono morfologię otrzymanych produktów oraz ich skład chemiczny.

Materiał do badań i metodyka

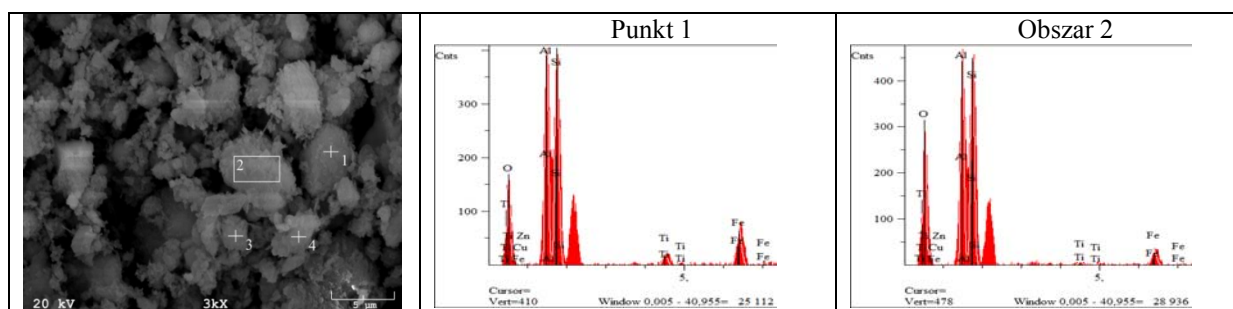
Do badań wykorzystano następujące materiały: metakaolin chiński oraz haloizyt z kopalni „Dunino”. Skład tlenkowy tych materiałów przedstawiono w tabeli 1, natomiast na rys. 1 i 2 przedstawiono morfologię oraz punktowe analizy składu chemicznego badanych materiałów.

Tabela 1. Skład tlenkowy haloizytu [9] oraz metakaolinu.

Składnik	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂	K ₂ O	Na ₂ O
Zawartość w haloizycie [wt. %]	39,6	16,1	37,0	0,66	0,13	2,30	0,05	0,04
Zawartość w metakaolinie [wt. %]	53,01	1,34	41,54	0,27	0,38	0,74	0,71	0,82



Rys. 1. Morfologia i skład chemiczny metakaolinu w stanie dostawy.



Rys. 2. Morfologia i skład chemiczny haloizytu w stanie dostawy.

Odpowiednio odmierzone ilości metakaolinu oraz haloizytu zmieszano z wodnym roztworem wodorotlenku sodu o określonych stężeniach. Stężenia molowe roztworów alkalicznych i pozostałe parametry procesu podano w tabeli 2. Stężenie metakaolinu, bądź haloizytu wynosiło w każdym przypadku 200 g/dm³. Proces

modyfikacji/syntezy przeprowadzono dla dwóch wariantów stężenia wodorotlenku sodu zarówno w przypadku metakaolinu jak i haloizytu. Próbkę oznaczono jako MET 1 i MET 2 dla metakaolinu, oraz H1 i H2 dla haloizytu.

Tabela 2. Warunki w jakich prowadzono procesy alkalicznej aktywacji.

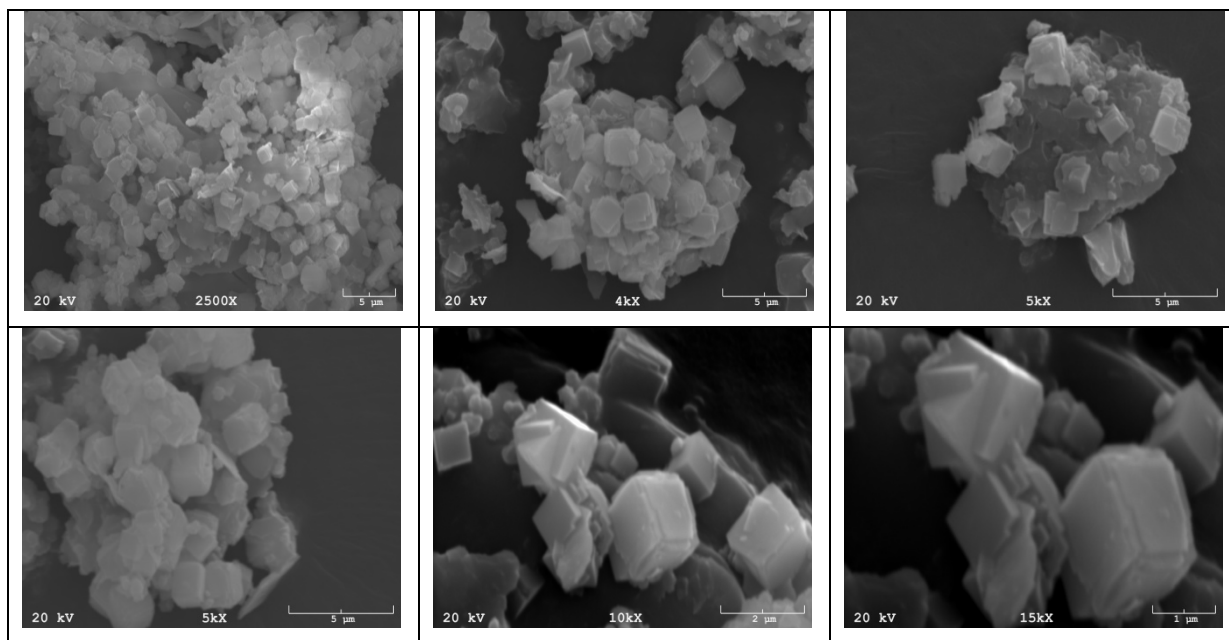
Lp.	Zastosowany wodorotlenek	Stężenie wodorotlenku [Mol/dm ³]	Stężenie meta kaolinu/haloizytu [g/dm ³]	Temperatura reakcji	Czas reakcji	Czas suszenia
MET 1	NaOH	10	200	75°C	24 h	6 h
MET 2	NaOH	5	200	75°C	24 h	6 h
H1	NaOH	10	200	75°C	24 h	6 h
H2	NaOH	5	200	75°C	24 h	6h

Jako aktywator w każdym przypadku stosowano wodorotlenek sodu NaOH (techniczny o czystości > 98%) w postaci płatków. Stosowana woda zarówno do przygotowania roztworów jak i filtrowania a także przepłukiwania otrzymanych materiałów była wodą destylowaną. Procesy filtracji oraz przepłukiwania prowadzono przy wykorzystaniu bibuły filtracyjnej do analizy jakościowej z czystej celulozy i puchu bawełnianego o czasie filtracji 10 s. Roztwory przygotowane w sposób opisany powyżej, dokładnie wymieszano i umieszczono w polipropylenowych naczyniach cylindrycznych o pojemności 1000 ml. Pojemniki zostały szczelnie zamknięte i umieszczone w suszarce laboratoryjnej w temperaturze 75°C. Co 6 godzin roztwory intensywnie mieszano ręcznie i wstrząsano. Po wygrzewaniu przez 24 godziny, materiały zostały schłodzone do temperatury pokojowej a następnie filtrowane w celu usunięcia pozostałego po aktywacji roztworu. Po filtracji próbki przemywano wodą destylowaną tak, aby uzyskać pH około 10. Zwykle polegało to na 6-10 krotnym przepłukiwaniu 1000 ml wody destylowanej (w zależności od początkowego stężenia roztworu). Końcowym etapem syntezy było suszenie próbek w temperaturze 105°C. Czas suszenia wynosił 6 godzin. Analizę morfologii oraz składu chemicznego wykonano na

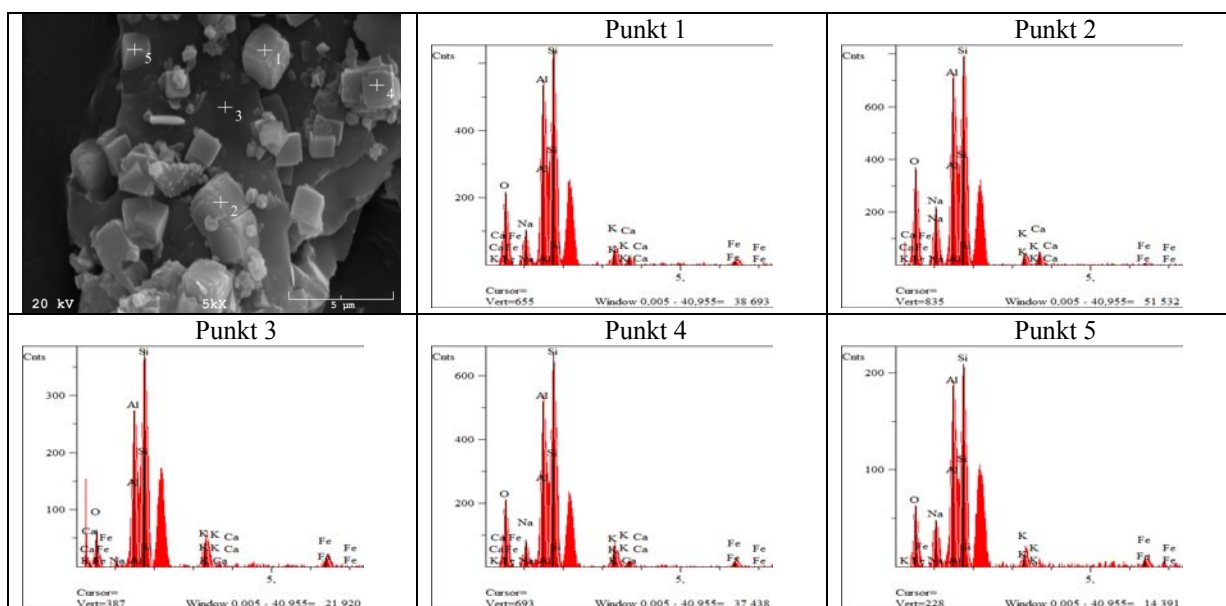
skaningowym mikroskopie elektronowym JEOL JSM-820 przy wykorzystaniu systemu analizy składu chemicznego opartego na dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego – EDS. Próbkę do badań na mikroskopie skaningowym zostały wcześniej odpowiednio przygotowane. Niewielkie ilości badanych materiałów zostały wysuszone do stałej masy i umieszczone na podłożu zapewniającym odprowadzenie ładunku z próbki (podkładki węglowe). Następnie zostały one napyłone cienką warstwą złota na napylarce JEOL JEE-4X.

Wyniki badań

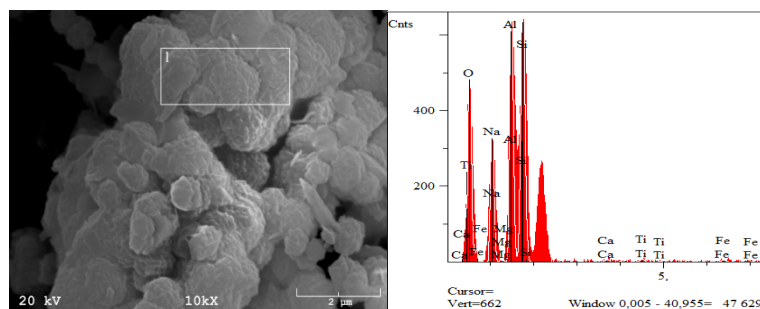
Po przeprowadzeniu procesów syntezy – alkalicznej aktywacji i po procesach filtracji i suszenia, otrzymane materiały zostały poddane badaniom przy wykorzystaniu skaningowej mikroskopii elektronowej. Zbadane zostały formy morfologiczne otrzymanych materiałów oraz ich składy chemiczne. Wyniki przeprowadzonych badań prezentowane są poniżej na rysunkach 3-9. Ze względu na to, iż w wariancie H2 nie otrzymano struktur zeolitowych, prezentowane są jedynie wyniki badania składu chemicznego próbki H2.



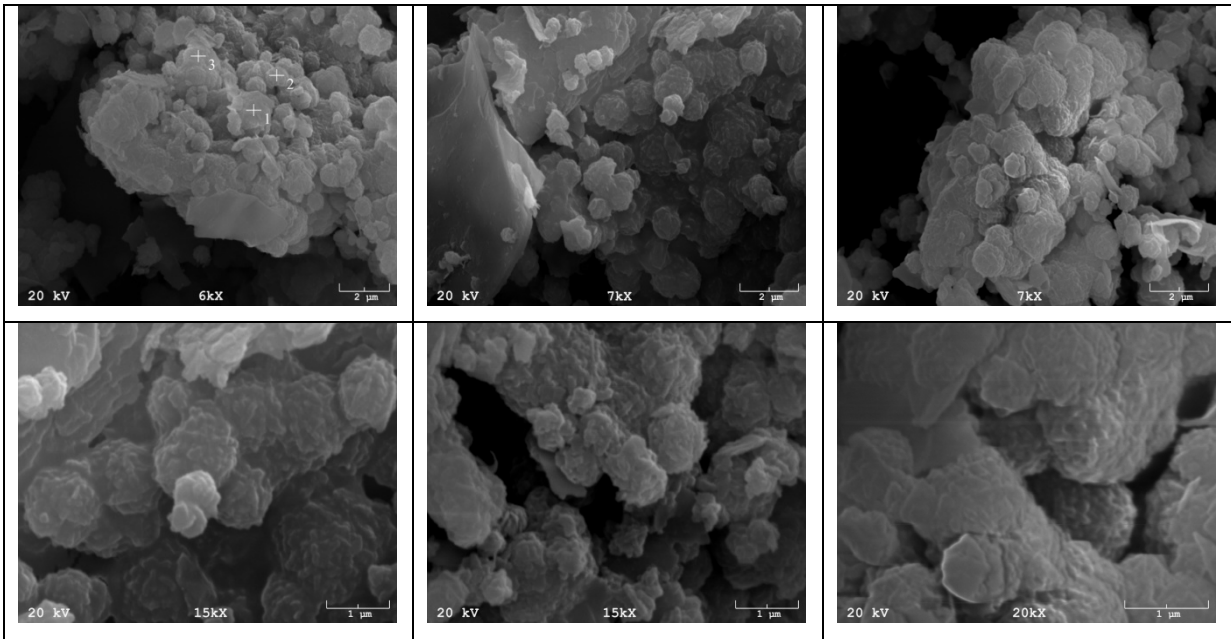
Rys. 3. Morfologia produktów otrzymanych w wyniku aktywacji metakaolinu (MET 2).



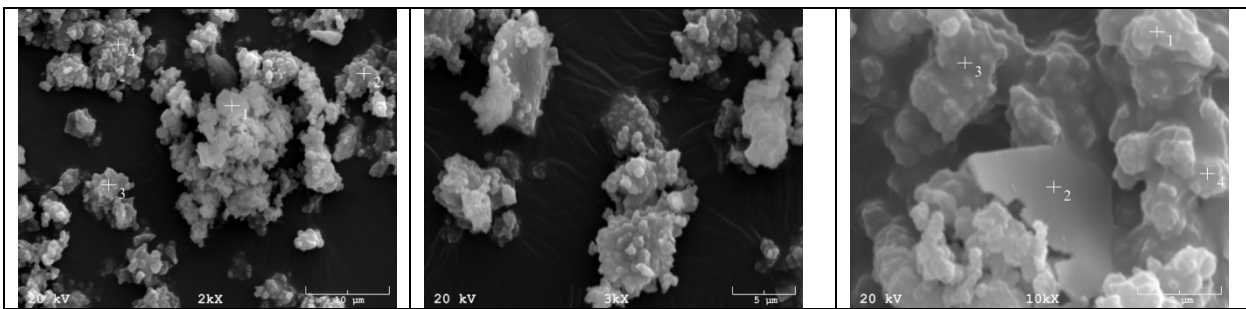
Rys. 4. Morfologia i skład chemiczny produktów otrzymanych w wyniku alkalicznej aktywacji metakaolinu (MET 2).



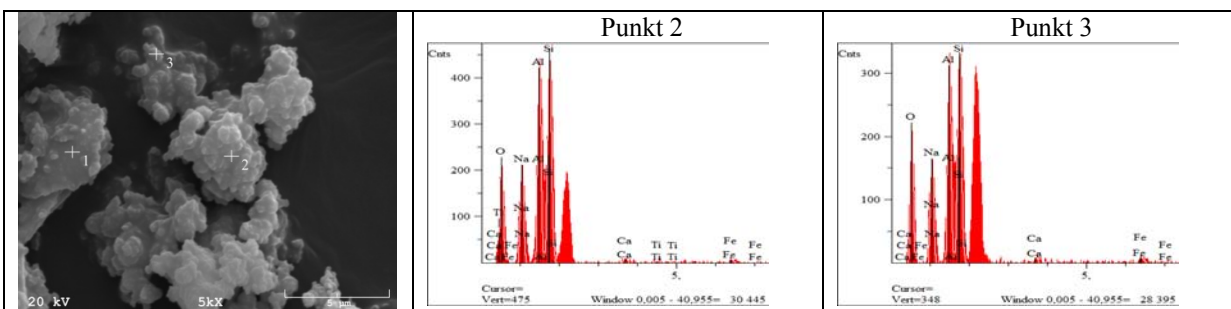
Rys. 5. Morfologia i skład chemiczny materiału otrzymanego w wyniku alkalicznej aktywacji metakaolinu (MET 1).



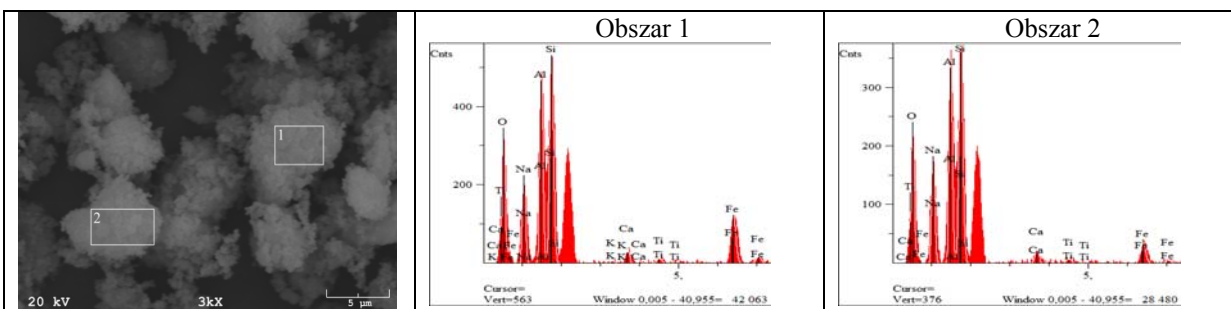
Rys.6. Morfologia produktów otrzymanych w wyniku alkalicznej aktywacji metakaolinu (MET 1).



Rys. 7. Morfologia cząstek materiałów otrzymanych w wyniku alkalicznej aktywacji haloizytu H1.



Rys. 8. Skład chemiczny materiału po alkalicznej aktywacji haloizytu H1.



Rys. 9. Skład chemiczny materiału po alkalicznej aktywacji haloizytu H2.

Przeprowadzone badania pozwalają stwierdzić, że alkaliczna aktywacja prowadzi do zmiany form morfologicznych badanych materiałów. W każdym z wariantów syntezy uzyskano zasadowy żel glinokrzemianowy oraz krystality, najprawdopodobniej materiały zeolitowe. Badania składu chemicznego pokazują zwiększone koncentracje sodu Na w próbkach w porównaniu do materiałów wyjściowych. Na fotografiach SEM widoczne jest sporo faz amorficznych, co świadczy o tym, iż tylko część materiału uległa syntezie. Jest to zjawisko powszechne przy syntezie zeolitów.

Bardzo często, ze względu na zmienność składu chemicznego i fazowego, sprawność procesu syntezy zeolitów nie osiąga 100%. W wyniku przeprowadzonej syntezy często powstaje kilka różnych zeolitów lub część materiału pozostaje nieprzereagowana. Wyniki przedstawionych badań należy traktować jako wyniki wstępne. Celem potwierdzenia uzyskania frakcji zeolitycznych konieczne są dalsze badania otrzymanych materiałów m.in. badania porozymetryczne i XRD.

Podsumowanie i wnioski

W wyniku przeglądu literatury stwierdzono, że materiały takie jak metakaolin oraz haloizyt są materiałami, które można w łatwy sposób modyfikować w celu poprawy ich właściwości. Materiały takie po modyfikacji mają bardzo dobre właściwości sorpcyjne i jonowymiennie. W wyniku przeprowadzonych badań własnych sformułowano następujące wnioski:

- W wyniku syntezy niskotemperaturowej poprzez zastosowanie alkalicznej aktywacji z badanych materiałów uzyskano odmienne fazy pod względem składu chemicznego jak również morfologii.
- Biorąc pod uwagę morfologię otrzymanych produktów, najlepsze rezultaty uzyskano dla: metakaolinu przy aktywacji roztworem 10M, dla haloizytu przy aktywacji roztworem 5M. Otrzymane wyniki świadczą o powstawaniu frakcji zeolitycznych w badanych materiałach i przy założonych parametrach syntezy.
- Konieczne jest przeprowadzenie dodatkowych badań w celu potwierdzenia otrzymania materiałów zeolitycznych.
- W sposób opisany w niniejszej pracy możliwe jest otrzymanie materiałów, których wartość powierzchni właściwej BET może dochodzić do wartości 300 m²/g [10].

Literatura

1. Kłapyta, Z., Żabiński, W., Sorbenty mineralne Polski, Uczelniane Wydawnictwa Naukowo-Dydaktyczne AGH, Kraków, 2008.
2. Handke, M., Krystalochemia krzemianów, Uczelniane Wydawnictwa Naukowo-Dydaktyczne AGH, Kraków, 2008.
3. Rafferty, J.P., Minerals, Britannica Educational Publishing, 2012.
4. Kuczyńska, H., Kamińska-Tarnawska, E., Sołtys, J., Kopalina z pokładów „Dunino” jako nanosurowiec do otrzymywania farb, *Przemysł Chemiczny*, 1/2011, s. 138-147.
5. Opaliński, S., Korczyński, M., Kołacz, R., Dobrzański, Z., Żmuda, K., Zastosowanie wybranych glinokrzemianów jako adsorbentów amoniaku, *Przemysł Chemiczny*, 2009/5, s. 540-543.
6. Repelewicz, M., Zdenkowski, J.A., Badania skuteczności usuwania benzenu i chloroformu na sorbentach mineralnych z roztworów wodnych, *Ochrona Środowiska*, 2006, Rok 28, nr 1, s. 7-10.
7. Beck, D.W., Zeolite Molecular Sieves. Structure, Chemistry and Use, Wiley & Sons, New York, 1974.
8. Murayama, N., Yamamoto, H., Shibata, J., Zeolite synthesis from coal fly ash by hydrothermal reaction using various alkali sources, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 2002, 77(3), pp. 280-286.
9. Szczepanik, B., Słomkiewicz, P., Garnuszek, M., Czech, K., Banaś, D., Kubala-Kukuś, A., Stabrawa, I., The effect of chemical modification on the physico-chemical characteristics of halloysite: FTIR, XRF, and XRD studiem, *Journal of Molecular Structure*, 2015, 1084, pp. 16-22.
10. Łach, M., Mikuła, J., Greła, A., Alkaliczna aktywacja metakaolinu oraz jego mieszanin z popiołem lotnym, *Archiwum Gospodarki Odpadami i Ochrony Środowiska*, 2014, vol. 16, nr 4, s. 63-76.