

Научная статья

УДК 544.7

doi: 10.17223/7783494/1/4

Синтез гранулированного сорбента на основе цеолита LSX для получения кислорода из воздуха

Анна Сергеевна Савельева¹, Григорий Владимирович Мамонтов²

^{1,2} *Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, Россия*

¹ *blokhina_as@mail.ru*

² *grigoriymamontov@mail.ru*

Аннотация. Рассмотрен синтез гранулированного сорбента на основе цеолита LSX. Цеолит LSX относится к низкокремниевым цеолитам типа фожазита с соотношением Si:Al = 1–1,2. Кристаллическая структура цеолитов образована из тетраэдров SiO₄ и AlO₄, связанных между собой. Содержание алюминия в каркасе цеолита определяет количество внекаркасных катионов, компенсирующих избыточный отрицательный заряд алюминия. Природа внекаркасного катиона определяет сорбционные свойства цеолита LSX. Так, для разделения компонентов воздуха и получения кислорода применяют Ca²⁺, Li⁺, Ag⁺ замещенные цеолиты. Отдельной задачей стоит формирование цеолита в виде гранул и шариков с применением связующего без потери адсорбционной емкости цеолита. В качестве связующего чаще всего выступают доступные природные материалы (каолин, бентонит, метакаолин). В настоящей работе гранулы сорбента получали путем формирования кристаллического LSX с метакаолином в соотношении 1:1 и последующей гидротермальной обработкой в щелочном растворе при 50 °C в течение 14 сут. Методом низкотемпературной адсорбции азота установлено, что с увеличением времени гидротермальной обработки увеличивается удельная поверхность гранул цеолита и практически достигает значения удельной поверхности исходного порошкового цеолита LSX. Методом рентгенофазового анализа показано, что в ходе гидротермальной обработки растет степень кристалличности в грануле, что свидетельствует о растворении метакаолина и формировании новой кристаллической структуры LSX на первичных кристаллах цеолита. Таким образом, показано, что данный метод синтеза позволяет увеличить удельную площадь поверхности и содержание кристаллического LSX относительно исходных гранул за счет растворения метакаолина и кристаллизации его в структуру LSX. Полученные гранулы будут использованы как основа для адсорбента при получении кислорода из воздуха.

Ключевые слова: цеолит, LSX, формирование, гранула, разделение воздуха, кислород

Благодарности: исследование выполнено при поддержке Программы развития Томского государственного университета (Приоритет-2030).

Для цитирования: Савельева А.С., Мамонтов Г.В. Синтез гранулированного сорбента на основе цеолита LSX для получения кислорода из воздуха // Технологии безопасности жизнедеятельности. 2023. № 1. С. 19–23. doi: 10.17223/7783494/1/4

Original article

doi: 10.17223/7783494/1/4

Synthesis of granular sorbent based on zeolite LSX for obtaining oxygen from air

Anna S. Savel'eva¹, Grigory V. Mamontov²

^{1,2} *National Research Tomsk State University, Tomsk, Russian Federation*

¹ *blokhina_as@mail.ru*

² *grigoriymamontov@mail.ru*

Abstract. The paper considers the synthesis of a granular sorbent based on LSX zeolite. Zeolite LSX refers to low-silica faujasite-type zeolites with Si:Al ratio = 1-1.2. The crystal structure of zeolites is formed from SiO₄ and AlO₄ tetrahedra connected to each other. The aluminum content in the zeolite framework determines the amount of extraframework cations compensating for the excess negative aluminum charge. The nature of the extraframework cation determines the sorption properties of LSX zeolite. Thus, Ca²⁺, Li⁺, Ag⁺ substituted zeolites are used to separate air components and produce oxygen. A separate task is the formation of zeolite in the form of granules and balls using a binder without losing the adsorption capacity of the zeolite. Available natural materials (kaolin, bentonite, metakaolin) most often act as a binder. In this research, sorbent granules were obtained by molding crystalline LSX with metakaolin in a ratio of 1:1 and subsequent hydrothermal treatment in an alkaline solution at 50 °C for 14 days. Using the low-temperature nitrogen adsorption method, it was found that with an increase in the time of hydrothermal treatment, the specific surface area of zeolite granules increases and practically reaches the value of the specific surface area of the initial LSX powder zeolite. X-ray phase analysis showed that the degree of crystallinity in the granule increases during hydrothermal treatment, which indicates the dissolution of metakaolin and the formation of a new LSX crystal structure on primary zeolite crystals. Thus, it has been shown that this synthesis method makes it possible to increase the specific surface area and the content of crystalline LSX relative to the initial granules due to the dissolution of metakaolin and its crystallization into the LSX structure. The resulting granules will be used as the basis for an adsorbent to obtain oxygen from the air.

Keywords: zeolite, LSX, extrusion, pellet, air separation, oxygen

Acknowledgments: This study was supported by the Tomsk State University Development Programme (Priority-2030).

For citation: Savel'eva, A.S. & Mamontov, G.V. (2023) Synthesis of granular sorbent based on zeolite LSX for obtaining oxygen from air. *Tekhnologii bezopasnosti zhiznedeyatel'nosti – Life Safety / Security Technologies*. 1. pp. 19–23. doi: 10.17223/7783494/1/4 (In Russian).

Введение

Чистый кислород используется во многих областях промышленности, применяется для хозяйственных и медицинских целей. Обеспечение кислородом подводных лодок, самолетов, космической станции является одной из задач безопасности жизнедеятельности человека.

В небольших объемах кислород получают разложением химических соединений, таких как хлорат натрия (NaClO_3), пероксид водорода (H_2O_2); электролизом воды. В промышленных объемах кислород получают разделением воздуха с помощью различных технологий [1]. Выделяют три основные технологии получения кислорода: криогенное разделение (конденсация), основанное на разной температуре конденсации азота, кислорода и других компонентов; мембранная технология разделения, основанная на возможности пропускания через мембрану молекулы определенного размера (молекулярно-ситовый эффект); адсорбционный способ получения кислорода с применением низкомодульных цеолитов LSX.

В настоящий момент в адсорбционных установках получения кислорода используются адсорбенты на основе низкомодульного цеолита LSX, в структуре которого распределены катионы щелочных и /или щелочноземельных металлов [2]. Установки работают по принципу короткоциклового адсорбции и состоят из двух адсорберов, заполненных сорбентом на основе LSX [3]. Пока в первом адсорбере происходит адсорбция молекул азота на внекаркасных катионах металлов и выход чистого кислорода, второй адсорбер находится в режиме регенерации, затем наоборот. Установки короткоциклового адсорбции в различных вариантах являются распространенным и доступным оборудованием для получения кислорода из воздуха. Обеспечение установок гранулированным адсорбентом на основе цеолита LSX является стратегической задачей в связи с использованием таких установок на предприятиях оборонного комплекса, в военной и гражданской авиации.

Традиционным способом формирования гранул адсорбентов является смешение целевых порошков со связующим (каолин, бентонит и т.п.) и последующая экструзия [4]. При этом адсорбент на этапе формирования может потерять до 20% своей сорбционной ёмкости, поскольку связующее никак не участвует в процессе адсорбции. Существуют способы формирования

гранул цеолитов со связующим-предшественником цеолита, который в процессе гидротермальной обработки растворяется и затем кристаллизуется в виде цеолита на уже сформированных кристаллических зернах. Так, описан и промышленно реализован способ получения адсорбента NaX-БС. В настоящее время нет данных об использовании метода кристаллизации в грануле цеолита LSX. В качестве связующего и предшественника LSX целесообразно рассмотреть природный кристаллический алюмосиликат – каолин и метакаолин [5], поскольку соотношения Si/Al в метакаолине и низкомодульном цеолите LSX близки.

Целью нашей работы было изучить возможность формирования кристаллической структуры цеолита LSX внутри гранулы путем перекристаллизации связующего – метакаолина в структуру LSX в мягких условиях гидротермальной обработки при обязательном условии сохранения гранулы.

Экспериментальная часть

Для формирования гранул был выбран порошок NaKLSX производства «Росхимзащита» с удельной площадью поверхности ($S_{\text{уд}}$) 434 м²/г. В качестве связующего использовали порошок промышленного высокоактивного метакаолина ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$).

Порошковые цеолит NaKLSX и метакаолин смешивали в соотношении 1:1, затем тщательно перемешивали до однородности в керамической чашке. Затем по каплям добавляли предварительно подготовленный раствор алюмината натрия. При достижении оптимальной влажности пасты проводили экструзию с помощью лабораторного шприца с фильерой диаметром 2 мм. Экструдаты сушили на воздухе при комнатной температуре, затем при 100 °C. После сушки экструдаты измельчали до гранул длиной 3–4 мм, после чего прокаливали в муфельной печи при 500 °C, образец обозначен LSX+m_0.

Гранулы образца LSX+m_0 поместили в тefлоновый автоклав, залили концентрированным раствором смеси щелочей NaOH и KOH и подвергали гидротермальной обработке (ГТО) при 50 °C в течение 14 сут. Образцы гранул цеолита отбирали через 4, 7, 10 сут (образцы LSX+m_4; LSX+m_7 и LSX+m_10 соответственно), через 14 сут образец LSX+m_14 выгрузили из реакционного сосуда. Дополнительно исследовали образец гранул LSX+m_14(90) с повышением температуры ГТО до 90 °C.

Удельную поверхность образцов оценивали методом низкотемпературной адсорбции азота на анализаторе 3Flex (Micromeritics, США) по методу БЭТ. Предварительно все образцы дополнительно измельчали, дегазировали под вакуумом при 350 °С в течение 4 ч. Распределение пор по размерам рассчитывали по методу Ховарта–Кавазое. Фазовый состав образцов исследовали методом на дифрактометре XRD-6000 (Shimadzu, Япония) с монохроматическим $\text{CuK}\alpha$ -излучением (1,54 Å) в диапазоне 2θ 5 – 80° и скорости сканирования 0,02 °/с. Данные были собраны с использованием геометрии Брэгга-Брентано. Фазовый состав анализировали с использованием базы данных PDF-2 (Release 2012 RDB) и Атласа цеолитов [6]. Степень кристалличности образцов гранулированного цеолита оценивали по интенсивностям основных рефлексов (6,1; 15,4; 23,36; 26,73; 30,12°), отнесенных к интенсивности тех же рефлексов гранул по формуле [7]

$$X = \frac{\sum I_{\text{прод}}}{\sum I_{\text{сравн}}} 100\%,$$

где $\sum I_{\text{прод}}$ – сумма интенсивностей рефлексов исследуемых гранул; $\sum I_{\text{сравн}}$ – сумма интенсивностей основных рефлексов образца LSX+m_14.

Для более подробного анализа процесса кристаллизации цеолита внутри гранулы оценили относительный прирост степени кристалличности образцов по формуле

$$W = \frac{X_{\text{образца}} - X_{\text{LSX+m-0}}}{X_{\text{LSX+m-0}}} 100\%,$$

где $X_{\text{LSX+m-0}}$ – степень кристалличности исходной гранулы.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведены изотермы адсорбции азота на цеолите NaKLSX и сформованных гранулах. Все изотермы характеризуются резким ростом количества адсорбированного азота в области низких относительных давлений и практически полным совпадением адсорбционной и десорбционной ветвей изотермы. Согласно классификации ИЮПАК [8], такие изотермы описывают адсорбцию в микропористых материалах и соответствуют I типу. Распределение микропор по размерам было рассчитано по методу Ховарта–Кавазое (ХК). Показано, что максимум распределения микропор по размерам для всех образцов цеолитов составляет 0,53–0,55 нм, что характерно для цеолитов, кристаллизующихся в форме фожазита, в том числе и LSX.

Из рис. 1 видно, что увеличение времени гидротермальной обработки гранул приводит к росту количества поглощенного азота, что говорит о структурных перестройках, происходящих внутри гранул, увеличении количества микропор. Рассчитанная по методу БЭТ удельная площадь поверхности приведена в таблице.

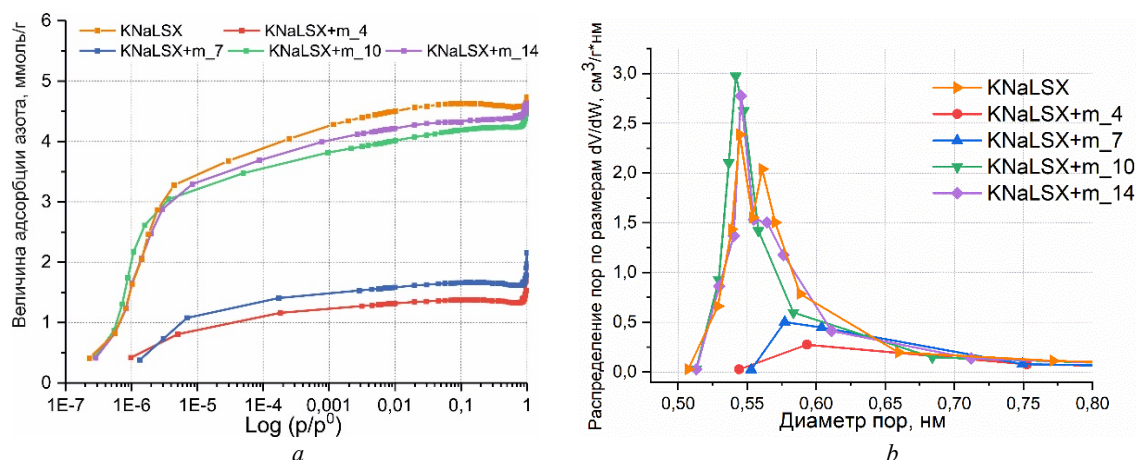


Рис. 1. Изотермы адсорбции азота в логарифмических координатах (а) и распределение пор по размерам по методу Ховарта–Кавазое (b) для серии образцов LSX+m при различном времени гидротермальной обработки

Fig. 1. Nitrogen adsorption isotherms (a) and pore size distribution according to the Howarth-Cavazoe method (b) for a series of LSX+m samples at different hydrothermal treatment times

Текстульные и структурные характеристики гранулированных образцов цеолита LSX

Образец	$S_{\text{БЭТ}}, \text{м}^2/\text{г}$	$X, \%$ *	$W, \%$ **
NaKLSX (порошок)	434	—	—
LSX+m_0	—	58,5	0
LSX+m_4	128	82,2	40,5
LSX+m_7	154	79,1	35,1
LSX+m_10	390	92,4	57,8
LSX+m_14	409	102,1	74,5
LSX+m_14(90)	401	100	70,9

* Расчет степени кристалличности относительно LSX+m_14(90); ** относительный прирост кристалличности относительно LSX+m_0.

Для исходных сформованных гранул LSX+m_0 изотерму адсорбции измерить не удалось, по-видимому, из-за диффузионных затруднений и «запечатывания» пористой структуры алюминатом натрия. Для остальных образцов было установлено, что в первые 7 сут площадь удельной поверхности изменяется незначительно, по-видимому, на данном этапе происходило частичное растворение как исходного цеолита, так и связующего гранулы – метакеолина. Формирование структуры цеолита внутри гранулы происходило между 7-ми и 10-ми сут, основной вклад в увеличение площади удельной поверхности происходил в этот период: с 154 м²/г для образца LSX+m_7 до 390 м²/г для LSX+m_10. Созревание и окончательное формирование структуры цеолита происходило в течение 14 сут, однако вклад в увеличение удельной поверхности с 10-х по 14-е сут ГТО был минимален. Повышение температуры ГТО до 90 °С не привело к изменению удельной поверхности, различия в значениях $S_{БЭТ}$ для образцов LSX+m_14 и LSX+m_14(90) обусловлены погрешностью метода определения.

На рис. 2 приведены рентгенограммы образцов исходного NaKLSX цеолита, метакеолина, сформованных гранул (образец LSX+m_0) и образцов, по-

лученных после гидротермальной обработки в щелочном растворе в течение 4, 7, 10, 14-х сут (образцы LSX+m_4; LSX+m_7; LSX+m_10; LSX+m_14 соответственно). На рентгенограммах видно, что с увеличением времени ГТО интенсивность сигналов фазы KNaLSX возрастает, максимумы сужаются, что говорит о росте кристаллов в грануле. Максимумы при 12,38; 24,86; 26,66°, соответствующие фазе метакеолина, уменьшаются относительно интенсивности основного рефлекса цеолита при 6,1° или исчезают совсем с увеличением времени ГТО. По данным рентгеновской дифракции была оценена степень кристалличности гранул в зависимости от времени ГТО (величина X в таблице). Степень кристалличности оценивали, принимая за 100% рефлекс рентгенограммы LSX+m_14(90). Было установлено, что с увеличением времени ГТО кристалличность образцов увеличивается, что связано с ростом кристаллической фазы цеолита. Также более показательным является параметр W – прирост степени кристалличности относительно исходных гранул LSX+m_0. Показано, что степень кристалличности гранул после 14 дней ГТО увеличилась на 70% относительно исходных гранул.

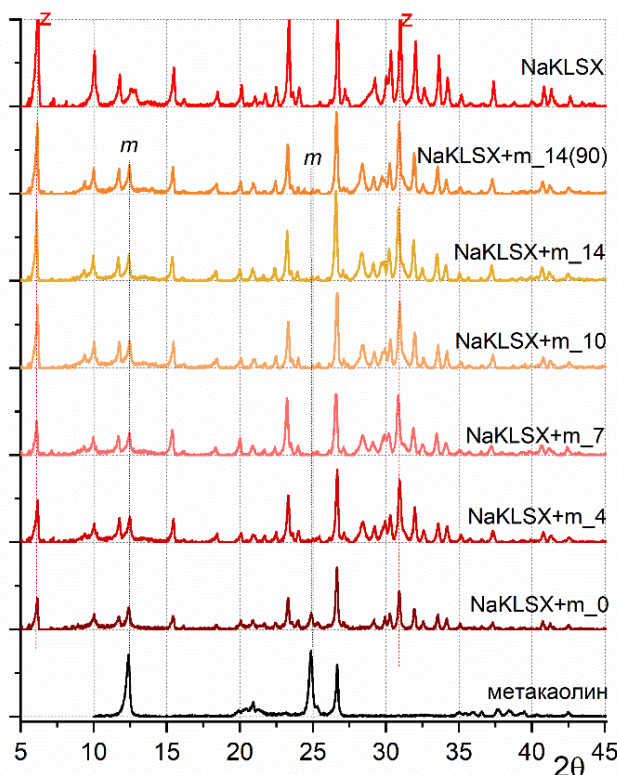


Рис. 2. Рентгенограммы для NaKLSX, метакеолина и серии образцов LSX+m при различном времени гидротермальной обработки для серии образцов LSX+m при различном времени гидротермальной обработки

Fig. 2. X-ray diffraction patterns for NaKLSX, metakaolin and a series of LSX+m samples at different hydrothermal treatment times for a series of LSX+m samples at different hydrothermal processing times

В работе показано, что формирование цилиндрических гранул из цеолита LSX и метакеолина и последующая гидротермальная обработка при 50 °C в щелочной среде (NaOH+KOH) приводит к формированию LSX внутри гранулы. По данным РФА и низкотемпературной адсорбции азота, при заданной температуре ГТО формирование цеолита лимитируется стадией растворения метакеолина и частично цеолита, а формирование цеолита на центрах зародышеобразования внутри гранулы

происходит после между 7-ми и 10-ми сут ГТО. Оптимизация состава исходных гранул (уменьшение количества цеолита) и условий гидротермальной обработки (повышение температуры), вероятно, сократит время кристаллизации цеолита в грануле. Полученные прочные гранулы цеолита будут подвергаться ионному обмену (в частности, на катионы лития и / или серебра) для дальнейшего их использования в качестве адсорбента для получения кислорода из воздуха.

Список источников

1. Мирошниченко Ю.В., Еникеева Р.А., Кассу Е.М. Характеристика способов получения кислорода медицинского и перспективы их применения в военном здравоохранении // Вестник Российской военно-медицинской академии. 2016. № 2 (54). С. 157–163.
2. Epietang F.E., Yang X., Li J., Wei Yu., Liu Y., Yang R.T. Air separation sorbents: Mixed-cation zeolites with minimum lithium and silver // Chemical Engineering Science. 2019. V. 198. P. 43–51. DOI: 10.1016/j.ces.2018.12.048
3. Ferreira D., B rcia P., Whitley R.D., Mendes A. Single-Stage Vacuum Pressure Swing Adsorption for Producing High-Purity Oxygen from Air // Industrial & Engineering Chemistry Research. 2015. V. 54 (39). P. 9591–9604. DOI: 10.1021/acs.iecr.5b02151
4. Способ получения цеолита типа А в качестве адсорбента. Патент RU(11) 2 395 451(13) C1.
5. Feltrin A.C., Mendes de Souza H., Fernandes de Aquino Th. Synthesis and ion exchange of zeolites produced from kaolin for separation of oxygen from atmospheric air // International Journal of Applied Ceramic Technology. 2021. V. 18 (5). P. 1725–1733. DOI: 10.1111/ijac.13744
6. Treacy M.M.J., Higgins J.B. Collection of simulated XRD powder patterns for zeolite. Elsevier, 2017. 762 p.
7. Khemthong P., Prayoonpokarach S., Wittayakun J. Synthesis and characterization of zeolite LSX from rice husk silica // Suranaree Journal of Science and Technology. 2007. V. 14 (4). P. 367–379.
8. Thommes M., Kaneko K., Neimark A.V., Olivier J.P., Rodríguez-Reinoso F., Rouquerol J. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report) // Pure and applied chemistry. 2015. V. 87 (9-10). P. 1051–1069. DOI: 10.1515/pac-2014-1117

References

1. Miroshnichenko, Yu.V., Enikeeva, R.A. & Kassu, E.M. (2016) Characteristics of producing medical oxygen and prospects of its usage in military health care. *Bulletin of the Russian Military Medical Academy*. 2(54). pp. 157–163. (In Russian).
2. Epietang, F.E., Yang, X., Li, J., Wei, Yu., Liu, Y. & Yang, R.T. (2019) Air separation sorbents: Mixed-cation zeolites with minimum lithium and silver. *Chemical Engineering Science*. 198. pp. 43–51. DOI: 10.1016/j.ces.2018.12.048
3. Ferreira, D., B rcia, P., Whitley, R.D. & Mendes, A. (2015) Single-Stage Vacuum Pressure Swing Adsorption for Producing High-Purity Oxygen from Air. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 54(39). pp. 9591–9604. DOI: 10.1021/acs.iecr.5b02151
4. A method for obtaining type A zeolite as an adsorbent. Patent RU(11) 2 395 451(13) C1.
5. Feltrin, A.C., Mendes de Souza, H. & Fernandes de Aquino, Th. (2021) Synthesis and ion exchange of zeolites produced from kaolin for separation of oxygen from atmospheric air. *International Journal of Applied Ceramic Technology*. 18(5). pp. 1725–1733. DOI: 10.1111/ijac.13744
6. Treacy, M.M.J. & Higgins, J.B. (2017) Collection of simulated XRD powder patterns for zeolite. Elsevier.
7. Khemthong, P., Prayoonpokarach, S. & Wittayakun, J. (2007) Synthesis and characterization of zeolite LSX from rice husk silica. *Suranaree Journal of Science and Technology*. 14(4). pp. 367–379.
8. Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A.V., Olivier, J.P., Rodríguez-Reinoso, F. & Rouquerol, J. (2015) Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*. 87(9-10). pp. 1051–1069. DOI: 10.1515/pac-2014-1117.

Информация об авторах:

Савельева Анна Сергеевна – кандидат химических наук, доцент кафедры физической и коллоидной химии химического факультета Национального исследовательского Томского государственного университета (Томск, Россия). E-mail: blokhina_as@mail.ru

Мамонтов Григорий Владимирович – кандидат химических наук, заведующий научно-исследовательской лабораторией пористых материалов и сорбции химического факультета Национального исследовательского Томского государственного университета (Томск, Россия). E-mail: grigoriymamontov@mail.ru

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Information about the authors:

Savel'eva Anna S., Cand.Sc. (Chemistry), associate professor, National Research Tomsk State University (Tomsk, Russian Federation). E-mail: blokhina_as@mail.ru

Mamontov Grigori V., Cand.Sc. (Chemistry), head of laboratory, National Research Tomsk State University (Tomsk, Russian Federation). E-mail: grigoriymamontov@mail.ru

The authors declare no conflicts of interests.

Статья поступила в редакцию 30.11.2022; одобрена после рецензирования 16.12.2022; принята к публикации 23.01.2023

The article was submitted 30.11.2022; approved after reviewing 16.12.2022; accepted for publication 23.01.2023