

## Каолинитовые глины как перспективное сырье для получения цеолитовых материалов

А. В. Понарядов, О. Б. Котова, И. А. Перовский

Институт геологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, Россия  
alex401@rambler.ru

Выявлены особенности фазового состава каолина (каолинитовые глины, Средний Тиман, Россия). Адаптирован метод синтеза цеолитов из некондиционного алюмосиликатного сырья. Полученные цеолитовые сорбенты были исследованы комплексом современных аналитических методов, определены параметры пористой структуры. Установлено, что в результате гидротермической обработки в щелочном растворе происходит формирование цеолитов двух типов: LTA и FAU (фожазит), обладающих высокой степенью кристалличности. Сорбционная емкость по ионам  $Sr^{2+}$  составила 180 мг/г, что превосходит значения для известных микро- и мезопористых сорбентов. Доказано, что морфологические и структурные особенности цеолита влияют на его сорбционную способность. Полученные цеолиты представляют собой эффективный и доступный по цене материал для применения в экологически безопасных технологиях.

**Ключевые слова:** каолинитовая глина, некондиционное алюмосиликатное сырье, цеолиты, LTA, FAU, фожазит

## Kaolinite clays: a promising raw for the production of zeolite material

A. V. Ponaryadov, O. B. Kotova, I. A. Perovskiy

Institute of Geology FRC Komi SC UB RAS, Syktyvkar, Russia

Phase composition of kaolin (kaolinite clays, Middle Timan, Russia) has been studied. A method for synthesizing zeolites from low-grade aluminosilicate raw material – kaolinite clay (Middle Timan, Russia) – is adapted. The resulting zeolite sorbents are analyzed by a range of modern analytical methods, and their porous structure parameters are determined. We have found that hydrothermal treatment in an alkaline solution resulted in the formation of two types of zeolites: LTA and FAU (faujasite), both with a high degree of crystallinity. The sorption capacity for  $Sr^{2+}$  ions is 180 mg/g, exceeding the values for known micro- and mesoporous sorbents. We have shown that the morphological and structural properties of the zeolite influence its sorption capacity. The resulting zeolites represent an effective and affordable material for use in environmental technologies.

**Keywords:** kaolinite clay, low-grade aluminosilicate raw material, zeolites, LTA, FAU, faujasite

### Введение

Вовлечение в переработку некондиционного алюмосиликатного сырья открывает широкие перспективы для получения ценных продуктов, таких как металлический алюминий, глинозем, кремний, а также различных строительных материалов, сорбентов и катализаторов. Использование такого сырья позволяет снизить зависимость от импорта дорогостоящего кондиционного сырья, уменьшить нагрузку на окружающую среду за счет утилизации отходов, а также создать новые рабочие места в регионах, где сосредоточены запасы некондиционного сырья (Лебедев и др., 2013; Володченко, 2017). Для его эффективной переработки необходимо применение комплексных методов, включающих предварительную обработку, селективное извлечение целевых компонентов и переработку технологических продуктов передела. К перспективным технологиям относятся гидрометаллургические методы (щелочное и кислотное выщелачивание), термохими-

ческие методы и биовыщелачивание (Gladyshev et al., 2024).

Каолиновое сырье как бесщелочной тип алюмосиликатного сырья представляется промышленно значимым источником получения не только  $Al_2O_3$ , но и синтетических алюмосиликатов (цеолитов), обладающих высокой адсорбционной способностью, ионным обменом и каталитической способностью благодаря своей пористой структуре (Лихникевич и др., 2023). Каолинитовые глины, представляющие собой широко распространенное и относительно недорогое сырье, – перспективный источник для получения ценных материалов (Irma et al., 2025). В Республике Коми основные ресурсы каолинитового сырья связаны с тиманскими бокситами (Салдин и др., 2023). Ценность рудной формации определяется выигрышными горно-геологическими и минералого-технологическими особенностями (широкое распространение, крупные запасы, сравнительно простое геологическое стро-

**Для цитирования:** Понарядов А. В., Котова О. Б., Перовский И. А. Каолинитовые глины как перспективное сырье для получения цеолитовых материалов // Вестник геонаук. 2025. 11(371). С. 42–46. DOI: 10.19110/geov.2025.11.5

**For citation:** Ponaryadov A. V., Kotova O. B., Perovskiy I. A. Kaolinite clays: a promising raw for the production of zeolite material. Vestnik of Geosciences, 2025, 11(371), pp. 42–46, doi: 10.19110/geov.2025.11.5



ение, возможность открытого способа обработки, относительно простая технология обогащения, возможность получения коммерческих отходов переработки (Лихникевич и др., 2023; Горбачев и Красникова, 2015).

Одним из актуальных направлений переработки каолиновых глин является синтез цеолитов — кристаллических алюмосиликатов с уникальной микропористой структурой (Derbe et al., 2021). Высокая дисперсность каолиновой глины облегчает ее взаимодействие с щелочными растворами и способствует образованию цеолитной структуры. Благодаря своим молекулярно-ситовым свойствам, ионообменной способности и каталитической активности цеолиты находят широкое применение в различных отраслях промышленности, включая нефтепереработку, нефтехимию, адсорбцию, разделение газов и жидкостей, в производстве моющих средств (Шушков и др., 2018; Irma et al., 2025). Существенно возросла роль ядерной энергетики, что приводит к накоплению жидких радиоактивных отходов. Для их утилизации — иммобилизации радионуклидов цезия и стронция — также широко применяются сорбционные методы с использованием различных типов сорбционных материалов, в том числе цеолитов (Liu et al., 2024).

Синтез цеолитов из каолиновых глин представляет собой экономически выгодную альтернативу традиционным методам, использующим дорогие химические реагенты. Использование местного природного сырья при синтезе адсорбентов позволяет перейти к рациональному использованию природных ресурсов и значительно снизить стоимость их производства. Так, цеолит типа LTA, синтезированный из глины, дешевле на 15 % по сравнению с полученным из силиката натрия (Derbe et al., 2021).

Процесс включения цеолитов из каолиновой глины обычно включает несколько этапов: активацию глины (например, путем термической обработки или химической модификации), щелочную обработку для растворения алюмосиликатов, гидротермальный синтез в автоклавах при повышенной температуре и давлении, а также последующую промывку и сушку полученного цеолита (Khazipova et al., 2021). Различные факторы, такие как состав исходной глины, концентрация щелочи, температура и время синтеза, могут существенно влиять на структуру, размер кристаллов и свойства конечного продукта.

Таким образом, исследования, направленные на разработку эффективных и экономически выгодных методов получения цеолитов из каолиновых глин, представляют собой актуальную задачу, способствуя расширению области применения этих ценных материалов и снижению зависимости от традиционных, более дорогих источников сырья.

Цель работы: выявление особенностей фазового состава каолина и адаптация перспективного для практической реализации в экологических технологиях метода синтеза из каолина цеолитов с высокой степенью кристалличности, оценка их сорбционной емкости.

## Материалы и методы

Образец каолина (Средний Тиман, Россия) был измельчен до фракции  $-0.1$  мм (Kotova et al., 2022). Для повышения реакционной способности проводили тер-

мическую активацию образцов при температуре  $900$  °C в атмосфере в трубчатой печи Carbolite Gero TF1 16/60/300, скорость нагрева  $10$  °/мин, время выдержки 2 часа. Навеску образца смешивали с раствором гидроксида натрия (концентрация  $4.0$  моль/л). Соотношение образца и щелочного раствора составляло Т:Ж =  $1:28$ . После перемешивания на магнитной мешалке ( $500$  об/мин,  $30$  мин) полученный кристаллизационный раствор переносился в стальной автоклав с тефлоновым вкладышем объемом  $40$  мл, степень заполнения составляла  $\sim 70$  %. Гидротермический синтез проводили при температуре  $75$  °C в течение  $72$  ч. Обработка после синтеза включала в себя промывку синтезированного цеолита от избытка гидроксида натрия дистиллированной водой до pH  $\sim 8$  и сушку при  $75$  °C в течение  $12$  ч.

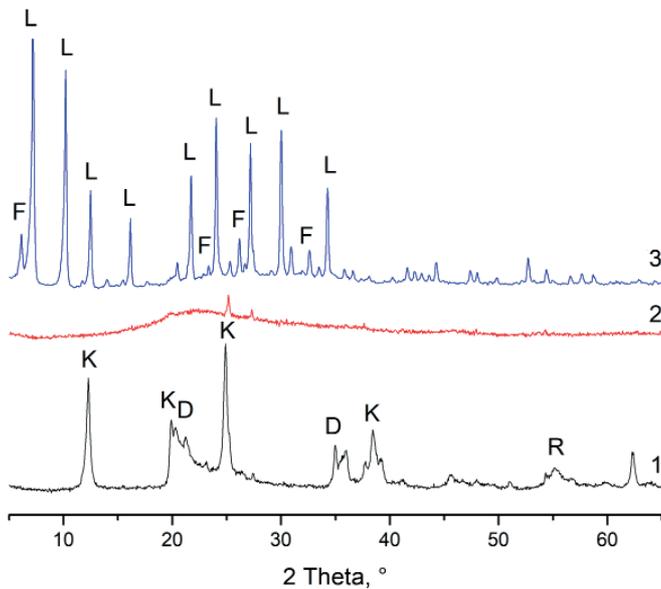
Фазовый состав образцов определялся по дифрактограммам неориентированных образцов. Съемка проводилась на рентгеновском дифрактометре Naoya DX-2700BH: излучение  $\text{CuK}\alpha$ , Ni-фильтр,  $40$  kV,  $30$  mA, SDD-детектор, область сканирования  $2-65^\circ 2\theta$ . Химический состав был определен рентгенофлуоресцентным методом (Shimadzu XRF-1800). Морфология образцов исходного и аморфизованного каолина (алюмосиликатных систем  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ) и синтезированных цеолитов исследована с помощью сканирующей электронной микроскопии (Tescan VEGA-3, оснащенный энергодисперсионным спектрометром X-MAX  $50$  mm<sup>2</sup>). Химический состав цеолита до и после экспериментов по сорбции измерялся по видимому полю, стандартное отклонение рассчитано по  $10$  измерениям.

Сорбционные свойства полученного цеолита оценивались в экспериментах по сорбции катионов  $\text{Sr}^{2+}$  из раствора нитрата стронция (концентрация  $22$  ммоль/л, что соответствует  $\text{Sr}^{2+}$   $2$  г/л), стартовый pH раствора  $5.1$ . Для эксперимента навеску воздушно-сухого образца массой  $150$  мг засыпали в полипропиленовую пробирку с  $40$  мл раствора нитрата стронция, соотношение Т:Ж =  $1:266$ . Время сорбции составляло  $24$  часа, во время эксперимента пробирка периодически встряхивалась на ротационном смесителе TAGLER PC-Мульти. По окончании эксперимента сорбент отделяли от раствора с помощью центрифугирования при скорости  $3000$  об/мин в течение  $5$  мин и отбирали аликвоту раствора. Элементный состав растворов до и после сорбции определен с помощью оптико-эмиссионного спектрометра с индуктивно связанной плазмой Vista MPX Red (Varian, Австралия).

## Результаты и обсуждение

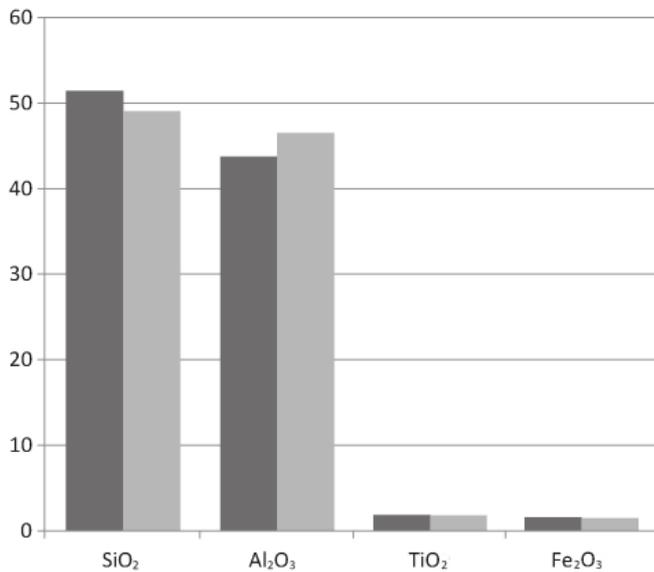
Основной минеральной фазой в каолине является каолинит (более  $98$  %), также установлены диаспор ( $\text{AlOOH}$ ) и рутил ( $\text{TiO}_2$ ) (рис. 1, кривая 1), весовое отношение  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  составляет  $0.852$  (рис. 2), что очень близко к теоретическому значению  $0.850$  для каолинита. Железо, входящее в состав каолина, не формирует самостоятельных фаз и является изоморфной примесью в каолините. Концентрации в исходном каолине примесных элементов — Fe и Ti — не превышают лимитированных производственными требованиями значений.

При термической активации каолина происходит удаление гидроксильных групп, алюмоокислородный



**Рис. 1.** Дифрактограммы образцов исходного каолина до (кривая 1) и после (кривая 2) термической активации, синтезированного цеолита (кривая 3): К — каолинит, D — диаспор, R — рутил, L — цеолит типа LTA, F — цеолит типа FAU

**Fig. 1.** Diffraction patterns of the initial kaolin samples before (curve 1) and after (curve 2) thermal activation, synthesized zeolite (curve 3): K — kaolinite, D — diaspor, R — rutile, L — LTA type zeolite, F — FAU type zeolite



**Рис. 2.** Химический состав исходного каолина до (■) и после (▨) термической активации, мас. %

**Fig. 2.** Chemical composition of the initial kaolin before (■) and after (▨) thermal activation, wt. %

октаэдрический слой практически полностью пере-страивается в алюмокислородный тетраэдрический слой образующейся промежуточной рентгеноаморфной фазы — метакаолинита (рис. 1, кривая 2) (Kotova et al., 2022). Одновременно происходит увеличение весового отношения  $Al_2O_3/SiO_2$  до 0.947, что соответствует требованиям синтеза цеолита типа LTA.

Основной фазой во всех синтезированных образцах является цеолит типа LTA (рис. 1, кривая 3), идентифицированный по основным рефлексам с межплос-

костными расстояниями  $d/n$  (Å): 12.102, 8.588, 7.026, 4.073, 3.683, 3.269, 2.967, 2.609. Для определения степени кристалличности синтетических цеолитов используется соотношение интенсивности основных пиков (Ayele et al., 2015; Khazipova et al., 2021). Степень кристалличности синтезированного цеолита LTA составила ~95 %, что значительно выше данных, приводимых другими исследователями (Ayele et al., 2015; Khazipova et al., 2021). Помимо цеолита LTA в синтезированном образце присутствует цеолит типа FAU (фожазит), содержание которого, по данным количественного рентгенографического фазового анализа, не превышает 8 %.

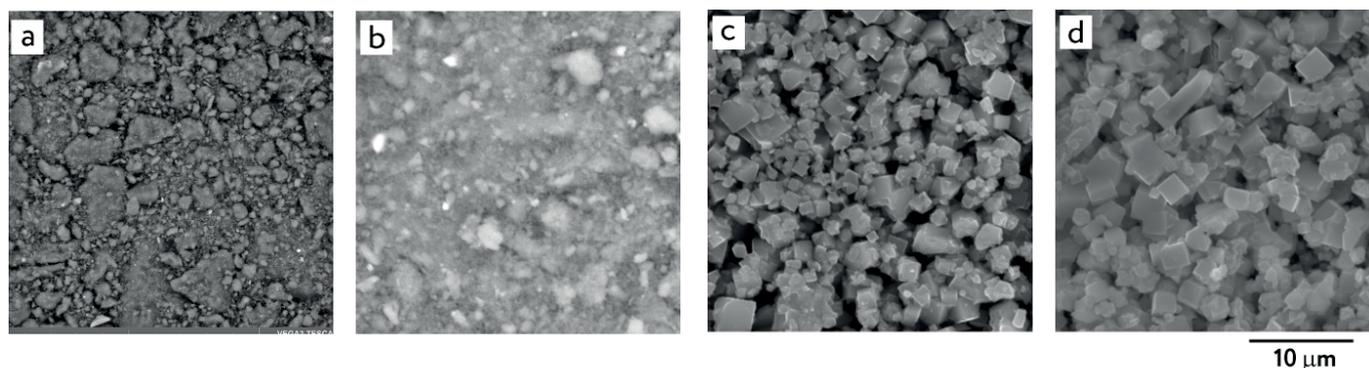
При термической активации происходит аморфизация исходного каолина — изменение морфологии частиц, явная сегрегация зерен и образование более крупных по размеру агрегатов с увеличением температуры (рис. 3, а и б). В процессе синтеза получены кристаллы кубической формы, средний размер которых 1–1.5 мкм (более крупные — цеолит LTA, меньшие — FAU, рис. 3, с). Между кубическими кристаллами цеолитов и на их поверхности присутствуют зернистые выделения размером от десятых долей до 1 мкм, образованные удлиненными кристаллами. О. С. Травкина с соавторами (Travkina et al., 2013) указывают, что кристаллизация цеолита типа LTA включает стадию взаимодействия метакаолина с полигидрооксиком-плексами натрия. При этом на поверхности кристаллов цеолита может оставаться рентгеноаморфный алюмосиликат натрия, химический состав которого близок к составу кристаллизующегося цеолита. Учитывая высокую степень кристалличности полученных цеолитов и отсутствие на дифрактограммах диффузных гало, мы относим описываемые зернистые выделения к кристаллам гидроксисодалита.

Весовые отношения  $Al_2O_3/SiO_2$ , измеренные с помощью EDS, уменьшаются по сравнению с исходным метакаолином для всех синтезированных серий образцов цеолитов и составляют ~0.82.

Сорбционная емкость полученных цеолитов была оценена в реакциях сорбции ионов  $Sr^{2+}$  из водных растворов. Для цеолитов с невысоким весовым отношением  $Al_2O_3/SiO_2$  удаление катионов  $Sr^{2+}$  из раствора может протекать двумя способами: хемосорбции на поверхности и катионного обмена. Фиксируется образование фазы  $SrO_2 \cdot (H_2O)_8$  как побочного продукта образования поверхностных комплексов с  $Sr^{2+}$  в процессе хемосорбции. В результате же катионного обмена происходит изменение параметров кристаллической решетки — увеличение межплоскостных расстояний  $d/n$  (Å): 12.191, 8.632, 7.053, 4.082, 3.691, 3.275, 2.971, 2.612.

Средний размер частиц цеолита остается неизменным после насыщения ионами  $Sr^{2+}$  (рис. 3, d). Отмечается незначительное изменение морфологии кубических кристаллов в виде скругления ребер куба. Данные химического состава, измеренные с помощью EDS, показывают, что замещение ионов натрия стронцием составило ~85–90 % (табл. 1). Сорбционная емкость составила 180 мг/г.

Сравнение рассчитанных значений сорбционной емкости цеолитов с данными для других микро- и мезопористых сорбентов (Шушков и др., 2018; Liang et al., 2019) показывает, что полученные образцы являются конкурентоспособным материалом, особенно



**Рис. 3.** СЭМ-изображения исходного (а) и термически активированного (б) каолина и образцов цеолита до (с) и после (д) сорбции ионов  $\text{Sr}^{2+}$ , режим BSE

**Fig. 3.** SEM images of the initial (a) and thermally activated (b) kaolin and zeolite samples before (c) and after (d) sorption of  $\text{Sr}^{2+}$  ions, BSE mode

**Таблица 1.** Химический состав синтезированного цеолита до и после сорбции стронция (ат. %, EDS)

**Table 1.** Chemical composition of as-synthesized zeolite before and after strontium uptake (at. %, EDS)

Образец Sample	O	Al	Si	Na	Sr
Синтезированный цеолит Synthesized zeolite	$57.76 \pm 0.05$	$13.87 \pm 0.09$	$14.50 \pm 0.04$	$12.70 \pm 0.12$	–
Синтезированный цеолит после насыщения стронцием Synthesized zeolite after saturation by strontium	$61.18 \pm 0.07$	$14.38 \pm 0.18$	$15.39 \pm 0.18$	$2.06 \pm 0.16$	$5.47 \pm 0.21$

учитывая доступность исходного каолина и низкую стоимость процесса синтеза. Будучи неорганическим алюмосиликатным материалом, совместимым с большинством твердеющих матриц, синтезированные цеолиты имеют хорошие перспективы для использования в экологических технологиях (удаление ионов тяжелых металлов из воды, утилизация жидких радиоактивных отходов и др.).

### Заключение

Выявлены особенности фазового состава каолина (Средний Тиман, Россия). Основной минеральной фазой в каолине является каолинит (более 98 %).

Адаптирован метод получения высококристаллических синтетических алюмосиликатов (цеолитов) из каолинового сырья (бесщелочного типа алюмосиликатного сырья).

Изучено влияние температурной активации каолина на весовое отношение  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ , стимулирующей кристаллизацию синтетических алюмосиликатов (цеолитов). Установлено, что главной фазой является цеолит типа LTA, параллельно происходит формирование цеолита типа FAU (фожазита). Согласно данным графического рентгенофазового анализа, максимальное содержание фожазита не превышает 8 %. Размер полученных кубических кристаллов цеолитов варьируется в пределах 1–1.5 мкм. Между кубическими кристаллами цеолитов и на их поверхности наблюдаются зернистые выделения, образованные удлинёнными

кристаллами гидроксисодалита размером от 0.1 до 1 мкм.

Оценена сорбционная способность синтезированного цеолита в реакциях сорбции ионов стронция из водных растворов, которая реализуется посредством хемосорбции и катионного обмена. Сорбционная емкость по  $\text{Sr}^{2+}$  составила 180 мг/г, что превышает показатели известных сорбентов. Полученный цеолит является конкурентноспособным материалом и может применяться в качестве альтернативы в экологически приемлемых технологиях.

*Работа выполнена в рамках Государственного задания ИГ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН с использованием оборудования ЦКП «Геонаука».*

### Литература / References

- Володченко А. Н. Алюмосиликатное сырье для получения автоклавных отделочных материалов // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В. Г. Шухова. 2017. № 2. С. 172–177. DOI: 10.12737/24429
- Volodchenko A. N. Aluminosilicate raw materials for the production of autoclaved finishing materials. Bulletin of the V. G. Shukhov Belgorod State Technological University, 2017, No. 2, pp. 172–177. (in Russian)
- Горбачев Б. Ф., Красникова Е. В. Состояние и возможные пути развития сырьевой базы каолинов, огнеупорных и тугоплавких глин в Российской Федерации // Строительные материалы. 2015. № 4. С. 6–17.

- Gorbachev B. F., Krasnikova E. V. Status and possible development paths of the raw material base of kaolins, refractory and refractory clays in the Russian Federation. *Construction Materials*, 2015, No. 4, pp. 6–17. (in Russian)
- Лебедев М. С., Потанова И. Ю., Лютенко А. О. Особенности состава алюмосиликатного сырья с точки зрения его использования для получения дорожно-строительных материалов // Актуальные проблемы гуманитарных и естественных наук. 2013. № 5. С. 70–74.
- Lebedev M. S., Potanova I. Yu., Lyutenko A. O. Features of the composition of aluminosilicate raw materials from the point of view of its use for the production of road construction materials. *Actual Problems of Humanitarian and Natural Sciences*, 2013, No. 5, pp. 70–74. (in Russian)
- Лихникевич Е. Г., Пермьякова Н. А., Рогожин А. А. Отечественное каолиновое сырье: технологические перспективы // Современные проблемы комплексной и глубокой переработки природного и нетрадиционного минерального сырья (Плаксинские чтения — 2023): материалы международной конференции, Москва, 2–5 октября 2023 года. М.: Спутник +, 2023. С. 153–155.
- Likhnikovich E. G., Permyakova N. A., Rogozhin A. A. Domestic kaolin raw materials: technological prospects. Current problems of complex and deep processing of natural and non-traditional mineral raw materials (Plaksin Readings — 2023): Proceedings of the international conference, Moscow, October 2–5, 2023. Moscow: Sputnik +, 2023, pp. 153–155. (in Russian)
- Салдин В. А., Бурцев И. Н., Симакова Ю. С., Шеболкин Д. Н., Груздев Д. А. Изьюрельское проявление нижнекаменноугольных каолинов Южного Тимана: характер залегания, текстурные особенности // Известия Коми научного центра УрО РАН. 2023. № 2. С. 68–80. DOI: 10.19110/1994-5655-2023-2-68-80
- Sal'din V. A., Burtsev I. N., Simakova Yu. S., Shebolkin D. N., Gruzdev D. A. Izyurelskoye occurrence of Lower Carboniferous kaolins of Southern Timan: occurrence nature and textural features. *Proceedings of Komi SC UB RAS*, 2023, No. 2, pp. 68–80. (in Russian)
- Шушков Д. А., Шуктомова И. И., Рачкова Н. Г., Харжа М. Пористость и сорбционные свойства цеолитов, синтезированных из угольной золы уноса // Вестник ИГ Коми НЦ УрО РАН. 2018. № 3. С. 32–37. DOI: 10.19110/2221-1381-2018-3-32-37
- Shushkov D. A., Shuktomova I. I., Rachkova N. G., Kharzha M. Porosity and sorption properties of zeolites synthesized from coal fly ash. *Vestnik of IG Komi SC UB RAS*, 2018, No. 3, pp. 32–37. (in Russian)
- Ayele L., Pérez-Pariente J., Chebude Y., Díaz I. Synthesis of zeolite A from Ethiopian kaolin // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2015. V. 215. P. 29–36. DOI: 10.1016/j.micromeso.2015.05.022
- Derbe T., Temesgen S., Alem M. A Short Review on Synthesis, Characterization, and Applications of Zeolites // *Advances in Materials Science and Engineering*. 2021. P. 1–17. DOI: 10.1155/2021/6637898
- Gladyshev S. V., Dyussenova S., Bakhshyan A., Imangaliyeva L., Abikak, Y. B. Hydrochemical processing of fine kaolinite fraction of high-siliceous bauxite with preliminary chemical activation // *Engineering Journal of Satbayev University*. 2024. V. 146. No. 5. P. 10–17. DOI: 10.51301/ejsu.2024.i5.02
- Irma M., Foo K. Y., Susilawati S., Yusof E. N., Nishiyama N., Sabar S. Advancements in zeolite and zeolite-based sorbents: Modification strategies in mitigating nitrogen-containing pollutants from water and wastewater // *Inorganic Chemistry Communications*. 2025. No. 172. 113715. DOI: 10.1016/j.inoche.2024.113715
- Khazipova A. N., Travkina O. S., Agliullin M. R., Pavlova I. N., Kutepov B. I., Dyakonov V. A. Modification of the physicochemical properties of high-crystallinity granular Y zeolite by steam heating and acid treatment // *Petroleum Chemistry*. 2021. No. 61(3). P. 284–291. DOI: 10.1134/S0965544121030026
- Kotova O. B., Ustyugov V. A., Sun S., Ponaryadov A. V. Mullite production: phase transformations of kaolinite, thermodynamics of the process // *Journal of Mining Institute*. 2022. V. 254. P. 129–135. DOI: 10.31897/PMI.2022.43
- Liang J., Li J., Li X., Liu K., Wu L., Shan G. The sorption behavior of CHA-type zeolite for removing radioactive strontium from aqueous solutions // *Separation and Purification Technology*. 2019. V. 230. P.115–874. DOI: 10.1016/j.seppur.2019.115874
- Lipin V., Sofronova E. Low-Quality Aluminum-Containing Raw Materials: Experience, Problems and Prospects. In: Tomsett, A. (eds) *Light Metals 2020. The Minerals, Metals & Materials Series*. Springer, Cham. DOI: 10.1007/978-3-030-36408-3\_4
- Liu J., Xu Y., Zhang W., Ye J.Y., Wang R. Solidification performance and mechanism of typical radioactive nuclear waste by geopolymers and geopolymer ceramics: A review // *Progress in Nuclear Energy*. 2024. V.169. 105106. DOI: 10.1016/j.pnucene.2024.105106
- Travkina O. S., Kutepov B. I., Pavlov M. L. Studies of the solid-liquid phase mass transfer during the LTA type zeolite crystallization from metakaolin // *Journal of materials physics and chemistry*. 2013. No.1(1). P. 1–3. DOI: 10.12691/jmpc-1-1-1

Поступила в редакцию / Received 29.10.2025