

УДК 541.83

ДОСЛІДЖЕННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ ПРИРОДНОГО ТА МОДИФІКОВАНОГО КЛИНОПТИЛОЛІТУ

Мільович С.С., Гомонай В.І., Дзьоба О.М.

Ужгородський національний університет, вул.Підгірна, 46.

Природні цеоліти, які володіють виключними адсорбційними та іонообмінними властивостями, є одними з найбільш перспективних копалин. Їх широке впровадження в народне господарство набуває особливо важливого значення у зв'язку з проблемами безвідходної технології і охорони об'єктів навколишнього середовища. Встановлено, що по цілому ряду властивостей природні цеоліти не поступаються синтетичним, а вартість їх значно нижча.

Метою роботи було одержання модифікованих форм природного клиноптилоліту, дослідження сорбційних властивостей одержаних зразків по відношенню до іонів свинцю та впливу способу модифікації на сорбційні властивості.

Методика експерименту

Для роботи використовували породу цеоліту Сокирницького родовища, яка має однотонне голубе забарвлення і містить біля 80% клиноптилоліту.

Для одержання вихідного матеріалу для досліджень клиноптилоліт подрібнювали, відсіювали, відмивали бідистилятом від пилу та сушили.

Модифіковані форми клиноптилоліту, одержували обробкою 1N розчинами NaCl, NH₄Cl, HCl. Обробку проводили на водяній бані при температурі 90-100⁰C. Час обробки складав 4 години.

Другу водневу форму клиноптилоліту одержували методом термічної обробки амонійної форми при температурі 350⁰C, протягом 4 годин.

Таким чином у подальших дослідженнях використовували п'ять форм клиноптилоліту (табл.1.).

Таблиця 1.

Форми клиноптилоліту та модифікуючі розчини

1	Z-0	Z-H	Z-H (NH ₄)	Z-NH ₄	Z-Na
2	-	HCl	NH ₄ Cl + t ^o	NH ₄ Cl	NaCl

1-умовне позначення

2-обробка

Процес адсорбції іонів свинцю на досліджуваних зразках вивчали в статичних умовах.

Концентрацію іонів свинцю визначали в залежності від концентрації комплексометрично [1] або фотометрично [2].

Для дослідження збереження чи руйнації зразків клиноптилоліту після модифікації використовували рентгенофазовий аналіз [3,4]. Дифрактограми записували на дифрактометрі Bruker в мідному фільтрованому випромінюванні в діапазоні кутів $2\theta = 5-60^\circ$ з швидкістю обертання 0,5-2⁰/хв. Вимірювання положення піків на дифрактограмах проводили візуально з точністю до 0,02⁰, вводячи поправки на неточність юстировки приладу, що визначалися по положенню піків внутрішньої еталонної речовини. Як еталон використовували кремній з періодом ґратки $a = 0,54307$ нм.

Одержані зразки досліджували також методом ІЧ-спектроскопії [5]. Для спектральних досліджень зразки таблетували шляхом пресування високодисперсного порошка цеоліту, напиленого на поверхню полірованого плоскопаралельного пуансона. Товщина таблеток варіювалася від 0,8 до 2 мг/см², що дозволяло отримувати спектри хорошої якості у всьому спектральному діапазоні. Таблетки пресувалися під тиском 15 МПа. Приготування зразків таким чином давало можливість отримувати інформативні спектри в області 4000-400 см⁻¹, що дозволяло спостерігати одночасно зміни

поверхневого покриття та зміни в області коливань кристалічної ґратки. ІЧ-спектри реєстрували за допомогою спектрометра з Фур'є-перетворенням „Spectrum One” фірми Perkin Elmer.

Одержані результати та їх обговорення

ІЧ спектри одержаних модифікованих зразків (Z-H(NH₄), Z-NH₄) клиноптилоліту представлені на рис. 1.

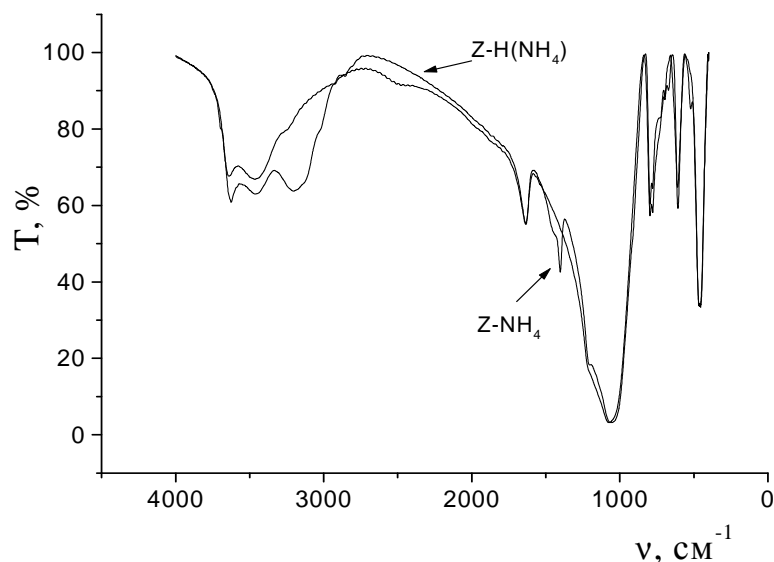


Рис.1. ІЧ-спектри модифікованих форм клиноптилоліту (Z-H(NH₄), Z-NH₄)

Як видно з рис. 1, ІЧ спектр зразка Z-NH₄ має характерну смугу поглинання при 1400 см⁻¹, що відповідає деформаційним коливанням іону амонію, що введений іонним обміном. Відсутність даної смуги

поглинання у спектрі прожареного при 400°C цеоліту свідчить про розклад іону амонію та утворення водневої форми. Дифрактограми одержаних модифікованих зразків представлені на рисунках 2-5

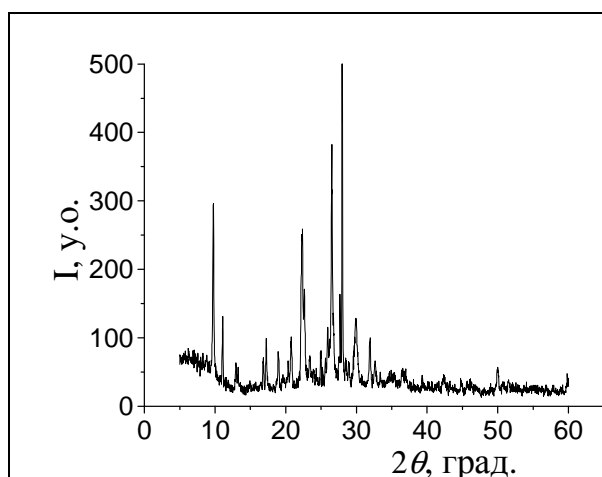


Рис 2 Дифрактограма зразку Z-H

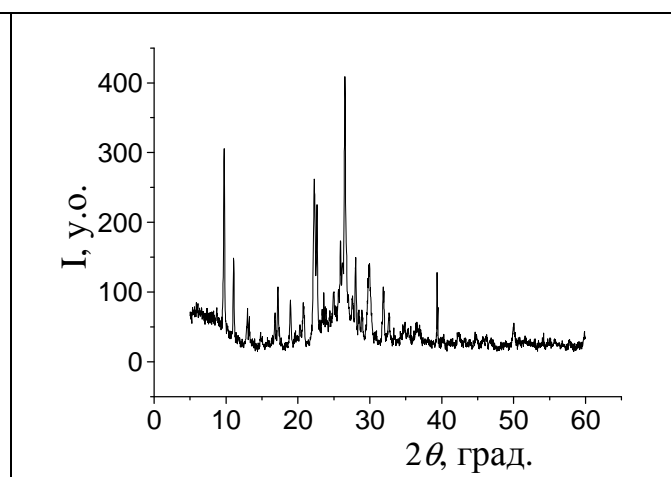
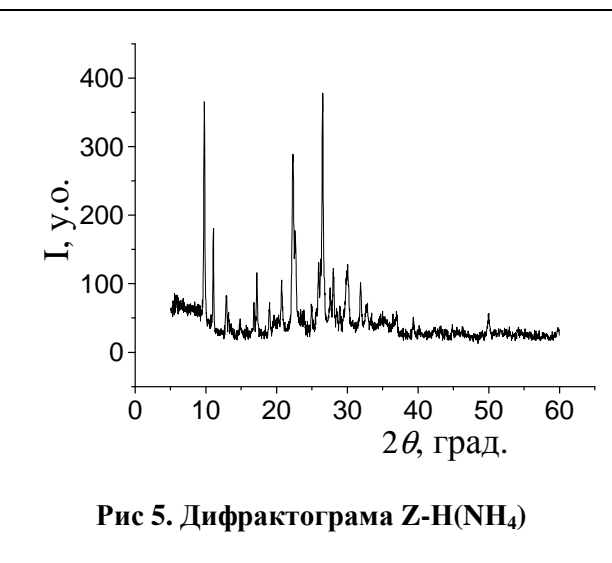
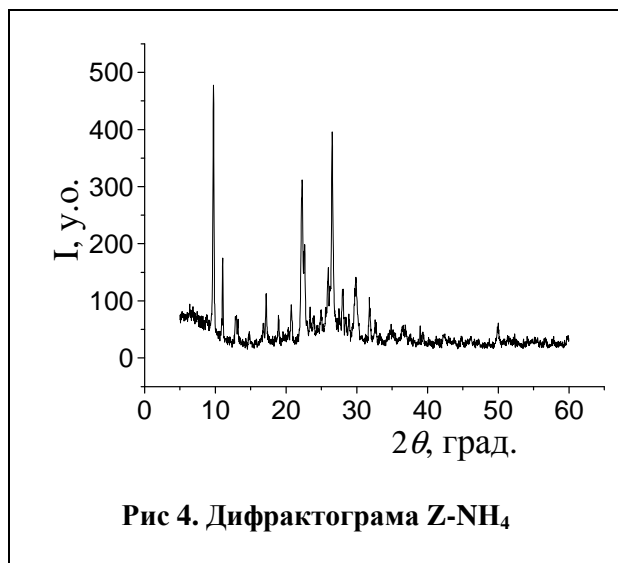


Рис 3. Дифрактограма зразку Z-Na



Інтенсивність рефлексів при обробці клиноптилоліту хлоридною кислотою в порівнянні з натрієвою формою зменшується, що може свідчити про часткове руйнування структури клиноптилоліту, наприклад за рахунок вимивання алюмінію з каркасу.

Інтенсивність рефлексів прожареного зразка (рис 3.7.) в порівнянні з NH₄-формою також зменшується (рис 3.6.), що можливо за рахунок термічного деалюмінінування клиноптилоліту і переходу частини тетраедрично координуваних атомів

алюмінію у позакаркасні позиції. Такий алюміній може знаходитися як у іонообмінних позиціях, так і в порах цеоліту у вигляді окисних кластерів.

У всіх зразках цеолітів спостерігається галло в області кутів 2θ від 15° до 35°, що характерно для аморфного кремнезему.

На одержаних модифікованих зразках клиноптилоліту проводили сорбцію іонів п्लумбуму. Динаміка зміни концентрацій іонів п्लумбуму представлена у таблиці 2.

Таблиця 1.

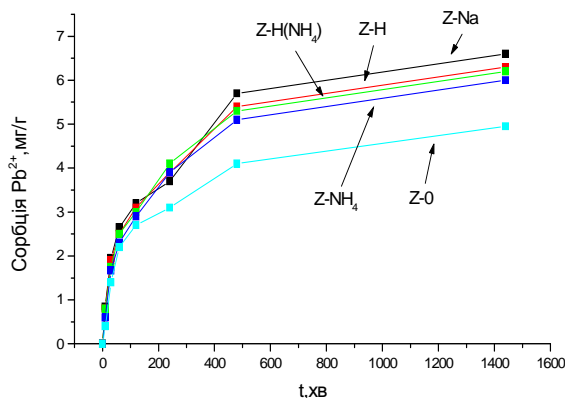
Зміна концентрацій іонів п्लумбуму при сорбції на природному та модифікованих зразках клиноптилоліту

Час, хв	Форма клиноптилоліту				
	Z-Na	Z-H	Z-H(NH ₄)	Z-NH ₄	Z-0
	$C_{Pb^{2+}}$, г/л				
0	0,3367	0,3367	0,3367	0,3367	0,3367
10	0,2942	0,2967	0,2967	0,3067	0,3167
30	0,2392	0,2417	0,2492	0,2532	0,2667
60	0,2042	0,2117	0,2167	0,2217	0,2267
120	0,1767	0,1817	0,1867	0,1917	0,2017
240	0,1517	0,1417	0,1317	0,1417	0,1567
480	0,0517	0,0667	0,0717	0,0817	0,1217
1440	0,0067	0,0217	0,0267	0,0367	0,0892

Як видно з таблиці, за дві години контакту вдається знизити концентрацію іонів свинцю удвічі.

Модифіковані форми клиноптилоліту дозволяють знизити концентрацію іонів свинцю у розчині до 0,0067 г/л (Na-форма) за 24 години контакту, що відповідає 98% вилучення. Природний необроблений клиноптилоліт за таких умов дозволяє вилучити 73% іонів свинцю.

Ізотерми сорбції представлені на рис 7.



З рисунку видно, що будь який з способів модифікації призводить до покращення сорбційних властивостей по відношенню до іонів свинцю. Найкращі сорбційні властивості виявив цеоліт Z-Na. Величина сорбції за 24 години контакту складає 6,6 мг/г сорбенту.

Модифікація клиноптилоліту приводить до покращення сорбційних властивостей природного клиноптилоліту на 35% (натрієва форма).

Нижчу сорбційну здатність водневих форм у порівнянні з натрієвою можна пояснити проходженням часткового dealюмінівання каркасу клиноптилоліту та розташування вилученого алюмінію у

каналах, що перешкоджає сорбції іонів свинцю.

Висновки

1. Одержано чотири модифіковані форми клиноптилоліту, досліджено їх сорбційні властивості по відношенню до іонів свинцю.

2. Показано можливість вилучення до 98% іонів свинцю при початковій концентрації 0,3367 г/л

3. Показано покращення сорбційних властивостей по відношенню до іонів свинцю у модифікованих форм клиноптилоліту. Максимальна величина сорбції спостерігається на натрієвій формі клиноптилоліту і складає 6,6 мг/г сорбенту.

4. Встановлено протікання процесу dealюмінівання при одержанні водневих форм клиноптилоліту, та розміщення алюмінію у каналах.

Література

1. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексометрическое титрование. – М.: Химия, 1970. – 359 с.
2. Марченко Зигмунд. Фотометрическое определение элементов – М.: Мир, 1971 – 343 с.
3. Meier W.M. Atlas of Zeolite Structure Types / Meier W.M/ Olson D.M.- 3th Ed.- London : Butterworth – Heinemann, 1992.-195p.
4. <http://www.iza-structure.org/databases/>.
5. Datka J. Acidic properties of supported niobium oxide catalysts: An infrared spectroscopy investigation / Datka J., Turek A. M., Jehng J. M., Wachs I. E. // J. Catal.– 1992.– Vol.135, №1.– P.186-199.

RESEARCH OF PROPERTIES OF NATURAL AND MODIFIED CLINOPTILOLITE

Milyovich S.S., Gomonay V.I., Dzyoba O.M.

It is received four modified forms of clinoptilolite that it is investigated them sorptional abilities in relation to Lead ions. It is investigated the received modified forms by methods of infrared spectroscopy and the rentgeno-phase analysis. Possibility of withdrawal to 98 % of ions of Lead, and also improvements sorption properties at modifying is shown . Process passage of dealumination is established at reception of hydrogen forms of clinoptilolite.