

В. В. Кочубей¹, С. Г. Ягольник¹, Я. В. Яремчук², А. І. Манчак¹

¹Національний університет “Львівська політехніка”,

кафедра фізичної, аналітичної та загальної хімії,

кафедра підприємництва та екологічної експертизи товарів

²Інститут геології і геохімії горючих копалин НАН України

vicvitkoch@gmail.com

ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ АДСОРБЦІЙНОЇ ЗДАТНОСТІ ЗАКАРПАТСЬКОГО КЛИНОПТИЛОЛІТУ

<https://doi.org/10.23939/ctas2021.01.019>

Методами ІЧ-спектроскопічного та комплексного термічного аналізів досліджено адсорбційну здатність природного та активованого закарпатського клиноптилоліту відносно парів води. Виявлено, що активація 25 % розчином H_2SO_4 зумовлює деалюмінівання клиноптилоліту, появу в ньому додаткових адсорбційних центрів та зумовлює максимальну здатність адсорбувати пари води. Активація 5 % розчином HCl , за співвідношення рідкої та твердої фаз 1:10, забезпечує значне деалюмінівання мінералу без руйнування його структури, появу в ньому перехідних пор та макропор. Така активація підвищує здатність клиноптилоліту адсорбувати молекули барвника прямого зеленого.

Ключові слова: клиноптилоліт; термічний аналіз; адсорбція; прямі барвники.

Вступ

Природні цеоліти – це алюмосилікати, які широко застосовують у різних галузях народного господарства [1] та в охороні довкілля [2]. Цей мінерал має високі каталітичні властивості, відзначається хімічною та механічною стійкістю, доступністю та невисокими затратами на видобування [3].

Алюмокремнієвий каркас цеоліту має розвинену систему порожнин, його заряд компенсується зарядом обмінних катіонів, які містяться у каналах структури [4].

Природні цеоліти мають розвинену площу поверхні, високі іонообмінні властивості та здатні регенеруватись [5]. Родовища цього мінералу містяться у різних куточках світу [6].

В Україні є одне із найвідоміших родовищ цеолітів – Сокирницьке родовище, сумарні прогнозні запаси якого становлять 125,6 млн т, з яких 39,5 млн т – цеоліти високої якості [7].

Однак, незважаючи на доступність та цінні технічні характеристики, інколи природний цеоліт неможливо використати через наявність у його структурі мікропор, розмір яких не перевищує 1,4 нм [8].

Для регулювання молекулярно-ситових властивостей цеоліти піддають термічній та хімічній активації. Для хімічної активації використовують розчини різних мінеральних кислот – HCl , HNO_3 , H_2SO_4 . Під час кислотної обробки відбувається вилучення обмінних катіонів Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , переведення клиноптилоліту в H^+ -форму, що зумовлює зростання кількості адсорбційних центрів та появу в структурі мінералу додаткових порожнин. Термічна активація спричиняє дифузію рухливих катіонів до каркасних атомів кисню та звільнення внутрішніх каналів цеоліту. Активований цеоліт набуває здатності адсорбувати молекули різних органічних сполук [9] і може застосовуватись для природоохоронних цілей – вилучення органічних забруднень зі стічних вод.

Сорбційна здатність цеоліту істотно залежить від місця його залягання, вмісту обмінних та каркасних катіонів. Тому мета роботи – на основі фізико-хімічних методів аналізу дослідити вплив умов активації на адсорбційні властивості цеоліту.

Матеріали та методи

Для досліджень використано один із різновидів природного цеоліту – клиноптилоліт Соки-

рницького родовища. Хімічний склад мінералу (мас ч., %): SiO_2 – 70,21; Al_2O_3 – 12,27; Fe_2O_3 – 1,2; FeO – 0,55; TiO_2 – 0,14; MnO – 0,073; P_2O_5 – 0,033; K_2O – 3,05; Na_2O – 1,77; SO_3 – 0,10; $\text{CaO}+\text{MgO}$ – 10,604.

Розмір частинок природного клиноптилоліту – 0,25 мм.

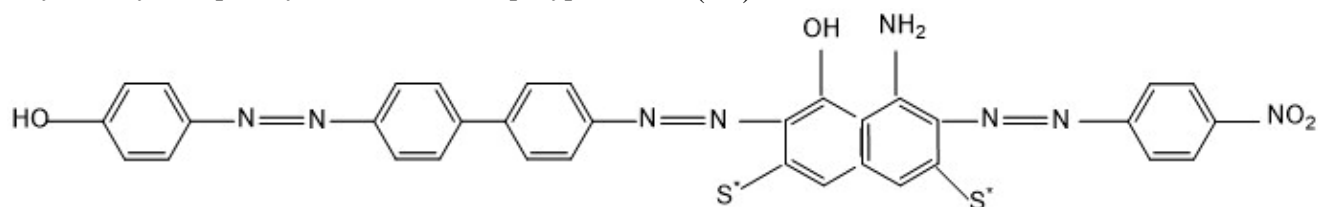
Активацію природного клиноптилоліту здійснювали так. Фракцію природного клиноптилоліту (зразок 1) впродовж доби обробляли 5 % розчином H_2SO_4 (зразок 2), 25 % розчином H_2SO_4 (зразок 3) за співвідношення твердої та рідкої фаз Т:Р= 1:10, 5 % розчином HCl , Т:Р = 1:5 (зразок 4) та 5 % розчином HCl , Т:Р = 1:10 (зразок 5). Далі зразки витримували впродовж двох годин в атмосфері повітря за температури 300 °С.

Термічний аналіз зразків клиноптилоліту виконували на дериватографі Q-1500 системи Паулік-Паулік-Ердей у діапазоні температур 20–

1000 °С. Зразки аналізували в динамічному режимі зі швидкістю нагрівання 10 °С/хв в атмосфері повітря. Маса зразка природного клиноптилоліту становила 500 мг, активованих зразків клиноптилоліту – 400 мг. Чутливість за шкалою ТГ дорівнювала 100 мг, за шкалою ДТГ – 500 мкВ, а за шкалою ДТА – 100 мкВ. Еталонною речовиною слугував Al_2O_3 . Комплексний термічний аналіз передбачав термогравіметрію (ТГ), диференційну термогравіметрію (ДТГ) та диференційний термічний аналіз (ДТА) [10].

Перед проведенням термічних досліджень зразки клиноптилоліту насичували парами води впродовж двох годин за кімнатної температури і відносного тиску парів води $p/p_s = 0,4$.

Адсорбційну здатність комплексно активованих зразків клиноптилоліту досліджували із використанням барвника прямого зеленого (ПЗ):



Для дослідження адсорбції прямих барвників 0,62 г клиноптилоліту змішували з 20 мл розчину барвника, концентрація барвника в якому становила 50 г/м³. Одержану суспензію струшували на АБУ-6 впродовж 12 годин із частотою коливань 100 хв⁻¹. Суспензію осаджували до повного відділення клиноптилоліту від розчину барвника, рідку фазу відфільтровували. Початкову та рівноважну концентрації барвників у розчині визначали із використанням ФЕК КФ-77.

Результати досліджень та їх обговорення

Термічний аналіз – один із основних методів дослідження цеолітів. За допомогою нього визначають природу зв'язаної води, характер дегідратації, розраховують адсорбційну здатність та питому поверхню мінералу.

На рис. 1 наведено термограму зразка природного клиноптилоліту, на рис. 2 і 3 – порівняння термогравіметричних кривих та кривих диференційного термічного аналізу зразків природного та активованого клиноптилоліту.

У табл. 1 подано результати оброблення термогравіметричних кривих зразків клиноптилоліту.

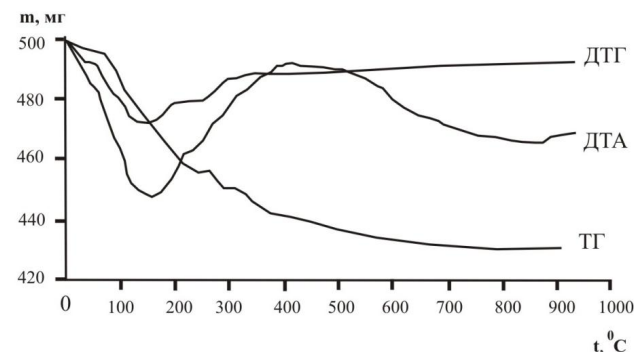


Рис. 1. Термограма зразка природного клиноптилоліту

Термоліз зразків клиноптилоліту відбувається упродовж чотирьох стадій. На першій стадії, яка здійснюється у температурному інтервалі 20–203 °С, відбувається виділення гігроскопічної адсорбованої води. Цей процес супроводжується інтенсивною втратою маси зразків, стрімким екстремумом на кривій DTG та появою глибокого ендотермічного ефекту на кривій ДТА.

На другій стадії термолізу, яка здійснюється в температурному інтервалі 200–410 °С, відбувається виділення структурованої води. Цей процес супроводжується поступовою втратою маси

зразків та зміною характеру ділянки кривої ДТА, що зростає [11].

Таблиця 1

Результати термогравіметричного аналізу природного та активованого зразків клиноптилоліту

Стадія	Зразок	Темп. інтервал, °С	Втрата маси, мг
I	1	20–200	31,0
	2	20–200	40,1
	3	20–203	43,0
	4	20–200	34,0
	5	20–210	37,0
II	1	200–400	13,0
	2	200–410	11,0
	3	203–410	13,1
	4	200–402	13,0
	5	210–410	16,0
III	1	400–508	4,5
	2	410–580	4,0
	3	410–525	2,0
	4	402–520	4,0
	5	410–525	4,5
IV	1	508–1000	5,5
	2	580–1000	4,0
	3	525–1000	7,0
	4	520–1000	4,5
	5	525–1000	6,5

Третя стадія термолізу проходить у температурному інтервалі 400–580 °С. На ній втрачаються молекули води, які утримуються на поверхні мінералу за рахунок водневих зв'язків з ОН-групами. В цьому температурному інтервалі на кривій ДТА з'являється неглибокий ендотермічний ефект.

На четвертій стадії термолізу, яка здійснюється в температурному інтервалі 508–1000 °С, відбувається дегідроксилування поверхні та відщеплення ОН-груп. Процес завершується руйнуванням і аморфізацією кристалічної структури клиноптилоліту. На кривій ДТА в цьому температурному інтервалі з'являється чіткий ендотермічний ефект [12].

За втратою маси зразків на першій та другій стадіях термолізу розраховано адсорбційну здатність зразків відносно парів води (табл. 2). Активовані зразки клиноптилоліту мають вищу

адсорбційну здатність порівняно зі зразком природного клиноптилоліту.

Зростання адсорбційної здатності активованих зразків можна пояснити тим, що під дією кислот відбувається вилучення обмінних катіонів, яке супроводжується звільненням внутрішніх каналів клиноптилоліту.

Вищу адсорбційну здатність зразків 3 і 5 щодо парів води можна пояснити тим, що дія кислот спричиняє у цих зразках часткове dealюмінінування, а в структурі клиноптилоліту з'являються додаткові пори [13, 14].

Таблиця 2

Адсорбційні характеристики зразків клиноптилоліту

Зразок	Умови активації	Адсорбційна здатність, ммоль/г	Вміст гідроксильних груп, мг/г
1	Природний клиноптилоліт	4,9	11,0
2	5 % розчин H ₂ SO ₄ , Т:Р = 1:10	7,1	10,0
3	25 % розчин H ₂ SO ₄ , Т:Р = 1:10	7,8	17,5
4	5 % розчин HCl, Т:Р = 1:5	6,5	11,3
5	5 % розчин HCl, Т:Р = 1:10	7,4	16,0

Структурні зміни в клиноптилоліті під впливом розчинів H₂SO₄ і HCl підтверджуються результатами ІЧ-спектроскопічного аналізу [15]. Початок процесу часткового dealюмінінування активованих зразків клиноптилоліту, якому відповідає руйнування зв'язків Si-O-Al, супроводжується зсувом смуги поглинання валентних внутрішньотетраедричних коливань від 1054,00 см⁻¹ (зразок 1) до 1074,08 см⁻¹ (зразок 2), 1078,81 см⁻¹ (зразок 3) та 1082,30 см⁻¹ (зразок 5). Для зразка 4 характер та розміщення смуги поглинання внутрішньотетраедричних коливань (1050,34 см⁻¹) на спектрі майже не змінюються. Це свідчить про відсутність dealюмінінування зразка під час активації. Найбільше зміщення смуги коливань в області вищих частот характерне для зразків 3 і 5.

Зауважимо, що активований зразок 3 містить найбільшу кількість гідроксильних груп, які втрачаються на четвертій стадії термолізу під час

руйнування мінералу. Додаткові гідроксильні групи можуть з'являтися через переведення клиноптилоліту в H^+ -форму в результаті взаємодії обмінних іонів гідроксонію з атомами каркасного оксигену. ОН-групи є додатковими адсорбційними центрами поверхні, здатними утримувати молекули води. Збільшення гідроксильних груп, як правило, супроводжується зростанням питомої поверхні адсорбенту, появою в ньому вторинної пористості та збільшенням кількості мікропор, доступних для невеликих за розміром молекул води. Цим можна пояснити максимальну адсорбційну здатність зразка, активованого 25 % розчином H_2SO_4 , відносно молекул води [16].

Активовані зразки 3 і 5, які відзначались максимальною адсорбційною здатністю відносно парів води та вмістом гідроксильних груп, досліджували на здатність поглинати прямі барвники.

Для досліджень використовували барвник прямий зелений.

Адсорбція барвника може відбуватись за рахунок дії дисперсійних сил та в результаті донорно-акцепторної взаємодії, яка виникає між неподіленою парою електронів атома Нітрогену NH_2 – групи молекули барвника та протонами ОН-груп активованого клиноптилоліту (бренстедові кислотні центри) [17].

Адсорбцію барвника прямого зеленого досліджували в області концентрацій, нижчих від критичної концентрації, яка відповідає формуванню у розчині агрегатів молекул барвника. Критичну концентрацію барвника прямого зеленого знаходили за зломом на кривій залежності поверхневого натягу розчину барвника від концентрації. Вона становила 370 ммоль/м^3 .

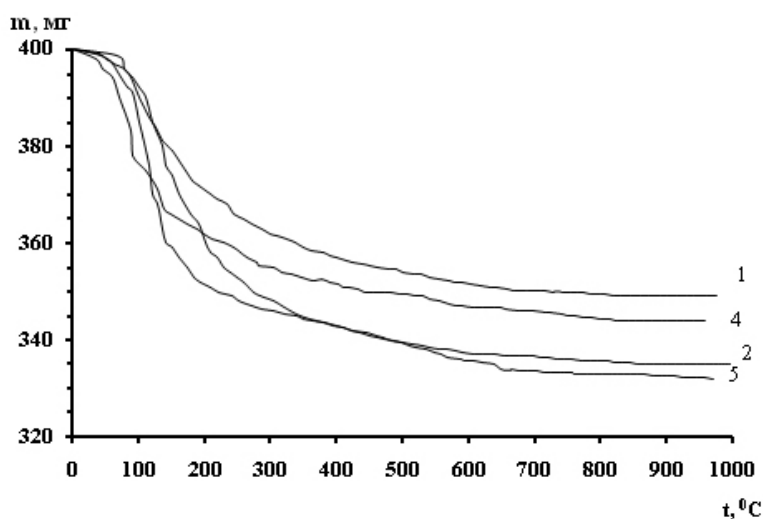


Рис. 2. Зведені термогравіметричні криві зразків клиноптилоліту

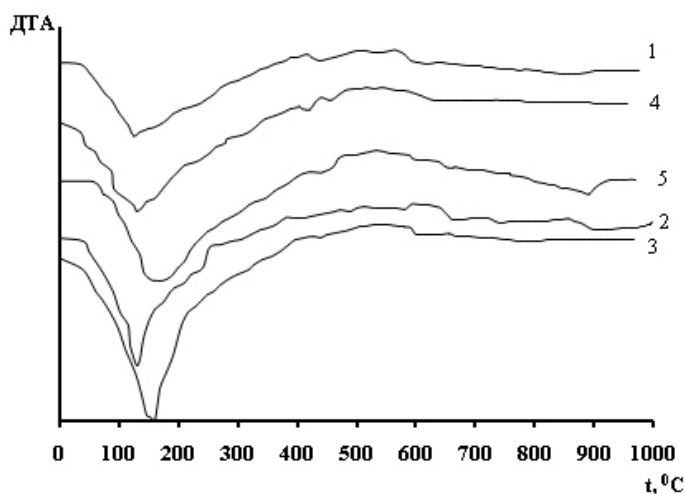


Рис. 3. Зведені криві диференційного термічного аналізу зразків клиноптилоліту

На рис. 4 наведено ізотерми барвника прямого зеленого зразками природного клиноптилоліту (зразок 1), активованого 25 % розчином H_2SO_4 (зразок 3) і активованого 5 % розчином HCl за співвідношення рідкої та твердої фаз 1:10 (зразок 5).

На відміну від зразка природного клиноптилоліту, активовані зразки 3 і 5 відзначаються більшою адсорбційною здатністю щодо молекул барвника. Це свідчить про те, що в адсорбції бере участь не тільки зовнішня поверхня, але й внутрішній простір та певна частина приповерхневого шару клиноптилоліту.

Залежності $\Gamma = f(c)$ (рис. 4) активованих зразків клиноптилоліту апроксимували лінійним рівнянням Ленгмюра і знаходили граничні значення мономолекулярної адсорбції барвника прямого зеленого. Ізотерми адсорбції барвника пря-

мого зеленого активованими зразками клиноптилоліту в лінійних координатах наведено на рис. 5.

Лінійне рівняння мономолекулярної адсорбції Ленгмюра для зразка 3 мало вигляд: $c/\Gamma = 0,431 + 4,097 \cdot c$. Значення граничної адсорбції барвника прямого зеленого цим зразком становило 2,32 ммоль/кг.

Для зразка 5 лінійне рівняння Ленгмюра набувало вигляду: $c/\Gamma = 0,284 + 4,868 \cdot c$. Значення граничної адсорбції барвника прямого зеленого зразком 3 дорівнювало 3,52 ммоль/кг.

Вище значення граничної адсорбції для зразка 3 можна пояснити наявністю у ньому більшої кількості перехідних та макропор, які є проникнішими для молекул барвника. Для зразка 5 спостерігається найбільший зсув смуги поглинання валентних внутрішньотетраедричних коливань активованого клиноптилоліту в область вищих частот.

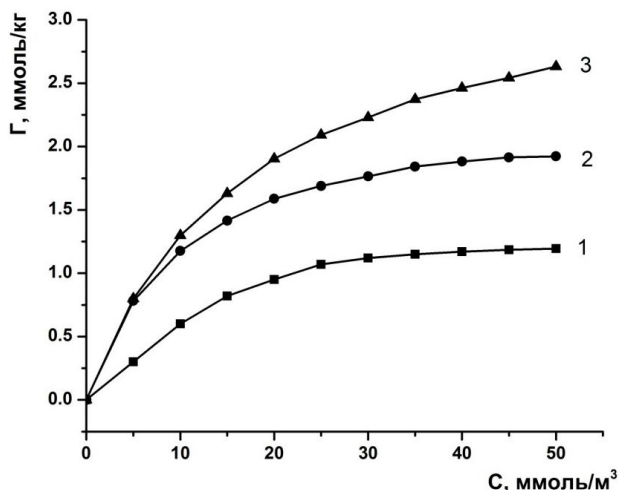


Рис. 4. Ізотерми адсорбції барвника прямого зеленого: 1 – зразок 1; 2 – зразок 3; 3 – зразок 5

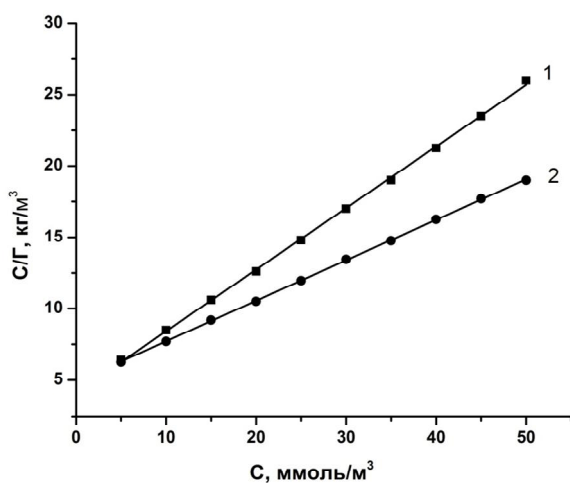


Рис. 5. Лінійні ізотерми адсорбції Ленгмюра барвника прямого зеленого: 1 – зразок 3; 2 – зразок 5

Висновки

На основі проведених фізико-хімічних досліджень можна стверджувати, що у результаті термічної та хімічної активації природного клиноптилоліту вдалось отримати адсорбенти з покращеними адсорбційними характеристиками. Застосування для активації 25 % розчину H_2SO_4 та 5 % розчину HCl за співвідношення рідкої та твердої фаз 1:10 зумовлює декатіонування та значне деалюмініування клиноптилоліту зі збереженням його структури. Цей процес супроводжується появою додаткових адсорбційних центрів та збільшенням об'єму внутрішніх каналів. Активованій клиноптилоліт набуває здатності адсорбувати молекули прямих барвників. Для зразка, активованого 25 % розчином H_2SO_4 , значення граничної адсорбції становило 2,32 ммоль/кг, а для зразка, активованого 5 % розчином HCl , гранична адсорбція дорівнювала 3,52 ммоль/кг. Активованій клиноптилоліт може застосовуватись для очищення стічних вод хімічної та целюлозо-паперової галузей промисловості.

References

1. Ivanenko O. I., Krysenko D. A., Krysenko T. V., Tobilko V. Iu. (2020). Vykorystannia pryrodnoho tseolitu sokyrnytskoho rodovyshcha dlia otrymannia oksydnomahantsevoho katalizatora okyslennia monooksydu vuhlestsiu. *Visnyk KhNTU*, 3(74), 26–37. (in Ukrainian).
2. Vatyn N. Y., Chechevychkyn V. N., Chechevychkyn A. V., Shylova E. S. (2013). Prymenenye tseolytov klynoptylytovoho typu dlia ochystky pryrodnukh vod. *Ynzhenerno-stroytel'nyi zhurnal*, 2, 81–88. (in Russian).
3. Kolesnykova L. H., Lankyn S. V., Yurkov V. V. (2007). *Yonnuiperenos v klynoptylyte*. Blahoveshchensk: Yzdatelstvo Blahoveshchenskoho hosudarstvennoho pedahohycheskoho unyversyteta. (in Russian).
4. Inglezakis V. J., Zorpas A. A. (2012). *Handbook of natural zeolites*. Bentham Science Publishers.
5. Tsytsyshvyly H. V., Andronykashvyly T. H., Kyrov H. N., Fylozova L. D. (1985). *Pryrodnue tseolytu*. Moskva: Khymyia. (in Russian).
6. Obzor myrovoho runka pryrodnukh tseolytov y perspektyvu razvytyia do 2029 h. (2020). *Merchant Research & Consulting Ltd*, 56. <https://mcgroup.co.uk>. (in Russian).
7. TzOV “Sokyrnytsk i tseolitovy zavod”. (2020): http://eia.menr.gov.ua/uploads/documents/3880/reports/N7yXKYAj_6.pdf. (in Ukrainian).
8. Korkuna O., Leboda R., Skubiszewska-Zieba J., Vrublevska T., Gunko V. M., Ryczkowski J. (2006). Structural and physicochemical properties of natural zeolites: clinoptilolite and mordenite. *Microporous and Mesoporous Materials*, 87, 243–254.
9. Malovanyi M. S., Petrushka I. M. (2012). *Ochyshchennia stichnykh vod pryrodnymy dyspersnymy sorbentamy*. Lviv: Vyd-vo Lvivskoi politekhniki (in Ukrainian).
10. Ehunov V. P. (1992). *Vvedenye v termicheskyi analiz*. Samara: Sam.Ven. (in Russian).
11. Yttel-Ernandes H., Ernandes M. A., Portylyo R., Petranovskiy V. P., Pestriakov A. N., Rubyo Ye. (2018). Yerarkhycheskaia struktura nanoporystosty meksykanskykh pryrodnukh tseolytov typu klynoptylyt. *Yzvestyia Tomskoho polytekhnicheskoho unyversyteta. Ynzhynyrnykh heoresurov*, 329(10), 107–117 (in Russian).
12. Zakordonskyi V., Vasylechko V., Stashuk P., Hryshuk H. (2004). Termodesorbtsiia vody i adsorbtsiini vlastyivosti zakarpatsky khtseolitiv. *Visnyk Lvivskoho unyversytetu. Seriiia khimichna*, 44, 247–256 (in Ukrainian).
13. Hrechanovskaia E. E. (2010). Metrykaelementarnoiyacheiky y Si/Al-otnoshenye v tseolytakhriada heilandyt-klynoptylyt Sokyrnytskoho mestorozhdeniya (Zakarpate, Ukrayna). *Mineralogical Journal*, 32(4), 12–22 (in Russian).
14. Rakytskaia T. L., Kyose T. A., Holubchik K. O., Oleksenko L. P., Dlubovskiy R., Heraseva V. H. (2016). Vlyianye prodolzhytel'nosti kyslotno-termal'nogo modyfytsirovaniya na adsorbtsyonno-strukturnue kharakterystyky klynoptylyta, *Visnyk Odeskoho natsional'nogo unyversytetu, Khimiia*, 21(1), 24–35 (in Russian).
15. Yaholnyk S. H., Kochubei V. V., Khanyk Ya. M., Trotskyi V. I. (2010). ICh-spektrioskopichne doslidzhennia aktyvovanykh zrazkiv klynoptyloліту v protsesakh vodoochyshchennia. *Voprosu khymyy y khymycheskoi tekhnolohyy*, 2, 122–125 (in Ukrainian).
16. Belchynskaia L. Y., Strelnykova O. Yu., Khodosova N. A., Ressenner F. (2013). Adsorbtsyonno-strukturnue, ionoobmennue i katalytycheskye kharakterystyky pryrodnoho y modyfytsirovannoho sorbenta Sokyrnytskoho mestorozhdeniya. *Khimiia, fizyka ta tekhnolohiia poverkhni*, 4(4), 420–426 (in Russian).
17. Sarhsian A. O., Sarhsian O. A., Arutiunian L. R., Badalian H. H., Petrosian Y. A., Arutiunian R. S., Kuznetsova T. F., Yvanets A. Y. (2016). Fazovue prevrashchennia pryrodnukh tseolytov pru kyslotnoi i shchelochnoi obrabotkakh. *Vestsi natsional'nai akadēmii navuk Belarusi. Serbiia khimichnykh navuk*, 2, 37–43 (in Russian).

V. V. Kochubei¹, S. G. Yaholnyk¹, Y. V. Yaremchuk², A. I. Manchak¹

¹Lviv Polytechnic National University,

Department of Physical, Analytical and General Chemistry

Department of Chemical of Entrepreneurship and Environmental Examination of Goods

²Institute of Geology and Geochemistry of Combustible Minerals of NAS of Ukraine

**PHYSICAL AND CHEMICAL ANALYSES
OF THE ADSORPTION CAPACITY
OF TRANSCARPATHIAN CLINOPTILOLITE**

The IR spectroscopy and complex thermal analysis were used to analyze the adsorption capacity of Transcarpathian clinoptilolite, both naturally occurring and activated, relative to water vapor. It was found that activation of clinoptilolite with an H₂SO₄ 25 %-solution causes dealumination and the appearance of additional adsorption centers, allowing maximum adsorption of water vapor. Activation with a 5 % solution of HCl at the 1:10 solid-liquid ratio ensures the significant dealumination of the mineral with no breakdown of its structure and the occurrence of transient pores and macropores in this mineral. Due to such activation clinoptilolite is far more able to absorb molecules of the green dye.

Key words: clinoptilolite; thermal analysis; adsorption; direct dyes.