

УДК 549:66.074.51

ВИВЧЕННЯ СТРУКТУРИ ПІР ПРИРОДНИХ ЦЕОЛІТІВ

С. О. Примиська

Кандидат технічних наук, старший викладач
Кафедра кібернетики хіміко-технологічних процесів
Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут»
пр. Перемоги, 37, м. Київ, Україна, 03056
E-mail: prymyska@ukr.net

В. П. Решетіловський

Доктор хімічних наук, професор
Директор інституту технічної хімії
Інститут технічної хімії,
Технічний університет Дрездена
D-01062 Dresden
E-mail: Wladimir.Reschetilowski@chemie.tu-dresden.de

Успішне практичне використання природних цеолітів вимагає глибоких фундаментальних досліджень, спрямованих на вивчення фізико-хімічних властивостей цих мінералів, природи поверхні, пористості, адсорбційної здатності та інших властивостей. Поєднання математичного моделювання з адсорбційними методами, дає цінну інформацію про характер розподілу пір, адсорбційну ємність і т.д.

Ключові слова: адсорбція, десорбція, клинопліт, пористість

Успешное практическое использование природных цеолитов требует глубоких фундаментальных исследований, направленных на изучение физико-химических свойств этих минералов, природы поверхности, пористости, адсорбционной способности и других свойств. Сочетание математического моделирования с адсорбционными методами, дает ценную информацию о характере распределения пор, адсорбционную емкость и т.д.

Ключевые слова: адсорбция, десорбция, клиноплит, пористость

1. Вступ

Природні цеоліти відносяться до класу тектосилікатових мінералів, завдяки своїй особливій кристалічній будові мають унікальні іонно-обмінні та ситові властивості, відомі як ефективні адсорбенти та катализатори.

Молекулярно-ситові та інші фізико-хімічні властивості цеолітів можна отримати хімічним або термічним шляхом, видаливши молекули води з порожнин цеолітів. Такі властивості цеолітів роблять їх широко застосованими в утилізаційній промисловості, сільському господарстві, медицині, захисті навколишнього середовища та в інших областях промисловості. Відомо близько 50 видів природних цеолітів та більше 150 синтетичних. Синтетичні аналоги природних цеолітів зазвичай використовуються в різних технологічних процесах. Серед природних цеолітів в промисловості найбільшої застосованості знайшов клинопліт (рідше морденіт, шабзіт, що пов'язано з вулканічними масами). Очевидно, що для успішного застосування клинопліту в якості адсорбату або катализатору необхідно детально вивчити структуру пір та адсорбційні властивості відносно різних адсорбатів.

2. Матеріал

Клинопліт, один з найпоширеніших природних цеолітів належить до родини хьюландитів або структурної варіації цеолітів мінеральної групи і має таку загальну хімічну формулу $(\text{NaKCa})_4\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$. Відношення кремнію до алюмінію (Si/Al) в клинопліті знаходиться в ме-

жах від 4,5 до 5,3. Кристалічна структура клинопліту являє собою трьохрозмірну алюмосилікатну решітку, специфіка будова якої утворює розвинену систему мікропор та каналів заповнених молекулами води та обмінними катіонами (Na, K, Ca, Mg, Fe, Si, Ba та ін.). Вміст двох типів порожнин – інша цікава властивість цеоліту, яка може викликати ускладнення у вивченні структури пір клинопліту [1-4].

Таблиця 1

Відношення Si/Al та іонообмінна здатність деяких природних цеолітів

Цеоліт	ІОЗ, екв./г	Si/Al
Шабзіт	3,84	1,43-4,18
Клинопліт	2,16	2,92-5,04
Ебоніт	3,12	3,05-3,99
Ферееніт	2,33	3,79-6,14
Гем бід	2,91	2,85-4,31
Лаумоніт	4,25	1,95-2,25
Морденіт	2,39	4,19-5,79
Філіпсит	3,31	1,45-3,87
Фоязажит	3,39	-

3. Експериментальне дослідження

Фізична газова адсорбція – не прямий метод дослідження структури пір твердих сорбентів. Спосіб порівняно легкий і швидкий у виконанні. Застосувавши такий експериментальний метод можна знайти доволі точну кількість адсорбованого газу. Ізотерми отримані на основі сорбційних вимірювань дають знання про поверхню матеріалу, об'єм пір та їх розмір.

Природні закарпатські цеоліти є ефективними адсорбентами багатьох неорганічних та органічних речовин із водних розчинів, у тім числі важких металів, фенолу, хло-

роформу, пестицидів. Закарпатський клинопліт, як адсорбент, запропонований для видалення радіоактивних ізотопів стронцію та цезію з організму. Високе значення адсорбційної ємності клиноптилоліту стосовно іонів Ca^{2+} і Mg^{2+} дало змогу застосувати ці цеоліти в технологічній установці для усунення жорсткості води з регенерацією вихідних адсорбентів [5-6].

Як об'єкти дослідження використовували клиноплитові породи Скоринського родовища (транс карпатський регіон, Україна), які містять 70-75 % клинопліту. Зразок містить (у %): до 66.7 SiO_2 , 12.3 Al_2O_3 , 1.05 Fe_2O_3 , 2.10 CaO , 1.07 MgO , 2.96 K_2O , 2.06 Na_2O . Вихідний матеріал було розділено на фракції, застосовавши механічні сита. Кожна з фракцій була промита дисталіційною водою і висушена при температурі 250 °С протягом чотирьох годин. Процес адсорбції азоту проводили при температурі 100 К, десорбції при температурі 500 К під вакуумом. Кількість адсорбованого газу визначали методом мас спектроскопії.

4. Результати досліджень

На рис. 1 показано ізотеру сорбції-десорбції азоту на клинопліті. Як видно з рис. 1, одержана ізотерма має S-подібну форму і відносяться до другого типу за класифікацією Брунауера та наявність на ізотермі гістерезисної петлі В-типу [7-9].

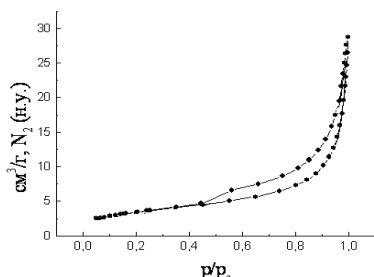


Рис. 1. Ізотерна адсорбції-десорбції азоту (N_2) за нормальних умов ($T=100\text{K}$) на клинопліті p/p_0 тиск

Досліджений цеоліт характеризується досить широким розподілом розмірів пор, значення радіуса яких лежить в інтервалі від 1 до 18 нм з чітко вираженим максимумом в області 2.2–2.4 нм. За методом БЕТ розраховано величини питомої поверхні $S_{\text{ннт}}$ ($\text{м}^2/\text{г}$), питомий об'єм ($\text{см}^3/\text{г}$) та усереднений діаметр пор (Å).

Одержані значення розрахованих величин для досліджених зразків клинопліту наведено в табл. 2, в якій подано також значення величини об'єму та поверхні мікропор з радіусом < 2 нм.

Як видно з одержаних результатів адсорбції азоту, досліджені зразки клинопліту належать до адсорбентів з мезопористою структурою.

Таблиця 2

Параметри пористої структури клинопліту (метод БЕТ)

Параметр	Клиноптилоліт
Питома поверхня $S_{\text{ннт}}$, $\text{м}^2/\text{г}$	11.7
Усереднений радіус пор, Å	61.5
Сумарний об'єм пор ($p/p_s = 0.9805$), $\text{см}^3/\text{г}$	0.036
Поверхня мікропор, $\text{м}^2/\text{г}$	1.15
Об'єм мікропор, $\text{см}^3/\text{г}$	0.000423

5. Моделювання пір цеоліту

Згідно Кохана [10], структура пір змодельована, як статистично велика кількість незалежних пір. Відповідно модель дає фізичне розуміння адсорбційно/десорбційної рівноваги. Допущення, що пори не зв'язані значно ідеалізовано і не реалістичне для деяких адсорбентів. Відповідно до моделі розподіл об'єму пір визначається як функція тиску:

$$V_{\text{ads}}(p/p_0) = \left[\frac{1}{D_{\text{min}}} \int_{D_{\text{min}}}^{D_{\text{max}}} D^2 F(D) dD \right] \times \left[4t \int_{D_h}^{D_{\text{max}}} (D-t) F(D) dD + \int_{D_{\text{min}}}^{D_c} D^2 F(D) dD + \int_{D_c}^{D_h} D^2 F(D) dD \left(\frac{1}{N_s} \sum_{j=1}^N P_j \right) + 4t \int_{D_c}^{D_h} (D-t) F(D) dD + \frac{1}{N_s} \sum_{j=1}^N (1-P_j) \right],$$

де відповідний простір пор розраховується по десорбційно-випарній кривій:

$$V_{\text{des}}(p/p_0) = \int_{D_h}^{D_{\text{max}}} (D-2t)^2 F(D) dD \cdot \left(\frac{2}{N_s} \frac{1-q^{N_s}}{1-q} - q^{N_s-1} \right) + \left(\int_{D_{\text{min}}}^{D_{\text{max}}} D^2 F(D) dD \right)^{-1}$$

Відповідно об'єм насичення визначається:

$$V_{\text{nas}}(p/p_0) = 1 - V_{\text{des}}(p/p_0).$$

Залежність товщини адсорбційного шару від тиску знаходимо:

$$t(\text{nm}) = n \left(\frac{5}{\ln(p/p_0)} \right)^{1/3} (p/p_0)^m,$$

де n, m – емпіричні параметри, отримані співставленням моделі Кохана до експериментальних даних, N_s – характеризує частоту пір площини поперечного перерізу змінної конфігурації пір.

Таблиця 3

Параметри пористої структури клинопліту за адсорбційно-десорбційною кривою (модель Кохана)

$V_{\text{пір}}$, $\text{см}^3/\text{г}$	0,026
$V_{\text{сеп}}$, $\text{см}^3/\text{г}$	0,018
$D_{\text{сеп}}$, нм	17,96
δ , нм	8,90
N_s	2,89

6. Висновки

Доведено, що модель Кохана може успішно застосовуватись для розрахунку порозності природних цеолітів. Застосовавши цю модель можна спрогнозувати структуру як природних, так і синтетичних цеолітів.

Література

1. Цицишвили, Г.В. Природные цеолиты [Текст] / Цицишвили Г.В., Андроникашвили Т.Г., Киров Г.И., Филозова Л.Д. - М., 1985.
2. Bekkum, H. V., Flanigen, E. M., Jacobs., Jansen, J. C. (2001). Introduction to Zeolite Science and Practice. Amsterdam, 2nd Edition.
3. Szostak, R. (1989). Molecular Sieves - Principles of Synthesis and Identification. New York, 1st Edition.
4. McCusker, L.B., Baerlocher, C. (2001). Zeolite structures. In: Introduction to zeolite science and practice. Studies in Surface Sci. and Catalysis 137, p.37
5. Freeman E., Carrol B. (1958). The application of thermoanalysis technique to reaction kinetics. J. Phys. Chem. Vol. 62. № 4. P. 394-397.
6. Cooney, E., Booker, N. A., Shallcross, D.C., Stevens, G. W. (1999). Ammonia Removal from Wastewaters Using Natural Australian Zeolite. I. Characterization of the Zeolite. Sep. Sci. Technol. 34, p.2307
7. Barrer, R. M., Papadopoulos, R., Rees, L. V. C. (1967). Exchange of sodium in clinoptilolite by organic cations. Inorg. Nucl. Chem. 29, p.2047
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. Mesopor. Mater. 87, p.243
9. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость / Пер. с англ. М., 1984.
10. L.H. Cohan, J. Am. Chem. Soc. 66 (1940) 98.