

Я.М. Ханик д.т.н., проф. (Львівський державний університет безпеки життєдіяльності), С.Г. Ягольник, к.т.н., В.В. Кочубей, к.т.н., доц. (Національний університет „Львівська політехніка”)

КОМПЛЕКСНА АКТИВАЦІЯ ЯК МЕТОД ПОКРАЩЕННЯ СОРБЦІЙНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ЦЕОЛІТІВ З МЕТОЮ ЗМЕНШЕННЯ ТЕХНОГЕННОГО ПРЕСИНГУ НА ДОВКІЛЛЯ

Наведено результати термолізу зразків комплексно активованого клиноптилоліту для його подальшого використання з метою зменшення шкідливих викидів у довкілля, а також для ресурсозбереження. Методами дериватографічного та ІЧ-спектроскопічного досліджень підтверджено те, що ці зразки мають покращені сорбційні характеристики. Встановлено, що зразок, активований при 300 °С відзначається найвищою термічною стійкістю, має найбільш розвинену площу поверхні та сорбційну здатність.

Постановка проблеми. Антропогенний вплив людини на довкілля на сьогодні став небезпечним як для життя і здоров'я людини, так і середовища її існування. Основними джерелами забруднення навколишнього середовища є підприємства енергетики, металургії, хімічної, нафтової промисловості, виробництва будівельних матеріалів, а також автотранспорт. На частку теплових електростанцій припадає 35% сумарного забруднення води і 46% повітря. В довкілля викидаються у величезній кількості сполуки сірки, вуглецю, азоту, забруднені стічні води. Високим споживанням ресурсів і великою кількістю шкідливих та небезпечних відходів характеризуються металургійні та хімічні підприємства. За об'ємом забруднених стоків целюлозно-паперова промисловість посідає перше місце. В стічних водах підприємств цієї промисловості налічується більше ніж 500 компонентів [1].

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Одним із методів очищення викидів від промислових забруднень є адсорбція, яка базується на властивостях деяких твердих тіл з ультрамікроскопічною структурою селективно витягувати та концентрувати на своїй поверхні окремі компоненти з газової суміші. Як адсорбенти застосовуються речовини, що мають велику площу поверхні на одиницю маси. Одним із основних параметрів адсорбентів є здатність адсорбувати видобувний компонент [2].

Природні цеоліти є ефективними сорбентами і каталізаторами з унікальними молекулярно-ситовими та іонообмінними властивостями. Ці катіонообмінні силікати широко використовують в хімічній, нафтохімічній, газопереробній, аграрній та целюлозно-паперовій промисловості для очищення газоподібних, рідких та твердих викидів від шкідливих та небезпечних речовин. Специфічність властивостей даних сорбентів зумовлена будовою тривимірного алюмосилікатного каркасу їх кристалічної ґратки і наявністю в кристалах розвинутої системи мікропорожнин та каналів, в яких утримується комплекс обмінних катіонів і молекул води. Для регулювання молекулярно-ситових та інших властивостей їх піддають термічній або хімічній обробці [3].

В процесі термічної активації відбувається міграція вільних катіонів в малодоступні області каркасу клиноптилоліту, що забезпечує збільшення розмірів каналів сорбенту та подолання труднощів, пов'язаних з молекулярно-ситовим ефектом [3, 4]. Однак термоактивація є оборотнім процесом. Активований клиноптилоліт швидко відтворює свою початкову структуру і втрачає набуті покращені сорбційні властивості. Хімічна обробка забезпечує необоротні зміни в структурі сорбенту, викликає декатіонування зразків та переведення їх в H^+ форму [3, 5].

Комплексна хімічна та термічна активації дозволяють значно покращити експлуатаційні характеристики сорбенту – підвищити його термостійкість, збільшити його питому площу поверхні та сорбційну здатність.

Формування мети статті. Покращення адсорбційних характеристик природного цеоліту, що забезпечило б його використання в ресурсозберігаючих та природоохоронних технологіях.

Виклад основного матеріалу. В роботі використовували клиноптилоліт - природний цеоліт, видобутий з родовища Сокирниця (південно-східна частина Закарпатського внутрішнього прогину) мінерального складу: клиноптилоліт 60-90 %, кварц і польовий шпат 6-7 %, глинисті мінерали 2 - 6 %, плагіоклаз до 2 %.

Хімічний склад цеоліту (мас. ч.):

SiO₂ – 70,21 ; Al₂O₃ - 12,27; Fe₂O₃ - 1,2 ; FeO - 0,55; TiO₂ – 0,14; MnO – 0,073;

P₂O₅ – 0,033; K₂O – 3,05; Na₂O – 1,77; SO₃ – 0,10; CaO +MgO – 10,604.

Мікроелементний склад такий:

Fe-0,03%; Cd-0,0099%; Zn-0,0016%; Рb-0,00115%; As-0,00025%.

Обмінними іонами є іони магнію, калію, натрію і кальцію.

Цей матеріал є високо кремнієвий, натрій-, калійовий клиноптилоліт, термостійкий, дрібнодисперсний, капілярно пористий, який під час зволоження не набухає і не змінює своєї форми. Однак під дією перепаду тисків ущільнюється (зменшується пористість) як у вологому, так і в сухому стані .

Для фракції 0,5-1мм істинна густина дорівнює $2,38 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$; об'ємна маса $0,93 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$; насипний об'єм – $1,04 \text{ см}^3$; насипна густина або об'ємна маса $0,93 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$.

Об'єм пор за бензолом $0,181 \cdot 10^3 \text{ м}^3/\text{кг}$, за водою $0,33 \cdot 10^3 \text{ м}^3/\text{кг}$;

Діаметр пор за бензолом – 11нм, за водою - 20нм.

Клиноптилоліт має подрібненість – 2,4%, здатність до стирання – 0,32%, пористість гранули – 25%, пористість шару – 53-60%. Він є хімічно стійким – приріст перманганатного окислення не перевищує $16 \cdot 10^{-3} \text{ кг/м}^3$.

Тип каркасу – шаруватий; діаметр каналів 0,38-0,62 нм. Повна обмінна ємність 2,64.

Спосіб одержання комплексно активованого сорбенту реалізовували за такою методикою:

Фракцію клиноптилоліту (розмір частинок 0,25 мм) впродовж доби обробляли 25 % розчином сульфатної кислоти із співвідношенням твердої та рідкої фаз T:R=1:10, потім відфільтровували через друк – фільтр, промивали водою до нейтрального середовища, висушували за температури 70 °С до постійної маси. Зразки витримували впродовж 2 годин в атмосфері кисню за температур від 200 до 400 °С.

Оскільки для цеолітів термічний аналіз є одним з головних методів дослідження [4], і за його допомогою визначають: природу зв'язаної води, характер процесу дегідратації та регідратації в процесі нагрівання зразків та їх термостійкість, ми проводили дериватографічне дослідження. Термічну стійкість та сорбційну здатність зразків цеоліту відносно парів води досліджували на дериватографі Q-1500 системи Паулі – Паулік – Ердей. Взірці цеоліту попередньо насичували водяною парою в ексікаторі за кімнатної температури та відносного тиску водяної пари $p/p_s = 0,4$. Дослідження виконували в динамічному режимі зі швидкістю нагрівання 10^0 C/хв та в атмосфері кисню. Маса взірців становила 400мг, чутливість за шкалою ТГ -100 мг, за шкалою ДТГ - 500 мкВ, а за шкалою ДТА - 100мкВ. В якості еталону використовували двоокис алюмінію.

За допомогою інфрачервоного (коливального) спектра [5], який є характеристичною властивістю молекули, проводиться якісна ідентифікація речовини і встановлюється структура невідомої речовини. Для ІЧ – спектроскопічного дослідження на аналітичних терезах зважували $\approx 0,2$ г броміду калію (попереднього просушеного у сушильній шафі за $t = 100 - 102^0 \text{ C}$ впродовж двох годин) та $\approx 0,002$ г досліджуваної речовини, які пізніше

змішувались разом в агатовій ступці, та розтирались до однорідності. Одержану масу рівномірним шаром наносили у смінь для пресу і пресували у «таблетку» подібну до скляної пластинки, яку пізніше поміщали у спеціальну кювету та здійснювали реєстрацію ІЧ – спектрів на приладі Avatar 320 FT– 1R. Вимірювання проводили в діапазоні 400 – 4000 cm^{-1} .

Результати термолізу зразків клиноптилоліту наведено на рис 1, 2, а умови активації та результати обробки даних термолізу містяться в табл. 1.

Згідно з даними термогравіметричного аналізу, основна втрата маси зразків спостерігається в температурному інтервалі 20 – 410 $^{\circ}\text{C}$. Вона супроводжується появою глибокого ендотермічного ефекту на кривій ДТА. Максимум ендоефекту для зразка III зміщений в область вищих температур, що свідчить про його вищу термічну стійкість.

На першій стадії термолізу зразків відбувається втрата маси в температурному інтервалі 20-203 $^{\circ}\text{C}$. Вона пов'язана з виділенням вільної фізично адсорбованої вологи. За втратою маси в цьому температурному інтервалі розрахована сорбційна здатність зразків. Активовані зразки мають покращену адсорбційну здатність порівняно з природним. Зразок, активований за 300 $^{\circ}\text{C}$, характеризується найвищою адсорбційною сміньстю.

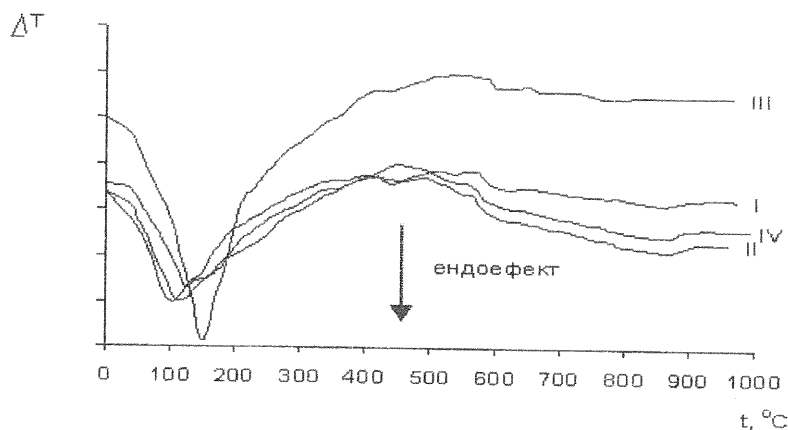


Рис 1. Результати термогравіметричного аналізу:
I - зразок I; II - зразок II; III - зразок III; IV - зразок IV

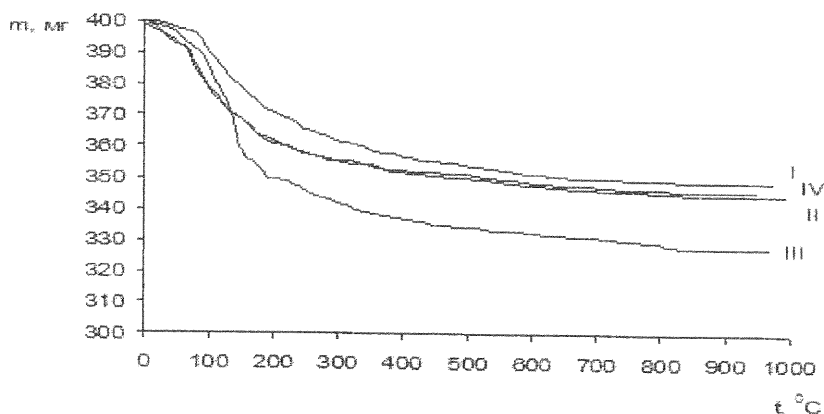


Рис 2. Результати гравіметричного аналізу:
I - зразок I; II - зразок II; III - зразок III; IV - зразок IV

Друга стадія термолізу зразків протікає в температурному інтервалі 203 – 410 $^{\circ}\text{C}$. Їй відповідає виділення структурованої води, яка координаційно зв'язана з катіонами кристалічної ґратки мінералу.

В області температур 410-525 $^{\circ}\text{C}$ спостерігається поява незначних ендоефектів на кривих ДТА, які відповідають початку процесу дегідроксилування поверхні внаслідок відщеплення ОН – груп. Їм відповідає незначна втрата маси на кривих ТГ.

У високотемпературній області 525 – 1000 °С на кривій ДТА спостерігається поява нечіткого ендоефекту, який відповідає сукупності декількох процесів: більш глибокого дегідроксилування поверхні, руйнування та аморфізації кристалічної структури цеоліту під дією високих температур. Для зразка IV початок ендоефекту зміщений в область нижчих температур, що пояснюється частковим руйнуванням та аморфізацією структури в процесі активації зразка.

Таблиця 1

Умови активації та результатами обробки даних термолізу зразків клиноптилоліту

Зразки	Умови активації		T _{max} основного ендоефекту, °С	Питома площа поверхні м ² /г	Сорбційна здатність ммоль/г
	хімічної	термічної			
I	природний неактивованій		125	140,5	3,4
II	25 % H ₂ SO ₄ T:R=1:10	200 °С	120	132	5,41
III		300 °С	160	163	9,58
IV		400 °С	116	122	5,27

За даними втрати маси в області температур 410 – 1000 °С розраховано питому площу поверхні зразків. Зразок III характеризується найбільш розвиненою площею міжфазної поверхні.

Комплексно активовані зразки мають покращені сорбційні характеристики. Зразок III, активований за 300 °С відзначається найвищою термічною стійкістю, має найбільш розвинену площу поверхні та сорбційну здатність. Зразок, активований за 400 °С відзначається зниженою термічною стійкістю та має погіршені адсорбційні характеристики, що свідчить про часткове руйнування структури під час активації. Температурна активація зразків вища за 400 °С не рекомендується, оскільки в процесі активації відбувається аморфізація та руйнування структури сорбенту.

На рис.3 і 4 наведено ІЧ-спектри взірців клиноптилоліту: I – природного і III – комплексно активованого за умов, що визначають його максимальну сорбційну здатність.

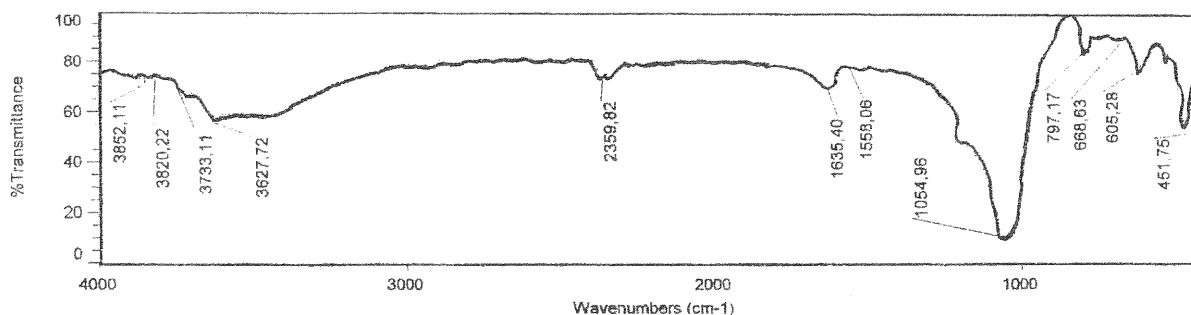


Рис. 3. ІЧ-спектр взірця I

В межах високих частот 3400 – 3500 см⁻¹ в ІЧ – спектрах взірців I та III присутня широка смуга, яка характеризує частоту валентних коливань ОН – груп адсорбованої води, що утримується на поверхні цеоліту водневими зв'язками з атомами кисню. Поглиблення цієї смуги для взірця III пояснюється збільшенням кількості хімічно зв'язаної вологи внаслідок переведення його в Н⁺ - форму.

Згідно з даними термолізу, ця волога втрачається в температурному інтервалі 200 - 410 °С. Смуги коливань, які проявляються для взірця природного клиноптилоліту за 2359,82 см⁻¹, пов'язані з валентними коливаннями ізольованих гідроксильних груп на поверхні взірців. Ці смуги для комплексно активованого взірця характеризуються більшою інтенсивністю і зміщені в область вищих частот. Для взірця III вони проявляються за 2361,93 см⁻¹. Зростання

кількості ОН – груп на поверхні комплексно активованих зразків мінералу підтверджується даними термолізу. За втратою маси взірців в температурному інтервалі 525 – 1000 °С розраховано питому площу поверхні мінералу. Активованій зразок характеризується більш розвиненою питомою площею поверхні.

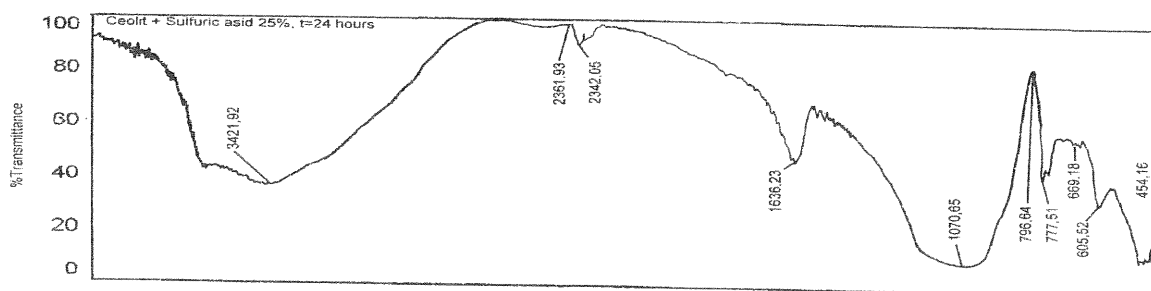


Рис. 4. ІЧ-спектр взірця ІІІ

Смуга, яка проявляється для взірця природного клиноптилоліту за 1635,40 cm^{-1} відповідає деформаційним коливанням ОН – груп. Для взірця ІІІ вона характеризується більшою інтенсивністю, зміщена в область вищих частот і проявляється за 1636,23 cm^{-1} . Такі зміни в спектрі активованого зразка свідчать про збільшення кількості лігандної води, яка за даними термолізу виділяється в температурному інтервалі 410 – 525 °С.

Смуга, яка для зразка природного клиноптилоліту проявляється за 1054,96 cm^{-1} , відповідає коливанням каркасу Si – O – Al. Для комплексно активованого зразка вона є більш широкою та зміщена в область вищих частот і проявляється за 1070,65 cm^{-1} , що вказує на появу протонних Льюїсівських кислотних центрів різного типу в структурі зразка ІІІ. Збільшення концентрації апротонних центрів супроводжується відкриттям каналів клиноптилоліту, а отже зростанням адсорбційної ємності мінералу. Активовані зразки, згідно з даними термолізу, характеризуються вищою адсорбційною здатністю.

Висновки. Комплексно активовані зразки можуть бути рекомендовані в якості сорбентів з покращеними характеристиками для застосування в ресурсозберігаючих технологіях для вилучення цінних компонентів, очищення стічних вод від поверхнево-активних речовин, очищення та осушування повітря, підвищення родючості ґрунтів, покращення врожайності сільськогосподарських культур, в якості кормової добавки при відгодівлі домашніх тварин, як наповнювач у дорожніх покриттях та в багатьох інших цілях.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ:

1. Желібо Є.П., Заверуха Н.М., Зацарний В.В. *Безпека життєдіяльності: Навчальний посібник для студентів вищих закладів освіти України I-IV рівнів акредитації* / За ред. Є.П.Желібо і В.М. Пічі. – Львів: Піча Ю.В., К.: „Каравела”, Львів: „Новий світ-2000”, 2002. – 328 с.
2. Геврик Є.О., Пешко Н.П. *Гігієна праці на виробництві: Навчальний посібник для студентів вищих навчальних закладів.* – К.: Ельга, Ніка-Центр, 2004. – 280 с.: іл.
3. Андроникашвили Т.Г., Цицишвили Г.В., Андроникашвили, Г.Н. Киров, Л.Д. Филазова. *Природные цеолиты.* – М., Химия, 1985. – 223 с.
4. Ягольник С. Г., Кочубей В.В., Троцький В.І., *Вплив попередньої термічної обробки на адсорбційну здатність закарпатського клиноптилоліту* // Журнал агробіології та екології, 2005 р., № 1-2. – С. 173-176.
5. Yagolnyk S.H., Kotchubey V.V., Hanyk Ya.M., Trotsky V.I. *Derivatographic study of complexly activated samples of clinoptilolite* // Proceeding of X Ukrainian – Polish Symposium on theoretical and experimental studies of interfacial phenomena and their technological applications, part 2. - P. 226-229.