

В остаточному результаті найбільший ефект на знезараження води від бактерій роду *Sarcina* проявляє аргон, а найменший – кисень. Це також підтверджує константа інактивації клітин: для аргону – $6,7 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$, а для кисню – $2,0 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ (табл. 2). Кисень, як окисник, не є дуже ефективним для знезараження води від досліджуваних бактерій. Щодо гелію та вуглекислого газу, то вони займають проміжне місце, що й підтверджується даними розрахунку константи швидкості відмирання клітин.

1. *Гигиеническое изучение качества питьевой воды, обеззараженной перекисью водорода / Н.В. Миронец, Р.В. Савина, П.П. Власова, Н.В. Мартищенко // Гигиена и санитария. – 1984. – № 3. – С.86–87.* 2. *Эльпинер И. Е. Ультразвук, физико-химическое и биологическое действие. – М., 1963.* 3. *Учебный эксперимент с ультразвуковыми импульсами: Учеб. пособие / В.В. Майер, В.Ф. Колупаев, Е.С. Мамаева. – Пермь: ПГПИ, 1984. – 66 с.*

УДК 549.67

С.Г. Ягольник, Я.М. Ханик, В.І. Троцький, В.П. Дулеба
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра хімічної інженерії

ІЧ-СПЕКТРОСКОПІЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ ЗРАЗКІВ ХІМІЧНО АКТИВОВАНИХ ЗАКАРПАТСЬКИХ ЦЕОЛІТІВ

© Ягольник С.Г., Ханик Я.М., Троцький В.І., Дулеба В.П., 2007

Описані результати дослідження впливу мінеральних кислот на структуру клиноптилоліту залежно від концентрації та природи кислоти. ІЧ-спектроскопічним дослідженням виявлені структурні зміни в цеолітах у разі дії на них мінеральних кислот. Встановлено, що хімічно активовані зразки цеоліту мають вищу сорбційну здатність, що дає змогу ефективніше використовувати їх з природоохоронною метою.

The results of research of influencing of mineral acids are represented on the structure of clinoptilolite depending on concentration and nature of acid. By IR-spectroscopy research the discovered structural changes in a zeolite at action on them of mineral acids. It is set that the chemically activated standards of zeolite own greater sorption ability, that allows more effectively to use them in nature protections aims.

Постановка проблеми і її зв'язок з важливими науковими завданнями. Природні цеоліти володіють унікальними адсорбційними та іонообмінними властивостями. Найвизначнішою особливістю цеолітів, що практично визначає специфічні властивості цих мінералів є наявність системи пор і каналів в їх структурі. Для сорбції розміри і розташування каналів, по яких молекули проникають у внутрішньокристалічний вільний об'єм, має велике значення. Специфічність властивостей цих 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. Природні цеоліти безпосередньо не можуть бути успішно використані для очищення стічних вод від барвників, ПАР та інших високомолекулярних речовин у зв'язку з тим, що діаметр каналів клиноптилолітів дорівнює 0,38–0,62 нм, а розміри деяких органічних речовин, відповідно становлять (барвник кристалічний фіолетовий 1,42 нм, конго червоний 1,29 нм). Очевидно, що використання цеолітів, розмір пор яких менший за розміри молекул розчиненої речовини є неефективним. Усі молекули, критичні розміри яких більші за вхідні вікна, відсіваються цеолітом і практично не сорбуються. Тому пошук шляхів модифікування адсорбційних властивостей природних цеолітів та визначення структурних змін фізико-хімічними методами аналізу є важливим завданням.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Сьогодні більша частина досліджень присвячена вивченню сорбційних властивостей цеолітів [1]. Для регулювання молекулярно-ситових та інших властивостей цеолітів їх піддають термічній обробці та хімічній модифікації [1]. Хімічну активацію зразків цеоліту здійснюють його обробкою розчинами HCl і H₂SO₄. Обробка клиноптилоліту слабкими розчинами кислот приводить до видалення катіонів металів (декатіонування) та переведення його в H⁺-форму, а при дії концентрованіших кислот відбувається деалюмініювання. При цьому збільшується об'єм внутрішніх каналів сорбенту, а також у структурі мінералу появляється деяка кількість перехідних пор та макропор.

Відомо, що інфрачервона спектроскопія в області частот коливань каркасу сорбентів є чутливим методом одержання деяких структурних характеристик кристалічних решіток різних цеолітів. Як буде показано надалі в нашій роботі, цей метод доволі ефективний для розуміння деталей структурних змін у цеолітах у разі дії на них мінеральних кислот [2].

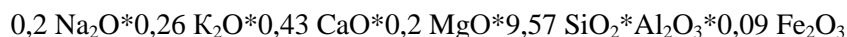
Метою роботи було вивчення впливу різних мінеральних кислот на структуру клиноптилоліту залежно від концентрації та природи кислоти.

Об'єктами дослідження були зразки природного цеоліту – клиноптилоліту, видобутого з родовища Сокирниця (південно-західна частина Закарпатського внутрішнього прогину).

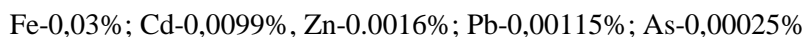
Мінеральний склад породи такий: клиноптилоліт – 60–90 %, кварц і польовий шпат – 6–7 %, глинисті мінерали – 2–6%, плагіоклаз – до 2% смектит – 7%, решта – рентогеноаморфна фаза.

Хімічний склад цеоліту (масова частка, %) такий: 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.

Склад клиноптилоліту відповідає формулі:



Мікроелементний склад такий:



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

Результати досліджень. Досліджені ІЧ-спектри 5 зразків клиноптилоліту (d=0,25 мм) – природного (зразок – I), та після двогодинної обробки в апараті з мішалкою при сталій кількості обертів за кімнатної температури, а саме: 5% і 25%-м розчином H₂SO₄ при T:P=1:10 (зразки II і III) та оброблений 5%-м розчином HCl при T:P=1:5 і T:P=1:10 зразки (IV і V). T:P визначає співвідношення кг клиноптилоліту /дм³ розчину.

Як відомо [3], коливання каркасу цеолітів в середній ІЧ області (200–1200 см⁻¹) класифікують як структурно-чутливі коливання зовнішніх зв'язків тетраедрів і структурно нечутливі коливання всередині окремих тетраедрів. До коливань всередині тетраедрів зараховують три типи: асиметричні валентні коливання (1250–950 см⁻¹), симетричні валентні коливання (720–650 см⁻¹) і деформаційні коливання (420–500 см⁻¹). Коливання зовнішніх зв'язків включають: подвійне кільце (650–500 см⁻¹), вікно (300–420 см⁻¹), симетричне валентне коливання (750–820 см⁻¹) і антисиметричне валентне коливання (1050–1150 см⁻¹). Відомо [2], що смуги поглинання від 980 до 1099 см⁻¹ відповідають внутрішнім і зовнішнім коливанням (Si, Al)-O зв'язків алюмокремнієвокисневого каркасу. В області від 330 до 660 см⁻¹ проявляються каркасні деформаційні коливання мінералу. Спектри в ділянці деформаційних коливань молекул води виражені смугами близько 1635 см⁻¹ і 3400–3500 см⁻¹. Наявність смуг в області від 400 до 800 см⁻¹ відповідає власним коливанням каркасу клиноптилоліту. Смуга 750–820 см⁻¹ обумовлена симетричними валентними коливаннями зв'язку Si – O.

Для проведення інфрачервоної спектроскопії зважували на аналітичних терезах ≈0,2 г броміду калію (попереднього просушеного у сушильній шафі при t=100–102 °C протягом двох годин) та 0,002 г досліджуваної речовини, які пізніше змішували разом в агатовій ступці, та розтирали до однорідності. Одержану масу рівномірним шаром наносили у ємність для преса і пресували у “таблетку”, подібну на скляну пластинку, яку пізніше поміщали у спеціальну кювету та проводили реєстрацію ІЧ-спектрів на приладі Avatar 320 FT – 1R. Результати досліджень показані на рис. 1.

Обробка висококремнієвих клиноптилолітів кислотою певної концентрації призводить до утворення водневих форм цеолітів. Таке модифікування сприяє зміні хімічного складу (декатіонування та деалюмініювання). Під час використання кислот низької концентрації існує лише декатіонування зразків, а вища концентрація кислоти спричиняє також і деалюмініювання. Обробка клиноптилоліту кислотою зумовлює зміну його роздільної здатності.

В області високих частот для всіх хімічно активованих зразків спостерігається поглиблення смуги валентних коливань ОН груп адсорбованої води, яка для природного зразка проявляється при $3627,72 \text{ cm}^{-1}$. Ця вода отримується на поверхні цеоліту за рахунок водневих зв'язків з атомами кисню. Незначне збільшення інтенсивності смуги можна пояснити зменшенням кількості обмінних катіонів і переведення клиноптилоліту в H^+ форму.

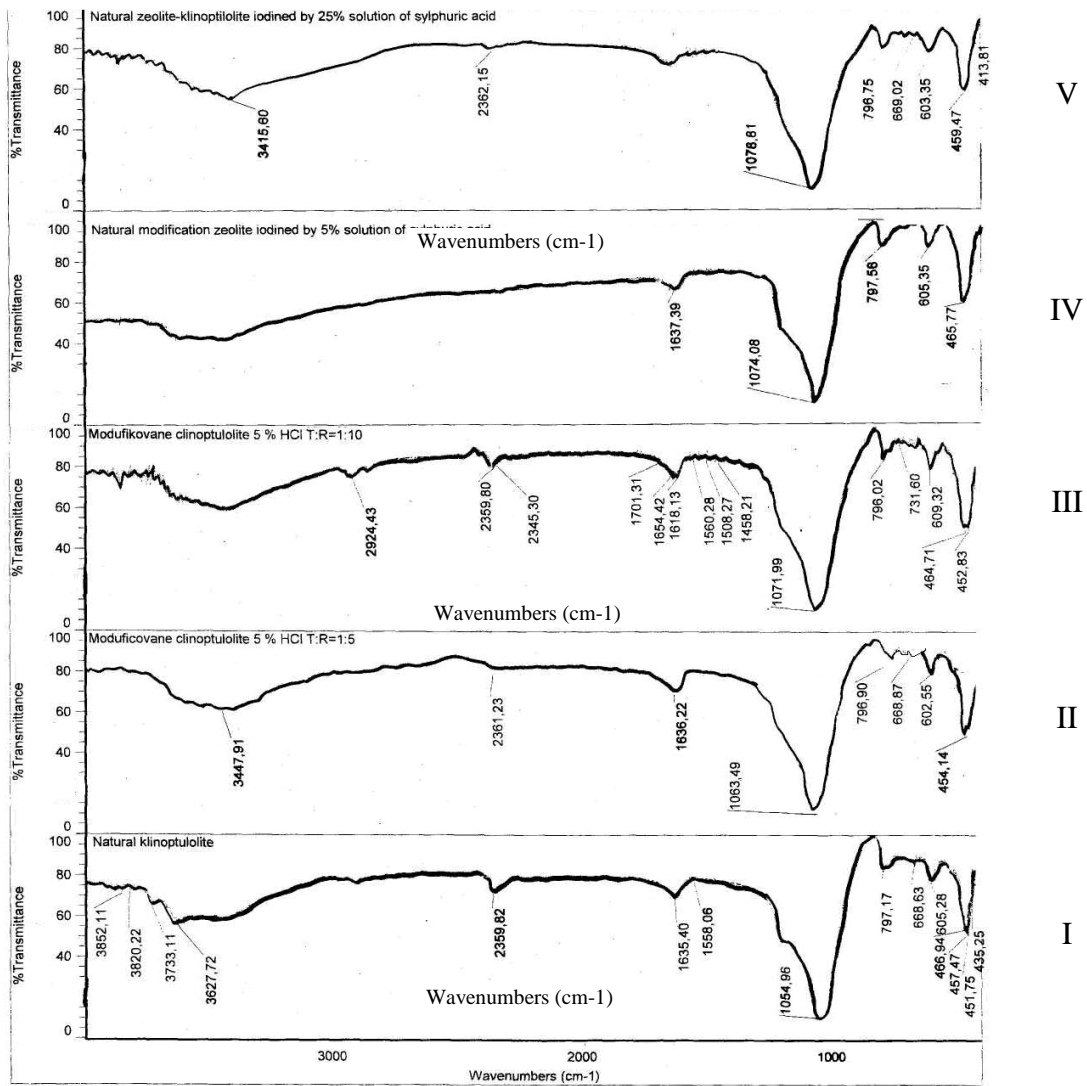


Рис. 1. ІЧ-спектри I, II, III, IV, V зразків клиноптилоліту

Вплив розбавлених мінеральних кислот (сульфатної та хлористоводневої) на спектр вихідного взірця призводить лише до невеликого зменшення інтенсивності смуги коливань зовнішніх зв'язків алюміній – кремній – кисневого тетраедра ($\nu = 605 \text{ cm}^{-1}$). Видалення значної кількості натрію з клиноптилоліту дає змогу пов'язати послаблення цієї смуги з зменшенням кількості координацій катіон – каркас. Зміна вигляду смуг деформаційних коливань ОН-груп для взірця природного клиноптилоліту $1635,40 \text{ cm}^{-1}$, зростання їх інтенсивності та зсув в область вищих частот для зразків, оброблених 5 %-ю HCl при $\text{T}:\text{R} = 5$ $1636,22 \text{ cm}^{-1}$ та при $\text{T}:\text{R}=1:10$ $1654,42 \text{ cm}^{-1}$, а для зразків оброблених H_2SO_4 при $\text{T}:\text{R}=1:10$ у разі 5 %-ї $1636,40 \text{ cm}^{-1}$ та 25%-ї $1637,39 \text{ cm}^{-1}$ можна пояснити збільшенням кількості координаційно-зв'язаної вологи у цих зразках внаслідок переведення їх у H^+ -

форму внаслідок їх декатіонування. Це свідчить про збільшення кількості лігандної води у зразках та зростання адсорбційної здатності внаслідок активації.

Початок процесу часткового деалюмініування супроводжується розривом зв'язків Si – O – Al і в результаті зсувом смуги поглинання асиметричних валентних внутрішньо-тетраєдних коливань від 1054 см⁻¹ для зразків, оброблених 5 %-ю HCl при T:R = 5 до 1063,49 см⁻¹ та при T:R=1:10 до 1071,99 см⁻¹, а для зразків, оброблених H₂SO₄ при T:R=1:10 від 1054 см⁻¹ у разі 5 %-ї до 1074,08 см⁻¹ та 25%-ї до 1078,81 см⁻¹.

Відсутність істотних змін у спектрах в області 450 і 1055 см⁻¹ хімічно оброблених зразків сорбенту порівняно з природним клиноптилолітом можна пояснити їх короткотривалою обробкою (дві години) та достатньо високою кислотостійкістю мінералу.

Смуги коливань, які проявляються для взірця природного клиноптилоліту при 2359,82 см⁻¹, пов'язані з валентними коливаннями ізольованих гідроксильних груп на поверхні зразків. Ці смуги для хімічно активованих зразків характеризуються більшою інтенсивністю і зміщені в область вищих частот для зразків оброблених 5 %-ю HCl при T:R = 5 2361,23 см⁻¹ та при T:R=1:10 2359,80 см⁻¹, а для зразків оброблених H₂SO₄ при T:R=1:10 у разі 5 %-ї 2361,93 см⁻¹ та 25%-ї 2362,15 см⁻¹.

Під час обробки клиноптилоліту концентрованим розчином соляної кислоти можна побачити чіткіші докази його руйнації (рис.2). Смуга 3447,80 см⁻¹ є глибшою порівняно з обробкою неконцентрованими розчинами. Зростання інтенсивності смуги 1637,39 см⁻¹ можна пояснити процесом повного декатіонування. Послаблення та зсув смуги 2362,15 см⁻¹ свідчать про процес повного декатіонування та видалення натрію з каркасу і дозволяє пов'язати послаблення цієї смуги з істотним зменшенням кількості координацій катіон – каркас. Істотне збільшення інтенсивності смуги 796,92 см⁻¹ можна пов'язати з посиленням симетричних валентних коливань Si – O – Si. Ці дані безпосередньо вказують на руйнування тримірного кристалічного каркасу цеоліту та зменшення середньої довжини ланцюгу Si – O – Si (Al).

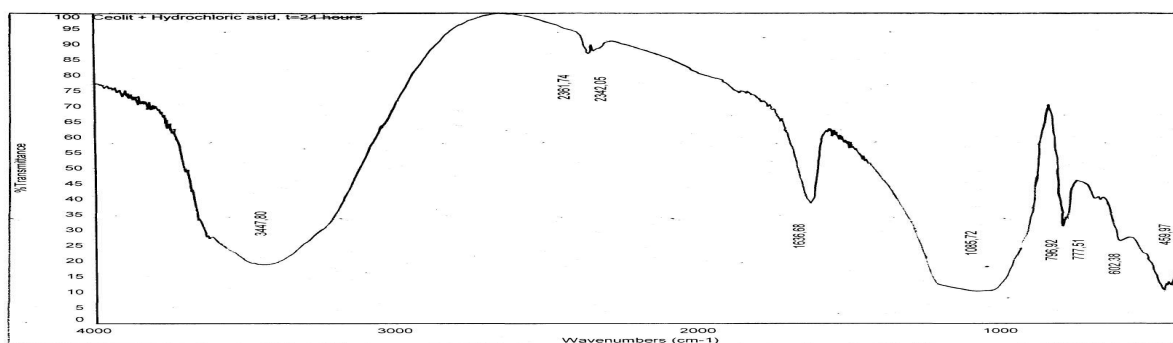


Рис. 2. ІЧ-спектр зразка клиноптилоліту, обробленого 25%-м розчином H₂SO₄

Висновки. ІЧ-спектроскопічним дослідженням не виявлені істотні структурні зміни в зразках цеоліту у разі дії на них 5%-ми розчинами мінеральних кислот. Аналіз ІЧ-спектра зразка, обробленого 25%-м розчином H₂SO₄, вказує на часткове руйнування каркасу і деалюмініування. Виконані дослідження свідчать про доцільність проведення хімічної активації клиноптилоліту розбавленими мінеральними кислотами, що призводить до збільшення його сорбційної ємності та дозволяє ефективніше використовувати в природоохоронних цілях.

1. Челищев Н.Ф., Беренштейн Б.Г., Володин В.Ф. Цеолиты – новый тип минерального сырья. – М.: Недра, 1987 – 175 с. 2. Жибак І.М., Банах О.С. та ін. – Контроль модифікацій промислових цеолітів типів X, Y і M методами ІЧ-спектроскопії та рентгеноструктурного аналізу // Пр. 2-го західноукр. симпоз. адсорбції та хроматографії. – Львів, 2000. – С. 238–241. 3. Нікамото К. – Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. – М.: Мир, 1966. – 560 с. 4. Yabolnyk S.H., Kotchubey V.V., Hanyk Ya.M., Trotsky V.I. Derivatographic study of complexly activated samples of clinoptilolite proceeding of 10 th Ukrainian-Polish symposium on theoretical and experimental studies of interfacial phenomena and their technological application. 2006. part.2. – P. 226–229.