

УДК 543.544:546.96

Врублевська Т.Я., Коркуна О.Я.
Львівський національний університет ім. І.Франка, кафедра АХ

МОДИФІКУВАННЯ ПРИРОДНОГО ЦЕОЛІТУ – КЛИНОПТИЛОЛІТУ НІТРАТНОЮ КИСЛОТОЮ

© Врублевська Т.Я., Коркуна О.Я., 2000

Досліджено умови модифікування природного цеоліту – клиноптилоліту розчинами нітратної кислоти. Встановлено оптимальні концентраційні межі розчинів HNO_3 (0,25-1,2М), які сприяють найбільш повному переведенню клиноптилоліту в Н-форму. Вивчені умови сорбції паладію(II) на модифікованому сорбенті в динамічному та статичному режимі.

The conditions of modifying of natural zeolite-clinoptilolite by solutions of nitric acid has been investigated. Optimum concentration limits of the HNO_3 solution (0,25-1,2 M) for transportation of clinoptilolite into H-form has been determined. The conditions of palladium(II) sorption on modified sorbent on dynamic and static regimes have been studied.

Для концентрування платинових металів і, зокрема, паладію(II) перспективними є природні цеоліти. Сорбція паладію(II) із водних розчинів залежить від властивостей сорбентів, які використовуються для концентрування. В роботі [1] наведені дані сорбції іонів Pd(II) природним цеолітом – клиноптилолітом, вибрані умови групового концентрування металів для подальшого визначення паладію в складних об'єктах.

Механізм сорбції Pd(II) клиноптилолітом в літературі не описаний, тому було важливо додатково до [1] дослідити умови його сорбції модифікованим нітратною кислотою сорбентом.

Розчини солей паладію готували розчиненням металу 99,99 % в HNO_3 (1:1) з подальшим розведенням аліквотних частин дистильованою водою. Нами вивчалася сорбція паладію(II) із нітратних розчинів, де паладій знаходиться в гідратованому стані $[Pd(H_2O)_4]^{2+}$. Дослідження проводились в динамічних та статичних умовах сорбції [1].

Модифікацію клиноптилоліту здійснювали в статичних умовах: певну кількість сорбенту заливали розчинами нітратної кислоти різної концентрації і залишали на одну добу. Потім розчини кислоти зливали, сорбент промивали дистильованою водою до $pH \approx 5-6$. Попередніми дослідженнями впливу термічної обробки сорбенту на його структуру було встановлено, що максимальне вилучення паладію в динамічних умовах досягається при

просушуванні сорбенту в межах 110...180 °С протягом 2,5 години, тому промитий сорбент сушили в сушильній шафі при 120 °С протягом 2,5 годин. Для подальшої роботи сорбент зберігали в ексикаторі.

Нами проводилось дослідження сорбції паладію(II) на клиноптилоліті в *H*-формі, одержаному після обробки його нітратною кислотою різної концентрації. Дані досліджень, проведених у динамічних та статичних умовах, наведені в табл. 1.

Таблиця 1

**Залежність ступеня вилучення (R) паладію(II) клиноптилолітом
різного ступеня модифікації. рН = 4,0; $r = 0,355-0,5$**

C, HNO_3, M		14,0	7,0	1,2	0,6	0,3	0,06
R, %	Статика	51,8	65,5	72,4	74,4	79,3	75,9
	Динаміка	66,7	75,8	92,1	88,1	62,6	65,6

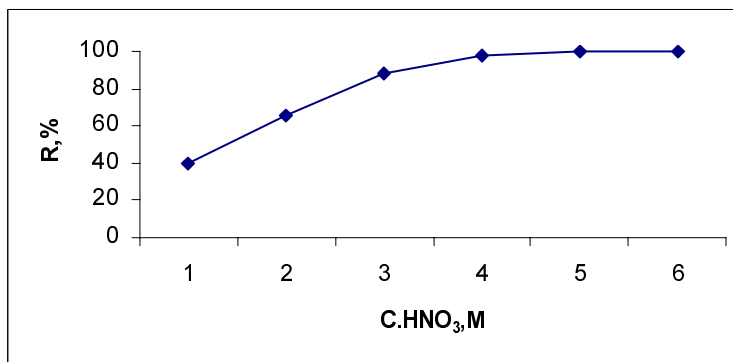
Експериментально було встановлено оптимальне значення концентрації HNO_3 , яку використовували для десорбції іонів паладію(II) із сорбенту. Як видно з рисунка, воно становить $> 4,0 M$.

Контроль вмісту паладію(II) в розчині після десорбції проводили осцилополярографічним методом на аміачному фоні при потенціалі відновлення його із аміачного комплексу $[Pd(NH_3)_4]^{2+}$ ($E_n = -0,8B$).

На основі експерименту нами показано, що стан рівноваги між сорбентом та розчином паладію(II) ($C_{Pd^{2+}} = 0,650$ мг, маса сорбенту 0,5 г) досягається протягом ≈ 48 годин – в стані спокою. Тому сорбцію Pd(II) треба проводити при збовтуванні розчину із сорбентом, коли стан рівноваги досягається значно швидше ≈ 30 хв.

Як видно з даних табл.1, клиноптилоліт, оброблений нітратною кислотою в межах концентрацій 0,25-1,2 M, краще сорбує Pd(II) з розчинів рН=4,0 за рахунок включення адсорбційно-ситового механізму [2,3]. Модифікування сорбенту більш концентрованою нітратною кислотою $>1,2 M$ приводить до деструктуризації цеоліту, що усуває можливість сорбції катіону за рахунок “ситового” ефекту та іонного обміну.

Слід зазначити, що дослідження в статичних умовах при рН=4,0 можливе лише на клиноптилоліті в *H*-формі, тому що природний сорбент змінює значення рН розчину після контакту на 1-2 одиниці рН в лужну область, а це зменшує сорбційну здатність цеоліту. При рН $>4,10$ сорбція поступово зменшується – це пов'язано з утворенням гідроксокомплексів паладію – і призводить до того, що заряд іону стає негативним і не може сорбуватися на цеоліті, який має природу катіоніту. Ступінь вилучення паладію(II) при рН = 4,0 становить – 79,3 % (статичний режим), 92,1 % (динамічний режим). Ступінь вилучення та максимальна сорбційна ємність при використанні *H*-форми дещо відрізняється від таких же даних



Залежність ступеня десорбції паладію(II) із *H*-клиноптилоліту нітратною кислотою.

для природної форми, що вказує на поєднання іонного обміну та “ситового” ефекту для даного елемента.

Нами було встановлено [1], що Pd(II) краще сорбується на природному клиноптилоліті із аміачних розчинів (рН 10.5), ніж в нітратному середовищі на Н-клиноптилоліті. Сорбція паладію (II) проводилась в статичних умовах при різних концентраціях паладію для отримання кривих адсорбції. Дані досліджень подані в табл.2.

Таблиця 2

**Залежність максимального вмісту Pd²⁺ на поверхні
Н-клиноптилоліту від концентрації Pd²⁺ у розчині**

Концентрація Pd ²⁺ , 10 ⁵ М	2.06	4.12	6.18	8.25
Концентрація HNO ₃ , М	Величина сорбції, мкг/г сорбента			
14.00	397	555	1254	1269
7.00	381	510	838	1017
1.20	460	531	735	797
0.60	487	576	741	795
0.30	237	555	735	783
0.06	267	580	1062	1093

Як видно з табл.2, найбільшою ємністю володіє сорбент, оброблений 14М HNO₃, а також 0.06М HNO₃.

Проведені дослідження дозволяють рекомендувати використання Н-клиноптилоліту для концентрування та вилучення мікрокількостей паладію з простих та складних об'єктів.

1. *Vrublevs'ka T.Ya., Vrons'ka L.V., Korkuna O.Ya. and Matviychouk N.M. // Adsorption, Science and technology. 1999. Vol.17. № 1. P.29-35.* 2. *Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита. М., 1976.* 3. *Цицишвили Г.В., Андроникашвили Т.Г., Киров Г.Н. и др. Природные цеолиты. М., 1985.*

УДК 66.074.371

Дерейко Х.О, Гумницький Я.М.
ДУ “Львівська політехніка”, кафедра ХІПЕ

**ОЦІНКА ПРОЦЕСУ ХЕМОСОРБЦІЇ SO₂
ЗА ДОПОМОГОЮ КОЕФІЦІЄНТА ПРИСКОРЕННЯ**

© Дерейко Х.О, Гумницький Я.М., 2000

Досліджений метод хемосорбційного поглинання діоксиду сірки вапняковою суспензією та здійснена його оцінка за допомогою коефіцієнта прискорення порівняно з фізичною абсорбцією.

At has been investigated the method of chemisorption absorption of sulphur dioxide by lime suspension and it has been performed its valuation by the help of acceleration coefficient in comparison with physical absorption.