

Ордена Леніна і ордена Дружби народів Академія наук
України

Ордена Трудового Червоного Прапора Інститут
фізичної хімії ім.Л.В.Лисаржевського

На правах рукопису

Бобонич Федір Михайлович

ЗАКОНОМІРНОСТІ ВПЛИВУ ХІМІЧНОГО СКЛАДУ
НА ТЕРМОСТІЙКІСТЬ, ІОНООБМІННІ І АДСОРБЦІЙНІ
ВЛАСТИВОСТІ ЦЕОЛІТІВ

02.00.04 - фізична хімія

Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
доктора хімічних наук

Київ - 1992

Робота виконана в ордену Трудового Червоного Прапора
Інституті фізичної хімії імені Л.В.Писаржевського
Академії наук України

Офіційні опоненти:

член-кор., доктор хімічних наук В.В.Стрелко
доктор хімічних наук В.І.П'ятицький
доктор хімічних наук К.І.Патрляк

Провідна організація: Інститут колоїдної хімії та хімії води
імені А.В.Думанського АН України

Захист відбудеться "19" січня 1993 р о 14 год.
на засіданні Спеціалізованої ради Д 016.13.01 при ордену
Трудового Червоного Прапора Інституті фізичної хімії
ім.Л.В.Писаржевського АН України,
252028, Київ-28, проспект Науки, 31

3 дисертацій можна ознайомитись в бібліотеці ІФХ АН України
Автореферат розіслано "15" грудня 1992 р.

Вчений секретар
Спеціалізованої ради
доктор фіз.-мат.наук, професор

В.М.Король

В.М.Король

ЛННБ України ім.В.Стефаника



00816997 (1)

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Основні напрямки досліджень цеолітів пов'язані з визначенням будови кристалічної ґратки, параметрів пористої структури, термостійкості, адсорбційних і каталітичних властивостей, селективності обміну катіонів, умов та механізму кристалізації, природи активних центрів тощо. Зараз відомі більше 60 структурних типів цеолітів, але достатньо повна інформація про фізико-хімічні властивості є тільки для порівняно обмеженої їх кількості. Зіставлення результатів дослідження термостійкості, хімічного складу, іонообмінних і адсорбційних властивостей дозволило виявити як ряд закономірностей зміни фізико-хімічних властивостей цеолітів залежно від їх будови і хімічного складу, так і ряд проблем, що потребують вирішення. В літературі відзначається, зокрема, що термічну стійкість цеолітів не вдається описати якою-небудь простою закономірністю – залишається не з'ясованим вплив природи обмінних катіонів, складу (Sr/Al) і структури каркасу. Вже накопичено значний обсяг даних, що не мають пояснення в рамках широковикористовуваних для інтерпретації іонообмінних властивостей цеолітів моделі іонного обміну Ейзенмана і діелектричної теорії. Труднощі інтерпретації результатів дослідження енергії адсорбції різних речовин цеолітами і її прогнозування з допомогою існуючих в цій галузі уявлень особливо чітко виначаються при зіставленні даних для різних за структурою цеолітів. Дослідження зв'язку між параметрами, що характеризують процес десорбції адсорбованих речовин з цеолітів, будовою і хімічним складом цеолітів практично відсутні, хоч в адсорбційних технологіях вибір адсорбента часто визначається якраз його здатністю до регенерації в заданих умовах. Нечисленні також дослідження властивостей цеолітів як твердих основ, але актуальність таких досліджень зростає в зв'язку з помітним розширенням робіт в галузі основного каталізу. Установлення закономірностей впливу хімічного складу на термостійкість, іонообмінні, адсорбційно-десорбційні і основні властивості цеолітів, що складає зміст даної роботи, може сприяти, очевидно, не тільки вирішенню наукових завдань фізико-хімії цеолітів, більш широкому і ефективному використанню великого обсягу накопичених даних про кристалохімічні характеристики відомих на цей час цеолітів, але й цілеспрямованому добору і синтезу цеолітів, перспективних щодо використання як іонообмінники, термо- і хімічностійкі каталізatori і носії каталізаторів.

Мета роботи: установлення закономірностей зміни параметрів пористої структури, термостійкості, адсорбційних, десорбційних та іонообмінних властивостей цеолітів залежно від хімічного складу і

структури кристалів; виявлення факторів, що визначають стійкість цеолітів до нагрівання і кислотної обробки, їх іонообмінну селективність, ентальпії іонообмінних реакцій, енергій адсорбційної взаємодії, здатність десорбувати вибрані речовини; розробка методів розрахунку ізотерм і теплот адсорбції різних речовин на цеолітах на основі даних про хімічний склад і щільність каркасу цеолітів, хімічний склад і полярність адсорбтивів; розробка методів дослідження основних властивостей цеолітів, добору і синтезу цеолітних адсорбентів і іонообмінників, що відрізняються високою ефективністю в процесах очищення повітря від диоксиду вуглецю і оксидів азоту, глибокого осушування газу в статичних умовах, розділення азот-кисневої суміші, одержання холоду і іонообмінного поглинання кальцію та стронцію із водних розчинів.

Наукова новизна. Встановлено і кількісно охарактеризовано зв'язок між хімічним складом натрієвих форм цеолітів і параметрами їх пористої структури: часткою вільного об'єму, щільністю каркасу, об'ємом пор, ефективним діаметром каналів.

Показано, що факторами, які визначають терmostійкість цеолітів, є катіонна густина кристалів і поляризаційний потенціал обмінних катіонів.

Встановлено кількісний взаємозв'язок між ентальпіями іонообмінних реакцій цеолітів; виявлено і в'ясовано зв'язок рядів селективності обміну катіонів лужних металів з хімічним складом і теоретичною обмінною ємністю кристалів цеолітів, залежність вільної енергії іонообмінних реакцій ($\text{Na} + \text{Cs}$, $\text{Na} + \text{K}$) від хімічного складу цеолітів.

Встановлено, що фактором, який визначає енергію і особливості гідратації цеолітів, є катіонна густина кристалів. Розроблено метод розрахунку теплот гідратації цеолітів на основі даних про хімічний склад і щільність каркасу кристалів, а також метод розрахунку ізотерм і різних енергетичних характеристик адсорбції Na -цеолітами полярних і неполярних молекул на основі даних про хімічний склад і щільність каркасу цеолітів, хімічний склад, будову і полярність молекул адсорбтиву.

Виявлені основні закономірності дегідратації цеолітів в ізотермічному режимі і в умовах програмованого підвищення температури, зв'язок енергії активації самодифузії цеолітної води з щільністю і складом каркасу кристалів.

Встановлено підвищення протонодонорної здатності кальцієвих і магнієвих форм довазиту із зростанням температури і наявність в катіонзаміщених формах цеоліта Y протонзаціентованих (основних)

центрів адсорбції. Виявлена антибатна залежність характеристичної енергії адсорбції диоксиду вуглецю від електронегативності осінних катіонів, яка пов'язана з впливом катіонів на осінність каркасних іонів кисню цеоліта.

Практичне значення роботи. Результати роботи поглиблюють і розширюють уявлення про фактори, які визначають властивості цеолітів як адсорбентів, іонообмінників і твердих основ, їх термічну і кислотостійкість, здатність десорбувати вибрані речовини. Отримані в роботі кількісні і якісні характеристики зв'язку фізико-хімічних властивостей цеолітів з щільністю і складом їх каркасу можуть бути використані для цілеспрямованого пошуку, синтезу і добору цеолітів, що відзначаються оптимальними величинами теплоти адсорбції тих чи інших речовин, стабільністю структури при підвищених температурах, високою ефективністю в процесах очищення і розділення газів, вилучення із водних розчинів тих чи інших катіонів лужних і лужно-земельних металів, утилізації низькопотенціального тепла (теплоаккумулятори, виробництво холоду), а також для регулювання фізико-хімічних властивостей цеоліта даного типу і синтезу модельних каталізаторів з метою дослідження закономірностей каталітичних перетворень речовин на осінних центрах поверхні.

Встановлені в роботі кореляції між фізико-хімічними властивостями цеолітів, складом і щільністю їх каркасу використані при розв'язанні проблем одержання адсорбентів для ефективного очищення газів від диоксиду вуглецю, виключно в умовах, що характеризуються обмеженими енергозатратами на регенерацію адсорбента, а також для глибокого осушування газів в статичних і динамічних умовах і виробництва холоду адсорбційним методом. Деякі з цих розробок впроваджені в виробництво і захищені авторськими свідоцтвами.

Положення, що виносяться на захист.

1. Кількісна характеристика зв'язку між хімічним складом натрієвих форм цеолітів і параметрами їх пористої структури: часткою вільного об'єму, доступним різним за природою адсорбтивним об'ємом пор, щільністю кристалів і каркасу, ефективним діаметром внутрішньокристалічних каналів.

2. Фактори, що визначають термостійкість цеолітів, є катіонна густина кристалів, яка корелює з характерним для них співвідношенням H_2O/Al_2O_3 , і поляризаційний потенціал обмінних катіонів. Вплив обмінних катіонів на термостійкість цеолітів пов'язаний з міжкатіонним відштовхуванням і деформацією тетраедрів і каркасу

дегідратованих цеолітів, що підсилюються відповідно з ростом катіонної густини і поляризаційного потенціалу катіонів. Особливості виявлення залежності термостійкості цеолітів від катіонної густини і природи катіонів визначаються симетрією кристалів, часткою слабоекранованих катіонів, концентрацією структурних дефектів і щільністю зв'язків між шарами (ланцюгами) алюмо(кремне)кисневих тетраедрів в каркасах цеолітів.

3. Закономірності іонообмінної сорбції кальцію і змінювання рядів селективності обміну катіонів лужних металів цеолітами залежно від їх хімічного складу і теоретичної обмінної ємності, уявлення про причини виявленої екстремальної залежності вільної енергії іонообмінних реакцій $\text{Na} \rightarrow \text{K}$, $\text{Na} \rightarrow \text{Cs}$ в цеолітах від вмісту води і алюмо(кремне)кисневих тетраедрів в кристалах, кількісна характеристика взаємозв'язку ентальпій іонообмінних реакцій цеолітів за участю одно- і двовалентних катіонів, закономірності змінювання ентропії іонообмінних реакцій цеолітів залежно від природи обмінних катіонів.

4. Кількісна характеристика зв'язку диференціальної (ступінь заповнення $\theta=0,368$) і інтегральної теплот, характеристичної енергії і ізотерми адсорбції різних за природою молекул натрієвими формами цеолітів з хімічним складом і щільністю їх каркасу, паракором, хімічною будовою та дипольним моментом молекул адсорбтиву.

5. Закономірності змінювання температурного інтервалу програмованої дегідратації Na-цеолітів і енергії активації самодифузії цеолітної води залежно від щільності та хімічного складу каркасу кристалів, природа адсорбційно-десорбційного гістерезису в силіційованих методом термообробки в парах тетрахлориду кремнію фозазитах.

6. Уявлення про кислотно-основні властивості цеолітів, що враховують температурну залежність протонодонорної здатності, природу основних центрів, зміну основності, кислотостійкості і адсорбційної здатності цеолітів залежно від електронегативності обмінних катіонів.

7. Придатність виявлених кореляцій між хімічним складом цеолітів і їх фізико-хімічними властивостями для прогнозування адсорбційних і іонообмінних властивостей, спрямованого синтезу, добору і модифікування молекулярних орг., що відзначаються підвищеними термостійкістю або ефективністю в практично важливих адсорбційних і іонообмінних процесах.

Анотація роботи. Основні результати роботи доповідалися на XI Українській республіканській конференції з фізичної хімії (Хар-

ків, 1974), Радянсько-болгарському симпозиумі з дослідження фізико-хімічних властивостей природних цеолітів (Тбілісі, 1976), VII Всесоюзній нараді з рентгенографії мінеральної сировини (Львів, 1977), X Всесоюзній нараді з експериментальної і технічної мінералогії та петрографії (Київ, 1978), Всесоюзній нараді з застосування адсорбційних процесів для захисту навколишнього середовища від забруднення (Мінськ, 1978), сесіях Наукової Ради АН СРСР з адсорбції (Щеликово, 1980, 1981), Всесоюзній конференції з застосування природних цеолітів в тваринництві і рослинництві (Сухумі, 1982), VI Всесоюзній і VII Міжнародній конференціях з теоретичних питань адсорбції (Москва, 1985, Звенигород, 1991), Всесоюзній конференції "Сучасні проблеми хімічної технології" (Красноярськ, 1986), Республіканській науково-технічній нараді "Родовища природних адсорбентів та перспективи їх використання в народному господарстві УРСР" (Берегове, 1987), науковій конференції соціалістичних країн "Дослідження і застосування природних цеолітів" (Тбілісі, 1988), конференції "Одержання, вивчення і застосування синтетичних цеолітів" (Тбілісі, 1990), сесії Наукової Ради РАН з адсорбції (Юрмала, 1992), наукових конференціях Інституту фізичної хімії АН України (Київ, 1978, 1987, 1989), а також були подані на III Німецькій конференції з хімії цеолітів (Берлін, 1991).

Публікації. Основні наукові результати викладені в 50 працях, з яких 4 винаходи.

Структура і обсяг дисертації. Дисертація складається з вступу, шести глав, в яких викладені результати дослідження зв'язку параметрів пористої структури (глава I), термічної стійкості (глава II) іонообмінних властивостей (глава III), адсорбційної здатності (глава IV), десорбційних (глава V) і кислотно-основних (глава VI) властивостей цеолітів з хімічним складом кристалів, завершення, висновків, списку цитованої літератури (603 найменування) і додатку. Робота викладена на 403 аркушах, містить 82 таблиці і 58 рисунків.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

1. ПАРАМЕТРИ ПОРИСТОЇ СТРУКТУРИ

При дослідженні закономірностей змінювання іонообмінних, адсорбційно-десорбційних властивостей і термостійкості цеолітів залежно від будови та хімічного складу каркасу кристалів необхідним його етапом виявилось вивчення зв'язку між хімічним складом цеолітів і параметрами пористої структури їх дегідратованих фрагментованого об'єму, щільністю каркасу і кристалів, сорбційним

об'ємом пор і ефективним діаметром внутрішньокристалічних каналів.

1.1. Частка вільного об'єму і щільність кристалів

Хімічний склад цеолітів звичайно подають через мольні співвідношення оксидів: $(Me_1, Me_2)O \cdot Al_2O_3 \cdot x SiO_2 \cdot yH_2O$. Для переважної більшості цеолітів вміст води визначається часткою вільного об'єму кристалів, тобто співвідношенням об'ємів пор і всього кристалу. В свою чергу ця величина має бути пов'язана з мольними частками води і катіонів, що розміщуються в порожнинах кристалів цеолітів. Її опускаючи, що катіони розміщуються в пустотах структури цеолітної води, параметром, що визначає залежність частки вільного об'єму цеолітів від їх хімічного складу, має бути співвідношення $y/(x + 2)$. Проведений в рамках цих припущень аналіз експериментальних даних дозволив одержати наступне рівняння:

$$V_B = \frac{0,75y}{x + 2 + 0,75y} \quad (I)$$

де: V_B - частка вільного об'єму; 0,75 - співвідношення об'ємів молекул води і алімо(кремне)кисневого тетраедра.

Відносна похибка розрахунку величин V_B для 58 цеолітних структур складає 9% і зменшується до 6% при видаленні декількох цеолітів, що відрізняються низькою термостійкістю або вміщують великі органічні катіони. Очевидно, що внаслідок низької термостійкості цеоліту розрахунок V_B за рівнянням (I) дає завищені значення порівняно з експериментально визначеними для частково зруйнованого під час підготовки до вимірювання об'єму пор цеоліта. Очевидно також, що без врахування частини сорбційного об'єму, який звільняється при термодеструкції органічних катіонів, для відповідних цеолітів розрахункові величини V_B мають бути заниженими.

Для характеристики щільності цеолітів доцільно виділяти наступні величини: d_K - щільність каркасу без води і катіонів; d_G - щільність гідратованого цеоліта; $d_{дг}$ - щільність дегідратованого цеоліта (уявна щільність); $d_{іст}$ - істинна щільність речовини, з якої складається каркас цеоліта; d_T - істинна щільність тетраедрів, з яких складається каркас цеолітів. На основі аналізу відомої залежності між часткою вільного об'єму цеолітів V_B , щільністю каркасу d_K і величиною d_T було встановлено, що для переважної більшості описаних Брексом цеолітів істинна щільність тетраедрів складає пересічно $2,5 \text{ г/см}^3$. Враховуючи це значення d_T одержуємо наступні рівняння, які пов'язують щільність цеолітів (г/см^3) з їх хімічним складом:

$$d_k = \frac{2,5(x+2)}{x+2+0,75y} \quad (2)$$

$$d_r = \frac{0,083M_{Me} + 2,5(x+2) + 0,75y}{x+2+0,75y} \quad (3)$$

$$d_{dr} = \frac{0,083M_{Me} + 2,5(x+2)}{x+2+0,75y} \quad (4)$$

$$d_{ист} = 2,5 + \frac{0,083M_{Me}}{x+2} \quad (5)$$

де M_{Me} – атомна (еквівалентна) маса катіонів, що компенсують заряд кристалічної ґратки цеолітів.

Відносна похибка розрахунку величин d_r і d_k для більш ніж 50 цеолітів складає 6% і зменшується до 4% при вилученні фосфор-амісних цеолітів і кристалів з органічними катіонами.

1.2. Сорбційний об'єм пор

Сорбційний об'єм пор цеолітів стосовно молекул води $U_{п(H_2O)}$ у відповідності з рівняннями (1) і (4) пов'язаний з хімічним складом цеолітів наступним рівнянням:

$$U_{п(H_2O)} = \frac{0,75y}{0,083M_{Me} + 2,5(x+2)} \quad (6)$$

Відносна похибка розрахунку $U_{п(H_2O)}$ для 29 цеолітів складає 11%, причому для 21 цеоліту вона складає менше 4%. Максимальні похибки розрахунку характерні для найменш досліджених цеолітів.

В роботі показано, що співвідношення об'єму пор цеолітів стосовно різних газів і парів $U_{п(c)}$ і розрахованої за рівнянням (6) величини об'єму пор $U_{п(H_2O)}$ залежить від кінетичного діаметру молекул сорбатів (рис.1):

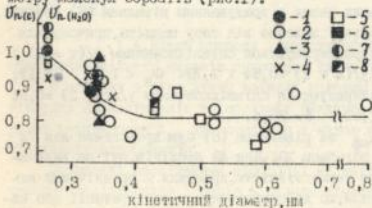


Рис.1. Залежність частки заповнення сорбційного об'єму цеолітів від кінетичного діаметру адсорбованих молекул: 1-NaA, 2-NaX, 3-M, 4-швабазит, 5-NaY, 6-NaL, 7-T, 8-Na-ерионіт.

Встановлена можливість застосування приведеної на рис. I залежності, вивленої для низькокремнеземних цеолітів, для оцінки об'єму пор алюмосилікатних і алюмофосфатних цеолітів, синтезованих з допомогою органічних основ (темплатів). В цьому випадку величину $V_{п(H_2O)}$ слід розраховувати за даними про щільність каркасу кристалів:

$$V_{п(H_2O)} = \frac{2,5(x+2)}{0,083M_{Me} + 2,5(x+2) d_k} - 0,38 \quad (7)$$

після чого з допомогою графіку на рис. I обчислюється об'єм пор стосовно іншого сорбату з відомим кінетичним діаметром молекул. Максимальна похибка розрахунку спостерігається для води, що пояснюється у випадку висококремнеземних цеолітів їх гідрофобністю, у випадку алюмофосфатних цеолітів – особливостями гідратації, пов'язаними з зміною координації атомів алюмінію внаслідок утворення зв'язку з молекулами води, що зменшує питомий об'єм алюмофосфатних груп.

1.3. Ефективний діаметр каналів

Припускаючи, що: 1) до цеолітів можна застосувати модель циліндричних пор; 2) всі тетраедри цеолітів так чи інакше приймають участь в утворенні поверхні внутрішньокристалічних каналів, з врахуванням відомих залежностей, з одного боку, між об'ємом і поверхнею циліндру, з іншого – між часткою вільного об'єму, кількістю тетраедрів в одиниці об'єму цеолітів і їх хімічним складом (рівняння (1), (2)), залежність між ефективним діаметром внутрішньокристалічних каналів D_{ef} (нм) і хімічним складом цеолітів має описуватись рівнянням:

$$D_{ef} = \frac{12v}{S(x+2)} \quad (8)$$

Аналіз експериментальних даних з врахуванням рівняння (8) показав, що множник S змінюється залежно від типу цеоліта, причому для молекулярних сит, що характеризуються співвідношенням $u/(x+2)$ і d_k відповідно $1,07 < u/(x+2) < 0,54$ і $1,73 < d_k < 1,39$ $S = 17$; для цеолітів, що характеризуються співвідношенням $u/(x+2) = 0,54 + 1,13$ і $d_k = 1,3 + 1,80$ $S = 30,4$.

Розрахунок величини D_{ef} за рівнянням (8) був проведений для 72 цеолітів з середньою похибкою 23%. Для 43 цеолітів, які не включають кристали з низькою термостійкістю, кристали з органічними катіонами, а також кристали, що деформуються при дегідратації або характеризуються неоднозначним хімічним та фазовим складом, похибка

розрахунку D_{ef} складає пересічно 10%.

Із рівнянь (2) і (8) можна одержати вираз, який пов'язує D_{ef} з d_k для випадку висококремнеземних і алімофосфатних цеолітів:

$$D_{ef} = \frac{K(2,6 - d_k)}{d_k} \quad (9)$$

Розрахунок коефіцієнта K цього рівняння з допомогою відомих величин D_{ef} (або ж мінімального діаметру апертури входних вікон кристалів) і d_k алімофосфатних і висококремнеземних цеолітів показав, що за величиною K ці молекулярні сита поділяються на дві групи, для яких величина K складає пересічно 0,69 або 1,44 нм, проте, на відміну від цеолітів, що синтезовані без органічних темплатів, значення K практично не залежать від щільності каркасу d_k . Мабуть, при синтезі молекулярних сит з застосуванням органічних темплатів частіш, ніж у випадку використання неорганічних лугів, утворюються кристали, в яких порожнини сполучаються між собою вікнами з відносно невеликим діаметром, що в значній мірі і зумовлює відсутність кореляції між величинами D_{ef} і d_k темплатвісних молекулярних сит.

Встановлений зв'язок між хімічним складом і ефективним діаметром внутрішньокристалічних каналів "неорганічних" цеолітів (рівняння (8)) дозволяє децю прояснити питання, яке було предметом дискусії про причини існування певної кореляції між співвідношеннями SiO_2/Al_2O_3 і H_2O/Al_2O_3 для цеолітів (С.П. Хданов, Е.Е. Сендеров). Беручи до уваги відоме визначення (Сміт) поняття "цеоліт", ефективний діаметр каналів цих кристалів не може бути істотно меншим 0,27 нм. З урахуванням цієї величини D_{ef} згідно з рівнянням (8) величини співвідношення H_2O/Al_2O_3 при даних значеннях SiO_2/Al_2O_3 мають задовольняти умові: $(H_2O/Al_2O_3) / [(SiO_2/Al_2O_3) + 2] > 0,37$.

1.4. Вплив природи і вмісту обмінних катіонів на ефективний діаметр каналів природних клиноптилоліту і морденіту

В зв'язку з відкриттям великих родовищ вузькопористих цеолітів типу клиноптилоліт та морденіт (Закарпаття) виникла можливість регулювання D_{ef} цих цеолітів з метою одержання на їх основі ефективних адсорбентів.

Проведені дослідження адсорбції на катіонзаміщених формах клиноптилоліту газів і парів з різним кінетичним діаметром молекул δ показали (табл. I), що найбільш широкопористі модифікації клиноптилоліта можна одержати за рахунок збагачення цеолітної

ної породи амонієм, калієм або барієм.

Таблиця I

Гранична сорбційна ємність клиноптилолітів щодо газів (моль/кг) і парів (см³/100 г)

Іоно-обмінна форма	Ступінь обміну, %	H ₂ O 0,27*	CO ₂ 0,33	H ₂ S 0,36	SO ₂ 0,36	C ₂ H ₅ OH 0,38	n-C ₆ H ₁₄ 0,43	C ₆ H ₆ 0,535
Вихідна	-	11,8	2,2	0,6	2,2	4,9	0,6	0,8
Li	40	12,2	2,7	1,9	2,2	7,1	0,7	-
Na	71	11,8	1,9	0,5	2,2	6,4	0,5	0,8
K	69	10,6	1,9	2,4	1,8	9,0	1,0	0,9
NH ₄	87	12,8	-	2,6	2,3	-	3,1	-
Mg	53	12,4	2,4	0,9	2,2	5,0	0,6	0,8
Ca	53	11,8	2,1	0,7	1,5	4,7	-	0,7
Sr	40	12,1	2,2	2,2	2,1	5,5	0,9	-
Ba	58	11,6	2,2	2,3	2,0	7,4	1,1	-

* Тут і далі в графі - кінетичний діаметр молекул (нм)

Вимірювання рівноважної адсорбції оксидів азоту (NO + NO₂) із потоку сухого повітря на клиноптилолітах з різним ступенем заміщення обмінних катіонів на катіони амонію показали, що для одержання ефективного поглиначя нітрозних газів на основі природного клиноптилоліту необхідно замінити на катіони амонію не менш 60% обмінних катіонів цеоліта. При цьому його сорбційна здатність щодо нітрозних газів зростає від 0,4% мас. до 10,2% мас. (концентрація оксидів азоту в повітрі - 2% об.). Рациональним методом одержання NH₄-форми клиноптилоліту є, як показано в роботі, обробка гранул породи при 373 К висококонцентрованим розчином азотнокислого амонію. Дослідженнями динамічної активності зразків клиноптилоліту щодо диоксиду вуглецю встановлено, що за рахунок збагачення цеолітової породи катіонами барію або калію її активність можна підвищити в 5-7 раз, але навіть в цьому випадку динамічна активність зразків клиноптилоліту складає не більше 60% динамічної активності синтетичного цеоліту NaX, що застосовується для очищення повітря від вуглекислого газу в промислових установках розділення повітря. Причина відносно низької динамічної активності клиноптилолітів пов'язана з порівняно низькою швидкістю адсорбції CO₂ цими адсорбентами.

Більш ефективним способом одержання на основі природних цеолітів адсорбента з високою динамічною активністю стосовно вугле-

II

кислого газу (a_d) за рахунок збільшення D_{ef} кристалів є рекатіонування (обробка гідроксидом натрію частково деалімінізованого в результаті кислотної обробки) природного істотно кальцієвого морденіту (табл.2). Зразок рекатіонованого морденіту (попереднє деалімініування на 25%), як показали результати випробувань на дослідно-промисловій установці очищення повітря високого тиску, за динамічною активністю щодо CO_2 не поступається промислового адсорбенту – синтетичному цеолітові NaX .

Таблиця 2

Фізико-хімічні характеристики вихідного (1), деалімінізованого (2) і рекатіонованих (3-6) зразків морденітової породи

№	Ступінь деалімініування, %	Вміст катіонів, мг-екв/100 г			Об'єм пор, $cm^3/100g$			a_d , $\frac{cm^3}{cm^3}$
		Na	K	Ca + Mg	CH_3OH	$n-C_6H_{14}$	C_6H_6	
1	Вихідний	21	40	127	15,4	3,0	2,3	2,38
2	18	12	36	68	16,5	6,8	6,4	2,83
3	15	57	36	77	16,2	4,8	-	3,13
4	18	64	35	70	16,3	4,8	4,3	3,60
5	25	62	35	50	16,0	5,9	4,8	4,32
6	35	77	20	26	16,3	6,5	4,9	2,96

Вивчення причин збільшення D_{ef} природного морденіту внаслідок його рекатіонування (табл.2) привело до висновку, що в результаті кислотної обробки, як і в випадку вузькопористого синтетичного Na -морденіту, руйнуються обмінні центри Ca -морденіту, що контролюють дифузії молекул адсорбату в великих каналах структури цеоліта. Розроблено спосіб одержання на основі природного морденіту адсорбента для очищення повітря від CO_2 і H_2O .

II. ТЕРМОСТІЙКІСТЬ

Згідно з сучасними уявленнями більшість цеолітів в дегідратованому стані є термодинамічно нестабільними структурами і, отже, порівняно високі значення температура зруйнування структури цеолітичних кристалів зумовнені їх достатньо високою кінетичною стійкістю. Очевидно, що при дослідженнях термостійкості цеолітів слід приділяти увагу вивченню факторів, які знижують висоту енергетичного бар'єру переходу цеолітів в продукти розкладу.

2.1. Зв'язок термостійкості і катіонної густини кристалів

Аналізуючи проблему термостійкості цеолітів Сміт припустив, що-

крема, що енергія активації розриву зв'язку $Al-O$ нижча, ніж зв'язку $Si-O$. Відповідно з цим припущенням з ростом співвідношення Si/Al термостійкість цеолітів повинна збільшуватись, а хімічні процеси в кристалах цеолітів, які супроводжуються розривом частини зв'язків $(Al, Si)-O$, повинні знижувати їх термостійкість. Подані на рис. 2 дані свідчать, що загалом диференціація цеолітів на термостійкі і нетермостійкі (за відомою класифікацією - Сендеров, Хітаров) залежно від співвідношення SiO_2/Al_2O_3 не спостерігається. Більш істотними ознаками термостійких цеолітів (температура руйнування кристалів ≥ 900 K) є висока симетрія кристалів і співвідношення $H_2O/Al_2O_3 \geq 6$ - при вказаних значеннях цього співвідношення всі цеоліти, незалежно від симетрії і складу їх каркасу (SiO_2/Al_2O_3), є термостійкими.

H_2O/Al_2O_3

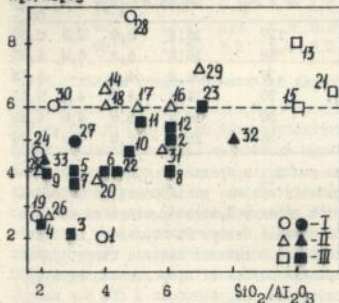


Рис. 2. Термостійкість цеолітів з різними хімічним складом і симетрією кристалів: I - аналітичним, 2 - брукстерит, 3 - натроліт, 4 - томсоніт, 5 - едінгтоніт, 6 - ломонтіт, 7 - гонардит, 8 - кавараліт, 9 - жисмондин, 10 - гармотом, 11 - стилібіт, 12 - епістілібіт, 13 - клиноптілоліт, 14 - шабазит, 15 - морденіт, 16 - еріоніт, 17 - офретит, 18 - гмеллініт, 19 - гідросодаліт, 20 - лавніт, 21 - фер'єрит, 22 -

філіпсит, 23 - гейландит, 24 - А, 25 - Н, 26 - К, Ва-6, 27 - Р, 28 - У, 29 - Т, 30 - Х, 31 - L, 32 - Li-H, 33 - Q. Світлими позначками показані цеоліти, що руйнуються при $T \geq 900$ K, темними - < 900 K; I - кубічні кристали, II - кристали середніх сингоній, III - кристали нижчих сингоній.

Співвідношення H_2O/Al_2O_3 , відтворюючись від приведених в розділі 1.1. даних, характеризує концентрацію обмінних катіонів в порожних цеолітах (їх катіонну густину) - із зростанням цього співвідношення катіонна густина цеолітів знижується. Відповідно з цього, як можна допустити, енергія міжкатіонного відштовхування, що спричиняється до зростання активаційного бар'єру процесу руйнування кристалічної ґратки. З цієї точки зору особливо цікаво визначення температури аморфізації NH_4 -вмісних цеолітів - при

значному підвищенні температури зразків катіони амонію руйнуються, в кристалах цеолітів утворюються структурні гідроксильні групи і внаслідок протікання при високих температурах процесу дегідроксильовання цеолітів частина зв'язків $Al(Si)-O$ розривається, катіонна густина кристалів зникає. Згідно з даними табл.3, при низьких ступенях обміну $NH_4/(Si+Al)$ розрив частини зв'язків в каркасі цеолітів супроводжується не зниженням температури аморфізації, а навпаки, деяким її зростанням. При $NH_4/(Si+Al) \geq 0,06$ стабілізуючий ефект зниження катіонної густини перекривається дестабілізуючим ефектом утворення в кристалах структурних дефектів і температура аморфізації цеолітів починає зменшуватись.

Таблиця 3

Температура аморфізації NH_4 - вмісних цеолітів

Цеоліт	$\frac{NH_4}{Si+Al}$	Температура аморфізації, R	Цеоліт	$\frac{NH_4}{Si+Al}$	Температура аморфізації, R
NaA	0	1107	0,31 NH_4 NaX	0,14	1176
0,04 NH_4 NaA	0,02	1121	0,45 NH_4 NaX	0,20	1165
0,12 NH_4 NaA	0,06	1119	0,50 NH_4 NaX	0,22	1161
0,21 NH_4 NaA	0,11	1102	NaY	0	1250
0,32 NH_4 NaA	0,16	1097	0,13 NH_4 NaY	0,04	1271
0,40 NH_4 NaA	0,20	1082	0,23 NH_4 NaY	0,06	1291
NaX	0	1160	0,33 NH_4 NaY	0,10	1302
0,15 NH_4 NaX	0,07	1183	0,51 NH_4 NaY	0,14	1286

В роботі показано, що утворення структурних дефектів в значній мірі впливає і на термостабільність висококремнеземних форм фозазиту, одержаних термохімічною обробкою $(SiCl_4)$ цеоліту NaY - висококремнеземні модифікації фозазиту, синтезовані в умовах, які сприяють утворенню в кристалах цеоліту структурних дефектів, відзначаються меншою термостійкістю порівняно з зразками, які характеризуються низькими значеннями співвідношення SiO_2/Al_2O_3 і вмістом структурних дефектів.

З даних табл.4 випливає, що заміщення катіонів натрію на катіони кальцію не змінює (цеоліт L) або з, як і для цеолітів A, X і Y, підвищує термостійкість кристалів (морденіт (M), еріоніт (E), цеоліт типу E), хоч таке заміщення також сприяє розриву частини зв'язків $(Al, Si)-O$ в каркасах цеолітів внаслідок руйнування утворених в результаті гідролізу двовалентних катіонів структурних гідроксильних груп і погіршує умови локальної компенсації зарядів.

Вплив температури нагрівання катіонзамішених форм цеолітів на їх сорбційну смність

Цеоліт	Темпера- тура, К	Смність, моль/кг	Цеоліт	Темпера- тура, К	Смність, моль/кг
0,46NaKL	Вихідний	10,6	0,85BaCaE	Вихідний	10,0
	970	6,7		670	3,9
	1070	2,2		720	1,6
0,51MgKL	Вихідний	10,9	0,73NaKE	Вихідний	11,3
	970	5,1		970	8,9
	1070	1,0		1070	0,8
0,44CaKL	Вихідний	10,5	0,70MgKE	Вихідний	12,2
	970	6,2		1070	4,3
	1070	3,4		1170	0,4
0,75BaKL	Вихідний	8,7	0,67CaKE	Вихідний	11,2
	970	5,7		1070	8,8
	1070	5,3		1170	1,6
0,59NaCaE	Вихідний	12,5	0,83BaKE	Вихідний	9,9
	670	5,4		1070	7,8
	720	2,9		1170	7,6
0,70MgCaE	Вихідний	15,1	NaM*	Вихідний	8,4
	670	7,9		1070	6,5
	720	5,7		1170	1,6
0,96CaNaE	Вихідний	12,2	0,76CaNaM*	Вихідний	8,9
	670	11,1		1070	7,7
	720	10,2		1170	7,3

*Тривалість нагрівання - 1 г, в інших випадках - 2 г

Вказані зміни термостійкості цеолітів цілком узгоджуються з припущенням про дестабілізуючу роль міжкатіонного відштовхування. В елементарних комірках цеолітів кількість високоекранованих каркасними іонами кисню катіонних позицій звичайно менша, ніж кількість одновалентних обмінних катіонів. Оскільки високоекрановані позиції доступні іонам натрію і кальцію в рівній мірі (внаслідок близьких розмірів цих катіонів), частка слабоекранованих катіонів (отже і енергія міжкатіонного відштовхування) в дегідратованих Са-формах цеолітів загалом має бути меншою, ніж в На-формах, що й визначає підвищену термостійкість цеолітів з жорстким каркасом в Са-формі.

Дослідженнями цеоліту ВаА, що відрізняється своєю низькою термостійкістю, показано, що температура його руйнування зростає при нагріванні зразка в парі води, тобто в умовах, за яких міжкатионне відштовхування зменшується за рахунок адсорбованих молекул води. В рамках уявлення про антибатьку залежність між катіонною густиною і термостійкістю цеолітів відоме зростання температури руйнування кристалічної ґратки ізоструктурних цеолітів при збільшенні співвідношення $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ також легко пояснити – згідно з рівнянням (I) для цеоліта даного структурного типу ріст $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (x) супроводжується ростом співвідношення $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (y), тобто зменшенням катіонної густини кристалів.

Установлено можливість поширення концепції про визначальний вплив міжкатионного відштовхування на термостійкість цеолітів на фельдшпатоїди і кристалічні пористі алюмофосфати – локалізація катіонів в високоекранованих іонами кисню каркасу позиціях фельдшпатоїдів і відсутність обмінних катіонів в алюмофосфатних цеолітах спричиняється до високої загалом термостійкості цих мінералів.

2.2.3 В'язок термостійкості і катіонного складу цеолітів

З метою з'ясування причин різної термостійкості іонообмінних форм цеолітів проведено порівняльне дослідження катіонзамінених форм цеолітів А, Х, ерионіт, морденіт, L і С (низькокремнеземний шабазит). Із поданих на рис.3 даних видно, що температура аморфізації цеолітів А та Х залежно від ступеню обміну катіонів натрію на катіони кальцію проходить через мінімум.

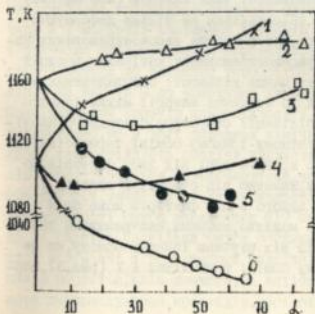


Рис.3. Змінування температури аморфізації полікатионних форм цеолітів А (1,4,6) та Х (2,3,5) залежно від ступеню обміну катіонів натрію (d, %) на катіони кальцію (1,2), літію (5,6) і кальцію (3,4)

При заміщенні приблизно 30% обмінних катіонів ерионіту і морденіту на катіони магнію термостійкість кристалів зростає, а при подальшому збільшенні вмісту в кристалах цеолітів магнію ще знижується (табл.5).

Таблиця 5

Вплив термообробки на сорбційну ємність магнійвмісних форм ерионіту і морденіту

Цеоліт	Умови нагрівання	Адсорбційна ємність, моль/кг		$\frac{a_H}{a_B}$
		Вихідний, a_B	Нагрітий, a_H	
0,73NaKE	2 г	11,3	5,1	0,45
0,32MgO, 0,44NaKE	при	11,0	9,3	0,85
0,37MgO, 0,40NaKE	1020 К	11,1	8,9	0,80
0,64MgO, 0,14NaKE		12,0	9,4	0,78
NaM	2 г	8,75	0,5	0,06
0,30MgNaM	при	8,9	5,9	0,67
0,40MgNaM	1070 К	9,0	5,6	0,62
0,51MgNaM		9,1	5,5	0,60

Заміщення катіонів даного типу на катіони з більш високим відносним поляризаційним потенціалом (співвідношення суми іонізаційних потенціалів, що характеризують утворення даного іону з зарядом n і заряду n) збільшує, як відомо, деформацію дегідратованого каркасу цеоліта, тобто таке заміщення катіонів сприяє дестабілізації структури при нагріванні цеоліту. Разом з цим при обміні, наприклад, іонів натрію на дво валентні іони кальцію (або магнію) після дегідратації кристалів збільшується не тільки деформуюча дія катіонів на каркас цеоліту, але й частка високоекранованих катіонів (оскільки кількість високоекранованих катіонних позицій в елементарній комірці цеоліту менша кількості одновалентних катіонів). Останнє спричиняється до зниження енергії міжкатіонного відштовхування і, отже, до стабілізації структури безводного цеоліту. Таким чином, при гетеровалентному іонному обміні термостійкість цеоліту змінюється залежно по крайній мірі від двох факторів, що діють в протилежних напрямках. Залежно від структури цеоліта і ступеню іонного обміну вплив одного з цих факторів може бути більш істотним, внаслідок чого можлива, зокрема, екстремальна залежність термостійкості кристалів від ступеню іонного обміну, як це має місце при гетеровалентному обміні в цеолітах А, X (рис.3), морденіті, ерионіті (табл.5).

При ізовалентному обміні катіонів, яким високоекрановані позиції структури цеоліту рівнодоступні, згідно з цією концепцією і поданими на рис.3 даними для полікатіонних натрійкальцевих і натрієво-літійових цеолітів А і X, термостійкість кристалів залежно від ступеню обміну відповідно монотонно збільшується або знижується. Можна вважати, що в таких полікатіонних цеолітах залежно від ступеню обміну поляризує для катіонів на каркас істотно змінюється, тоді як зміна енергії міжкатіонного відштовхування, певне, менш істотна. З цієї точки зору узгоджуються результати дослідження зміни термостійкості цеолітів L, E і Є – встановлено, що заміщення катіонів кальцію на катіони магнію (як і в випадку цеолітів А, X, Y) знижує їх термостійкість, тоді як заміщення на більші катіони барію підвищує їх термостійкість тільки у випадку цеолітів L, ерионіт. В цеоліті Є високоекрановані позиції, згідно з рентгеноструктурними даними, недоступні катіонам барію, внаслідок чого заміщення катіонів з більш високим поляризаційним потенціалом (катіони кальцію) на катіони з меншим відносним поляризаційним потенціалом (катіони барію) збільшує енергію міжкатіонного відштовхування і, відповідно, знижує термостійкість кристалів (табл.4).

2.3. Термостійкість модифікованих форм природного клинотиллоліту

Дослідження термостійкості катіонзаміщених і деалюмінізованих (кислотна обробка) форм клинотиллоліту дозволили встановити, ір до факторів, які істотно впливають на термостійкість цеолітів, слід віднести також густину зв'язків між шарами (ланцетами) алюмо(кремне)кисневих тетраедрів каркасів цеолітів. На відміну від цеолітів типу Y і морденіт заміщення катіонів натрію на катіони кальцію, як і часткове деалюмінівання кристалів, у випадку клинотиллоліту спричиняється до зниження термостійкості цеоліту, а заміщення кальцію на магній – до зростання термостійкості кристалів (табл.6). Дослідженнями зразків клинотиллоліту методом ІЧ-спектроскопії встановлено, що у всіх випадках хімічного модифікування, внаслідок якого термостійкість цеоліту знижується, після нагрівання кристалів спостерігається низькочастотне зсування смуги поглинання 608 см^{-1} (і зниження її інтенсивності), а також різке зниження інтенсивності смуги поглинання 510 см^{-1} аж до її повного зникнення із спектру. Оскільки смуги поглинання у вказаній області спектру пов'язані з коливаннями зовнішніх зв'язків тетраедрів каркасів цеолітів, слід вважати, що катіони літію, кальцію, що і часткове деалюмінівання кристалів, дестабілізують мікстетраедри.

зв'язки клиноптилоліту, що й веде до зниження його термостійкості.

Таблиця 6

Вплив температури нагрівання зразків клиноптилоліту на їх граничну сорбційну ємність ($\text{см}^3/100 \text{ г}$) щодо диоксиду вуглецю

Клиноптилоліт	Температура нагрівання, К				
	-	673	773	873	973
Вихідний	9,1	8,9	8,4	8,3	7,9
0,40Li	11,1	5,9	5,1	4,1	2,5
0,71Na	7,8	7,6	7,7	8,1	8,0
0,69K	7,7	7,8	7,9	7,8	7,9
0,53Mg	10,1	9,1	9,3	9,6	9,0
0,53Ca	8,6	4,8	4,2	2,9	2,1
0,40Sr	8,9	8,9	9,0	9,0	8,5
0,58Ba	8,9	9,0	9,0	9,0	8,9
Деалімінований на 11%	10,4	10,0	9,1	7,2	3,9
Деалімінований на 25%	8,5	8,4	8,0	7,2	4,5
Деалімінований на 33%	8,0	8,0	7,9	6,9	3,3
Деалімінований на 40%	7,6	7,4	7,5	6,8	1,8
Деалімінований на 53%	5,9	4,4	4,4	-	1,7

Потвердженням такої точки зору можуть бути результати рентгенофазового аналізу і ІЧ-спектри зразків Са-клиноптилоліту, підданого термообробці (600 К) на повітрі і в насиченій парі води – при наявності в кристалах цеолітної води зміни параметрів елементарної комірки і ІЧ-спектрів цеоліту не спостерігаються.

Враховуючи високий поляризаційний потенціал катіонів магнію і більшу термостійкість збагаченого магнієм клиноптилоліту порівняно з його Са-формою (табл.6), можна допустити, що катіони магнію в структурі клиноптилоліту займають позиції, в яких деформуюча дія обмінних катіонів на каркас цеоліту менш істотна, ніж в кристалографічних позиціях, що їх заселяє кальцій. До цього слід додати, що згідно з рентгеноструктурними даними катіони кальцію і магнію в клиноптилоліті займають різні позиції, причому деякі з них (згідно з Альберті – позиції на перехрещенні каналів) відіграють особливу роль щодо стабільності каркасу клиноптилоліта.

Дослідження клиноптилолітів показало, що дисперсність цеоліту також впливає на його термостійкість – вона зростає при рості розмірів кристалів. Енергія активації процесу термічного руйнування крупнокристалічного клиноптилоліту складає $189 \pm 17 \text{ кДж/моль}$. Особливість зміни структури клиноптилоліта (на відміну,

наприклад, від морденіта) при його нагріванні – різке зменшення міжплосинних відстаней, утворення стислої форми мінералу з параметрами елементарної комірки: $a_0 = 1,743$ нм, $b_0 = 1,712$ нм, $c_0 = 0,718$ нм, $\beta = 118,50$ градусів.

III. СЕЛЕКТИВНІСТЬ ОБМІНУ КАТІОНІВ

Згідно з хімічною термодинамікою вільна енергія іонообмінної реакції цеоліта визначається величинами вільної енергії гідратації (у водному розчині) і сольватації (в порожнинах цеоліта) катіонів, що обмінюються, а також вільною енергією процесу перерозподілу води між твердою і рідкою фазами іонообмінної системи, зумовленого різницею розмірів і зарядів (при обміні різновалентних катіонів) катіонів. Аналогічно зміні вільної енергії сольватації катіонів залежно від природи розчинника можна припускати зміну вільної енергії сольватації катіонів в кристалах цеолітів залежно від співвідношення компонентів, що визначають властивості молекулярних сит як сольватуючого середовища – молекул цеолітної води і іонів кисня каркасу. Розвиток уявлень про іонообмінну селективність цеолітів в даному напрямку здається необхідним, оскільки проведення в роботі аналіз широковикористовуваної моделі іонного обміну, запропонованої Елзенманом, показав, що основні положення цієї моделі протирічать результатам дослідження термодинаміки іонообмінних реакцій цеолітів.

3.1. Ентальпія і ентропія іонообмінних реакцій

Аналіз літературних даних показав, що у випадку іонообмінників, для яких ефект перерозподілу води між твердою і рідкою фазами іонообмінної системи не дуже істотний (високопористі і висококремнеземні цеоліти, більшість іонітів), тепловий ефект реакції іонного обміну корелює з різницею теплот гідратації катіонів, що обмінюються (рис.4):

$$k = \frac{\Delta H_1^0}{\Delta H_{Me_1^+} - \Delta H_{Me_2^+}} = \frac{\Delta H_2^0}{\Delta H_{Me^+} - 0,31\Delta H_{Me^{2+}}} \quad (10)$$

де: ΔH_1^0 – ентальпія реакції обміну одновалентних катіонів $Me_1^+ \rightarrow Me_2^+$; ΔH_2^0 – одновалентних катіонів цеоліту на двовалентні, кДж/г-екв; ΔH_{Me^+} , $\Delta H_{Me_1^+}$, $\Delta H_{Me_2^+}$ – теплота гідратації одновалентних катіонів (катіони 2 лужних металів і H_3O^+), $\Delta H_{Me^{2+}}$ – двовалентних катіонів, кДж/моль; k – константа для даного цеоліта (0,235 – морденіт; 0,105 – набацит; 0,054 – Y; 0,059 – X; 0,104 – A; 0,075 – водатит AC).

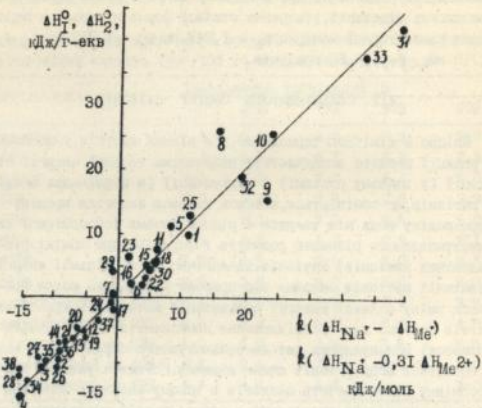


Рис.4.Залежність теплового ефекту іонообмінних реакцій

$\text{Na} \rightarrow \text{Li}$ (1, N, 18, 25), $\text{Na} \rightarrow \text{K}$ (2, 12, 19, 26), $\text{Na} \rightarrow \text{Rb}$ (3, 13, 20, 27), $\text{Na} \rightarrow \text{Cs}$ (4, 14, 21, 28), $\text{Na} \rightarrow 1/2\text{Ca}$ (5, 15, 22, 32), $\text{Na} \rightarrow \text{Sr}$ (6, 16, 23), $\text{Na} \rightarrow 1/2\text{Ba}$ (7, 17, 24, 29), $\text{Na} \rightarrow 1/2\text{Cd}$ (8), $\text{Na} \rightarrow 1/2\text{Zn}$ (9), $\text{Na} \rightarrow 1/2\text{Co}$ (10), $\text{Na} \rightarrow 1/2\text{Pb}$ (30), $\text{Na} \rightarrow 1/2\text{Mg}$ (31), $\text{Na} \rightarrow 1/2\text{Al}$ (33), $\text{H} \rightarrow \text{Cs}$ (34), $\text{H} \rightarrow \text{Rb}$ (35), $\text{H} \rightarrow \text{K}$ (36), $\text{H} \rightarrow \text{Na}$ (37) і $\text{Li} \rightarrow \text{K}$ (38) цеоліта А (1-10), цеоліта X (18-24), шабазита (25-30), морденіта (31-33) і вофатиту КО (34-38) від різниці теплот гідратації катіонів.

Із рівняння (10) видно, що при переході двовалентних катіонів із водного розчину в кристали цеоліта енергія їх взаємодії з частками середовища, що їх оточує, зникається менше, ніж у випадку одновалентних катіонів. Причина цього ефекту в тім, що співвідношення молекул цеолітної води і обмінних катіонів в порожнинах цеолітів більше, ніж у випадку одновалентних катіонів, а енергія взаємодії катіонів з молекулами цеолітної води вища, ніж енергія їх взаємодії з іонами кисню кіркаса цеоліта. Виявити закономірність зміни константи k в рівнянні (10) при переході від цеоліта даного структурного типу до цеоліту з іншою структурою не вдалося.

Аналіз ентропій іонообмінних реакцій цеолітів дозволив установити: 1) знак ентропії іонообмінної реакції частіш за все збігає-

ться зі знаком відповідної різниці ентропій гідратації катіонів, що обмінюється; 2) за абсолютними значеннями різниці ентропій сольватації катіонів, що обмінюється, звичайно менша, ніж відповідна різниця ентропій гідратації катіонів, але в деяких випадках ці величини відрізняються за знаком, що може бути зумовлене, зокрема, локалізацією менш гідрофільного катіону в більш закритих кристалографічних позиціях структури цеоліту; співвідношення між ентропією іонообмінної реакції і різницею ентропій гідратації катіонів, що обмінюється, для реакцій за участю катіонів лужних металів в середньому менше, ніж для реакцій обміну натрію на катіони лужно-земельних металів, що може бути пояснене зменшенням від'ємної величини повної ентропії сольватації двовалентних катіонів за рахунок порівняно високої конфігураційної ентропії (вибір іонообмінних позицій для дво-валентних катіонів значно більший, ніж для одновалентних); 4) різниця ентропій сольватації даної пари катіонів від цеоліту до цеоліту істотно змінюється, що спростовує один з основних постулатів моделі іонного обміну Ейзенмана (зрештою, як і інших моделей, в яких не враховується вклад ентропії сольватації катіонів, що обмінюється, у вільну енергію їх сольватації).

3.2. Хімічний склад і іонообмінні властивості цеолітів

Відомі для цеолітів ряди селективності обміну катіонів лужних металів, як правило, збігаються з зазначеними Ейзенманом, що ініціювало спроби розробити метод оцінки інтенсивності силового поля іонообмінника (яка, за Ейзенманом, визначає селективність іонообмінника) не з допомогою ряду селективності обміну катіонів лужних металів, а незалежним способом. Шеррі дійшов висновку, що інтенсивність силового поля цеоліту зростає при зменшенні частки атомів кремнію в його каркасі і пористості кристалів, проте не запропонував кількісної характеристики цієї залежності. Оскільки аналогічним чином змінюється повна (теоретична) обмінна ємність одиниці об'єму цеоліту q_0 (мг-екв/см³), в роботі були зіставлені ряди селективності і величини q_0 цеолітів, розраховані (згідно з приведеними в главі I співвідношеннями) за рівнянням:

$$q_0 = \frac{16,6 d_K}{Si/Al + 1} \quad (II)$$

З поданих в табл. 7 даних видно, що при збільшенні q_0 алюмосилікатів їх ряди селективності трансформуються практично таким же чином, як і теоретичні ряди Ейзенмана при зростанні інтенсивності силового поля.

Іонообмінна смність, співвідношення Z і ряди селективності
альмосилікатів

Альмосилікат	$\frac{Si}{Al}$	$d_{K,3}$ г/см ³	q_0 мг-екв/см ³	Z	Ряд селективності [*]
Клінохитололіт	5,0	1,71	4,7	6,1	I Cs > Rb > K > Na > Li
Морленіт	5,0	1,70	4,7	6,0	Te ж
Цеоліт Т	3,5	1,50	5,5	5,8	-//-
Цеоліт У	2,4	1,27	6,2	6,2	-//-
Ерионіт	3,0	1,51	6,3	5,0	-//-
Цеоліт ZK-4	1,7	1,27	8,0	4,8	II Cs > K > Rb > Na > Li
Шабазит	2,0	1,45	8,0	5,2	Te ж
Філіпсит	2,2	1,58	8,2	4,8	-//-
Мікроклін	3,0	2,22	9,2		III K > Cs > Rb > Na > Li
Санідин	3,0	2,22	9,2		Te ж
Цеоліт Р	1,7	1,57	9,7	3,4	K > Rb > Cs > Na > Li
Цеоліт Х	1,2	1,31	9,9	4,1	VII Na > K > Rb > Cs > Li
Анальцим	2,0	1,85	10,2	2,5	IX Na > K > Li > Rb > Cs
Цеоліт А	1,0	1,27	10,5	3,3	VIII Na > K > Rb > Li > Cs
Гідросодаліт	1,0	1,72	14,3	1,8	X Na > Li > K > Rb > Cs
Канкриніт	1,2	1,68	16,9**	1,6	XI Li > Na > (K, Rb, Cs)

* Римськими цифрами позначений номер ряду за Ейзенманом, ** З врахуванням окисненого кристалом лугу

В рамках встановленого зв'язку між величинами q_0 і рядами селективності обміну катіонів (табл.7) з'ясований ефект накопичення деякими природними альмосилікатами літію (полуніт), рубідію (петаліт) і цезію (петаліт).

Трансформацію ряду селективності обміну катіонів лужних металів супроводить (табл.7) закономірна зміна величини Z (співвідношення між кількістю часток, що здатні в кристалах цеолітів ефективно взаємодіяти з обмінними катіонами (за припущенням – всі молекули цеолітної води і чверть іонів кисню каркасу) і кількістю самих катіонів), розрахованої за даними про хімічний склад натрієвих форм кристалів:

$$Z = 0,25x + 0,5y + 0,5 \quad (12)$$

На прикладі реакції обміну Na-цеолітів з катіонами калію і цезію розглянуті можливі причини спостережуваної кореляції між рядами селективності і величиною Z . Вільна енергія таких реакцій ΔG° визначається величинами різниць вільних енергій гідратації катіо-

нів натрію і калію(цезію) ΔG_1 , різниця вільних енергій сольватації цих катіонів ΔG_2 і вільної енергії переходу n молекул води з кристалів цеоліту в розчин ΔG_3 :

$$\Delta G^0 = \Delta G_1 - \Delta G_2 + \Delta G_3 \quad (13)$$

При $\tau > 3,5$ абсолютна величина ΔG_1 більша, ніж суми $\Delta G_2 + \Delta G_3$ (рис.5), згідно з чим такі Na-цеоліти селективні до катіонів калію і цезію (величина ΔG^0 від'ємна).

$$\Delta G_1 + \Delta G_2, \frac{\text{кДж}}{\text{Т-екв}}$$

$$\Delta G_1 + \Delta G_3, \frac{\text{кДж}}{\text{Т-екв}}$$

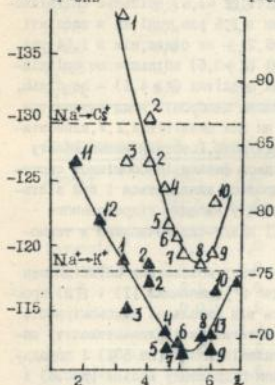


Рис.5.Залежність суми $\Delta G_2 + \Delta G_3$ від співвідношення τ для цеолітів А(1),Х(2),Р(3),стільбіта(4),філіпсита(5),еріоніта(6),шабазита(7),Т(8),клинотиллоліта(9),У(10),гідросодаліта(11),анальцима(12) і морденіта(13) в реакціях іонного обміну $\text{Na} \rightarrow \text{Cs}$ (Δ) і $\text{Na} \rightarrow \text{K}$ ($\blacktriangle$). Штриховими лініями відмічені величини ΔG_1 для відповідних катіонів.

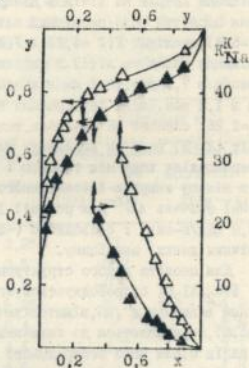


Рис.6.Ізотерми обміну $\text{K} \rightarrow \text{Na}$ і коефіцієнти селективності K_{Na}^{K} для вихідного (Δ) і рекатіонованого ($\blacktriangle$) клинотиллоліту (y - еквівалентна частка K^+ в цеолітах, x - в розчині).

Поскільки перехід води з гідрофільного цеоліту в розчин у всіх випадках веде до зростання вільної енергії іонобмінної системи, згідно з рівнянням (13) і графіками на рис.5 для цеолітів з

$z > 3,5$ $\Delta G_2 < \Delta G_1$ - тобто вільні енергії сольватації катіонів менші, ніж вільні енергії їх гідратації. В роботі наведені докази, що і при $z < 3,5$ $\Delta G_1 > \Delta G_2$.

Ефект зміни знаку ΔG^0 реакцій $Na \rightarrow K(Cs)$ при $z < 3(4)$ і обертання ряду селективності зумовлений в основному зростанням вкладу величини ΔG_3 у вільну енергію іонообмінної реакції (в результаті чого $\Delta G_1 < \Delta G_2 + \Delta G_3$ (рис.5)) для цеолітів з вказаними значеннями z за рахунок різкого зростання мольної частки цеолітної води, яка витісняється із кристалів при збиранні ними більших за розмірами катіонів, і енергії гідратації цеолітів при $z < 4$. Наприклад, заміщення натрію на літій в канкриніті ($z = 1,6$) збільшує співвідношення цеолітна вода/цеолітний катіон в 1,6 раз, тоді як в шабазиті ($z = 5,3$), цеолітах X ($z = 4,1$) і Y ($z = 6,2$) - не більш, ніж в 1,04 раз. Заміщення калію на літій в аналіцимі ($z = 2,5$) збільшує це співвідношення в 7,5 раз, тоді як в згаданих цеолітах ($z \geq 4,1$) - не більш, ніж в 1,2 раз. Чиста інтегральна теплота адсорбції води натролітом ($z = 2,25$) складає 55 кДж/моль, тоді як для цеолітів А, X, Y, клиноптилоліт ($z > 3$) вона не перевищує 30 кДж/моль. Істотний вклад ефекту перерозподілу води між твердою і рідкою фазами іонообмінної системи в вільну енергію іонообмінного процесу виявляється і при зіставленні значень ΔG^0 для реакції $Na \rightarrow K$ у випадку гідратованого (+3,8 кДж/г-екв) і безводного (-23,1 кДж/г-екв, обчислено з термохімічних даних) аналіциму.

Для цеоліта даного структурного типу збільшення співвідношення SiO_2/Al_2O_3 супроводжується, згідно з рівняннями (I) і (I2), зростанням величини z , що, відштовхуючись від загальної закономірності (рис.5), спричиняється до зниження селективності клиноптилоліту щодо калію після його попереднього деалюмінівання (на 50%) і подальшого рефатіонування (обробка розчином гідроксиду калію) (рис.6) і екстремальної залежності коефіцієнта розділення α_{Na}^K для фоказита від складу кристалів (табл.8, еквівалентна частка калію в розчинах - 0,15, кальцію - 0,12).

3.3. Іонообмінна сорбція кальцію і стронцію

Селективність цеолітів при $z < 3-4$ до більш гідрофільного катіону у випадку обміну катіонів лужних металів (рис.5) якісно не змінюється і в випадку іонообмінних реакцій $2Na \rightarrow Me^{2+}$ (табл.9). Як і в випадку реакції $Na \rightarrow K$, при збільшенні співвідношення Si/Al селективність Na -фоказита до більш гідрофільних катіонів кальцію спочатку знижується, потім починає зростати (табл.8), що можна пояснити збільшенням співвідношення між молекулами цеолітної води і

обмінними катіонами в порожнинах цеолітів, внаслідок чого вільна енергія сольватації обмінних катіонів за величиною наближається до вільної енергії їх гідратації і значення ΔG^0 зменшується.

Таблиця 8

Залежність коефіцієнтів розділення λ від співвідношення Si/Al в фоказиті

Параметр елементарної комірки, нм	Si Al	K λ Na	Ca λ Na	Параметр елементарної комірки, нм	Si Al	K λ Na	Ca λ Na
2,498	1,1	2,1	1,14	2,443	6,0	1,9	
2,492	1,3	2,3	1,21	2,439	7,4	1,7	0,57
2,473	2,1	3,1	0,93	2,438	7,8	1,5	0,50
2,468	2,4	2,5	0,93	2,432	11,9	1,8	0,64
2,465	2,7	2,7	0,86	2,425	27,3	2,1	0,71
2,464	2,7	2,8	0,86	2,423	41,8	2,2	0,86

Таблиця 9

Співвідношення Z і вільна енергія іонообмінних реакцій цеолітів

Цеоліт	$\frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3}$	$\frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{Al}_2\text{O}_3}$	Z	ΔG^0 , кДж/г-екв	
				$2\text{Na} \rightarrow \text{Ca}$	$2\text{Na} \rightarrow \text{Sr}$
Натроліт *	3,0	2,0	2,25	-71	
Аналіцим *	4,0	2,0	2,5	-3,7	
K - 6	2,1	3,5	2,8	-0,6	
A	2,0	4,5	3,25	-3,1	-4,2
P	3,4	4,0	3,4		-3,3
X	2,5	6,0	4,1	-1,3	-3,1
Стильбіт	5,2	5,6	4,6		-1,8
Філіпсит	5,6	5,7	4,8	+4,1	+3,4
Еріоніт	6,0	6,0	5,0	0	+0,4
Шабазит	5,0	6,8	5,2	+0,2	+0,2
T	6,8	7,1	5,8	+0,9	
Морденіт	10,0	6,0	6,0	+3,9	
Кліноптилоліт	10,0	6,1	6,1	+0,4	-0,4
Y	4,8	8,9	6,2	+0,7	+0,5
Z SM - 5	78,2	42	41	+4,7	+3,7

*Обчислено за термохімічними даними про вільні енергії утворення відповідно натроліту і мезоліту, аналіциму і вайракіту

Аналіз експериментальних даних дозволив сформулювати критерії

добору цеолітів, що відрізняються високими спорідненістю до кальцію (стронцію) і швидкістю іонообмінного процесу, на основі даних про хімічний склад і будову кристалів цеолітів. Згідно з цими критеріями до таких цеолітів відноситься, зокрема, жисмондин. Порівняно висока ефективність жисмондину як пом'якшувача води potwierджена експериментально, розроблено спосіб одержання цього цеоліту методом перекристалізації природного кліноптилоліту. Якщо ж з допомогою встановленого зв'язку між хімічним складом цеолітів і їх іонообмінною селективністю оцінювати можливості одержання на основі цеолітів високоселективного поглинача цезію, то в цьому відношенні в першу чергу привертають увагу цеоліти, для яких співвідношення $z = 5 - 6$, а не надвисококремнеземні, на які орієнтує модель Ейзенмана. Цей прогноз potwierджується відомими величинами вільної енергії іонообмінної реакції $Na \rightarrow Cs$ (кДж/г-екв) - $-10,5$ для шабазиту ($z = 5,2$), $-10,9$ для цеоліта T ($z = 5,8$), $-10,1$ для кліноптилоліту ($z = 6,1$) і $-6,4$ для ZSM-5 ($Si/Al = 39, z = 41$).

IV. АДСОРБЦІЙНА ЗДАТНІСТЬ

Ізотерми адсорбції газів і парів цеолітами описуються відомим рівнянням теорії об'ємного заповнення мікропор (ТОЗМ), в зв'язку з чим вивчені закономірності змінювання констант цього рівняння залежно від хімічного складу цеолітів і фізико-хімічних властивостей адсорбтивів. Оскільки граничну сорбційну ємність цеоліту a_0 можна оцінити на основі даних про хімічний склад кристалів (або про щільність каркасу d_k), кінетичний діаметр молекул і густину адсорбтивів з допомогою рівнянь (6), (7) і графіку на рис. I, основна увага була зосереджена на енергетичних характеристиках адсорбції.

4.1. Наближений розрахунок адсорбційних рівноваг

Основними складовими енергії адсорбції атомів і молекул цеолітами є енергія взаємодії адсорбату з обмінними катіонами і енергія дисперсійної взаємодії. Величини цих енергій повинні залежати відповідно від концентрації обмінних катіонів в порожнинах цеолітів і вмісту іонів кисню каркасу, віднесеного до одиниці сорбційного об'єму кристалів. Оскільки концентрації катіонів (катіонна густина N_K) і іонів кисню каркасу (N_O) цеолітів визначаються величинами співвідношень відповідно $1/y$ і $(x+2)/y$, енергія адсорбції повинна змінюватися симетрично співвідношенню $(x+2)/y^2$, що і встановлено в роботі. Зокрема, для випадку адсорбції на натрієвих цеолітах $((x+2)/y^2 = 0,085 - 0,33)$ диоксиду вуглецю одержали на-

ближене рівняння:

$$Q = 59,8(x + 2)/y^2 + 29,3 \quad (14)$$

де: Q – диференціальна теплота адсорбції при ступені заповнення об'єму мікропор цеоліту $\theta = 0,368$; кДж/моль.

Як відомо, величини чистої диференціальної теплоти ($\theta = 0,368$) і характеристичної енергії (однієї з констант рівняння ізотерми адсорбції ТОЗМ) адсорбції досить близькі. Отже, визначивши з допомогою рівняння (14) величину Q Na-цеоліту, а також його граничну сорбційну смість розібраним в розділі 1.2 способом ($a_0 = 0,9 \sigma_{\text{п}}(\text{H}_2\text{O}) \times d_a$, де d_a – густина адсорбованого CO_2), в принципі можна обчислити ізотерму адсорбції CO_2 Na-цеолітом за даними про його хімічний склад з допомогою рівняння Дубініна–Радушкевича. Аналогічним чином можна розрахувати (при відомих коефіцієнтах подібності) ізотерму адсорбції Na-цеолітом іншої речовини. Можливості такої методики розрахунку ілюструють дані для адсорбційних систем Na-ерионіт – CO_2 і NaX – н-пентан (табл.10).

Таблиця 10

Ізотерми адсорбції CO_2 на ерионіті (291 К) і н-пентана на цеоліті NaX (293 К)

Ерионіт			NaX		
Тиск, Па	а, г/г		Тиск, Па	а, моль/кг	
	експер.	розрахов.		експер.	розрахов.
666	0,069	0,084	1333	2,40	2,12
1333	0,087	0,096	2666	2,45	2,18
2666	0,104	0,106	6666	2,50	2,29
3999	0,114	0,114	13332	2,53	2,33
4666	0,117	0,116	19998	2,56	2,35
5332	0,120	0,119	26664	2,58	2,36
5999	0,123	0,121	39996	2,61	2,36
7332	0,128	0,125	53328	2,64	2,37

При використанні в подібних розрахунках як стандартної речовини діоксиду вуглецю коефіцієнти подібності β , які входять в рівняння ТОЗМ, можна оцінити, як показано в роботі, з допомогою співвідношення:

$$\beta = \frac{l_{\text{П}}}{86,6} \quad (15)$$

де: П – парохор речовини (розраховується за інкрементами Квейла), 86,6 – парохор діоксиду вуглецю. Коефіцієнт l змінюється залежно

від природи адсорбтиву і дорівнює 0,56 для N_2, O_2 і неполярних молекул без π -зв'язків; 0,91 - для C_6H_6 і неполярних алкенів; 1,40 - для алкінів. У випадку дипольних молекул з кінетичним діаметром більше 0,27 нм ($\mu \leq 2,2$ D):

$$l = 1 + 0,16\mu^2 \quad (16)$$

де μ - дипольний момент молекули в дебаях. Оскільки коефіцієнт l враховує відміну енергій адсорбційної взаємодії досліджуваної і стандартної (CO_2) речовини з обмінними катіонами Na-цеолітів, при дуже низькій катіонній густині кристалів незалежно від природи молекул адсорбату $l=1$ (тобто в даному випадку енергію адсорбції визначає дисперсійна взаємодія).

4.2.3 зв'язок теплот адсорбції газів і парів Na-цеолітами з щільністю і складом їх каркасу

При дослідженні цього зв'язку, щоб не вилучати з аналізу темплатмісні цеоліти, величини катіонної густини N_K і змісту іонів кисню каркасу N_O обчислювали за даними про щільність каркасу (рентгенівські дані) і його хімічний склад з допомогою рівнянь (обидві величини - в моль/л сорбційного об'єму):

$$N_K = \frac{83,3d_K}{(x+2)(2,5-d_K)} \quad (17)$$

$$N_O = N_K(x+2) \quad (18)$$

В результаті проведеного аналізу літературних даних (38 адсорбційних систем) одержали наступне рівняння регресії (коефіцієнт кореляції $r=0,94$):

$$\frac{Q-\lambda}{l\Pi} = 1,0 \cdot 10^{-4} N_K N_O + 0,11 \quad (19)$$

де Q - диференціальна теплота адсорбції при $\theta = 0,368$, кДж/моль; λ - теплота випаровування адсорбтиву, кДж/моль; l - коефіцієнт рівняння (15); Π - парадокс адсорбтиву, розрахований за інкрементами Квейла. Приклади, що ілюструють можливості розрахунку Q за рівнянням (19), наведені в табл. II.

Відповідний аналіз величин характеристичної енергії адсорбції E виявив таку залежність ($r=0,95$):

$$E = l\Pi(0,7 \cdot 10^{-4} N_K N_O + 0,10) \quad (20)$$

Враховуючи співвідношення між чистою інтегральною теплотою q_i та характеристичною енергією адсорбції E (1,26 для дипольних молекул, 1,30 для бензолу, 1,79 для н-гексану), рівняння (20) можна використати

ти для оцінки як характеристичної енергії E , так і інтегральної теплоти q_i адсорбції (табл. I2).

Таблиця II

Експериментальні і обчислені диференціальні теплоти адсорбції

Адсорбційна система*	$10^{-4} N_K N_{O_2}$ (моль/л) ²	ℓ	Π	λ , кДж/моль	Q , кДж/моль		$Q_{\text{експ.}}$ $Q_{\text{обч.}}$
					експ.	обчисл.	
M + C ₆ H ₆	0,214	0,91	204,8	30,8	88	91,0	0,97
M + O ₂	0,261	0,56	58,6	6,8	18,8	19,0	0,99
Ш + CO ₂	0,220	1,0	86,6	16,1	43,3	44,7	0,97
A + C ₂ H ₂	0,185	1,40	87	17,3	50,0	53,2	0,94
E + CO ₂	0,168	1,0	86,6	16,1	46,0	40,2	1,14
X + (C ₂ H ₅) ₂ O	0,140	1,16	210,8	26,7	87,5	87,8	1,00
Y + C ₄ H ₈	0,109	0,91	179	21,9	55,6	57,6	0,97
Y + n-C ₄ H ₁₀	0,109	0,56	191	22,4	45,2	45,8	0,99
Z 5M-5+C ₂ H ₅ OH	0,067	1,44	125,3	42,0	70,6	72,1	0,98
C + CH ₃ OH	0	1,0	85,3	38,8	48,2	48,2	1,00

*М-морденіт, Ш-шабазит, Е-ерионіт, С-смікаліт, А, Х, У-цеоліти А, Х, У

Таблиця I2

Експериментальні і обчислені чисті інтегральні теплоти адсорбції

Адсорбційна система*	$N_K N_{O_2}$ (моль/л) ²	Π	ℓ	q_i , кДж/моль		$q_{\text{експ.}}$ $q_{\text{обчисл.}}$
				експ.	обчисл.	
K л + CH ₃ OH	3386	85,3	1,46	52,6	52,9	0,99
X + n-C ₆ H ₁₄	1550	271	0,56	57,7	56,6	1,02
Y + n-C ₆ H ₁₄	1322	271	0,56	49,8	52,3	0,95
Y + n-C ₄ H ₉ OH	1322	205,3	1,43	70,6	71,7	0,98
Y + C ₅ H ₉ N	1054	197	1,77	68,7	75,9	0,91
Y + C ₆ H ₆	1054	204,8	0,91	44,1	42,1	1,05
Y + C ₅ H ₁₁ N	1054	230,8	1,22	63,6	61,6	1,03
Y + n-C ₄ H ₉ NH ₂	1054	218	1,16	53,4	55,3	0,97

*Кл - клинптимоліт

Запропоновано метод застосування рівнянь (19) і (20) для розрахунку енергетичних характеристик адсорбції цеолітами, що відрізняються низькою (підвищеною) часткою доступних адсорбованим молекулам обмінних катіонів - активних центрів адсорбції. Показано, що в більшості випадків величини E при адсорбції різних газів і парів на

катионзамішених формах цеолітів відрізняються від відповідної величини для Na- форм пересічно на 10-20%.

4.3. Гідрофільність цеолітів

Проведений з застосуванням рівняння ізотерми адсорбції ТОЗМ аналіз експериментальних ізотерм адсорбції води різними Na-цеолітами (27 адсорбційних систем) дозволив встановити, що внаслідок низької здатності води до поляризації характеристична енергія адсорбції води (кДж/моль) визначається не добутком $N_K N_O$, а тільки катіонною густиною кристалів:

$$E = 0,95N_K + 1,5 \quad (21)$$

Чиста інтегральна теплота гідратації q_i (кДж/моль) мало змінюється залежно від природи обмінних катіонів:

$$q_i = \frac{103,3 d_K}{(x+2)(2,5 - d_K)} \quad (22)$$

З допомогою залежностей (6) і (22) встановлений зв'язок між тепловою занурення дегідратованих цеолітів в воду Q_3 (кДж/кг), складом і щільністю їх каркасу:

$$Q_3 = \frac{4513y d_K}{[(0,083M_{Me} + 2,5(x+2))[(2,5 - d_K)(x+2)]} \quad (23)$$

Можливості оцінки теплот занурення цеолітів в воду з допомогою рівняння (23) ілюструють дані табл.13.

Таблиця 13

Експериментальні і обчислені теплоти занурення цеолітів в воду

Цеоліт	d_K , г/см ³	x	y	Q_3 , кДж/кг		$Q_{\text{експ.}}$ $Q_{\text{обч.}}$
				експер.	обчисл.	
NaX	1,25	2,5	6,0	475	465	1,02
NaA	1,27	2,0	4,5	394	442	0,89
NaY	1,27	4,8	8,9	341	324	1,05
Na-шазабзит	1,45	4,9	6,5	349	326	1,07
Na-фер'єрит	1,76	12,3	7,1	148	140	1,06
Натроліт	1,76	3,0	2,0	300	299	1,00
Са-ерионіт	1,51	6,0	6,0	230	240	0,96
KL	1,61	6,0	4,8	123	106*	1,12
Na-морденіт	1,70	10,0	6,8	193	174	1,11
Н-морденіт	1,70	10,0	7,6	213	203	1,05

*З врахуванням частки доступних адсорбатам обмінних катіонів

Установлений тісний зв'язок між теплою занурення цеолітів в воду і хімічним складом їх каркасу (рівняння (23)) дозволив виявити одну з причин недостатньо чітко вираженої кореляції між адсорбційною ємністю клиноптилолітмісних порід щодо води і вмістом цеоліту в породі, визначеним з допомогою відомого методу вимірювання теплоти гідратації дегідратованих зразків порід – в цьому методі фактично нехтують значним впливом хімічного складу цеоліту на теплоту його занурення в воду. Запропоновано пояснення різної, залежно від радіуса, локалізації обмінних катіонів в гідратованих кристалах цеолітів – зростання теплоти гідратації цеоліту при збільшенні співвідношення $y = \text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (рівняння (23)) спричиняється до локалізації великих катіонів на периферії кластерів цеолітної води, оскільки в такий спосіб підвищується густина цеолітної води; отже і співвідношення $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Для випадку адсорбції води цеолітами виявлена залежність рангу розподілення адсорбованих молекул за диференціальною молярною роботою адсорбції n – однієї з констант рівняння ізотерми адсорбції ТОЗМ – від катіонної густини кристалів:

$$n = 0,106 N_K + 0,17 \quad (24)$$

Показано, що оцінені за рівнянням (24) ранги розподілення дозволяють задовільно описати ізотерми адсорбції води цеолітами ($P/P_s \approx 0,8$), що відрізняються за структурою і складом каркасу. Враховуючи, що більшість цеолітів (окрім надвисококремнеземних) при звичайних умовах і тиску водяної пари $P/P_s \approx 0,8$ практично повністю гідратовані, з допомогою рівняння ізотерми адсорбції ТОЗМ і одержаних в цій роботі рівнянь (6), (21) і (24) в принципі можлива оцінка вільної енергії гідратації цеолітів, виходячи з даних про їх хімічний склад і щільність каркасу (вільна енергія гідратації відома лише для деяких цеолітів, що утруднює термодинамічні розрахунки умов кристалізації і стабільності молекулярних сит).

З'ясована причина істотної відмінності форми ізотерми адсорбції води на мікропористих зразках активованого вугілля і гідрофобних модифікацій фозазиту – при низьких значеннях характеристичної енергії адсорбції води активоване вугілля, на відміну від висококремнеземних фозазитів, характеризується порівняно високими значеннями рангу розподілення n . Встановлено, що ефективність впливу катіонів на процес гідратації порожнин фозазиту знижується, коли кількість цеолітних катіонів стає меншою одного на 3–4 порожнини. Показано, що при зростанні співвідношення $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ густина адсорбованої цеолітами води істотно зменшується.

4.4. Прикладні аспекти дослідження адсорбційної здатності

Розглянуто можливості використання результатів дослідження зв'язку адсорбційних властивостей цеолітів з їх хімічним складом і щільністю каркасу для цілеспрямованого добору (синтезу) ефективних адсорбентів.

При адсорбційному розділенні бінарних сумішей коефіцієнт селективності при заданих величинах адсорбції компонентів суміші, як відомо, визначається температурою і різницею диференціальних теплот адсорбції компонентів. Припускаючи, що при переході від цеоліту до цеоліту ранг розподілення даного адсорбату n не змінюється надто сильно, згідно з відомим рівнянням для диференціальної тепло-ти адсорбції ТQSM і рівнянням (19) коефіцієнт розділення суміші має бути більшим у випадку цеоліту з більш високим значенням добу-тку $N_K N_O$. Якісно цей прогноз potwierджено, зокрема, результатами хроматографічного дослідження розділення суміші $O_2 + N_2$ на цеоліті $CaX (N_K N_O = 1590 \text{ (моль/л)}^2)$ і рекатіонованому природному морденіті ($N_K N_O = 2043 \text{ (моль/л)}^2$) – різниця об'ємів удержування O_2 і N_2 на цих цеолітах складає відповідно 15,4 і 27,4 мл.

При розв'язуванні технологічної проблеми глибокого осушування газу (точка роси $\leq 213 \text{ K}$) в статичних умовах з допомогою рівнянь (6, 21, 24) було з'ясовано, що в цих умовах високою гідратаційною здатністю мають відрізнятися, зокрема, натроліт і гідросодаліт, що було potwierджено експериментальними даними (табл. 14).

Таблиця 14

Адсорбція води (моль/кг) цеолітами і силікагелем (ШСМ) при низьких тисках водяної пари ($T=295 \text{ K}$)

Адсорбент	Точка роси водяної пари, K				
	210	215	220	230	240
NaA	2,0	3,0	6,9	9,0	10,3
KA	1,8	3,0	6,9	9,0	10,3
CaA	1,0	1,9	3,6	6,4	8,2
NaX	3,5	4,8	7,2	9,0	10,8
CoX	3,0	4,8	8,5	11,7	14,6
CaEH	2,4	4,7	7,5	9,0	9,8
Клиноптилоліт	0,9	2,2	3,3	4,2	4,5
Морденіт	0,9	2,2	3,3	4,5	4,9
Натроліт	5,6	5,6	5,8	6,0	6,0
Гідросодаліт	4,2	5,3	7,4	9,0	9,8
ШСМ	0,8	1,9	2,7	3,4	3,7

Виходячи з відомих умов здійснення процесів гідратації-дегідратації адсорбента в геліоадсорбційній системі охолодження, з допомогою рівняння ізотерми адсорбції ТОЗМ було встановлено, що максимальною ефективністю в цій системі мають відрізнятися адсорбенти, для яких характерні високі значення $U_{п(H_2O)}$, ранг розподілення n і характеристична енергія адсорбції води $E=7-8$ кДж/моль. Розрахунок E за рівнянням (21) показав, що для застосованих в системах охолодження цеолітів NaX і клиноптилоліту величини E значно вищі, ніж оптимальні, і з метою їх зниження необхідно збільшити співвідношення атомів Si/Al в каркасі цеолітів (рівняння (17)). Експериментально потверджено, що перехід від низькокремнеземних форм фозазиту і клиноптилоліту до більш висококремнеземних збільшує ефективність цих цеолітів як робочої речовини системи охолодження, але симбатна залежність між катіонною густиною (характеристичною енергією адсорбції води) і рангом розподілення n (рівняння (24)) обмежує можливість підвищення ефективності цеолітів в системі охолодження за рахунок оптимізації складу каркасу алімосилікатів. Цю перешкоду вдалось обійти в результаті переходу від алімосилікатних до алімофосфатних цеолітів – на основі алімофосфата $AlPO_4$ – і в розроблено ефективний спосіб одержання холоду адсорбційним методом.

✓ АДСОРБЦІЯ ВВІБРАНИХ РЕЧОВИН

Вибір адсорбента в промислових умовах часто визначається рівнем енергозатрат на процес його регенерації. В цьому зв'язку виникає необхідність дослідження залежності між структурно-хімічними характеристиками і десорбційними властивостями цеолітів, оскільки можливість регулювання десорбційних властивостей цеолітів дала б змогу розширити сферу їх практичного застосування і підвищити ефективність в процесах, які характеризуються порівняно м'якими умовами регенерації адсорбента.

5.1. Особливості термічної дегідратації цеолітів

Проведено аналіз термогравіметричних кривих дегідратації різних Na -цеолітів в умовах програмованого (10 К/хв) підвищення температури зразків, який виявив можливість апроксимації основної частини ТТ-кривої рівнянням:

$$\Delta m = \Delta m_0 \left[1 - e^{-\left(\frac{T}{C}\right)^P} \right] \quad (25)$$

де: Δm_0 – втрата маси зразком після підвищення його температури до 1273 К; Δm – відповідна втрата маси при проміжних значеннях те-

мператури; ΔT – зміна температури цеоліта підчас його програмованого нагрівання; C і P – константи рівняння, які відрізняються залежно від складу і структури каркасу цеолітів, причому значення C з ростом катіонної густини N_K загалом тек збільшуються ($\Gamma = 0,98$). Для ТГ-кривих цеолітів з $N_K \leq 22$ моль/л спостерігається також залежність ($\Gamma = 0,96$):

$$P = 3,2 - 6 \cdot 10^{-4} N_K N_O / n \quad (26)$$

Зважаючи на рівняння (25) і (26), а також (18) і (22), можна констатувати, що температура, при якій десорбується основна маса цеолітної води, визначається не тільки гідрофільністю, але й щільністю каркасу цеоліта. При $N_K > 22$ моль/л плавний хід кривих дегідратації цеолітів у випадку кристалів нижчих сингоній, як правило, порушується – криві стають ступінчастими.

Дериватографічне дослідження дегідратації цеолітів в ізотермічних умовах показало, що при 373 К ступінь дегідратації при різній тривалості цього процесу змінюється антибатно добутку концентрацій $N_K N_O$. При 423 К ступінь дегідратації, як правило, тим вищий, чим менша катіонна густина цеоліту N_K . З врахуванням симбатної залежності відповідно між $N_K N_O$ і енергією активації самодифузії цеолітної води E_a (кДж/моль):

$$E_a = 0,74 \sqrt{N_K N_O} \quad (27)$$

N_K і E (рівняння (21)) можна вважати, що при зростанні температури ступінь ізотермічної дегідратації все більшою мірою визначається енергією адсорбції води, а не швидкістю дифузії її молекул із внутрішньокристалічних каналів в газову фазу.

Установлено, що злами ТГ-кривих, представлених в координатах лінійної форми рівняння (25), відповідають зламим кривих, що відображають залежність теплоти адсорбції води від величини адсорбції – тобто аналіз ТГ-кривої з допомогою рівняння (25) дає змогу визначити зміст в цеоліті молекул води, що відрізняються енергією адсорбції.

Проведено аналіз залежності, яку описує рівняння (27). Встановлено, що модифікації цеолітів, для яких розраховані за рівняннями (27) енергії активації самодифузії цеолітної води менші, ніж для значайної води ($19,2$ кДж/моль), характеризуються зниженою густиною адсорбованої води. Кристалізація таких цеолітів з відповідних реакційних сумішей або не спостерігається (фолазит), або можлива тільки при наявності в суміші органічних темплатів (ZSM-5). Мабуть, висотності цеолітної води (щільність спаккування молекул, їх рухливість) в значній мірі визначають можливість кристалізації це-

олітів. На основі залежності між E_a і $N_K N_O$ запропоновано пояснення ефекту зміни знаку ентальпії деяких іонообмінних реакцій цеолітів при переході від низькокремнеземних до висококремнеземних модифікацій кристалів за рахунок зростання рухливості молекул цеолітної води (коефіцієнт самодифузії цеолітної води змінюється антибатно величині E_a) – припускається, що в цеолітах, як і в водних розчинах, з ростом рухливості молекул води екзотермічність гідратації катіонів збільшується, внаслідок чого в деяких висококремнеземних цеолітах різниця теплот сольватації катіонів стає більшою, ніж різниця теплот їх гідратації в водному розчині.

5.2. Регулювання десорбційних властивостей

З наведених в розділі 5.1 даних витікає, що ступінь дегідратації цеоліту при заданих умовах дегідратації можна збільшити, якщо є можливість знизити його катіонну густину (наприклад, за рахунок ізоморфного заміщення атомів Al каркасу на атоми Si або кислотної обробки). Показано, зокрема, що внаслідок кислотної обробки ступінь ізотермічної дегідратації природних клиноптиліту і морденіту при 420 – 450 K можна збільшити в 1,45 раз (слід відзначити, що такі ж значення температури характерні для процесу регенерації силікагелю в установках осушування газів, в яких останнім часом робляться спроби використати доступні природні цеоліти).

Можливість регулювання ступеню десорбції при даній температурі відмінних від води речовин за рахунок зміни хімічного складу кристалів досліджена на зразках фозазиту – після повного насичення зразків адсорбатом здійснювали їх вакуумування протягом 1 год при вибраній температурі. Як видно з поданих в табл. 15 результатів дослідження адсорбційної системи n-гексан – фозазит, збільшення співвідношення Si/Al, яке супроводжується зниженням енергії адсорбції, помітно стимулює десорбцію n-гексану при низьких температурах. Ступінь десорбції вибраних речовин змінюється також залежно від природи обмінних катіонів (табл. 16), але в цьому випадку спостерігається складна залежність ступеню десорбції від складу кристалів фозазиту, яка відображає в певній мірі відому картину зміни диференціальних теплот адсорбції газів (парів) залежно від природи обмінних катіонів цеоліту.

Проведено аналіз адсорбційно-десорбційного гістерезису, який спостерігається для деяких зразків висококремнеземного фозазиту, синтезованих в результаті термохімічної ($SiCl_4$) обробки натрієвої форми цеоліту NaY.

Таблиця 15

Адсорбційно-десорбційні властивості фозазиту

Параметр	Т, К	Склад каркасу, Si/Al					
		1,25	2,1	2,5	2,7	42	320
a_0 , моль/кг		2,2	1,7	2,1	2,0	2,2	2,1
B , мдт/моль	295	32,9	32,2	30,1	28,0	10,8	9,7
n		2	2	2	2	0,5	0,5
Ступінь десорбції,	293*	29	39	39	40	92	96
%	293	21	27	26	27	57	68
	353	73	86	81	84	94	96
	373	93	96	94	94	96	96

*Тривалість десорбції – 13 год

Таблиця 16

Ступінь десорбції ввібраних речовин з цеоліту Y

Іонообмінна форма	$(C_2H_5)_2O$			CH_3NO_2		
	353 К	433 К	513 К	379 К	431 К	513 К
H	49	91	91	82	89	93
Na	47	92	92	64	90	95
K	48	90	94	57	91	95
Cs	44	88	92	64	89	93
Mg	33	67	87	72	88	91
Ca	48	71	88	72	85	90
Sr	46	69	94	55	80	90
Ba	33	64	85	45	70	89

Показано, що утворені внаслідок часткового спікання кристалів пори є вузькогорлими мезопорами з неоднорідним розподіленням за радіусом, десорбція капілярноконденсованої рідини з яких визначається не радіусом пор, а дією сили розтягування рідини при порівняно низькому відносному тискові пари адсорбату.

VI. ДОСЛІДЖЕННЯ КИСЛОТНО-ОСНОВНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ

В заключній главі дисертації викладені результати дослідження залежності кислотності фозазитів від температури і хімічного складу кристалів, а також змінювання властивостей цеолітів як твердих основ при варіюванні природи обмінних катіонів і складу каркасу.

6.1. Залежність протонодонорної здатності фомазитів від температури

Методом люмінесцентної спектроскопії адсорбованого хіноліну показано, що на відміну від Na-форми цеоліту Y ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=4,7$) протонодонорна здатність Mg- і Ca-форм фомазиту при підвищенні їх температури від 293 К до 673 К збільшується – спостерігається батохромний зсув (20 нм) спектру флуоресценції іону хіноліну. Ефект батохромного зсуву зворотній, тобто не спостерігається після охолодження зразка. Методом програмованої термодесорбції аміаку встановлено, що при зростанні співвідношення атомів Si/Al термостійкість кислотних центрів водневих форм фомазиту зростає (табл. I7). Зниження частки зруйнованих при даній температурі кислотних центрів при рості співвідношення Si/Al в певній мірі може бути пов'язане з збільшенням відстаней між структурними гідроксильними групами цеолітів. В фомазиті з даним складом каркасу при підвищенні температури в першу чергу руйнуються кислотні центри, що міцніше утримують аміак (тобто більш сильні), що можна пояснити підвищеною рухливістю протонів, які входять до складу цих кислотних центрів.

Таблиця I7

Хемосорбція аміаку (моль/кг) зразками NH_4 -фомазиту залежно від складу каркасу і температури поперемінного нагрівання

Si/Al	Температура нагрівання, К					Розрахунковий вміст кислотних центрів в вихідних цеолітах моль/кг
	Вихідні	873	1073	1173	1273	
2,7	4,7	1,5	0,7	0,1	0,1	4,5
6,0	2,0	2,2	0,5	0,5	0,1	2,4
7,4	2,7	0,9	0,6	0,5	0,1	2,0
7,8	1,8	0,9	0,9	0,4	0,1	1,9
11,9	1,2	0,9	0,6	0,4	0,2	1,3
27,3	0,7	0,5	0,5		0,2	0,6
41,8	0,6	0,5	0,4	0,3	0,2	0,4

Загалом зв'язок між термостійкістю структури цеоліту і його кислотних центрів відсутній – попереднє нагрівання на повітрі при 1173 К практично не веде до зруйнування кристалічної структури фомазиту з співвідношеннями атомів Si/Al ≥ 6 , але при цьому концентрація кислотних центрів в цеолітах з співвідношеннями атомів Si/Al = 6 – 8 зменшується більш істотно, ніж в цеоліті більш високоекремнеземному (Si/Al = 41,8) (табл. I7).

5.2. Особливі центри

Методом лімінесцентної спектроскопії доведено наявність в катіонзаміщених формах цеоліту Y (катіони лужних і лужно-земельних металів) основних центрів адсорбції, здатних іонізувати таку порівняно слабку кислоту, як Δ -нафтол ($pK_a = 9,2$). Вивчена можливість використання диоксиду вуглецю як кислоти Льюїса для дослідження основності цеолітів адсорбційним методом. Установлено, що характеристична енергія адсорбції CO_2 цеолітом Y і кліноптилолітом при варіюванні природи рівновалентних обмінних катіонів змінюється антибатно їх електронегативності (табл. 18). Відмічена антибатна залежність пояснена впливом обмінних катіонів цеолітів на електронодонорну здатність атомів кисню каркасу цеолітів, що узгоджується з опублікованими згодом результатами дослідження впливу обмінних катіонів на величину від'ємного заряду іонів кисню каркаса цеолітів методом РФЕС (Окімото).

Таблиця 18

Характеристична енергія адсорбції CO_2 катіонзаміщеними формами цеоліту Y і кліноптилоліту (Кл)

Іонообмінна форма	Електронегативність катіону	Е, кДж/моль		Іонообмінна форма	Електронегативність катіону	Е, кДж/моль	
		Y	Кл			Y	Кл
H	2,2	9,2	17,6	Си	1,90	10,9	
Ag	1,93	10,5	23,8	Mn	1,55	12,6	
Li	0,98	11,7	25,1	Mg	1,31	13,0	24,7
Na	0,93	12,6	26,5	Ca	1,00	17,6	27,2
K	0,82	13,0	27,6	Sr	0,95	18,8	31,4
Cs	0,79	16,7		Ba	0,89	19,2	34,3

Аналіз експериментальних даних привів до висновку, що визначення характеристичної енергії взаємодії CO_2 з цеолітом даного структурного типу можна використати для якісної характеристики зміни сили основних центрів цеоліту при варіюванні природи рівновалентних катіонів, але такий метод не придатний для порівняння основності цеолітів різних структурних типів через сильну залежність енергії адсорбції CO_2 від величини N_O (розділ 4.2).

З використанням запропонованої в роботі концепції про посилення основності цеолітів при зниженні електронегативності обмінних катіонів і розібраних в розділі 5.1 особливостей дегідратації цеолітів вивчена можливість розробки методу адсорбційного очищення повітря від диоксиду вуглецю в умовах, що характеризуються обмеженими енергозатратами на регенерацію адсорбента. Установлено, що й при низьких температурах дегідратації гранул цеолі-

тів (353 К, вакуум) цезієві і барієві форми фозазиту (цеоліти X і Y) відрізняються підвищеною (порівняно з натрієвими формами) адсорбційною здатністю стосовно диоксиду вуглецю при низьких тисках газу. Розроблено спосіб очищення повітря від CO_2 з застосуванням цезієвої форми цеолітів типу фозазит.

На прикладі декількох цеолітів (клинотилоліт, морденіт, різні за складом каркасу зразки фозазиту) досліджено взаємодію основних центрів кристалів – алюмокисневих тетраедрів каркасу з хлористоводневою кислотою в рідкій фазі. Різниця залежно від хімічного складу кристалів цеолітів кислотостійкості алюмокисневих тетраедрів виявляється, зокрема, як симбатна залежність ступеню деалюмінівання клинотилоліту і морденіту від концентрації розчину кислоти і зниження ступеню деалюмінівання фозазиту в кислотному розчині при зростанні співвідношення $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Значний вплив на кислотостійкість алюмокисневих тетраедрів справляє також структура цеолітів – при близьких складах каркасу ступінь деалюмінівання фозазиту в слабкоконцентрованому розчині кислоти значно вищий ніж, наприклад, морденіта. В рамках запропонованого Баррером і Маккі механізму кислотного деалюмінівання цеолітів з використанням уявлень про мембранну рівновагу і ефект діелектричного виключення катіонів розібрані можливі причини спостережуваних відмін кислотостійкості алюмокисневих тетраедрів цеолітів. Обґрунтовано припущення, що при кислотній обробці цеолітів з різною щільністю каркасу і близькими значеннями співвідношення $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ концентрація кислоти в порожнинах цих цеолітів різна (при однаковій концентрації кислоти в зовнішньому розчині кислоти).

Вплив хімічного складу каркасу цеоліта на кислотостійкість його алюмокисневих тетраедрів можна пояснити, з врахуванням механізму кислотного деалюмінівання, тим, що з ростом співвідношення $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ в цеоліті появляються більш сильні кислотні центри, зникаєтьс основність каркасних іонів кисню – все це утрудняє протікання лімітуючої (за Баррером, Маккі) стадії процесу деалюмінівання – розпад катіонів гідроксонію, що компенсують від'ємний заряд каркасу цеоліту.

Залежність кислотостійкості алюмокисневих тетраедрів цеоліту від природи обмінних катіонів може бути пов'язана з різною здатністю катіонів до десорбції з кристалів в процесі їх кислотної обробки, а також впливом обмінних катіонів на протонакцепторну здатність атомів кисню каркасу цеоліта.

ВИСНОВКИ

1. Установлено і кількісно охарактеризовано взаємозв'язок між параметрами пористої структури (частка вільного об'єму, об'єм і ефективний діаметр пор, щільність каркасу в гідратованому і безводному станах) і хімічним складом гідратованих форм цеолітів, які синтезовані в результаті кристалізації сумішей неорганічних основ з гідратованими алумосилікатними гелями.

2. На основі досліджень різних за структурою і хімічним складом алумосилікатних цеолітів встановлено, що їх термостійкість загалом зникає із зростанням катіонної густини кристалів, яка змінюється антибато мольному співвідношенню H_2O/Al_2O_3 , і поляризаційного потенціалу рівновалентних обмінних катіонів. Вплив обмінних катіонів на термостійкість цеолітів пов'язаний з міккатіонним відтовхуванням і деформацією алюмо(кремне)кисневих тетраедрів і каркасу дегідратованих цеолітів, які підсилюються відповідно із ростом катіонної густини і поляризаційного потенціалу катіонів.

3. Показано, що визначальний вплив міккатіонного відтовхування і поляризаційного потенціалу обмінних катіонів цеолітів вкладається також в: високій, незалежно від симетрії, структури і складу каркасу, термостійкості непористих низькокремнеземних алумосилікатів, фельдшпатоїдів, кристалічних мікропористих алумофосфатів і алумосилікатних цеолітів з мольним співвідношенням $H_2O/Al_2O_3 \geq 6$, відсутності в цілому для цеолітів з різною структурою каркасу залежності термостійкості від співвідношення SiO_2/Al_2O_3 , монотонному або екстремальному змінюванні термостійкості цеоліту даного структурного типу залежно від ступеню відповідно ізовалентного або гетеровалентного обміну катіонів натрію цеоліта на катіони іншої природи, порівняно низькій термостійкості барієрих форм деяких цеолітів, стабілізуваному ефекті води при нагріванні цеолітів з низькою термостійкістю, зниженій термостійкості цеолітів, що містять катіони перехідних металів.

4. Установлено, що утворення структурних дефектів в цеолітах в процесі їх деалюмінівання або термообробки NH_4 -місних форм знижує термостійкість кристалів тільки при високій концентрації дефектів або низькій густині зв'язків між шарами тетраедрів цеолітів. В інших випадках деалюмінівання і дегідроксилювання цеолітів супроводжується зростанням їх термостійкості внаслідок зняття катіонної густини кристалів і, відповідно, енергії міккатіонного відтовхування. На прикладі кліновитоліту показано, що термостійкість кристалів збільшується із зростанням їх розміру.

5. Показано, що ентальпія іонообмінних реакцій цеоліта даного структурного типу за участю одно- і двозарядних катіонів (включаючи катіони срібла і талію) за знаком збігається з відповідною різницею ентальпій гідратації катіонів, що обмінюються, а ΔH чисельне значення змінюється лінійно величині вказаної різниці. Тепловий ефект іонообмінної реакції не залежить від здатності катіонів до поляризації і загалом не визначає ні знак, ні величину вільної енергії іонообмінної реакції. Показано, що ентропія іонообмінних реакцій за знаком, як правило, збігається з різницею ентропій гідратації відповідних катіонів, але різниці ентропій гідратації і сольватації (в порожнинах цеолітів) катіонів, що обмінюються, можуть відрізнятися за знаком. Різниця вільних енергій сольватації катіонів в порожнинах цеолітів менша, ніж різниця вільних енергій гідратації катіонів, що обмінюються.

6. Виявлені закономірності змінювання селективності іонообмінної сорбції кальцію і трансформації рядів селективності обміну катіонів лужних металів цеолітами залежно від їх хімічного складу і теоретичної обмінної ємності. Виявлена екстремальна залежність вільної енергії іонообмінних реакцій ($\text{Na} \rightarrow \text{K}$, $\text{Na} \rightarrow \text{Cs}$) цеолітів від вмісту цеолітної води і алію(кремне)кисневих тетраедрів в кристалах, природа якої з'ясована на основі аналізу вкладів вільних енергій сольватації катіонів і ефекту перерозподілу води між рідкою і твердою фазами в процесі обміну катіонів у вільну енергію іонообмінної реакції.

7. Показано, що визначальний вплив хімічного складу цеолітів на їх іонообмінну селективність виявляється також в: зникненні селективності поглинання великих катіонів лужних металів висококремнеземними цеолітами після їх деалюмінівання, екстремальній залежності вільної енергії реакції обміну $\text{Na} \rightarrow \text{Cs}$ і коефіцієнтів розділення $\frac{K}{\text{Na}}$ і $\frac{\text{Ca}}{\text{Na}}$ в фоказитах залежно від складу каркасу (Si/Al), селективності щодо калію польових шпатів (мікроклін, санідин), високої селективності щодо кальцію і стронцію відповідно ецмондіна і низькокремнеземного шабазита. В рамках розвинутих уявлень про зв'язок між іонообмінною селективністю і хімічним складом цеолітів запропоновано пояснення ефекту концентрування рідкісних лужних металів деякими природними аліюсилікатами, а також причини порушення теоретичних рядів селективності іонного обміну за Ейзенманом при поглинанні цеолітами катіонів срібла. Сформульовані критерії добору цеолітів, що ефективно поглинають із розчинів катіони кальцію і стронцію.

8. На основі аналізу зв'язку енергетичних характеристик ад-

сорбції Na-цеолітами молекул різної природи з хімічним складом і щільністю каркасу молекулярних сит встановлено, що вклад цеоліта в енергію адсорбційної взаємодії загалом визначається добутком катіонної густини кристалів і вмісту атомів кисню каркасу (віднесеного до одиниці сорбційного об'єму), які можна розраховувати за даними про склад і об'єм елементарної комірки кристалів. Вклад адсорбтивів з кінетичним діаметром молекул більше 0,27 нм може бути визначений з допомогою коефіцієнтів подібності, обчислених за даними про дипольний момент, хімічну будову і склад молекул адсорбтивів. Показано, що характеристична енергія, чиста диференціальна ($\theta=0,368$) і інтегральна теплоти адсорбції на цеолітах азоту, кисню, неполярних молекул без π -зв'язків, бензола, алкенів, алкінів і полярних молекул (дипольний момент $\leq 2,2D$) пов'язані лінійною залежністю з добутком коефіцієнтів подібності і вмісту обмінних катіонів і іонів кисню в одиниці сорбційного об'єму молекулярних сит. Енергетичні характеристики гідратації цеолітів внаслідок низької здатності молекул води до поляризації визначаються тільки катіонною густиною цеолітів.

9. Розроблено метод розрахунку граничної адсорбційної ємності цеолітів щодо адсорбатів різної природи за даними про хімічний склад гідратованих цеолітів, кінетичний діаметр молекул адсорбтивів і густину адсорбатів, що в сукупності з вивченими в роботі закономірностями змінювання енергії адсорбційної взаємодії в Na-цеолітах залежно від їх хімічного складу і щільності каркасу дозволило розробити наближений метод розрахунку ізотерм адсорбції різних речовин цеолітами за даними про їх хімічний склад і фізико-хімічні властивості адсорбтивів.

10. Встановлено закономірності змінювання температурного інтервалу дегідратації Na-цеолітів в режимі програмованого нагрівання, а також енергії активації самодифузії цеолітної води в залежності від щільності і хімічного складу каркасу кристалів. Показано, що зв'язок між відміченими характеристиками цеолітів можна використати з метою оптимізації умов дегідратації цеолітів за рахунок їх хімічного модифікування і оцінки граничних величин співвідношення атомів Si/Al в каркасах цеолітів з мінімальним складом, яких можна досягти при кристалізації алімосилікатних гелів без застосування органічних темплатів. З'ясована причина стрибкоподібної десорбції парів різних рідин при низьких відносних тисках із силіконовими модифікаціями фазазиту з біпористою структурою – форму десорбційної гілки ізотерми визначає не розмір мезопор, а випаровування капілярноконденсованої рідини під дією сили розтягання

рідини.

11. За допомогою спектрів фотолімінесценції адсорбованих хіноліну і 4-нафтолу встановлено зростання протонодонорної здатності кальцієвої і магнієвої форм фозазиту при підвищенні температури і утворення нафтолат-іонів в катіонзаміщених формах даного цеоліту, яке свідчить про наявність в них досить сильних основних центрів адсорбції. Виявлена антибатна залежність характеристичної енергії адсорбції кислоти Льюїса – діоксиду вуглецю на цеолітах У і кліноптилоліт від електронегативності рівновалентних обмінних катіонів, яка пояснена впливом обмінних катіонів на основність цеолітів за рахунок зміщення електронної густини з іонів кисню каркасу цеолітів до обмінних катіонів, що підсилюється при зростанні електронегативності останніх. Показана можливість застосування концепції про вплив обмінних катіонів на основність цеолітів для інтерпретації результатів дослідження їх кислотостійкості і теплот адсорбції порівняно великих неполярних молекул.

12.3 використанням встановлених кореляцій між хімічним складом і фізико-хімічними властивостями цеолітів розроблені способи одержання на основі природних цеолітів типу морденіт і кліноптилоліт адсорбентів для комплексного очищення повітря перед його криогенним розділенням, глибокого осушування газу в статичних умовах, на основі синтетичного фозазиту – адсорбента для очищення повітря від діоксиду вуглецю в умовах, що характеризуються обмеженими енергозатратами на регенерацію адсорбента, а також адсорбційний спосіб одержання холоду з застосуванням алімофосфатного цеоліту і низькопотенціального тепла, зокрема, сонячної енергії.

Основні результати дисертації викладені в наступних працях:

1. Пороодообразующий кліноптилоліт неогенових туфів Закарпаття А.А.Вальтер, А.В.Маслякевич, Е.А.Гамарник, Ф.М.Бобонич, Д.П.Деменко, А.И.Писанский//Геол. журн. –1975, 35, №5. –с.58–67.
2. Бобонич Ф.М., Пионтковская М.А., Неймарк И.Е. Исследование кислотных свойств фозазитов при высоких температурах//Кинетика и катализ. –1976, 17, №2. –с.529–531.
3. Бобонич Ф.М., Малько Н.Я. Адсорбция углекислого газа на цеолитах, дегидратированных при пониженной температуре//Журн. прикл. химии. –1977, 50, №10. –с.2224–2228.
4. Изучение пеллоноземельных цеолитов типа У методом ИК-спектроскопии/Л.В.Лезин, Л.А.Игнатьева, Л.В.Бѣтисенко, Г.Д.Чукин, М.А.Пионтковская, Ф.М.Бобонич//Теор. и эксперим. химия. –1977, 14, №5. –с. 709–713.

5. Вальтер А.А., Писанский А.И., Бобонич Ф.М. Рентгенографическое исследование клиноптилолита при нагревании. - В кн.: VII Всесоюзное совещание по рентгенографии минерального сырья. Ч.2. Тез. докл., Львов, 1977. - с. 57-58.
6. Бобонич Ф.М., Малько Н.Я. Влияние природы обменного катиона на адсорбцию углекислого газа цеолитом У// Адсорбция и адсорбенты. - 1977, №. - с. 50-52.
7. Бобонич Ф.М., Малько Н.Я., Соломаха В.Н. Влияние условий синтеза на свойства водородных форм синтетического фожазита типа У // Укр. хим. журн. - 1977, 43, №10. - с. 1075-1080.
8. Бобонич Ф.М. Фотолуминесценция Δ -нафта, адсорбированного на фожазитах // Журн. прикл. спектроскопии. - 1978, 28, №1. - с. 145-147.
9. Бобонич Ф.М., Ильин В.Г., Носик М.Д. Адсорбция двуокиси серы, аммиака и окиси углерода на клиноптилолитах. - В кн.: Применение адсорбционных процессов для защиты окружающей среды от загрязнения. Тез. докл., Минск: БННТИТЭМ Госплана БССР. - 1978. - с. 57-68.
10. Бобонич Ф.М. Термическая устойчивость и адсорбционная активность в отношении углекислого газа монообменных форм природного клиноптилолита // Адсорбция и адсорбенты. - 1978, №. - с. 32-35.
11. А.С. №15123 (СССР). Способ очистки газа от двуокиси углерода / Астахов В.А., Зарафонов В.В., Бобонич Ф.М., Челюков А.А., Ильин В.Г., Волосатов В.В. / 04.05.78. Бюл. № от 18.02.80.
12. Исследование влияния декатионирования и деалюминирования природных клиноптилолитов на их адсорбционные свойства / Ф.М. Бобонич, Н.Я. Малько, В.Г. Махлинец, В.И. Зуев, В.Г. Ильин, И.Б. Силинкова. - В кн.: Природные цеолиты. Тр. Сов. - Болг. симп., Тбилиси: Мецниереба. - 1979. - с. 154-158.
13. Бобонич Ф.М. Влияние природы и распределения обменных катионов на характеристическую энергию адсорбции углекислого газа фожазитами типа У // Укр. хим. журн. - 1979, 45, №2. - с. 135-139.
14. Вальтер А.А., Бобонич Ф.М. Породообразующий клиноптилолит в осадках метеоритного кратера // Докл. АН СССР. - 1979, 248, №. - с. 710-714.
15. Исследование адсорбционно-десорбционного процесса поглощения углекислого газа различными монообменными формами цеолитов / Ф.М. Бобонич, В.В. Волосатов, В.Н. Зарафонов, В.Г. Ильин, В.А. Астахов, В.Д. Лукин // Журн. прикл. химии. - 1979, 52, №. - с. 1860-1864.
16. Бобонич Ф.М., Ильин В.Г. Химический состав и пористость цеолитов // Адсорбция и адсорбенты. - 1979, №. - с. 61-63.
17. Бобонич Ф.М. Химический состав и адсорбционная активность цеолитов // Адсорбция и адсорбенты. - 1980, №. - с. 72-75.

18. Бобонич Ф.М. Приближенный расчет адсорбционных равновесий на цеолитах // Адсорбция и адсорбенты. - 1980, №8. - с. 69-72.
19. Физико-химические свойства закарпатского морденита / Ф.М. Бобонич А.А. Вальтер, Я.В. Маслякевич, Д.П. Деменко, В.Г. Ильин / Минерал. журн. - 1980, -, №2. - с. 90-95.
20. Исследование термической устойчивости природного клиноптилолита / А.А. Вальтер, Ф.М. Бобонич, В.Г. Махлинец, В.Г. Ильин, А.И. Писанский. - В кн.: X Всесоюзное совещание по экспериментальной и технической минералогии и петрографии. - Киев: Наукова думка, 1981. - с. 135-144.
21. Бобонич Ф.М., Носик М.Д., Турутина Н.В. Адсорбция аммиака на модифицированных формах клиноптилолита и цеолита У // Адсорбция и адсорбенты. - 1982, №10. - с. 73-76.
22. А.С. №1211216 (СССР). Способ получения цеолитного сорбента для очистки воздуха от углекислого газа / Бобонич Ф.М., Ильин В.Г., Турутина Н.В., Маслякевич Я.В., Максимова Л.В., Петухов С.С., Блазгин Ю.П. / Зв. П. 82. Бюл. № от 15.02.86.
23. Исследование модифицированных форм природного морденита / Ф.М. Бобонич, Н.В. Турутина, Л.В. Максимова, В.Г. Ильин, С.С. Петухов // Адсорбция и адсорбенты. - 1983, №11. - с. 73-76.
24. Использование Закарпатского клиноптилолита для улучшения условий питания озимой пшеницы и повышения ее продуктивности / Д.П. Виткаленко, И.Н. Гудков, В.Г. Ильин, Н.В. Турутина, Ф.М. Бобонич - В кн.: Труды конф. и симпоз. по примен. прир. цеолитов в животноводстве и растениеводстве. Тбилиси: Мецниереба, 1984. - с. 215-218.
25. Бобонич Ф.М. Исследование адсорбционной способности клиноптилолита. - В кн.: Синтез и физ.-хим. свойства неорганических и углеродных сорбентов. - Киев: Наукова думка, 1986. - с. 33-33.
26. Очистка воздуха от углекислого газа клиноптилолитом / Ф.М. Бобонич, Л.В. Максимова, В.Г. Ильин, С.С. Петухов. - В кн.: Синтез и физ.-хим. свойства неорганических и углеродных сорбентов. - Киев: Наукова думка, 1986. - с. 72-77.
27. Природа пористых структур железо-марганцевых конкреций / Ф.М. Бобонич, В.И. Лазуренко, Г.Н. Орловский, В.Н. Соломаха // Докл. АН УССР. Сер. Б. - 1987, №4. - с. 6-9.
28. Отчаренко Ф.Д., Бобонич Ф.М., Волков А.А. Кислотная активация морденитсодержащего туфа // Укр. хим. журн. - 1987, 53, №12. - с. 1267-1271.
29. Бобонич Ф.М. Применение термогравиметрии для исследования энергетической неоднородности цеолитов. - В кн.: Адсорбция и адсорбенты. Тр. 6 Всес. конф. теор. и прир. адсорбции. - М.: Наука. - с.

30. Бобонич Ф.М., Соломаха В.Н., Волошина В.Г. Использование природных цеолитов в качестве гидрофильных сорбентов. - В кн.: Месторождения природных адсорбентов и перспективы их использования в народном хозяйстве УССР. Тез. докл. Киев: Мингеологии. - 1987. - с. 74-75.
31. Бобонич Ф.М. О влиянии обменных катионов на адсорбцию воды цеолитами. - В кн.: Тр. 5. Всес. конф. теор. вопр. адсорбции. - М.: Наука, 1987. - с. 221-222.
32. Ионообменная сорбция кальция цеолитами / Ф.М. Бобонич, В.Г. Волошина, Н.В. Турутина, А.Г. Сидякин // Укр. хим. журн. - 1988, 54, №1. - с. 22-25.
33. Бобонич Ф.М., Вальтер А.А. Сорбционные свойства импактных стекол. - В кн.: Онтогенез минералов и технологическая минералогия. - Киев: Наукова думка, 1988. - с. 198-206.
34. О природе гизингерита Терновской астроблемы / Криворожский бассейн / А.А. Вальтер, Ф.М. Бобонич, Э.В. Полякин, А.М. Калинин, В.М. Хоменко, В.В. Бурмистрова, Л.С. Гониодская, В.Н. Соломаха // Минерал. журн. - 1988, 10, №5. - с. 50-63.
35. Бобонич Ф.М., Соломаха В.Н. Катионная плотность и гидрофильность цеолитов // Укр. хим. журн. - 1989, 55, №1. - с. 31-34.
36. Адсорбционные свойства фюзита с различным составом каркаса / Ф.М. Бобонич, В.Н. Соломаха, Ю.Г. Волошина, Г.М. Тельбиз // Укр. хим. журн. - 1989, 55, №8. - с. 803-808.
37. Бобонич Ф.М., Волошина Ю.Г., Соломаха В.Н. Особенности термической дегидратации цеолитов // Укр. хим. журн. - 1990, 56, №4. - с. 370-373.
38. Бобонич Ф.М. Химический состав и ионообменные свойства цеолитов // Теор. и эксперим. химия. - 1990, 26, №3. - с. 373-382.
39. Бобонич Ф.М., Волошина Ю.Г., Тельбиз Г.М. Гидратация фюзита с пониженным содержанием гидрофильных центров // Укр. хим. журн. - 1990, 56, №7. - с. 726-729.
40. Бобонич Ф.М. Связь теплот регидратации цеолитов с плотностью и составом их каркаса // Укр. хим. журн. - 1990, 56, №6. - с. 662-664.
41. Бобонич Ф.М. Определяющее влияние химического состава цеолитов на их ионообменные свойства // Докл. АН УССР. Сер. Б. - 1990, №6. - с. 43-45.
42. Бобонич Ф.М. Взаимосвязь энтропий ионообменных реакций цеолитов // Укр. хим. журн. - 1990, 56, №8. - с. 890-891.
43. Бобонич Ф.М., Соломаха В.Н., Ваган Б.А. Взаимосвязь термоустойчивости и катионной плотности цеолитов // Докл. АН УССР. Сер. Б.

-1990.-№7.-с.42-45.

44. Бобонич Ф.М., Соломаха В.Н., Вальтер А.А. Взаимосвязь термоустойчивости и катионного состава цеолитов// Докл. АН УССР. Сер. Б. -1990.-№10.-с.45-49.
45. Бобонич Ф.М., Волошина В.Г., Соломаха В.Н. Структура пор силицированных модификаций фожазита// Укр. хим. журн.-1991, 57, №2.-с. 141-145.
46. Способ получения цеолита из клиноптилолит- и морденитсодержащих пород/Ильин В.Г., Волошинец В.Г., Турутина Н.В., Орловская И.С., Бобонич Ф.М./Заявка №928082 от 16.04.91. Положительное решение от 26.12.91.
47. Бобонич Ф.М., Волошина В.Г., Соломаха В.Н. Влияние состава каркаса фожазита на его ионообменные свойства// Укр. хим. журн.-1991, 57, №3.-с.271-274.
48. Бобонич Ф.М. Электростатическая модель и селективность обмена катионов в цеолитах// Теор. и эксперим. химия.-1991, 27, №5.-с.619-626.
49. Адсорбционный способ получения холода с помощью гелиоадсорбционной системы охлаждения/Бобонич Ф.М., Соломаха В.Н., Волошина В.Г., Феоктистова Н.Н., Васильева Е.А., Смирнова Е.И./Заявка №6020741 от 03.01.92.
50. Бобонич Ф.М. Связь теплот адсорбции газов и паров Na-цеолитами с плотностью и составом их каркаса// Докл. АН Украины.-1992.-№2.-с.126-130.

Бобонич

Бобонич Федір Михайлович

Закономірності впливу хімічного складу на термостійкість,
іонообмінні і адсорбційні властивості цеолітів

Підписано до друку 01.XII.92 р. Формат паперу 60x84/16. Папір
писмовий 80 гр/м². Обсягний друк. Умови.-друк.аркушів 2,79.
Навч.-вид.арк. 2,52. Тираж 100. Зак. 215. Безплатно

Інститут фізики АН України, ВПІ

252028, Київ-23, МСП, проспект Науки, 46

469331

AB 26.567

BEZILUATHO