

ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ "ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА"

На правах рукопису

Р О Г О В И К

Володимир Йосипович

ВЗАЄМОДІЯ ГАЗІВ-ЗАБРУДНИКІВ ПОВІТРЯ  
З КАТІОНАМИ ЛУЖНОЗЕМЕЛЬНИХ МЕТАЛІВ І МІДІ  
У ЗЬОЛОЖЕНИХ ЦЕОЛІТАХ ТИПУ Y

(Спеціальність 02.00.04 -фізична хімія)

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

дисертації на здобуття наукового ступеня

кандидата хімічних наук

Львів - 1994



Наукові керівники: доктор хімічних наук  
Банах О.С.  
доктор хімічних наук,  
професор Берьозкін В.Г. (Москва)

Офіційні опоненти: доктор хімічних наук,  
професор Солтис М.М.  
доктор хімічних наук  
Бобонич Ф.М. (Київ)

Провідна організація: Відділення фізико-хімії і технології  
горючих копалин інституту фізичної  
хімії ім. Л.В. Писаржевського НАН України  
(Львів)

Захист відбудеться: 3 жовтня 1994 р. о 15 год. на  
засіданні спеціалізованої ради Д 068.36.05 при державному  
університеті "Львівська політехніка" за адресою: 290646 Львів,  
вул. С.Бандери, 12, учбовий корпус 8, аудиторія 339.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці інституту.

Автореферат розісланий 15 липня 1994 р.

Учений секретар  
спеціалізованої ради, доктор  
хімічних наук, професор

В.О. Федорова

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність. Розвиток народного господарства України вимагає вдосконалення існуючого комплексу природоохоронних заходів і пошуку нових методів контролю за станом навколишнього середовища та атмосферного повітря, зокрема. Складною залишається проблема визначення мікроконцентрацій різних забрудників у відкритих і закритих об'ємах. Успішний її розвиток можливий при поєднанні газової хроматографії як одного з сучасних методів аналізу з адсорбційними особливостями цеолітів - кристалічних алюмосилікатів. Завдяки яскраво вираженим ізообмінним властивостям цеоліти є вдалим об'єктом для катіонного модифікування, вивчення особливостей адсорбції та міжмолекулярних взаємодій. Вони здатні до селективного поглинання й ефективного розділення компонентів різноманітних газових сумішей. Проте у повітрі поряд з такими отруйними забрудниками як оксиди сірки, азоту й вуглецю та вуглеводневими газами завжди є пара води, яка суттєво впливає на адсорбційно-роздільні властивості цеолітів. Тому актуальним є вивчення впливу різної кількості води й обмінних катіонів у цеолітах на термодинамічні та хроматографічні характеристики затримання і розділення газів, які перебувають у навколишньому повітрі.

Дисертаційна робота є частиною координаційного плану наукових досліджень у закладах Міністерства охорони здоров'я України та інших відомств, де вивчається і використовується цеоліти.

Мета роботи: дослідження впливу різного парціального тиску водяної пари на термодинамічні та хроматографічні характеристики адсорбції й розділення газів на цеолітах типу Y, модифікованих катіонами лужноземельних металів і міді. Визначення оптимальних умов і зразків цеолітів для вилучення, адсорбційного концентрування, термодесорбції та хроматографічного аналізу деяких забруднень навколишнього повітря.

Основні завдання. Для досягнення вказаної мети потрібно:

- виготовити модифікації цеоліту типу Y, що містять низькі, середні й високі кількості іонів  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$  і  $Cu^{2+}$ ;
- розробити методику одержання й контролю заданого парціального тиску пари води у межах відносної вологості від 0 до 100%;
- газохроматографічним методом вивчити вплив температура, дискретного парціального тиску водяної пари, природи катіонів і ступеня їх заміщення у цеолітах на термодинамічні та хроматографічні параметри затримання компонентів різної природи;

- розробити оптимальні модифікації цеолітів і знайти умови для вилучення, адсорбційного концентрування, десорбції та хроматографічного аналізу деяких забрудників повітря.

Методи дослідження. Основним методом вибрана газова хроматографія з використанням хроматографів типу "Цвет" (моделі 4-67 і І62) з детекторами за теплопровідність та іонізації полу'я. Застосовувались також рентгенофазний аналіз, полуменева фотометрія та інші фізико-хімічні та хімічні методи.

Об'єкти дослідження. У ролі основних об'єктів вибрано вихідний синтетичний цеоліт NaY та його модифікації, що містили різні кількості катіонів магнію, кальцію, стронцію, барію і міді, а також змінні кількості води. Використовувались модельні газові суміші, які містили вуглеводневі та неорганічні гази, а також забруднене повітря.

Наукова новизна. Здійснено систематичне газохроматографічне дослідження поглинальнх характеристик зволоження цеолітів типу Y, які модифіковані катіонами лужноземельних металів і міді. Виявлено та обгрунтовано явище інерсії - зміни послідовності виходу деяких компонентів із колонки під впливом різної температури або ступеня іонообміну в цеолітах MgNaY та наявності адсорбованої води. У діапазоні відносної вологості від 0 до 100 % (при 293K) у системі адсорбент - газ-носія встановлено вплив парціального тиску водяної пари на зміну термодинамічних функцій адсорбованих газів, ступінь хроматографічного розділення і ефективність роботи колонок. На магнієвих і мідних зразках цеолітів виявлено ЕНЕ (ефект низьких замінь), який полягає у різкому зростанні параметрів хроматографічного затримування газів при невеликих ступенях обміну катіонів натрію на двозарядні іони магнію і міді. Виявлено оптимальні ступені обміну катіонів  $Na^+$  на  $Cu^{2+}$  та інші катіони у модифікаціях цеоліту NaY, які рекомендовані в ролі селективних адсорбційних фільтрів для вилучення мікродошок речовин-забрудників при температурі навколишнього середовища без використання охолодження адсорбента.

Практична цінність роботи: показано можливість цілеспрямованого регулювання адсорбційно-роздільних цеолітів типу Y за допомогою води і змінних ступенів обміну натрію на двозарядні катіони магнію, кальцію, стронцію, барію і міді. У спеціальних лабораторіях таких міст як Львів, Дніпропетровськ, Санкт-Петербург, Самара, Кірсвськ впроваджено розроблену методику концентрування

оксиду вуглецю CO при кімнатній температурі з наступним його газохроматографічним визначенням (див. Додаток). Апробовано і впроваджено спосіб зволоження цеолітних адсорбентів шляхом барботування газу-носія через воду і насичені розчини деяких солей.

Отримані результати роботи можуть знайти подальше використання в адсорбційній техніці при розв'язанні завдань очистки і розділення сумішей, а також розробці адсорбційних фільтрів.

Апробація роботи. Основні результати і фрагменти дисертації доповідались на 45 наукових конференціях, нарадах, семінарах і симпозиумах у тому числі 5 міжнародних і 11 всесоюзних. Назвемо їх. Це 5, 6 і 7 Закавказькі конференції з адсорбції та хроматографії (Баку-1982, Єреван-1984, Тбілісі-1986); I республіканська "Людина і навколишнє середовище" (Тбілісі-1983); молодих учених (Львів-1983 і 1984); республіканська "Гігієна навколишнього середовища" (Суми-1988); обласна міжвузівська (Самара-1984); 5-а всесоюзна з замітливої хімії органічних сполук (Москва-1984); річна сесія ради з хроматографії АН СРСР (Суздаль-1985); 5-ий Дунайський міжнародний симпозиум з хроматографії (Ялта-1985); II всесоюзна нарада "Перспективи розширення виробництва попутної сірки" (Львів-1986); I всесоюзна конференція "Проблеми соціальної екології" (Львів-1986); всесоюзна нарада зі сорбентів для хроматографії (Косів-1986); міжнародний симпозиум "Хроматографія у біології та медицині" (Москва-1986); XI з'їзд гігієністів України (Львів-1986); 9 всесоюзна конференція з газової хроматографії (Самара-1987); 7 республіканська - молодих учених-хіміків (Таллінн-1987); всесоюзна - з прикладної хроматографії (Київ-1988); міжнародна - "Дослідження і застосування природних цеолітів" (Тбілісі-1988); I і 2 міжнародні симпозиуми з хімії поверхні, адсорбції та хроматографії (Москва-1986 і 1992); I симпозиум хімічної комісії НТШ (Львів-1993); I з'їзд хроматографістів України (Київ-1993); конференція з дисперсних систем країн СНД (Одеса-1993).

Публікації. За темою дисертації опублікована 51 праця у вигляді наукових статей і тезів доповідей на конференціях.

Структура та обсяг роботи. Дисертація складається із вступу, 4-х розділів, закінчення, загальних висновків, списку цитованої літератури із 166 назв, а також додатка, що містить 5 актів про впровадження розроблених адсорбентів і методик концентрування й аналізу забруднень повітря. Робота вміщує 62 рисунки і 31 таблицю.

Основні питання, які вносяться на захист:

- фізико-хімічні основи взаємодії газів різної природи з цеолітами типу Y, модифікованими водор і деякими катіонами металів I і II груп періодичної системи елементів;
- особливості модифікацій цеолітів  $\text{CuNaY}$  при хроматографічному затримуванні компонентів модельних сумішей, що складаються з низькокиплячих, вуглеводневих і оксидних газів;
- використання мідновмісних та інших форм цеолітів для концентрування деяких забрудників навколишнього повітря та їх газо-хроматографічного визначення.

ЗМІСТ РОБОТИ

У I розділі проаналізована основна література про найпоширеніші забрудники повітря, цеолітні адсорбенти і роль води у них, обґрунтована мета і завдання дисертаційної роботи, описана методика підготовки, модифікації та газохроматографічного дослідження цеолітів як у дегідратованому стані, так і при різних парціальних тисках водяної пари. Розглянуто формули для розрахунків основних термодинамічних і хроматографічних параметрів за даними про затримування компонентів модельних сумішей газів і забрудненого повітря. Наведено приклад статистичної обробки результатів, одержаних при концентруванні на цеоліті  $\text{CuNaY}$  та хроматографічному аналізі оксиду вуглецю у забрудненому повітрі.

II розділ вміщує експериментальні дані про термодинамічні функції (зміни ентальпії, потенціалів Гіббса та ентропії) після переходу газів в адсорбований стан на цеоліти типу Y, модифіковані катіонами лужноземельних металів і різнов кількість води. Вивчено зразки з низькими, середніми та високими ступенями катіонообміну як у зневодненому стані, так і в умовах наростання парціального тиску пари води від 0 до 2,95 кПа. Підвищення вмісту вологи, а також катіонів магнію у цеолітах супроводжується зменшенням диференціальних теплот адсорбції усіх газів. Це стає зрозумілим, якщо врахувати, що катіони  $\text{Mg}^{2+}$  завдяки своїм найменшим розмірам здатні заселяти малодоступні й екрановані  $S_1$ -позиції в елементарних комірках цеоліту, у яких не можуть тісно взаємодіяти з молекулами адсорбатів. Крім цього, кожен іон  $\text{Mg}^{2+}$  заміщає собою два катіони  $\text{Na}^+$ , а тому зменшується загальна кількість катіонних адсорбційних центрів у комірках цеолітів  $\text{MgNaY}$ . Цей висновок добре ілюструє таблиця I на прикладі оксиду сірки  $\text{SO}_2$ .

Таблиця I

Вплив тиску пари води на теплоти адсорбції ( $-\Delta H \pm 0,5$  кДж/моль) деяких газів на цеолітах MgNaY з різним ступенем іонообміну  $C_{Mg}$ .

Ступінь $C_{Mg}$ , %	Компоненти	Інтервал температур, К	Парціальний тиск пари води, кПа						
			0	0,35	0,75	1,04	1,53	1,88	2,35
8	$C_2H_6$	433-513	26	25	24	24	24	24	23
	$C_2H_4$	453-533	36	32	30	30	29	28	28
30	CO	333-393	24	17	16	16	15	15	13
	SO <sub>2</sub>	513-573	52	49	49	48	48	48	48
60	CO <sub>2</sub>	433-513	32	31	30	30	30	29	29
	SO <sub>2</sub>	513-573	45	44	43	43	43	42	42
80	$C_2H_6$	453-533	31	31	31	31	31	30	30
	N <sub>2</sub> O	433-513	33	31	28	28	27	26	26

розраховані диференціальні теплоти адсорбції якого менші при ступені катіонообміну 60, ніж при 30%. Ця закономірність стосується і всіх інших цеолітів MgNaY та проявляється як у їх дегідратованому стані, так і при різних парціальних тисках водяної пари, посилюючись з ростом відносної вологості. Порівняно низькі теплоти адсорбції обґрунтовують доцільність проведення газохроматографічного аналізу сірчастого газу на зразках з більшим вмістом катіонів  $Mg^{2+}$  і в присутності водяної пари. Ці ж міркування стосуються й інших газів (табл. I). Однак при потребі глибокої очистки забрудненого повітря від слідів оксиду сірки SO<sub>2</sub> доцільніше використовувати дегідратовані цеоліти з малим вмістом іонів магнію, а це краще модифікувати їх катіонами інших лужноземельних металів, на яких цей газ адсорбується з великою зміною ентальпії.

Після заміщення натрію на більші за розмірами катіони  $Ca^{2+}$  і  $Sr^{2+}$  при середніх ступенях іонообміну (25-50%) спочатку появляється мінімум теплот адсорбції, зумовлений характером розподілу цих іонів по різних енергетичних позиціях в елементарних комірках цеолітів. При досягненні високого вмісту катіонів  $Ca^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$  і  $Ba^{2+}$  теплоти адсорбції зростають пропорційно до радіусів катіонів, а також до збільшення ступеня іонообміну. Але останній фактор порушується під впливом водяної пари, яка викликає спад теплот адсорбції. І тоді зволожені цеоліти можуть служити лише для хроматографічного розділення різних газових сумішей, а не для адсорбційного концентрування окремих компонентів.

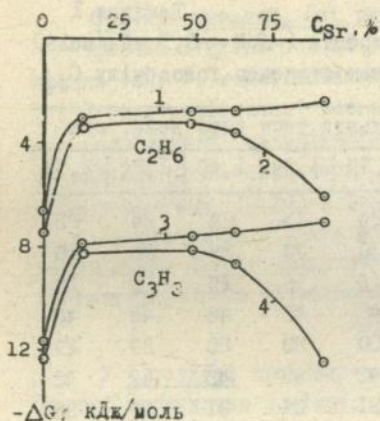


Рис.1. Вплив ступеня обміну натрію стронцієм  $C_{Sr}$  на зміну потенціалів Гіббса ( $-\Delta G$ ).

Частковий тиск пари води, кПа: 0 - (1 і 3); 2,35 - (2 і 4).

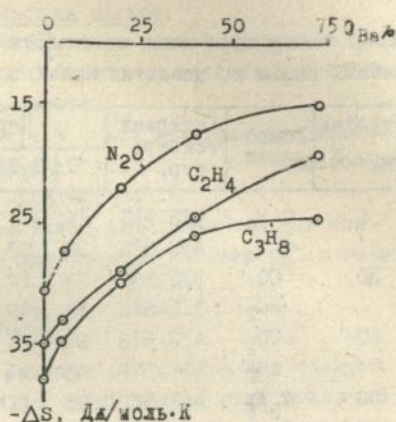


Рис.2. Зміна ентропії ( $-\Delta S$ ) адсорбції газів від ступеня заміщення  $C_{Ba}$ .

Цеоліти BaNaY гідратовані при  $P_{H_2O} = 2,35$  кПа.

Зміна потенціалів Гіббса ( $-\Delta G$ ) та ентропії ( $-\Delta S$ ) для газів, молекули яких переходять в адсорбований стан, зумовлюється природою адсорбата і катіонів, ступенем їх обміну, кількістю водяної пари та іншими параметрами системи. При середніх ступенях заміщення  $Na^+$  на  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$  і  $Sr^{2+}$  простежується явний мінімум величини ( $-\Delta G$ ), який зміщується на дегідратованих цеолітах у бік менших ступенів іонообміну з появою об'ємистих катіонів. Це, очевидно, зумовлене різним вкладом дисперсійних і поляризаційних сил в енергії взаємодії молекул газів з іонами, які неоднаково розподілені у різних позиціях комірок цеолітів. При появі водяної пари відкриті катіони легко гідратуються, внаслідок чого стають меншими зміни потенціалів Гіббса (рис.1).

Зменшення мольної ентропії, яке корелює зі зниженням рухливості молекул газу після їх фазового переходу на адсорбент, помітно залежить не лише від природи катіонів, але ще більше від кількості води в системі. При наявності водяної пари зміна ентропії ( $-\Delta S$ ) послаблюється навіть після нарощування кількості катіонів лужноземельних металів (рис.2), тоді як у відсутності води на тих же цеолітах швидко втрачається свобода переміщень молекул газів.

III розділ присвячений вивченню хроматографічних властивостей зволожений модифікацій цеолітів, що містять катіони лужноземельних металів. На дегідратованих зразках  $MgNaY$  підтверджено явище інверсії - зміни послідовності елювання компонентів бінарних сумішей вуглеводнів  $C_2H_4-C_3H_6$  і  $C_3H_6-C_4H_{10}$  та встановлено новий вид інверсії: під впливом різного парціального тиску пари води.

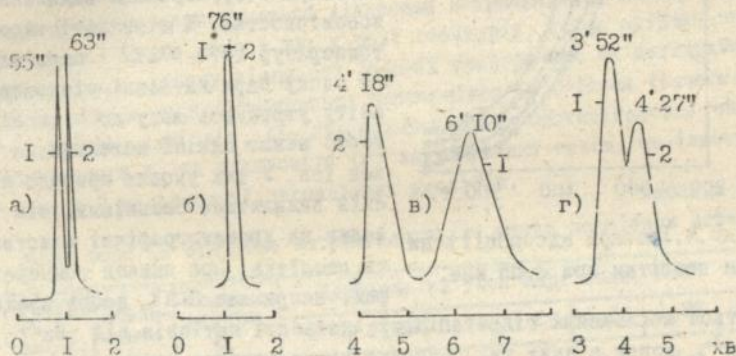


Рис.3. Хроматограми з інверсій послідовності елювання компонентів  $C_3H_6$  (I) -  $C_4H_{10}$  (2) на дегідратованому (а, б, в) та зволоженому (г) цеоліті  $0,80MgNaY$ .

Температура колонок, К: а - 573; б - 513; в, г - 453.

При 513К, коли співпадають зміни потенціалів Гіббса для пропілену й бутану на цеоліті, що має 80% замічених магнієм катіонів, обидва гази однаково затримуються і, не розділяючись, одночасно покидають хроматографічну колонку (рис.3, б). При вищій температурі вони розділяються з появою пропілену першим. Після охолодження колонок до 453К потенціал Гіббса зменшується слабше у бутану, ніж пропану і наступає температурна інверсія: бутан елює першим (рис.3, в). У присутності пари води при парціальному тискові 2,35 кПа характер змін потенціалів ( $-\Delta G$ ) для обидвох компонентів стає протилежним і тепер пропілен першим виходить з колонки - знову наступає інверсія, але під впливом води. Згадане явище цікаве не лише з теоретичного боку, але має важливе практичне значення, бо дозволяє визначати домішки одного компонента в іншому газі методом хроматографії.

Під час вивчення хроматографічних властивостей зволожений цеолітів одержано нові дані про кількість адсорбованої води при

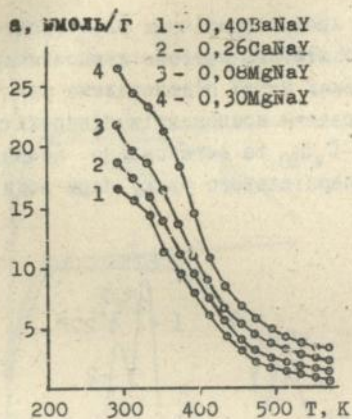


Рис. 4. Ізобари адсорбції води на цеолітах при 2,35 кПа.

ється збільшення гідратаційної здатності катіонів від  $Ba^{2+}$  до  $Mg^{2+}$ , кожен з яких уже оточений двома-чотирма молекулами води, котра й понижує хроматографічні параметри цеолітів.

На магнієвих цеолітах гірше затримується більшість газів із наростанням ступеня іонообміну, а також парціального тиску водяної пари, що погоджується зі зменшенням сумарної кількості катіонних центрів адсорбції та їх екранування молекулами води. Але у дегідратованому зразку 0,08MgNaY проявляється ефект низьких заміщень у вигляді збільшених абсолютних об'ємів затримування  $V_g$  та ширини хроматографічних зон для етану. Цей ефект поступово послаблюється та зникає разом з підвищенням температури або появою води. Це одна особливість стосується цеолітів з високим вмістом магнію, де після попереднього спаду стрімко зростають величини  $V_g$  для олефінів внаслідок дії сильного електростатичного поля катіонів  $Mg^{2+}$ , які розташовані у відкритих позиціях в елементарних комірках цеолітів.

Кальцієві, стронцієві та барієві модифікації цеоліту суттєво відрізняються від магнієвих аналогів за величинами абсолютних і відносних параметрів затримування, ширини хроматографічних піків, ступенями розділення та ефективністю роботи колонок. Із ростом ступеня обміну  $Na^+$  на  $Ca^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$  та  $Ba^{2+}$  спостерігається підвищення об'ємів затримування  $V_g$  для вуглеводневих, оксидних і

різних температурах і постійному (2,35 кПа) парціальному тискові її парів (рис. 4). На основі цих ізобар адсорбції розраховано кількість молекул води, що припадає на елементарну комірку та на І катіон, а це полегшує обґрунтування виявлених закономірностей. У діпазоні високих температур (473-573K) і парціального тиску пари катіонні різновиди цеоліту утримують воду до 4 ммоль/г, тобто менше однієї молекули на кожен іон. У цих умовах природа катіонів виявлятиме сильніший, ніж вода вплив на хроматографічні властивості цеолітів. При нижчих температурах, наприклад 313K, добре проявляється

низькокиплячих газів, яке спочатку проходить через характерний мінімум при середніх і малих заміщеннях, викликаний особливостями розподілу катіонів в елементарних комірках цеолітів. Під впливом водяної пари ця закономірність міняється на спад величин  $V_g$  та зсування хроматографічних піків, що дозволяє використати ці умови для розділення багатьох газових сумішей.

Для порівняння різних адсорбентів у хроматографічній практиці доцільно користуватися відносним затриманням всяких компонентів, взявши один з них у ролі стандарту. Таким вибрано етан, який ємле в усьому діапазоні робочих температур. На дегідратованих цеолітах етан затримується пропорційно до ступеня іонообміну та радіусів катіонів. Але під впливом води спостерігається спад абсолютного  $V_g$  та відносно ( $r$ ) затримання газів, що ілюструє таблиця 2 на прикладі стронцієвих цеолітів.

Таблиця 2.

Вплив води на відносне затримання ( $r$ ) газів цеолітами  $SrNaY$ .

Ступінь $Sr$ , %	Компоненти	Температура, К	Парціальний тиск пари води, кПа						
			0	0,35	0,75	1,04	1,53	1,88	2,35
0	$C_2H_6$	493	3,3	3,3	3,2	3,2	3,2	3,2	3,3
13	$C_2H_4$	453	3,7	2,9	2,5	2,3	2,1	2,3	2,7
49	$C_2H_6$	573	9,3	8,6	7,1	6,9	6,3	6,3	5,0
63	$SO_2$	573	64,6	34,1	31,6	26,4	26,1	21,7	21,2
92	$H_2O$	473	6,0	2,5	1,3	1,3	1,3	1,1	1,0

Дані табл.2 підтверджують можливість використання максимального зволожений цеолітів  $SrNaY$  для хроматографічного розділення сумішей вуглеводнів з іншими газами, а після часткової або повної дегідратації - для адсорбційного концентрування компонентів, зокрема, з дипольно-водневих молекул.

IV розділ подає інформацію про термодинамічні та хроматографічні властивості цеолітів  $SrNaY$  з низьким (до 20%) ступенем заміщення катіонів  $Na^+$  на  $Sr^{2+}$ , бо саме такі модифікації становитимуть найбільший інтерес для практики. Мале зарядове навантаження з іонами  $Mg^{2+}$  заряд і близький радіус, катіони міді надають цеолітам подібних ознак. Із ростом ступеня іонообміну як у магнієвих, так і в мідних похідних зменшуються термодинамічні та хроматографічні параметри затримання для більшості газів внаслідок зникнення частини адсорбційних катіонних центрів. Але завдяки здатності утвори-

вати  $\text{Ti}$ -комплекси цеоліти  $\text{CuNaY}$  проявляють підвищену тенденцію до затримування молекул олефінів і оксиду вуглецю  $\text{CO}$  не тільки у дегідратованому стані, але й при наявності різної кількості води, що можна проілюструвати на прикладі зміни потенціалів Гіббса при парціальному тискові 2,95 кіла (табл.3).

Таблиця 3

Зміна потенціалів Гіббса ( $-\Delta G$ , кДж/моль) деяких газів на безводних (чисельник) і зволжених (знаменник) цеолітах  $\text{CuNaY}$

Компоненти	Температура, К	Ступінь заміщення $\text{Na}^+$ на $\text{Cu}^{2+}$							
		0	2	4	10	14	16	20	
$\text{C}_2\text{H}_6$	433	8,9	8,8	8,8	8,7	8,7	8,7	8,7	
		8,0	7,9	7,9	7,8	7,8	7,7	7,7	
$\text{C}_3\text{H}_8$	533	9,0	9,0	8,9	8,8	8,8	8,8	8,7	
		8,8	8,6	8,5	8,5	8,5	8,4	8,4	
$\text{CO}$	473	0,8	10,6	13,9	19,4	20,8	19,4	18,8	
		-	5,2	7,4	8,8	9,6	5,4	3,8	
$\text{CO}_2$	473	11,0	10,8	10,4	10,3	10,3	10,3	10,1	
		9,2	9,2	9,2	9,1	9,1	9,0	8,9	
$\text{H}_2\text{O}$	473	9,8	10,7	10,5	10,2	10,2	10,1	9,8	
		8,1	8,3	8,2	8,1	8,0	7,9	7,8	

На фоні поступового послаблення зміни потенціалів ( $-\Delta G$ ) з заміщенням і зугмежислого газу спостерігається специфічна закономірність для оксиду вуглецю  $\text{CO}$ , де абсолютна величина ( $\Delta G$ ) спочатку зростає, досягаючи екстремального значення при ступені катіонообміну 14% у цеоліті, а потім спадає. Це є типовим проявом ефекту низьких заміщень, який яскраво проявляється на інших характеристиках оксиду  $\text{CO}$ , зокрема, на об'ємі затримування  $V_V$ , розрахованому на одиницю об'єму гранул цеолітів (рис.5).

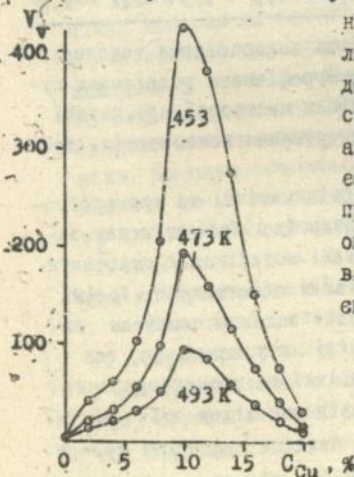


Рис.5. Вплив ступеня заміщення натрію катіонами міді  $\text{C}_{\text{Cu}}$  на об'єм затримування  $V_V$  для  $\text{CO}$ .

Факт існування ефекту низьких заміщень (ЕНЗ) на цеолітах  $\text{CuNaY}$  був установлений спочатку для ступеня заміщення катіонів біля 10%. Після нашого уточнення виявилось, що ЕНЗ проявляється у межах заміщень від 8 до 14% і пов'язаний також з температурою. При 453-533К максимальне затримання  $\text{CO}$  досягається після осміну на  $\text{Cu}^{2+}$  10% катіонів, а після подальшого нагрівання цеолітів змінюється до 12%. Але з появою вологи в системі та підвищенням температури ЕНЗ послаблюється і виявляє тенденцію до зникнення.

Практична цінність установленого ефекту незаперечно, бо дозволяє використовувати зразки з низьким вмістом обмінних катіонів, але з максимальним відносним затриманням, які здатні при кімнатних температурах селективно вилучати оксид вуглецю  $\text{CO}$  із газових сумішей. Наступне нагрівання хроматографічних колонок забезпечує кількісну десорбцію сконцентрованого газу та при потребі його хроматографічний аналіз. Це відкриває перспективи для використання підновісних цеолітих адсорбентів з низькими ступенями іонообміну в ролі адсорбційних фільтрів.

Модифікований цеоліт  $0,14 \text{CuNaY}$  дозволяє при температурі навколишнього середовища надійно вилучати з забрудненого повітря й концентрувати на собі сліди оксиду вуглецю (II), а після нагрівання десорбувати його й подавати на кількісний хроматографічний аналіз, методику проведення якого докладно описано в роботі.

У закінченні узагальнено одержані основні результати, звернуто увагу на те, що заміна однозарядних катіонних центрів адсорбції в елементарних комірках на 2-зарядні надає цеолітам особливих властивостей. Якщо після заміщення в цеоліті  $\text{NaY}$  іонів  $\text{Na}^+$  на катіони з більшими радіусами ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  і  $\text{Ba}^{2+}$ ) вдається підсилити хроматографічні й термодинамічні характеристики адсорбції досліджених газів, то у випадках з магнієм, який має менші катіони, ніж натрій, - їх можна послабити. Але не лише природа катіонів, а й ступінь їх обміну та наявність парів води також виявляють великий вплив на характер взаємодій молекул адсорбата з цеолітами. Поступове нагромадження катіонів  $\text{Mg}^{2+}$  або води в цеоліті спричиняє спад теплот адсорбції для більшості газів ( $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ , алканів  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ , оксидів вуглець, азоту й сірки та ін.). На зразках з високим вмістом  $\text{Mg}^{2+}$ , які там займають наддоступніші позиції, створюються умови для тісної взаємодії катіонів з молекулами, що мають асиметричну електронну будову ( $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{CO}$ ).

Збільшення розмірів іонів лужноземельних металів у цеолітах

з максимальним ступенем іонообміну супроводжується ростом диференціальних теплот адсорбції алканів й інших газів при відсутності води та їх зменшенням при парціальному тискові водяних парів 2,35 кПа (табл. 4).

Таблиця 4

Диференціальні теплоти адсорбції ( $-\Delta H$ , кДж/моль) деяких газів на дегідратованих (чисельник) і зволочених (знаменник) цеолітах

Компонент	Інтервал температур, К	Формула цеолітів і найбільший % катіонів				
		NaY 100	MgNaY 80	CaNaY 86	SrNaY 92	BaNaY 73
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	433-513	25,6	24,4	27,4	28,4	31,9
		21,8	23,0	21,9	20,2	18,7
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	453-533	32,7	31,0	37,8	38,6	41,8
		29,2	30,0	29,5	29,0	24,3
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	473-573	36,5	48,0	69,1	52,9	45,1
		27,0	42,0	36,0	34,8	19,4
CO <sub>2</sub>	433-513	36,2	35,3	49,0	54,0	43,1
		25,5	25,0	19,4	24,3	17,3
N <sub>2</sub> O	433-513	22,8	33,0	34,5	46,8	42,2
		23,2	26,0	18,1	19,0	15,9

У присутності пари води частково змінюється природа поверхні каналів і порожнин цеоліту порівняно з його дегідратованим станом. Якщо у зневодненому цеоліті адсорбція здійснюється на катіонних центрах і на стінках порожнин, вистелених атомами кисню від алмосилікатних тетраедрів, то у гідратованому стані появляється ще поверхня "острівців" із адсорбованих молекул води, яка понижує теплоту адсорбції газів. Чим нижча температура такого адсорбента, тим більша частина цієї поверхні зайнята згаданими "водними острівцями". Тому навіть при однаковому парціальному тискові пари води кількість її молекул не буде однаковою при різних температурах. Оскільки теплоти адсорбції розраховувались на основі величин затримування  $V_T$  компонентів при різних температурах, то одержані результати стосуються різної хімічної природи поверхні. Тому одержані величини коректніше називати формальними теплотами адсорбції. Розрахована кількість молекул води, що припадає на кожен катіон в елементарній комірці цеолітів, дозволяє оцінити переважаччий вплив або природи катіонів, або адсорбованої води на властивості цеолітів.

## ВИСНОВКИ

1. На основі вихідного цеоліту NaY після заміщення катріонів катіонами  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$  або  $Cu^{2+}$ , одержано понад 25 модифікацій з низьким, середнім і високим ступенем обміну, на яких при температурах 573 - 293 К з інтервалом 20К визначено хроматографічні та термодинамічні характеристики затримування різних газів. Показано, що на дегідратованих модифікаціях із підвищенням радіусів і вмісту обмінних іонів  $Ca^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$  і барів зростають об'єми затримування для низькокиплячих і вуглеводневих газів завдяки посиленню дисперсійних і поляризаційних взаємодій.

2. Розроблена та введена методика одержання у системі цеоліт-адсорбат контрольованих значень парціальних тисків пари води від 0 до 28,5 кПа (або при відносній вологості 0 - 100 %) з використанням насичених і термостатованих при 293 К розчинів різних солей або самої води. Методом газової хроматографії вивчено вплив парціального тиску водяної пари в цеолітах і в газі-носії на хроматографічні показники адсорбції. Виявлено, що з появою води в елементарних комітках цеоліту пропорційно до росту відносної вологості понижуються величини затримування вуглеводневих і низькокиплячих газів, оксидів азоту, вуглецю та сірки.

3. За допомогою термодинамічних параметрів - зміни потенціалів Гіббса, ентропії і теплот адсорбції відображено фізико-хімічні основи взаємодії газів з катіонами у модифікованих цеолітах. Показано, що катіони  $Mg^{2+}$  через малий радіус та значну гідратаційну здатність справляють особливий вплив на термодинамічні та хроматографічні властивості модифікації  $MgNaY$ . З ростом вмісту катіонів  $Mg^{2+}$  зменшуються хроматографічні об'єми затримування для більшості газів. Для полярних молекул олефінів в інтервалі температур 453 - 573 К згадані об'єми, а також термодинамічні показники адсорбції не погіршуються як на дегідратованих, так і на зволжених цеолітах завдяки сильному впливу електричного поля катіонів  $Mg^{2+}$ .

4. Установлено, що адсорбована цеолітом вода внаслідок екранування катіонних центрів неоднаково впливає на перехід молекули різної природи із газової фази на адсорбент. Із збільшенням ступеня обміну іонів  $Na^+$  на  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$  і  $Cu^{2+}$  виявлено відмінності у зміні потенціалів Гіббса, ентропії та теплот адсорбції газів, які зумовлені різними розмірами і гідратаційною здатністю цих іонів та неоднаковим заселенням позицій в елементарних комітках цеоліту.

5. Знайдено оптимальні умови та розраховано ступені хроматографічного розділення газових сумішей. Доведено, що зі збільшенням кількості адсорбованої води та зменшенням радіусів катіонів у цеолітах із середнім вмістом обмінних іонів величини ступенів розділення компонентів набувають мінімальних значень.

6. На цеолітах  $MgNaY$  виявлено і на  $CuNaY$  уточнено умови існування ефекту низьких заміщень (ЕНЗ), який полягає у різкому підвищенні хроматографічних і термодинамічних параметрів (об'ємів затримування, теплот адсорбції тощо) деяких компонентів при мінімальному ступені катіонообміну (8 і 8-14% відповідно). Показана доцільність використання ЕНЗ в адсорбційній техніці, бо при мінімальному ступені заміщення катіонів досягається великий адсорбційний ефект. За однакових умов експерименту відмічено зсув ЕНЗ до ще нижчих ступенів катіонообміну та його повного зникнення з підвищенням температури хроматографічної колонки.

7. При хроматографічному розділенні сумішей  $n-C_4H_{10}-C_3H_6$  та  $C_2H_8-C_2H_4$  на цеолітах  $MgNaY$  виявлено інверсію виходу цих компонентів, яка полягає у зміні послідовності елювання газів із хроматографічної колонки в залежності від температури експерименту, а також від парціального тиску водяної пари в системі. Вказане явище пов'язане з неоднаковою поляризацією молекул олефінів і алканів електричним полем іонів у цеолітних порожнинах.

8. На основі термодинамічних і хроматографічних характеристик розроблено та впроваджено у практику мідновмісні цеоліти типу Y. Показано, що після заміщення 14% катіонів натрію на мідь різко зростає селективність цеоліту до затримування оксиду вуглецю (II): при кімнатній температурі (293 К) цей адсорбент пропускає понад 7 тисяч молекул азоту до проскоку однієї молекули CO при його визначенні у забрудненому повітрі.

Основний зміст дисертації опубліковано у 51 праці у формі наукових статей, і тезів доповідей. Подасмо деякі з них.

1. Роговик В.И. Возможности использования медьсодержащих цеолитов для очистки загрязненной атмосферы от монооксида углерода // Рекомендации по внедрению в практику результатов научных исследований молодых учёных. - Львов, 1984. - С. 43.

2. Енах О.С., Даценко И.И., Вох А.В., Маслякевич Я.В., Роговик В.И. Цеолитный фильтр для извлечения окиси углерода из воздуха // Гигиена и санитария. - 1984. - № 7. - С. 67-68.

3. Енах О.С., Андроникашвили Т.Г., Березкин В.Г., Вох А.В.,

Роговик В.И., Фартушок Н.В. Концентрирование и хроматографический анализ паров ароматических углеводородов на влажных цеолитах // Тезисы докл. 5 Всесоюзн. конф. по аналит. химии органических соединений.- М., 1984.- С. 290 - 294.

4. Банах О.С., Баранский Р.И., Даценко И.И., Роговик В.И., Фартушок Н.В., Чарнецкая Л.М. Цеолитные фильтры для извлечения из воздуха и хроматографического определения бутана и пропана // Гигиена населённых мест.- 1985.- № 24.- С. 102 - 106.

5. Банах О.С., Баранский Р.И., Либак И.М., Роговик В.И., Чарнецкая Л.М. Хроматографічне розділення бензолу та його гомологів на вологих цеолітах // Поліграфія і видавнича справа.- Львів, 1985.- № 21.- С. 44-47.

6. Banakh O.S., Baransky R.I., Colos I.Ya., Rogovik V.J., Charnetskaya L.M. Modified zeolites for chromatographic analysis of atmospheric pollution // V Danube symposium on chromatography. Abstracts.- Moscow: Nauka, 1985.- P. 229 - 230.

7. Роговик В.И., Вох А.В., Чергаева И.Н., Фартушок Н.В. Хроматографические свойства модифицированного закавказского цеолита // Молодые учёные в решении проблем хроматографических методов анализа.- Куйбышев, 1985.- С. 19-20.

8. Голос И.Я., Либак И.Н., Роговик В.И., Тымкевич А.З. Особенности разделения газов на влажных цеолитах // Там же.- С.21-22.

9. Роговик В.И., Тымкевич А.З., Фартушок Н.В., Чергаева И.Н. Эффект низких замещений на медьсодержащих цеолитах типа Y // Наука - техническому прогрессу.- Тбилиси, 1986.- С. 80-81.

10. Банах О.С., Роговик В.И., Сагайдак И.Н., Фартушок Н.В., Тымкевич А.З., Голос И.Я. Применение цеолитов для извлечения оксида серы (IV) из газовых выбросов и его хроматографический анализ // Тезисы докл. III Всес. совещания "Перспективы расширения производства попутной серы".- Черкассы, 1986.- С.52-53.

11. Банах О.С., Даценко И.И., Кирилик С.С., Роговик В.И., Сагайдак И.Н., Тымкевич А.З. Цеолиты и окружающая среда // Проблемы социальной экологии.- Львов, 1986.- Ч.3.- С. 126-128.

12. Берёзкин В.Г., Банах О.С., Роговик В.И. Влияние влаги на хроматографическое удерживание газов цеолитами, модифицированными катионами щёлочноземельных металлов // Всес. совещание по сорбентам для хроматографии. Тез. докл. - М., 1986.- С.58-59.

13. Роговик В.И. Применение в анализе загрязнений воздуха цеолитных сорбентов, модифицированных солями двухвалентных металлов // Там же.- С. 66-67.

14. Роговик В.И., Баранский Р.И., Федин И.М. Сравнительная характеристика серебро- и медьсодержащих цеолитов типа Y в анализе загрязнений воздуха // Там же.- С. 67-68.
15. Банах О.С., Роговик В.И., Либак Г.Н. Хроматографические свойства влажных цеолитов типа Y, модифицированных катионами магния // Тезисы докл. Всес. конф. по прикладной хроматографии.- Киев-Москва, 1988.- С. 69.
16. Роговик В.И., Голос И.Я., Сагайдак И.Н., Тымкевич А.Э., Фартушок Н.В. Перспективы применения модифицированных цеолитых сорбентов для поглощения и анализа загрязнений воздушной среды // Гигиена окружающей среды. Сб. н. трудов / Под ред. Г.И.Сидоренко и В.И.Прокопенко.- М., 1987.- С. 106-107.
17. Andronikashvili T.G., Banakh O.S., Rogovik V.I. Chromatographic properties of zeolites modified for analysis of atmospheric pollutants // Pure and Applied Chemistry.-1989.- Vol. 61, N 11.- P. 2061 - 2064.
18. Банах О.С., Голос І.Я., Фартушок Н.В., Роговик В.И. Хроматографічний аналіз деяких забрудників повітря на модифікованих цеолітах // Актуальні проблеми розвитку медичної науки в сучасних умовах. Тези доповідей.-Львів, 1990.- С. 34.
19. Баранський Р.І., Банах О.С., Роговик В.И. Хроматографічні особливості деяких модифікацій синтетичних і природних цеолітів // Звітна н.-техн. конф. УПІ.-Львів, 1993.- Вип.І.-С.104.
20. Банах О., Мандибур М., Роговик В. Природні цеоліти у народному господарстві України // Теорет. проблеми хімії. Тези доп. І симпоз. хім. комісії НТШ.- Львів, 1993.- С. 38-39.
21. Банах О.С., Баранський Р.І., Роговик В.И., Либак І.М., Мандибур М.Г. Модифіковані цеоліти в хроматографічному аналізі забруднень повітря // Тези доп. І з'їзду хроматографістів України.- Київ, 1993.- С. 23.
22. Банах О.С., Роговик В.И., Либак И.Н. Применение синтетических и природных цеолитов для извлечения и анализа вредных примесей воздуха // Материалы комплекса научных и научно-технических мероприятий стран СНГ.- Одесса, 1993.- С. 32.
23. Банах О.С., Баранський Р.І., Либак І.М., Роговик В.И. Адсорбційне концентрування на цеолітах  $Cu^{2+}$  та хроматографічний аналіз оксиду вуглецю (II) // Поліграфія і видавнича справа.- Львів, 1993.- з. 27.- С. 48-53.

Підп. до друку 7.07.94 . Формат 60x84<sup>I</sup>/16  
Папір друк. № 2. Офс. друк. Умовн. друк. арк. 1  
Умовн. фарб-відб. 1 . Умовн. видав. арк. 0.93  
Тираж 100 прим. Зам. 425 . Безплатно

ДУЛП 290646- Львів-ІЗ, Ст.Бандери, І2

Дільниця оперативного друку ДУЛП  
Львів, вул. Городоцька, 286

AB 30.614

**AB 30.614**