

2. **Чорній З.П.** Іонні процеси в радіаційно забарвлених кристалах галогенідів двовалентних металів. Докт. дисерт. Львів, 2000 р.
3. **Hayes W. Stoneham A.M.** Crystals with fluorite structure. – Oxford: Clarendon Press, 1974. – 448 p.
4. **Феофилов П.П.** Поляризованная люминесценция кубических кристаллов// УФН. – 1956, т.58, № 1. – С. 69-84.
5. **Smakula A.** Color Centers in Calcium Fluoride and Barium Fluoride Crystals// Phys. Rev. – 1950 – v.77, N4. – P. 408-409; Bleaching of CaF₂ crystals colored by X-rays// Phys. Rev. – 1953. – v.91, N12. – P. 1570-1571.
6. **Качан С.І., Пірко І.Б., Салапак В.М., Чорній З.П., Дубельт С.П.** Домішково-вакансійні агрегати в легованих кристалах флюоритів// Вісник НУ "Львівська політехніка". "Електроніка" № 513. 2004. – С. 131-136.
7. **Чорній З.П., Пірко І.Б., Салапак В.М., Дячук М.В.** Механізм генерації центрів забарвлення в легованих кристалах флюоритів. I. Одновимірна модель// Наук. вісник УкрДЛТУ: Зб. наук.-технічн. праць. – Львів: УкрДЛТУ. – 2005, вип. 15.1.– С. 298-307.
8. **Чорній З.П., Пірко І.Б., Салапак В.М., Дячук М.В.** Генерація центрів забарвлення в легованих кристалах флюоритів. Одновимірна модель. II// Наук. вісник УкрДЛТУ: Зб. наук.-технічн. праць. – Львів: УкрДЛТУ. – 2005, вип. 15.1.– С. 170-174.

УДК 66.04.45 *Инж. С.Г. Ягольник; доц. В.І. Троцький., канд. техн. наук; проф. Я.М. Ханик, д-р техн. наук – НУ "Львівська політехніка"*

КІНЕТИКА ХІМІЧНОГО МОДИФІКУВАННЯ ЦЕОЛІТІВ СУЛЬФАТНОЮ КИСЛОТОЮ

Досліджено кінетику вилучення катіонів Na⁺, Ca²⁺, K⁺ та Al³⁺ з природного цеоліту 5 %-ою сульфатною кислотою.

*Eng. S.G. Yagolnyk; doc. V.I. Trocky;
prof. Ya.M. Hanyk – NU "Lvivska Polytechnika"*

Kinetics of chemical modification of zeolites by sulfate acid

Kinetics of exception of cations is explored Na⁺, Ca²⁺, K⁺ and Al³⁺ from a natural zeolite by a 5 % sulfate acid.

Природні цеоліти знаходять широке застосування в різних галузях промисловості внаслідок своїх унікальних адсорбційних властивостей та значних запасів у надрах Землі. Природні цеоліти володіють розвиненою питомою поверхнею і високою адсорбційною та іонообмінною здатністю, є у десятки разів дешевшими за синтетичні сорбенти.

Для використання цеолітів у технологічних цілях необхідне їх фізичне і хімічне модифікування [1]. Фізичне модифікування (помел, класифікація) забезпечує однорідність за хімічним та дисперсним складом. Метою хімічного модифікування є збільшення адсорбційної місткості стосовно певного компоненту.

Елементарним будівельним блоком кристалічної решітки цеоліту є кремнієво- і алюмокисневі тетраедри, в яких атоми кисню містяться або в центрі, або у вершині піраміди [2]. Тетраедри утворюють складнішу структуру – кубооктаедри. В алюмосилікатах частина іонів чотиривалентного кремнію завжди заміщена іонами тривалентного алюмінію, внаслідок чого алюмотетраедри мають негативний заряд. Значення компенсуючих катіонів, що нейтралізують негативний заряд, відіграють іони металів – натрію, калію, каль-

цію та інші. На відміну від інших алюмосилікатів кремнієво- і алюмокисневі тетраедри в решітці цеоліту розташовуються так, що між ними зберігаються порожнини молекулярних розмірів, які пронизують решітку в різних напрямках. Вхід у ці порожнини обмежений вузькими отворами – вікнами. Для кожного цеоліту порожнини у вікнах мають точні певні розміри. Розміри вікон у порожнині змінюються від $0,3 \cdot 10^{-9}$ до $1 \cdot 10^{-9}$ м. Розміри вхідних вікон визначають доступність внутрішніх порожнин і можливість поглинання певних компонентів.

Кислотному модифікуванню, а саме декатіонуванню та деалюмініюванню останнім часом приділяють багато уваги, через те, що це дає змогу збільшити їх адсорбційну місткість, створити умови для проникнення та поглинання високомолекулярних речовин. Цеоліти можна частково перевести у водневу форму, використовуючи іонний обмін катіонів на протон (H^+) [2].

У своїй роботі ми вивчали кінетику хімічного модифікування Сокирицького родовища цеолітів. Для цього попередньо подрібнений цеоліт модифікували 5 %-им розчином сульфатної кислоти за кімнатної температури. Співвідношення цеоліту і сірчаної кислоти становить 1:5. Час модифікування становив 2 години. Модифікування цеоліту здійснювали в апараті з мішалкою за різних діаметрів частинок (2,5 і 0,25 мм). Цей процес супроводжується вилученням із сорбенту певних іонів внаслідок екстрагування певних сполук, які становлять структуру цеоліту (хімічна руйнація структури сорбенту). Модифікований цеоліт відфільтровували через вакуум – фільтр, промивали дистильованою водою до настання нейтрального середовища ($pH = 7$), висушували при температурі $120^\circ C$ до постійної маси. Пізніше відбирали проби та визначали вміст у них іонів натрію, калію, кальцію, алюмінію.

Для більшості силікатних порід (в тому числі та цеоліту) найбільш ефективним є розклад сплавленням і спіканням, оскільки при високих температурах гетерогенні реакції протікають набагато швидше[3]. Найбільш загальнозживаним плавнем є безводний карбонат натрію (температура плавлення $850^\circ C$). Для цього 1 г цеоліту сплавляли з безводним карбонатом натрію при температурі $950^\circ C$ протягом 4 годин у муфельній печі. Пізніше сплавлену речовину заливали соляною кислотою у співвідношенні 1:1 до стану повного розчинення та висушували до утворення вологих солей. Пізніше додавали 1 %-ий розчин желатину для осадження SiO_2 , який відфільтровували у колбу на 250 мл (основний розчин), з якої відбирали щоразу по 25 мл на визначення алюмінію, кальцію, натрію та калію в розчині.

Для визначення вмісту лужних металів у цеоліті використовували емісійний метод полум'яної фотометрії. Для цього 0,1 г породи розкладали сумішшю 10 мл плавикової HF та 5 мл хлорної кислоти $HClO_4$. Після цього сухі солі розчиняли невеликою кількістю соляної кислоти (приблизно 3-5 мл) у співвідношенні 1:1, розбавляли водою та переносили у мірну колбу. Пізніше отриманий розчин аналізували на полум'яному фотометрі.

Для визначення вмісту кальцію у цеоліті використовували комплексометричний метод, для здійснення якого у конічну колбу місткістю 250 мл відбирали 25 мл основного розчину і додавали приблизно 100 мл води. Через те, що розчин сильно кислий, його нейтралізують NH_4OH (1:1). Пізніше додавали

сахарозу на кінчику шпателя та декілька кристаликів солянокислого гідроксиламіну для відновлення трьохвалентного марганцю у двовалентний, 10 мл триетаноламіну (1:3), 25 мл 20 %-го розчину луку КОН (рН 13) і на кінчику шпателя індикатор кальціон. Отриману суміш титрують від рожевого до синьозеленого кольору. Кальцій титрують 0,05 N розчином трилону Б до появи помаранчевого забарвлення та зникнення флуоресценції при спостереженні у відзеркаленому світлі.

Для визначення алюмінію у цеоліті беруться 25 мл основного розчину. Після цього до розчину додавали 15-20 мл 0.05 М розчину трилону Б (розчиняли 18,613 г трилону Б у невеликій кількості води, фільтрували та доводили об'єм розчину до 1 л), нагрівали розчин до кипіння та кип'ятили 2-3 хвилини. Поміщали в розчин невеликий кусочок паперу конго і обережно нейтралізували аміаком до її побуріння (рН~4). Доливали 20 мл ацетатного буферного розчину з рН 5.5 (для цього розчиняють 250 г ацетату натрію і 20 мл дуже холодної оцтової кислоти в мірній колбі місткістю 1 л та доводять водою до мітки) і знову давали розчину закипіти. Після охолодження до розчину додавали на кінчику шпателя індикатор ксиленовий помаранчевий – суха суміш з KNO_3 чи NaCl (1:100) – і титрували надлишок трилону Б 0.05M ZnCl_2 до переходу забарвлення від жовтого у фіолетове чи червоно-помаранчеве. До відтитрованого розчину додавали 30 мл насиченого розчину NaF . Розчин кип'ятили 3 хвилини і залишали на 4 години. Після цього титрували 0.05 N розчином ZnCl_2 і так визначали алюміній.

Для контролю відмиття проб від сірчаної кислоти, яку ми використовували для модифікування цеоліту, сульфати осаджували у водній витяжці. Для виконання цього аналізу приблизно 1 г породи заливали 100 мл гарячої води, давали настоятися протягом однієї години. Отриману суміш фільтрували через синю стрічку, промиваючи пробу гарячою водою. Таким чином відфільтровували 250 мл розчину. Сульфати, що містяться в розчині, осаджували 10 %-им розчином хлориду барію та залишали на ніч. Отриманий сульфат барію фільтрували на синю стрічку. Пізніше цей фільтр спалювали при температурі 850°C і таким чином визначали вміст сульфатів у цеоліті.

Результати досліджень кінетики декатіонування та деалюмініування цеоліту наведено на рис. і в табл. 1 і 2 для частинок розміром 2,5 і 0,25 мм. За критерій степеня модифікації цеоліту K прийнято відносну кількість катіонів Na^+ , Ca^{2+} , K^+ та Al^{3+} , що переходять у розчин у процесі кислотної обробки. Величину критерію степеня модифікації визначили за співвідношенням $K_i = \frac{C_{0i} - C_{ti}}{C_{0i}}$,

де K_i – критерій, визначений для i -го компонента, C_{0i} та C_{ti} – вміст i -го компонента в цеоліті в % у початковій і проточній хвилі часу. Результати розрахунків K_i наведено в таблиці та вони характеризують рухливість катіонів.

Під час оброблення сорбенту при кімнатній температурі 5 %-им розчином H_2SO_4 відбувається видалення обмінних іонів (декатіонування) без руйнування каркасу цеолітів. Дослідження за кислотним модифікуванням частинок цеоліту різних розмірів показує на істотний вплив дисперсності на кінетику процесу.

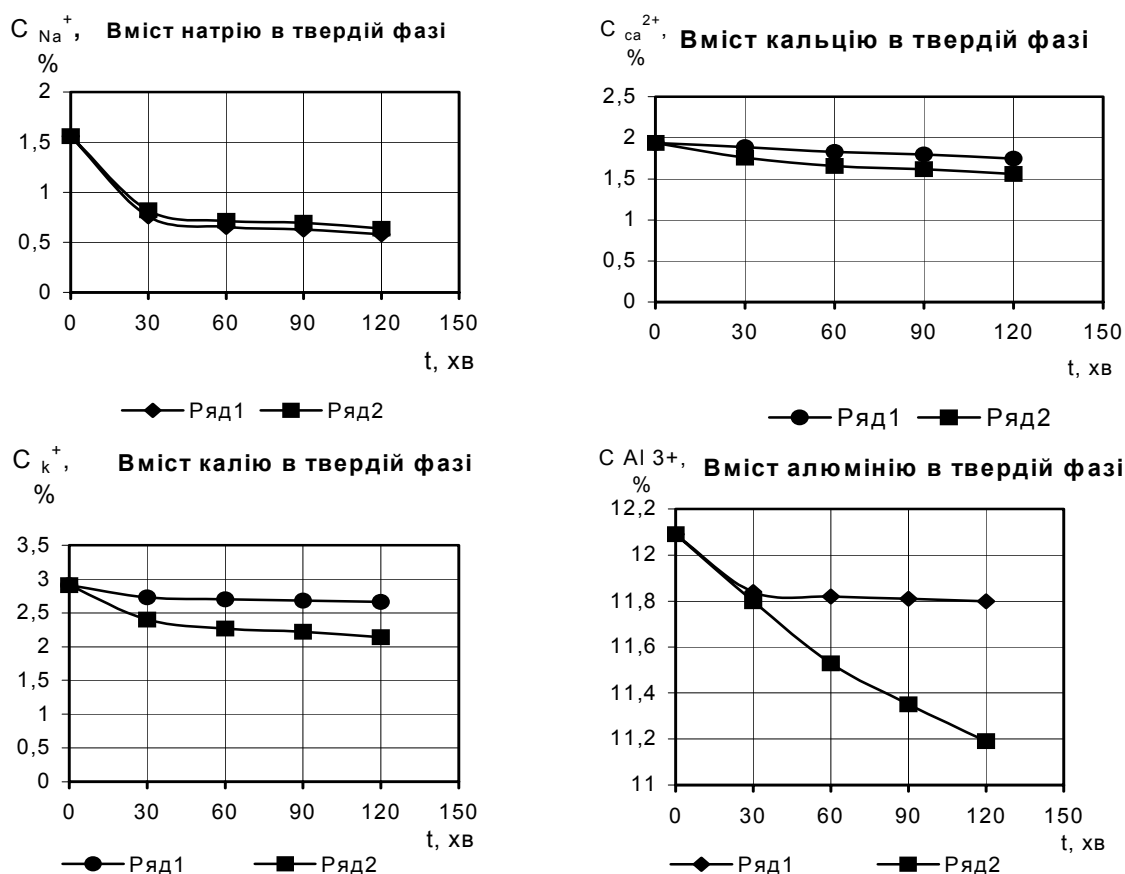


Рис 1. Вміст катіонів Na^+ , Ca^{2+} , K^+ та Al^{3+} у твердій фазі у процесі хімічного модифікування

Порядок і степінь вилучення обмінних катіонів і тетраедричних атомів у структурі цих цеолітів приблизно однакова і ряд, що відповідає зменшенню міцності зв'язків цих атомів, має такий вигляд: $Al \geq K > Ca > Na$. Такий порядок елементів у низки можна пояснити кристалохімічними особливостями цеолітів та їх фізико-хімічними властивостями [1]. Міцність зв'язків здебільшого від трьох чинників: радіуса катіона і відповідно розміру його гідратної оболонки, заряду чи точніше його іонного потенціалу і місцезнаходження у структурі цеоліту.

Табл. 1. Вміст катіонів Na^+ , Ca^{2+} , K^+ та Al^{3+} у твердій фазі у процесі хімічного модифікування

час, хв	Вміст натрію у цеоліті, %		Вміст кальцію у цеоліті, %		Вміст калію у цеоліті, %		Вміст алюмінію у цеоліті, %	
	Ряд 1	Ряд 2	Ряд 1	Ряд 2	Ряд 1	Ряд 2	Ряд 1	Ряд 2
0	1,56	1,56	1,94	1,94	2,91	2,91	12,09	12,09
30	0,82	0,76	1,89	1,76	2,73	2,40	11,84	11,8
60	0,71	0,65	1,83	1,66	2,70	2,27	11,82	11,53
90	0,69	0,62	1,80	1,62	2,68	2,22	11,81	11,35
120	0,63	0,57	1,75	1,56	2,66	2,14	11,8	11,19
	T:R = 1:5 d = 2.5мм 5%-H2SO4	T:R = 1:5 d = 0.25мм 5%-H2SO4	T:R = 1:5 d = 2.5мм 5%-H2SO4	T:R = 1:5 d = 0.25мм 5%-H2SO4	T:R = 1:5 d = 2.5мм 5%-H2SO4	T:R = 1:5 d = 0.25мм 5%-H2SO4	T:R = 1:5 d = 2.5мм 5%-H2SO4	T:R = 1:5 d = 0.25мм 5%-H2SO4

Іони Na^+ , мають невеликий радіус і заряд та розташовані в найбільш доступних центрах, тому вони вилучаються значно легше, ніж інші катіони.

Табл. 2. Критерій степеня модифікації K_i

час, хв.	Вміст натрію у цеоліті, %		Вміст кальцію у цеоліті, %		Вміст калію у цеоліті, %		Вміст алюмінію у цеоліті, %	
	Ряд 1	Ряд 2	Ряд 1	Ряд 2	Ряд 1	Ряд 2	Ряд 1	Ряд 2
0	0	0	0	0	0	0	0	0
30	0,474	0,513	0,026	0,093	0,062	0,175	0,02	0,024
60	0,545	0,583	0,057	0,144	0,072	0,220	0,022	0,046
90	0,558	0,603	0,072	0,165	0,079	0,237	0,023	0,061
120	0,596	0,635	0,098	0,196	0,086	0,265	0,024	0,074
	T:R = 1:5 d = 2.5мм 5%-H ₂ SO ₄	T:R = 1:5 d = 0.25мм 5%-H ₂ SO ₄	T:R = 1:5 d = 2.5мм 5%-H ₂ SO ₄	T:R = 1:5 d = 0.25мм 5%-H ₂ SO ₄	T:R = 1:5 d = 2.5мм 5%-H ₂ SO ₄	T:R = 1:5 d = 0.25мм 5%-H ₂ SO ₄	T:R = 1:5 d = 2.5мм 5%-H ₂ SO ₄	T:R = 1:5 d = 0.25мм 5%-H ₂ SO ₄

Іони Ca^{2+} мають більший заряд ніж іони K^+ , однак значна різниця в їх розмірах визначає більш слабкий зв'язок кальцію з алюмокремнієкисневими каркасами цих цеолітів порівняно з калієм і, відповідно, більш легке вилучення. Іони K^+ , як правило, розташовані в найменш доступних позиціях. Важкість переходу у розчин іонів Al^{3+} пов'язана з розташуванням їх у каркасі та тому при деалюмініюванні має відбуватись розрив зв'язків Si-O-Al і заміщення цього катіона на чотири гідроксильні групи. Незначне вилучення Al^{3+} порівняно з іншими катіонами пояснюється присутністю у вихідному зрізці кліноптилоліту певної кількості глинистих мінералів, з яких Al^{3+} вилучається значно легше, ніж з каркасних мінералів.

Література

1. Челищев Н.Ф., Беренштейн Б.Г., Володин В.Ф. Цеолиты – новый тип минерального сырья. – М.: Недра, 1987. – 175 с.
2. Цицишвили Г.В., Андроникашвили Т.Г., Киров Г.Н., Філітова Л.Д. Природные цеолиты. – М.: Химия, 1985. – 224 с.
3. Попова Н.П. Химический анализ горных пород и минералов. – М.: Недра, 1974. – 248 с.

УДК 628.511

*Проф. А.І. Дубинін, д-р техн. наук; доц. В.В. Майструк,
канд. техн. наук; асист. Р.І. Гаврилів, канд. техн. наук –
НУ "Львівська політехніка"*

ВИЗНАЧЕННЯ КРИТИЧНОГО ДІАМЕТРА ВЛОВЛЕНОГО ПИЛУ d_{50} ДЛЯ ПРЯМОТЕЧІЙНОГО ЦИКЛОНА З КОАКСІАЛЬНОЮ ВСТАВКОЮ

Проаналізовано роботи прямотечіного циклона з коаксіальною вставкою. Теоретичним шляхом отримано залежність, яка дає змогу визначити величину критерію d_{50} з урахуванням негативного впливу радіального стоку.

Ключові слова: прямотечіний циклон, ефективність очищення, критерій d_{50} .

*Prof. A.I. Dubynin; doc. V.V. Maystruk; assist. R.I. Havryliv –
NU "L'vivs'ka Politekhnik"*

Definition critical diameter of the dust d_{50} for the cyclone with direct-flow working zone

Are analyse work of the cyclone with direct-flow working zone. The dependences for definition of criterion d_{50} with negative influence of radial flow are received.

Keywords: cyclone with direct-flow working zone, efficiency of clearing, criterion d_{50} .