

УДК 546.224-31:549.67:544.723

Т. Л. Ракитская¹, А. А. Эннан², Т. А. Киосе^{1,2}, К. О. Голубчик^{1,2},
Л. П. Олексенко³, Р. М. Длубовский², В. Г. Герасева³

¹Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова,
кафедра неорганической химии и химической экологии, ул. Дворянская, 2,
Одесса, 65082.

E-mail: tlr@onu.edu.ua

²Физико-химический институт защиты окружающей среды и человека
МОН и НАН Украины, ул. Преображенская, 3, Одесса, 65082

³Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко,
ул. Владимирская, 60, Киев, 01601

ВЛИЯНИЕ ПРОДОЛЖИТЕЛЬНОСТИ КИСЛОТНО- ТЕРМАЛЬНОГО МОДИФИЦИРОВАНИЯ НА АДСОРБЦИОННО-СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КЛИНОПТИЛОЛИТА

Представлены и проанализированы литературные данные по влиянию различных факторов кислотной обработки на величину удельной поверхности клиноптилолитов различного происхождения, а также наши результаты по изучению влияния продолжительности кислотного-термального модифицирования отечественного природного клиноптилолита на его структурно-адсорбционные свойства. Установлено, что значения удельной поверхности кислотного-модифицированных образцов клиноптилолита, рассчитанные по адсорбции паров воды и по тепловой десорбции аргона, выше, чем в случае природного клиноптилолита.

Ключевые слова: природный и кислотного-модифицированный клиноптилолит, структурно-адсорбционные свойства, удельная поверхность.

Клиноптилолит является природным цеолитом, наиболее востребованным в практике и научных исследованиях [1,2]. Для оптимизации физико-химических свойств и структурно-адсорбционных параметров клиноптилолит подвергают модифицированию термическим способом, обработкой водой, кислотой или щелочью как при комнатной, так и при повышенных температурах [3]. Наиболее распространенным является кислотного-термальный способ, эффективность которого зависит от природы и концентрации кислоты, времени контакта кислоты с образцом, кратности обработок, а также соотношения твердой и жидкой фаз [4-13]. После кислотного-термального модифицирования клиноптилолита существенно возрастает соотношение Si/Al и кислотность поверхности [1], изменяется его адсорбционная емкость в отношении ионов металлов [14,15] и паров воды [9,16], термохимические свойства [7], относительная кристалличность [10] и размер кристаллитов [5,9], а также структурно-адсорбционные параметры, такие как удельная площадь поверхности ($S_{уд}$), размеры и объемы пор [4-12].

По данным [17,18] величина удельной поверхности носителя не является параметром, определяющим каталитическую активность закрепленных на нем металлокомплексных соединений в редокс-реакциях. Однако в случае природных цеолитов, характеризующихся сложным строением, доступность активных центров поверхности для реагирующих молекул, а значит, и каталитическая активность закрепленных металлокомплексов может существенно возрастать с увеличением $S_{уд}$.

Цель работы – проанализировать литературные данные по влиянию различных факторов кислотной обработки на величину удельной поверхности клиноптилолитов различного происхождения и установить влияние продолжительности обработки отечественного клиноптилолита азотной кислотой на его структурно-адсорбционные свойства.

Материалы и методы исследования

В работе использовали природный клиноптилолит (П-Кл) (Сокирницкое месторождение, Закарпатская обл., ТУ У 14.5-00292540.001-2001; химический состав в пересчете на оксиды, в масс. %: SiO_2 – 71,5; Al_2O_3 – 13,1; Fe_2O_3 – 0,9; TiO_2 – 0,5; CaO – 3,44; MgO – 0,68; $\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$ – 3,03).

Кислотно-термальное модифицирование образцов клиноптилолита осуществляли по следующей методике: 50 г исходного клиноптилолита со средним размером зерен 0,75 мм помещали в колбу с обратным холодильником, заливали 100 мл 3 М азотной кислоты и кипятили в течение 0,5, 1, 3, 6 и 9 часов (ЗН-Кл-0,5, ЗН-Кл-1, ЗН-Кл-3, ЗН-Кл-6, ЗН-Кл-9), т.е., первая цифра указывает молярность используемой кислоты, вторая – время контакта образца с кислотой (час). После кипячения твёрдый остаток отмывали дистиллированной водой до отрицательной реакции на нитрат-ионы и $\text{pH} \approx 5$. Образцы после кислотной обработки сушили в воздушной среде при 110 °С до постоянной массы.

Адсорбцию-десорбцию водяных паров образцами природного и кислотно-модифицированного клиноптилолита исследовали в термостатированной при 21 °С вакуумной установке с кварцевыми пружинными весами Мак Бена-Бакра. Образцы массой $(1,0-2,0) \times 10^{-4}$ кг предварительно сушили при 110 °С до постоянной массы. Вакуумирование осуществляли с помощью форвакуумного и паромасляного диффузионного насосов в течение нескольких часов. Остаточное давление контролировали ионизационно-термопарным вакуумметром ВИТ-2М. Первый и каждый последующий напуск водяных паров производили после достижения образцами постоянной массы. Время установления равновесия для образцов составляло примерно 24 часа. Парциальное давление паров воды регистрировали с помощью U-образного ртутного манометра. Погрешность измерения $\pm 2,6$ Па. Изменение массы образцов в результате адсорбции и десорбции, а также разность уровней U-образного манометра контролировали с помощью катетометра КМ-6. Ошибка измерений не превышала ± 2 %. На основании полученных изотерм адсорбции воды (ИА H_2O), рассчитывали удельную площадь поверхности природного клиноптилолита и его кислотно-модифицированных форм.

Величину удельной поверхности образцов ($S_{\text{уд}}$) определяли также, измеряя газохромографическим методом тепловую десорбцию аргона (Аг-ТД). Образцы предварительно «тренировали» при 200 °С в токе гелия; измерения проводили, используя хроматографа ЛХМ-8МД (детектор по теплопроводности) и газовой смеси 80 % He + 20 % Ar . Ошибка определения $S_{\text{уд}}$ – не более 10 % [19].

Результаты и их обсуждение

1. Влияние различных факторов кислотной обработки на величину $S_{\text{уд}}$ клиноптилолитов

Литературные данные [4-7, 9-13] по влиянию кислотно-термального модифицирования клиноптилолитов разного происхождения на величину $S_{\text{уд}}$ обобщены в табл. 1, в которой природный клиноптилолит обозначен как П-Кл; в случае

кислотно-модифицированных образцов например, 0,5HCl-Кл-4(1), первые два цифровых обозначения такие же, как в разд.2, а дополнительная цифра в круглых скобках показывает кратность кислотной обработки.

Кислотно-термальное модифицирование осуществляли, как правило, соляной кислотой, реже [12] – азотной, при температуре кипения (или близкой к ней [9]) и разном соотношении твердой и жидкой фаз. При этом в широком диапазоне изменяли концентрацию кислоты; продолжительность и кратность обработки. Величину $S_{уд}$ авторы определяли расчетным путем в большинстве случаев по изотермам адсорбции азота; а в случае [9] – по адсорбции паров воды. В ряде случаев величину $S_{уд}$ рассчитывали не только по уравнению БЭТ, но и по уравнению Ленгмюра. Как правило, значение $S_{уд}$ по БЭТ меньше в 1,5-2 раза, что указывает на возможность образования второго адсорбционного слоя до того, как полностью сформировался монослой [9].

Данные, представленные в табл. 1, весьма противоречивы вероятно потому, что получены для природных клиноптилолитов разного происхождения и при несопоставимых условиях. Так, образцы П-Кл из разных месторождений, если исходить из изотерм адсорбции азота, характеризуются небольшой удельной поверхностью (10-51 м²/г). Однако расчеты по изотермам адсорбции паров H₂O [9] дали гораздо большее значение – 299 м²/г. С увеличением концентрации кислоты $S_{уд}$ либо возрастала [5-7, 10-12], либо проходила через максимум [4, 9, 13]. По данным [6] с увеличением кратности обработки клиноптилолита из трех мексиканских месторождений 0,5 М HCl величина $S_{уд}$ возрастала, однако, по-разному, в зависимости от конкретного месторождения. После обработки 6 М HCl трех образцов П-Кл из Армении, Грузии и Греции наименьшее значение $S_{уд} = 35,4$ м²/г было установлено для клиноптилолита из Грузии, хотя природные образцы характеризовались близкими значениями удельной поверхности. Не находит логического объяснения тот факт, что при температурах кислотной обработки 75 и 100 °С максимумы $S_{уд}$ достигались при концентрациях кислоты, различающихся на порядок, причем при 75 °С и расчете по уравнению БЭТ $S_{уд}$ больше, чем полученная в результате кипячения при 100 °С, а при расчете по уравнению Ленгмюра, наоборот [9]. Таким образом, единственный вывод, который следует из литературных данных, представленных в табл. 1, заключается в том, что во всех случаях $S_{уд}$ кислотно-модифицированных образцов больше, чем в случае П-Кл.

2. Структурно-адсорбционные характеристики отечественного клиноптилолита

На рис. 1 показаны изотермы адсорбции-десорбции паров воды природным и кислотно-модифицированными образцами клиноптилолита Сокирницкого месторождения. Представленные изотермы согласно классификации IUPAC относятся к изотермам типа IVa [20] и характеризуются сложной формой; резкое нарастание адсорбции при значениях P/P_s до 0,15-0,20, более медленное увеличение адсорбции при $0,20 < P/P_s < 0,80$ и второй резкий подъем изотермы при $P/P_s > 0,80$.

Хотя IV тип изотерм адсорбции характерен в основном для мезопористых твердых тел, ход изотерм на рис. 1 указывает на неоднородную пористость клиноптилолита. Микропоры с их ограниченными размерами, соизмеримыми с размерами адсорбируемых молекул, заполняются в области малых равновесных давлений паров, подъем при давлении, близком к давлению насыщенных паров, приписывают адсорбции в крупных мезопорах и макропорах, т.е. в исследуемых

Таблица 1

**Влияние кислотно-термального модифицирования на величину удельной поверхности
клиноптилолитов из разных месторождений**

Происхождение и состав клиноптилолитов	Соотношение т:ж	Образцы	S _{уд} , м ² /г, рассчитанная по уравнениям		Лит. источник
			БЭТ	Ленгмюра	
1	2	3	4	5	6
Расчет по изотермам адсорбции N ₂					
Mount Hector, Калифорния (США) Na[AlSi _{5,4} O _{12,8}]-4,3H ₂ O	1:15	П-Кл	30	-	[4]
		0,25HCl-Кл-4(1)	190	-	
		0,5HCl-Кл-4(1)	210	-	
		1HCl-Кл-4(1)	370	-	
		2HCl-Кл-4(1)	380	-	
		5HCl-Кл-4(1)	340	-	
		10HCl-Кл-4(1)	290	-	
		15HCl-Кл-4(1)	250	-	
		30HCl-Кл-4(1)	90	-	
Castilla (Куба) SiO ₂ – 68,05; Al ₂ O ₃ – 12,3; TiO ₂ – 0,40; Fe ₂ O ₃ – 1,34; CaO – 3,7; MgO – 1,03; Na ₂ O – 0,43; K ₂ O – 1,7; H ₂ O – 11,06 мас.%	1:5	П-Кл	51	-	[5]
		5HCl-Кл-4(1)	200	-	
Оахаса (Мексика)	1:15	П-Кл	10,70	14,87	[6]
		0,5HCl-Кл-4(1)	11,81	10,88	
		0,5HCl-Кл-4(3)	44,10	63,95	
		0,5HCl-Кл-4(5)	109,6	158,7	
Sonora (Мексика)		П-Кл	12,53	17,81	
		0,5HCl-Кл-4(1)	15,18	17,45	
		0,5HCl-Кл-4(3)	18,12	26,38	
		0,5HCl-Кл-4(5)	101,20	150,40	
Puebla (Мексика)		П-Кл	11,74	19,01	
		0,5HCl-Кл-4(1)	37,39	54,40	
		0,5HCl-Кл-4(3)	65,06	100,50	
		0,5HCl-Кл-4(5)	162,2	230	
Nor Kokhb (Армения)	1:10	П-Кл	19,6	-	[7]
		6HCl-Кл-2/3(1)	126,0	-	
Khekordzula (Грузия)		П-Кл	16,8	-	
		6HCl-Кл-2/3(1)	35,4	-	

Продолжение табл. 1

1	2	3	4	5	6
Pentalofos (Греция)		П-Кл	17,1	-	
		6HCl-Кл-2/3(1)	140,0	-	
Skaloma (Греция)	1:15	П-Кл	11,3	-	
		1HCl-Кл-3	125	-	
		1HCl-Кл-4	143	-	
Caimanes (Куба)	1:10	П-Кл	20	29,8	[11]
		0,6HCl-Кл-2	248,3	357	
Mianeh (Иран)	1:20	П-Кл	13	-	[12]
		8HNO ₃ -Кл-8	61	-	
Kučin (Словакия)	1:15	П-Кл	33,5	-	[13]
		0,05HCl-Кл-4	44,1	-	
		0,1HCl-Кл-4	59,1	-	
		0,25HCl-Кл-4	98,1	-	
		0,5HCl-Кл-4	143,3	-	
		1HCl-Кл-4	164,7	-	
		2HCl-Кл-4	140,2	-	
		5HCl-Кл-4	80,9	-	
		8HCl-Кл-4	79,1	-	
		11,5HCl-Кл-4	90,0	-	
Bigadiç (Турция) SiO ₂ – 71,75; Al ₂ O ₃ – 10,19; TiO ₂ – 0,17; Fe ₂ O ₃ – 0,54; CaO – 2,3; MgO – 1,08; Na ₂ O – 1,19; K ₂ O – 4,3; H ₂ O – 7,77 мас.%	1:20	Расчет по изотермам адсорбции H ₂ O			[9]
		Обработка при 75 °С			
		0.032HCl-Кл-3	362	279	
		0.16HCl-Кл-3	410	317	
		0.32HCl-Кл-3	372	297	
		1.6HCl-Кл-3	350	287	
		5HCl-Кл-3	197	239	
		Обработка при 100 °С			
		0,16HCl-Кл-3	383	298	
		1,6HCl-Кл-3	319	395	
		5HCl-Кл-3	273	306	

образцах клиноптилолита очевидно присутствуют в основном мезо- и макропоры. Адсорбция паров воды сопровождается капиллярной конденсацией, на что указывает наличие петли гистерезиса между адсорбционной и десорбционной ветвью, что является наиболее характерным для изотерм типа IV.

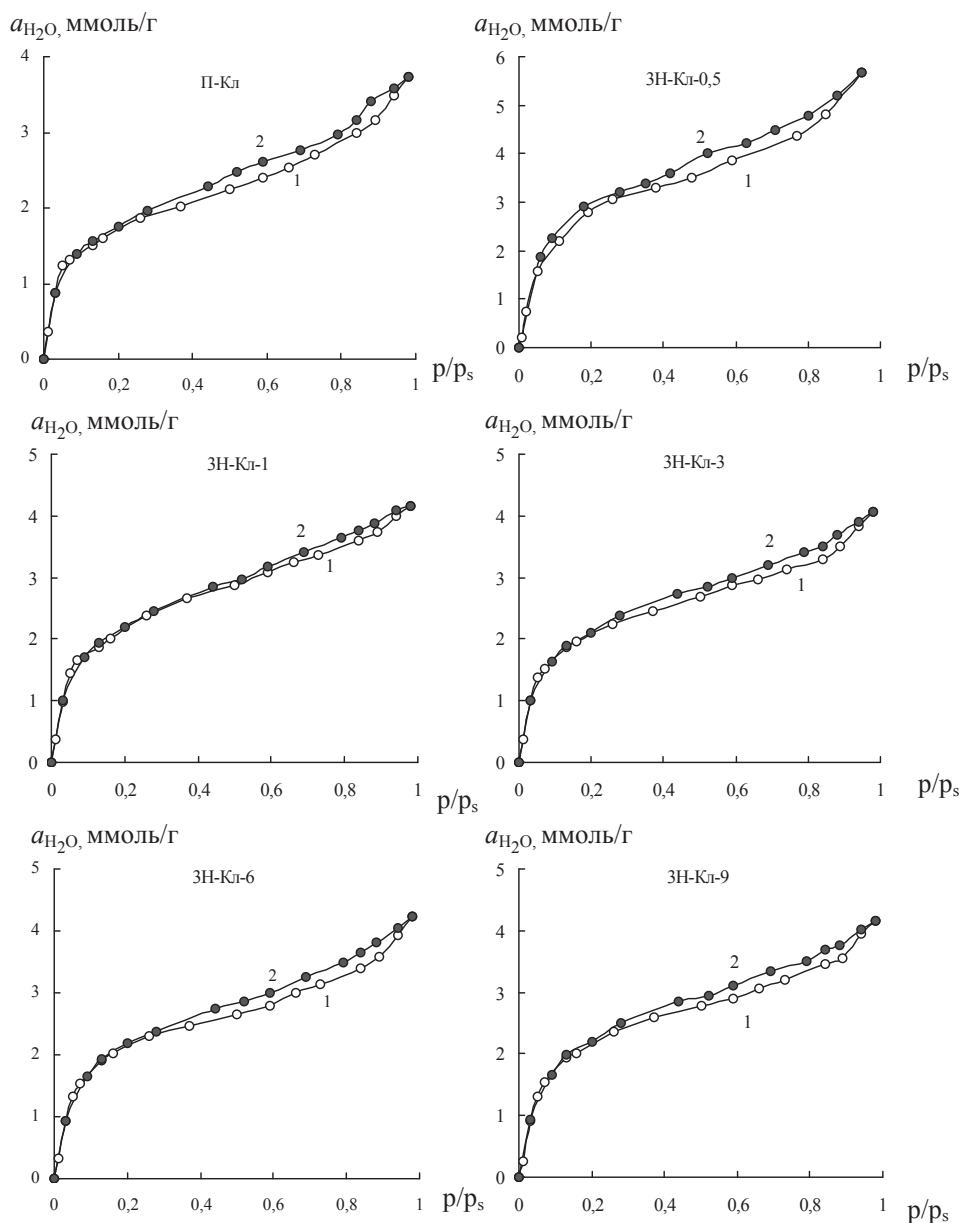


Рис. 1. Изотермы адсорбции-десорбции паров воды образцами природного и кислотно-модифицированного клиноптилолита ($t = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Полученные изотермы адсорбции паров воды образцами природного и кислотно-модифицированного клиноптилолита были проанализированы с помощью модели полимолекулярной адсорбции Брунауэра, Эммета, Теллера и линейного уравнения БЭТ:

$$\frac{P/P_s}{a(1 - P/P_s)} = \frac{1}{a_m \cdot C} + \frac{C - 1}{a_m \cdot C} \cdot \frac{P}{P_s}, \quad (1)$$

где a – величина адсорбции при равновесном относительном давлении P/P_s ; a_m – ёмкость монослоя; C – константа, характеризующая теплоту адсорбции в первом слое.

Для всех полученных изотерм адсорбции уравнение (1) с коэффициентом корреляции $R^2 = 0,98-0,99$ выполняется до $P/P_s \leq 0,3$ (рис 2). С учётом параметра C и теплоты конденсации воды $Q_L = 135,9$ Дж/моль [21] рассчитана теплота адсорбции Q_1 в первом слое с помощью приближенного соотношения [22]:

$$C \approx e^{\frac{Q_1 - Q_L}{RT}}. \quad (2)$$

Удельную поверхность адсорбента определяли по формуле

$$S_{уд} = a_m \times N_A \times \omega \times 10^{-20}, \text{ м}^2/\text{г}, \quad (3)$$

где a_m – ёмкость монослоя, ммоль/г; N_A – число Авогадро; ω – площадь поперечного сечения молекулы адсорбата, м². Для молекулы воды в глинистых минералах $\omega = 10,8 \text{ \AA}^2$ ($10,8 \times 10^{-20} \text{ м}^2$).

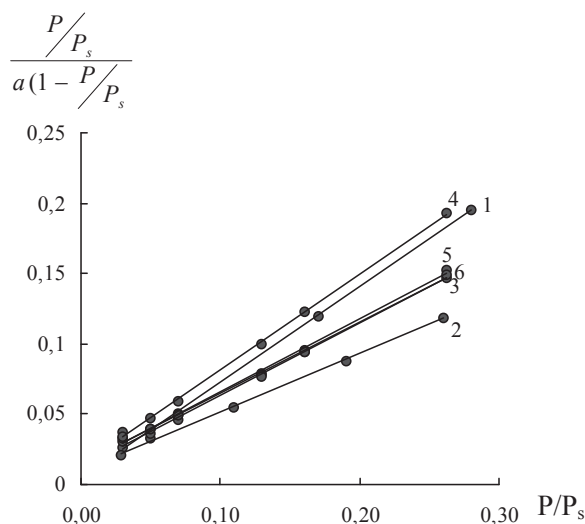


Рис. 2. Начальные участки изотерм адсорбции паров воды образцами природного и кислотно-модифицированного клиноптилолита в координатах линейного уравнения БЭТ:
1 – П-Кл; 2 – 3Н-Кл-0,5; 3 – 3Н-Кл-1; 4 – 3Н-Кл-3; 5 – 3Н-Кл-6; 6 – 3Н-Кл-9.

Анализ значений параметров адсорбции паров воды (табл. 2) приводит к следующим выводам. Для кислотно-модифицированных образцов клиноптилолита величина емкости монослоя увеличивается в ряду: П-Кл < Н-Кл-0,5 < Н-Кл-1 < Н-Кл-3 $\approx$ Н-Кл-6 $\approx$ Н-Кл-9, а параметр S (Q_1), изменяется в обратной последовательности, что может свидетельствовать об ослаблении энергии взаимодействия молекул воды с поверхностью адсорбента. Значения параметра S для кислотно-модифицированных образцов на основе клиноптилолита коррелируют с данными представленными в работе [9]. Значения $S_{уд}$, как рассчитанные при адсорбции паров воды по уравнению БЭТ, так и определенные хроматографическим методом по тепловой десорбции аргона, для всех кислотно-модифицированных образцов клиноптилолита, выше, чем для П-Кл (табл. 2). Причиной этого является значительное изменение структурно-адсорбционных свойств клиноптилолита вследствие деалюминирования его каркаса.

Таблица 2

Структурно-адсорбционные характеристики образцов природного и кислотно-модифицированного клиноптилолита

Образец	Константы уравнения БЭТ		$a_{уд}$, ммоль/г	Q_1 , кДж/моль	$S_{уд}$, м ² /г	
	a_m , ммоль/г	S			Ar	H ₂ O
П-Кл	1,53	133,40	3,30	12,089	14	100
3Н-Кл-0,5	2,04	10,50	5,67	5,860	67	133
3Н-Кл-1	3,03	18,22	4,16	7,224	39	197
3Н-Кл-3	3,18	15,79	4,06	6,882	34	207
3Н-Кл-6	3,25	14,57	4,24	6,717	30	211
3Н-Кл-9	3,35	12,40	4,17	6,296	24	218

Следует отметить, что максимальное значение $S_{уд}$, определенное методом тепловой десорбции аргона, соответствует образцу Н-Кл-0,5, тогда как в случае адсорбции паров воды величина $S_{уд}$ резко возрастает для Н-Кл-0,5 и, особенно, для Н-Кл-1, а при дальнейшем увеличении времени контакта с кислотой величина удельной поверхности образцов изменяется незначительно.

В отличие от данных, полученных при адсорбции паров воды, величина удельной поверхности П-Кл, определенная по тепловой десорбции аргона, примерно соответствует данным табл. 1, полученным при адсорбции азота, однако не согласуется с данными для Н-Кл. Можно предположить, что одной из причин повышения $S_{уд}$ при адсорбции паров воды является существенное воздействие полярных молекул воды на структуру образцов кислотно-модифицированного клиноптилолита.

Таким образом, установлено, что природный клиноптилолит и его кислотно-модифицированные формы характеризуются неоднородно-пористой структурой с преобладанием мезо- и макропор. Показано, что природный клиноптилолит имеет наименьшую величину удельной поверхности, которая увеличивается при его кислотно-термальном модифицировании, что согласуется с литературными данными.

ЛИТЕРАТУРА

1. Цицишвили Г.В., Андроникашвили Т.Г., Киров Г.Н., Филозова Л.Д. Природные цеолиты. М.: Химия, 1985. 396 с.
2. Lopes A.C., Martins P., Lancers-Mendez S. Aluminosilicate and aluminosilicate based polymer composites: Present status, applications and future trends // Progress in Surface Science. – 2014. – Vol. 89, Iss. 3–4. – P. 239–277. <http://dx.doi.org/10.1016/j.progsurf.2014.08.002>
3. Ракитская Т.Л., Киосе Т.А., Голубчик К.О., Олексенко Л.П., Длубовский Р.М. Закрепленные на активированном клиноптилолите галогенидные комплексы палладия(II) и меди(II) в реакции низкотемпературного окисления монооксида углерода // Вопросы химии и хим. технологии. – 2015. – Т. 3, № 101. – С. 66–72.
4. Barrer R.M., Makki M.B. Molecular sieve sorbents from clinoptilolite // Can. J. Chem. – 1964. – Vol. 42. – P. 1481–1487. DOI: 10.1139/v64-223
5. Arcoya A., Gonzalez J.A., Travieso N., Seoane X.L. Physicochemical and catalytic properties of a modified natural clinoptilolite // Clay Miner. – 1994. – Vol. 29. – P. 123–131. <http://dx.doi.org/10.1180/claymin.1994.029.1.14>
6. Hernandez M.A., Rojas F., Lara V.H. Nitrogen-sorption characterization of microporous structure of clinoptilolite-type zeolites // J. Porous Mater. – 2000. – Vol. 7. – P. 443–454. <http://dx.doi.org/10.1023/A:1009662408173>
7. Christidis G.E., Moraetis D., Keheyan E., Akhalbedashvili L., Kekelidze N., Gevorkyan R., Yeritsyan H., Sargsyan H. Chemical and thermal modification of natural HEU-type zeolitic materials from Armenia, Georgia and Greece // Appl. Clay Sci. – 2003. – Vol. 24. – P. 79–91. [http://dx.doi.org/10.1016/S0169-1317\(03\)00150-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0169-1317(03)00150-9)
8. Radosavljevic-Mihajlovic A., Donur V., Dakovic A., Lemic J., Tomasevic-Canovic M. Physicochemical and structural characteristics of HEU-type zeolitic tuff treated by hydrochloric acid // J. Serb. Chem. Soc. – 2004. – Vol. 69, № 3. – P. 273–281. <http://dx.doi.org/10.2298/JSC0404273R>
9. Cakicioglu-Ozkan F., Ulku S. The effect of HCl treatment on water vapor adsorption characteristics of clinoptilolite rich natural zeolite // Micropor. Mesopor. Mater. – 2005. – Vol. 77. – P. 47–53. <http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2004.08.013>
10. Elaiopoulos K., Perraki Th., Grigoropoulou E. Monitoring the effect of hydrothermal treatments on the structure of a natural zeolite through a combined XRD, FTIR, XRF, SEM and N₂-porosimetry analysis // Micropor. Mesopor. Mater. – 2010. – Vol. 134. – P. 29–43. <http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2010.05.004>
11. Garcia-Basabe Y., Rodriguez-Iznaga I., Menorval L. C., Llewellyn P., Maurin G., Lewis D. W., Binions R., Autie M., Ruiz-Salvador A. R. Step-wise dealumination of natural clinoptilolite: Structural and physicochemical characterization // Micropor. Mesopor. Mater. – 2010. – Vol. 135. – P. 187–196. <http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2010.07.008>
12. Amereh M., Haghighi M., Estifae P. The potential use of HNO₃-treated clinoptilolite in the preparation of Pt/CeO₂-Clinoptilolite nanostructured catalyst used in toluene abatement from waste gas stream at low temperature // Arabian Journal of Chemistry. – In press. <http://dx.doi.org/10.1016/j.arabjc.2015.02.003>
13. Dziedzicka A., Sulikowski B., Ruggiero-Mikolajczyk M. Catalytic and physicochemical properties of modified natural clinoptilolite // Catal. Today. – 2016. – Vol. 135, №1. – P. 50–58. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2015.04.039>
14. Ракитская Т.Л., Раскола Л.А., Киосе Т.А., Захария А.Н., Китайская В.В. Адсорбция ионов 3d-металлов природным и кислотно-модифицированным клиноптилолитом // Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. Хімія. – 2010. – Т. 15, вип. 2-3. – С. 85–91.
15. Mahmoudi R., Falamaki C. Ni²⁺-ion-exchanged dealuminated clinoptilolite: A superior adsorbent for deep desulfurization // Fuel. – 2016. – V. 173. – P. 277–284. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2016.01.048>
16. Rakytskaya T.L., Kiöse T.A., Truba A.S., Ennan A.A., Dlubovskiy R.M., Volkova V.Ya. Adsorption of water vapour by natural and chemically modified clinoptilolite and mordenite samples // Chemistry, physics and technology of surface. – 2012. – V. 3, N 4. – P. 455–462.
17. Ракитская Т.Л., Эннан А.А., Волкова В.Я. Низкотемпературная каталитическая очистка воздуха от монооксида углерода. – Одесса: Экология, 2005. – 191 с.
18. Ракитская Т.Л., Эннан А.А. Фосфин. Физико-химические свойства и практические аспекты улавливания. – Одесса: Астропринт, 2012. – 208 с.
19. Олексенко Л.П. Фізична хімія міжфазних явищ: навч. посібн. – К.: ВПЦ «Київський університет», 2005. – 109 с.
20. Вячеславов А.С., Ефремова М. Определение площади поверхности и пористости материалов методом сорбции газов. – М.: МГУ, 2011. – 65 с.
21. Тарасевич Ю.И., Овчаренко Ф.Д. Адсорбция на глинистых минералах. – К.: Наук. думка, 1975. – 352 с.
22. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость / Пер. с англ. 2-е изд. – М.: Мир, 1984. – 306 с.

Стаття надійшла до редакції 05.01.16

Т. Л. Ракитська¹, А. А. Еннан², Т. О. Кіосе^{1,2}, Х. О. Голубчик^{1,2},

Л. П. Олексенко³, Р. М. Длубовський², В. Г. Герасьова³

¹Одеський національний університет імені І.І. Мечникова, кафедра неорганічної хімії та хімічної екології, вул. Дворянська, 2, Одеса, 65082, E-mail: TLR@onu.edu.ua

²Фізико-хімічний інститут захисту навколишнього середовища і людини, вул. Преображенська, 3, Одеса, 65082

³Київський національний університет імені Тараса Шевченка, кафедра фізичної хімії, вул. Владимирська, 60, Київ, 01601

ВПЛИВ ТРИВАЛОСТІ КИСЛОТНО-ТЕРМАЛЬНОГО МОДИФІКУВАННЯ НА АДСОРБЦІЙНО-СТРУКТУРНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ КЛИНОПТИЛОЛІТУ

Наведені та проаналізовані літературні дані щодо впливу різних факторів кислотної обробки на величину питомої поверхні клиноптилолітів різного походження, а також наші результати вивчення впливу тривалості кислотно-термального модифікування вітчизняного природного клиноптилоліту на його структурно-адсорбційні властивості. Встановлено, що значення питомої поверхні кислотно-модифікованих зразків клиноптилоліту, розраховані виходячи з адсорбції парів води і тепловій десорбції аргону, вище, ніж для природного клиноптилоліта.

Ключові слова: природний і кислотно-модифікований клиноптилоліт, структурно-адсорбційні властивості, питома поверхня.

T. L. Rakyts'ka¹, A. A. Ennan², T. A. Kiose^{1,2}, K. O. Golubchik^{1,2}, L. P. Oleksenko³, R. M. Dlubovskiy², V. G. Geraseva³

¹I. I. Mechnikov Odessa National University, Department of Inorganic Chemistry and Chemical Ecology, 2, Dvoryanskaya St., 65082. Odessa. E-mail: tlr@onu.edu.ua

²Physico-Chemical Institute of Environment and Human Protection, 3, Preobrazhenskaya St., 65082, Odessa

³Kiev Taras Shevchenko National University, Department of Physical Chemistry, 60, Vladimirska St., 01601, Kiev

EFFECT OF THE TIME OF ACID-THERMAL MODIFICATION OF CLINOPTILOLITE ON ITS STRUCTURE-ADSORPTION CHARACTERISTICS

Literary data concerning the influence of different factors of acid treatment on values of specific surface area (S_{sp}) of clinoptilolite mined from various deposits are presented and analyzed. These data are compared with our results showing how the time of interaction of natural Ukrainian clinoptilolite with boiling nitric acid affects its structure-adsorption properties. Following IUPAC classification, water vapor ad/desorption isotherms for natural clinoptilolite from Sokirnitskoe deposit and its acid-modified forms belong to IVa type. Values of the specific surface area (S_{sp}) for the clinoptilolite samples were estimated using the BET equation and by measuring the thermal desorption of argon by the gas chromatographic method. S_{sp} values estimated by the use of BET equation from water vapor adsorption isotherms and those determined by chromatographic method from thermal desorption of argon are higher for all H-CLI samples than for N-CLI. Values of the monolayer capacity for the clinoptilolite samples have been found to increase in the order N-CLI < H-CLI-0.5 < H-CLI-1 < H-CLI-3 $\approx$ H-CLI-6 $\approx$ H-CLI-9 and whereas their C(Q1) parameter have been found to change in the reverse order. Both natural and acid-modified clinoptilolite samples have nonuniform porous

structures with prevalence of meso- and macropores. The minimum S_{sp} value was revealed for natural clinoptilolite and its acid-thermal modification resulted in an increase in the specific surface area.

Keywords: natural and acid-modified clinoptilolite, structure-adsorption properties, specific surface.

REFERENCES

1. Cicishvili G.V., Andronikashvili T.G., Kirov G.N., Filozova L.D. *Prirodnye tseolity* [Natural Zeolites]. Khimija, Moskva, 1985. 396 p. (in Russian).
2. Lopes A.C., Martins P., Lanceros-Mendez S. *Aluminosilicate and aluminosilicate based polymer composites: Present status, applications and future trends*. Progress in Surface Science, 2014, vol. 89, no. 3–4, pp. 239–277. <http://dx.doi.org/10.1016/j.progsurf.2014.08.002>
3. Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Golubchik K.O., Oleksenko L.P., Dlubovskii R.M. *Zakreplennyye na aktivirovannom klinoptilolite galogenidnye komplekсы palladiya(II) i medi(II) v reakcii nizkotemperaturnogo okisleniya monooksida ugleroda* [Activated clinoptilolite anchored halide complexes of palladium(II) and copper(II) in the reaction of low-temperature carbon monoxide oxidation]. Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii, 2015, vol. 3, no. 101, pp. 66–72. (in Russian).
4. Barrer R.M., Makki M.B. *Molecular sieve sorbents from clinoptilolite*. Can. J. Chem., 1964, vol. 42, pp. 1481–1487. <http://dx.doi.org/10.1139/v64-223>
5. Arcoya A., Gonzalez J.A., Travieso N., Seoane X.L. *Physicochemical and catalytic properties of a modified natural clinoptilolite*. Clay Miner., 1994, vol. 29, pp. 123–131. <http://dx.doi.org/10.1180/claymin.1994.029.1.14>
6. Hernandez M.A., Rojas F., Lara V.H. *Nitrogen-sorption characterization of microporous structure of clinoptilolite-type zeolites*. J. Porous Mater., 2000, vol. 7, pp. 443–454. <http://dx.doi.org/10.1023/A:1009662408173>
7. Christidis G.E., Moraetis D., Keheyani E., Akhalbedashvili L., Kekelidze N., Gevorkyan R., Yeritsyan H., Sargsyan H. *Chemical and thermal modification of natural HEU-type zeolitic materials from Armenia, Georgia and Greece*. Appl. Clay Sci., 2003, vol. 24, pp. 79–91. [http://dx.doi.org/10.1016/S0169-1317\(03\)00150-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0169-1317(03)00150-9)
8. Radosavljevic-Mihajlovic A., Donur V., Dakovic A., Lemic J., Tomasevic-Canovic M. *Physicochemical and structural characteristics of HEU-type zeolitic tuff treated by hydrochloric acid*. J. Serb. Chem. Soc., 2004, vol. 69, no. 3, pp. 273–281. <http://dx.doi.org/10.2298/JSC0404273R>
9. Cakicioglu-Ozkan F., Ulku S. *The effect of HCl treatment on water vapor adsorption characteristics of clinoptilolite rich natural zeolite*. Micropor. Mesopor. Mater., 2005, vol. 77, pp. 47–53. <http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2004.08.013>
10. Elaipoulos K., Perraki Th., Grigoropoulou E. *Monitoring the effect of hydrothermal treatments on the structure of a natural zeolite through a combined XRD, FTIR, XRF, SEM and N₂-porosimetry analysis*. Micropor. Mesopor. Mater., 2010, vol. 134, pp. 29–43. <http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2010.05.004>
11. Garcia-Basabe Y., Rodriguez-Iznaga I., L.-C. de Menorval, Llewellyn P., Maurin G., Lewis D. W., Binions R., Autie M., Ruiz-Salvador A. R. *Step-wise dealumination of natural clinoptilolite: Structural and physicochemical characterization*. Micropor. Mesopor. Mater., 2010, vol. 135, pp. 187–196. <http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2010.07.008>
12. Amerreh M., Haghighi M., Estifae P. *The potential use of HNO₃-treated clinoptilolite in the preparation of Pt/CeO₂-clinoptilolite nanostructured catalyst used in toluene abatement from waste gas stream at low temperature*. Arab. J. Chem., In press. <http://dx.doi.org/10.1016/j.arabjc.2015.02.003>
13. Dziedzicka A., Sulikowski B., Ruggiero-Mikolajczyk M. *Catalytic and physicochemical properties of modified natural clinoptilolite*. Catal. Today, 2016, vol. 135, no. 1, pp. 50–58. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2015.04.039>
14. Rakitskaya T.L., Raskola L.A., Kiose T.A., Zaharija A.N., Kitajskaja V.V. *Adsorbicija ionov 3d-metallov prirodnym i kislotno-modifitsirovannym klinoptilolitom* [Adsorption of ions of 3d metals by natural and acid-modified clinoptilolite]. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2010, vol. 15, no. 3, pp. 85–91 (in Russian).
15. Mahmoudi R., Falamaki C. *Ni²⁺-ion-exchanged dealuminated clinoptilolite: A superior adsorbent for deep desulfurization*. Fuel, 2016, vol. 173, pp. 277–284. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2016.01.048>
16. Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Truba A.S., Ennan A.A., Dlubovskiy R.M., Volkova V.Ya. *Adsorption of water vapour by natural and chemically modified clinoptilolite and mordenite samples*. Chemistry, physics and technology of surface, 2012, vol. 3, no. 4, pp. 455–462.

17. Rakitskaya T.L., Ennan A.A., Volkova V.Y., *Nizkotemperaturnaja kataliticheskaja ochistka vozduha ot monook-sida ugleroda* [Low-Temperature Air Purification from Carbon Monoxide]. Ekologiya, Odessa, 2005. 191 p. (in Russian).
18. Rakitskaya T.L., Ennan A.A., *Fosfin. Fiziko-khimicheskie svojstva i prakticheskie aspekty ulavlivaniya* [Phosphine. Physicochemical Properties and Practical Aspects of Elimination]. Astroprint, Odessa, 2012. 208 p. (in Russian).
19. Oleksenko L.P. *Fizichna khimiya mizhfaznih yavishch* [Physical Chemistry of Interphase Phenomena]. VPC «Kiïvs'kij universitet», Kyiv, 2005. 109 p. (in Ukrainian).
20. Vyacheslavov A.S., Efremova M. *Opredelenie ploshchadi poverhnosti i poristosti materialov metodom sorbcii gazov* [Determination of the Surface Area and Porosity of Materials by Gas Adsorption Method]. MGU, Moskva, 2011. 65 p. (in Russian).
21. Tarasevich Y.I., Ovcharenko F.D. *Adsorbciya na glinistyh mineralah* [Adsorption on Clay Minerals]. Nauk. dumka, Kiev, 1975. 352 p. (in Russian).
22. Greg S., Sing K. *Adsorbciya, udel'naya poverhnost', poristost'* [Adsorption, Specific Surface, Porosity]. Mir, Moskva, 1984. 306 p. (in Russian).